

Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.

I. Abhandlung.

Von

F. RICHARZ.

Mit 3 Figuren im Text.

Unter den Gesetzen aus dem Grenzgebiete von Chemie und Physik hat seit ihrer Entdeckung durch Dulong und Petit die annähernde Gleichheit der Atomwärmen bei den festen Elementen hervorragendes Interesse geboten sowohl für Chemiker durch die Bestimmung der Atomgewichte, als auch für Physiker durch die Frage nach der theoretischen Erklärung jener merkwürdigen Gleichheit. Ich will im folgenden, einem wiederholt von verschiedenen Chemikern geäußerten Wunsche gern Folge leisten und in einer chemischen Zeitschrift eine möglichst elementare, zusammenfassende Darstellung dieser Theorie geben, die ich in streng wissenschaftlicher Form in früheren Abhandlungen verstreut¹ ebracht habe. Dabei schliesse ich mich vielfach an meine ältere gemeinverständliche Darstellung des Satzes vom Virial an,² sowie an meinen Beitrag zu der Festschrift der Greifswalder Philosophischen Fakultät zu der fünfzigjährigen Doktorjubelfeier von HEINRICH LIMPRICHT.³

A. Gase.

Ausgangspunkt ist die Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen der Gase, derjenigen c_p für konstanten Druck und derjenigen c_v für konstantes Volumen, welche Beziehung aus dem Satz von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit hervorgeht, und die von JULIUS ROBERT MAYER zuerst zur Berechnung des

¹ Sitzungsber. d. Phys. Ges. Berlin, 24. Februar 1893; *Wied. Ann. d. Phys.* 48 (1893), 708 u. 67 (1899), 704. — Marburger Sitzungsber. 12. Dez. 1906, S. 187.

² *Naturw. Rundschau* 9 (1894), 237.

³ Greifswald 1900, bei F. W. Kunicke.

mechanischen Wärmeäquivalentes benutzt wurde. Da dieses gewöhnlich in Kilogrammtern als Einheit angegeben wird, sollen Meter und Kilogramm auch im übrigen als Einheiten genommen werden. Der Vollständigkeit halber werde die Beziehung hier abgeleitet. Ein Kubikmeter eines Gases, unter einem Drucke von einer Atmosphäre bei 0° in einem Zylinder von einem Quadratmeter Querschnitt eingeschlossen, werde um einen Grad erwärmt. Die einzige nachgebende Wand des Zylinders sei ein seinen Querschnitt ausfüllender (gewichtloser) Kolben, der alsdann durch die Ausdehnung des Gases um α ($= \frac{1}{273}$) Meter gehoben wird. Der Druck einer Atmosphäre wirke auf die Fläche von 1 qm mit einer Kraft von p_0 Kilogramm(-Gewicht). Dann leistet das Gas, indem es diese Kraft auf eine Strecke von α Meter überwindet, eine Arbeit von $\alpha \cdot p_0$ Kilogrammter. Dieser Arbeit ist das Plus an Wärmemenge äquivalent, welches dem Gase im Falle der Ausdehnung (bei konstantem Druck) zuzuführen ist, verglichen mit dem Falle konstanten Volumens, beidemale für 1° Erwärmung. [Dieses Plus hat, wie aus dem Vorigen ersichtlich, für gleiche Volumina verschiedener Gase denselben Wert.] Auf 1 kg des Gases bezogen wäre jenes Plus $= (c_p - c_v)$ grofse Calorien; wenn 1 cbm des Gases bei 0° und 1 Atmosphäre μ_0 Kilogramm wiegt, ist also das Plus $= (c_p - c_v) \cdot \mu_0$ Calorien, welche $(c_p - c_v) \cdot \mu_0 \cdot 424$ Kilogrammter äquivalent sind. Mithin mufs sein:

$$(c_p - c_v) \cdot \mu_0 \cdot 424 = \alpha \cdot p_0 \quad (1)$$

Die Zahlenwerte, aufser $\alpha = \frac{1}{273}$, sind $p_0 = 10330$ kg-Gewicht; die Masse μ_0 von 1 cbm ist für Luft 1.293 kg und für ein anderes Gas, dessen Dichtigkeit auf Luft bezogen gleich d sei, ist $\mu_0 = 1.293 d$. Durch Einsetzen dieser Werte erhält man:

$$(c_p - c_v) = \frac{0.0691}{d} \quad (2)$$

Nun verhält sich nach dem AVOGADROSCHEN Gesetz die Dichtigkeit d des Gases zu der gleich 1 gesetzten der Luft wie die Molekulargewichte. Bezeichnet man mit M das Molekulargewicht des Gases, mit M_l das mittlere Molekulargewicht der Luft ($= 2 \times 14.5$), so ist demnach:

$$d = M / M_l = M / 29$$

und also:

$$M \cdot (c_p - c_v) = 2.004 \quad (3)$$

oder:

$$M \cdot c_v = M \cdot c_p - 2.004. \quad (3^*)$$

Die rechte Seite läßt sich experimentell direkt voraussetzungslos für ein Gas bestimmen. Und zwar c_p durch calorimetrische Messungen. Das Molekulargewicht eines Gases wird, ebenfalls vollkommen frei von der Annahme, ob eine Molekel aus einem oder mehreren Atomen besteht, nach dem Gesetz von AVOGADRO durch Wägung direkt ermittelt: und so findet sich ganz allgemein die Molekularwärme eines Gases aus M und c_p nach Gleichung (3*).

Dabei ist $M \cdot c_v$, und nicht etwa $M \cdot c_p$ die Molekularwärme; denn c_p enthält ja außer dem Energieinhalt des Gases auch das Äquivalent der äußeren Arbeit.

Zu den weiteren Überlegungen muß die kinetische Gastheorie herangezogen werden. Ihr zufolge rührt der Druck eines Gases von dem Anprall der Molekeln gegen die Wände her. Hieraus folgt eine Beziehung zwischen Druck und lebendiger Kraft der Molekularbewegung, welche unter vereinfachenden Annahmen ebenfalls elementar ableitbar ist. Bei der wirklichen Bewegung kommen alle möglichen Richtungen der verschiedenen Molekeln vor, und für die Größe der Geschwindigkeit sind Werte, die einem bestimmten mittleren nahe liegen, am häufigsten; aber auch beträchtlich abweichende Werte kommen vor, nur um so seltener, je weiter sie vom Mittel differieren. An Stelle dieser wirklichen Bewegung denke man sich eine solche, bei welcher alle Molekeln der Größe nach dieselbe mittlere Geschwindigkeit besitzen, und die Bewegungsrichtungen derart verteilt sind, daß in jedem Moment je ein Sechstel der Gesamtzahl nach rechts, nach links, nach oben, nach unten, nach vorn, nach hinten sich bewegt. Das Gas möge einen Raum erfüllen, in welchem man sich selbst stehend denke; der Raum sei nur nach vorwärts durch eine ebene feste Wand begrenzt, die sich nach oben, unten, rechts und links beliebig weit ausdehne. Dann können gegen diese Wand nur solche Molekeln anprallen, welche dem nach vorn sich bewegenden Sechstel der Gesamtzahl angehören. Gegen einen bestimmten Quadratmeter der Wand können von diesem Sechstel alle diejenigen anprallen, welche sich in einem auf der Wand senkrechten Prisma befinden, das jenes bestimmte Quadratmeter zur Grundfläche hat. In einer Sekunde endlich werden von diesen Molekeln alle diejenigen die Wand erreichen, welche zu

Anfang der Sekunde höchstens so weit von der Wand entfernt waren, daß sie diese gerade zu Ende der Sekunde erreichen; also ein Sechstel derjenigen, welche sich in jenem Prisma von der Wand ab bis zu der Entfernung befinden, die von den Molekeln in einer Sekunde zurückgelegt wird, welche Entfernung also gleich ist der Geschwindigkeit u . Ist N die Gesamtzahl der Molekeln in einem Kubikmeter, so ist mithin die soeben bezeichnete Zahl $= \frac{1}{6} \cdot N u$. Die Einwirkung der Wand auf jede dieser Molekeln besteht nun darin, daß die Geschwindigkeit u des heranfliegenden Teilchens beim Anprall in die gleich große, aber entgegengesetzt gerichtete des zurückgeworfenen verwandelt wird. Die vor dem Anprall vorhandene Bewegungsquantität $m \cdot u$ (Produkt aus Masse einer Molekel und Geschwindigkeit) wird zunächst zu Null vernichtet und dann eine gleich große, entgegengesetzte Bewegungsquantität mitgeteilt; die Gesamtänderung der Bewegungsquantität einer Molekel ist also in bezug auf Richtung und Größe gleich dem doppelten ihres nach dem Anprall vorhandenen Wertes, also $= 2 m u$. Die Änderung der Bewegungsquantität für alle $\frac{N}{6} u$ in der Sekunde anprallenden Molekeln ist also gleich $\frac{N}{3} m u^2$; sie ist gleich dem Produkte aus Masse und Beschleunigung und ist mithin das Maß der von dem betrachteten einen Quadratmeter der Wand auf das Gas übertragenen äußeren Kraft, oder des äußeren Druckes p . Dies gibt die Gleichung

$$p = \frac{N}{3} m u^2.$$

Wenn am betrachteten Quadratmeter die Wand verschiebbar ist (beweglicher Stempel), so muß diese Kraft als Druck p von außen wirken, um die von der Seite des Gases her anprallenden Molekeln zurückzuwerfen, während der Stempel in Ruhe bleibt.

Nun ist die lebendige Kraft einer Molekel $= \frac{m}{2} u^2$, und da N die Zahl der Molekeln pro Kubikmeter war, ist $\frac{N}{2} m u^2$ die lebendige Kraft der Molekularbewegung in einem Kubikmeter des Gases. Nennt man L deren lebendige Kraft in einem zunächst beliebigen Volumen v , so ist also

$$\frac{N}{2} m u^2 = \frac{L}{v}$$

und die obige Gleichung wird

$$p v = \frac{2}{3} L$$

oder, wenn ich sie anwende auf 1 kg des Gases beim Druck p_o einer Atmosphäre und der Temperatur Null Grad:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} L_o \quad (4)$$

Im allgemeinen ist L_o nicht die gesamte lebendige Kraft der Molekularbewegung, sondern nur die der fortschreitenden Bewegung der Molekeln im Gegensatz zu den inneren Rotationen oder Oszillationen der Atome in den Molekeln; denn nur erstere kommt für den Druck gegen die Wände in Betracht. Beschränken wir uns aber zunächst auf Gase, deren Molekeln nur aus je einem Atom bestehen, so gibt es für diese keine intramolekulare Bewegung, und L_o ist die gesamte lebendige Kraft für 1 kg. Bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes (-273°) findet keine Molekularbewegung statt; wenn man von ihr ausgehend das Gas erwärmt bis zur Temperatur Null Grad, und zwar ohne daß dabei äußere Arbeit geleistet wird, also bei konstantem Volumen, so ist die lebendige Kraft L_o das mechanische Äquivalent der bei dieser Erwärmung um 273° zugeführten Wärmemenge. Diese ist gleich $273 \cdot c_v$ Calorien, und also:

$$L_o = 424 \cdot 273 \cdot c_v \quad (5)$$

Aus (4) wird daher:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} \cdot 424 \cdot 273 \cdot c_v.$$

Nun ist v_o oder das Volumen von 1 kg (bei 0° und Atmosphärendruck) nach dieser Definition $= 1/\mu_o$; also:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{p_o}{\mu_o \cdot 424 \cdot 273}.$$

Man sieht aus dem Vergleich mit (1), daß die rechte Seite das anderthalbfache von derjenigen der Gleichung (2) ist; also folgt:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{0.0691}{d}$$

und weiter, da für ein einatomiges Gas das Molekulargewicht M gleich ist dem Atomgewicht A , folgt ebenso wie (3) aus (2):

$$A \cdot c_v = 3.006 \quad (6)$$

Dies ist die Atomwärme eines einatomigen Gases, für welche also das Gesetz von DULONG und PETIT mit diesem Wert der Konstante gilt, und diese Ableitung¹ hat von dem Werte des Verhältnisses ($\kappa = c_p / c_v$) der beiden spezifischen Wärmen keinen Gebrauch gemacht, was gegenüber meinen früheren Herleitungen neu ist.

Wenn daher für ein Gas aus spezifischer Wärme c_p und aus Gasdichte folgt, daß die nach der zuerst abgeleiteten Gleichung(3*):

$$M \cdot c_v = M \cdot c_p - 2.004$$

berechnete Molekularwärme $M \cdot c_v$ den Wert von nahezu 3 hat, so folgt vollkommen selbständig aus der soeben abgeleiteten Gleichung ($A \cdot c_v = 3.006$), daß

$$M = A$$

ist, d. h. daß eine Molekel aus nur je einem Atom besteht.

Herr ROB. THOMAS hat in seiner Marburger Inauguraldissertation direkt experimentell bestimmt für Helium $c_p = 1.250$.¹ Nach Sir W. RAMSAY ist für Helium, ohne Hypothese, aus der Gasdichte bestimmt, das Molekulargewicht = 3.96^2 , wobei dahingestellt bleibt, aus wieviel Atomen je eine Molekel besteht. Also wird für Helium:

$$M \cdot c_p - 2.004 = 3.96 \times 1.250 - 2.004 = 2.946$$

und hiermit also in der Tat bewiesen, daß die Heliummolekel einatomig ist, in Übereinstimmung mit der aus $\kappa = c_p / c_v$ von Sir W. RAMSAY gezogenen Schlussfolgerung.

Für Argon hat WILH. DITTENBERGER in seiner Hallenser Inauguraldissertation (1897) $c_p = 0.1233$ bestimmt. Das Molekulargewicht von Argon ist nach RAMSAY = 39.92 ;² es folgt für Argon:

$$M \cdot c_p - 2.004 = 39.92 \times 0.1233 - 2.004 = 2.919$$

ebenfalls also in Übereinstimmung mit RAMSAYS Wert von κ die Einatomigkeit der Argonmolekel beweisend.

Für Gase mit mehr als einem Atom in den Molekeln ist nach CLAUDIUS zu unterscheiden zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, L unserer obigen Gleichungen, und der außerdem noch vorhandenen intramolekularen lebendigen

¹ F. RICHARZ, Marb. Sitzungsber., Juli 1904, S. 61; Juli 1905, S. 93.

² F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch d. prakt. Physik, 1905, S. 624.

Kraft A der Atome in den Molekeln, welche sich bezieht auf die Bewegungen relativ zum Schwerpunkte je einer der letzteren. Die gesamte Wärmeenergie ist — wenn etwaige andere kinetische und die potentielle Energie von der Temperatur unabhängig ist und also nicht in Betracht kommt:

$$U = L + A.$$

Nach CLAUSIUS ist zu setzen:

$$A = \varepsilon \cdot L$$

d. h. die intramolekulare Energie A wächst proportional der fortschreitenden Molekularenergie L ; ε ist ein Faktor, der ersichtlich für einatomige Gase = 0 ist, und der um so größer ist, je mehr Atome in einer Molekel vorhanden sind. Statt (5) wird jetzt allgemein für die Temperatur von Null Grad:

$$U_o = 424.273 \cdot c_v$$

oder:

$$L_o(1 + \varepsilon) = 424.273 \cdot c_v$$

und, da (4) ungeändert gilt:

$$p_o v_o = \frac{2}{3} \cdot \frac{424.273 \cdot c_v}{1 + \varepsilon}.$$

Gegenüber den an (5) anknüpfenden Schlussfolgerungen tritt also die Änderung ein, daß an Stelle von c_v jetzt $c_v:(1 + \varepsilon)$ tritt. Also folgt allgemein:

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot \frac{0.0691}{d} \cdot (1 + \varepsilon)$$

und wegen $d = M/29$:

$$M \cdot c_v = 3.006 \cdot (1 + \varepsilon) \quad (6^*)$$

BOLTZMANN¹ hat eine kinetische Theorie der mehratomigen Gase aufgestellt, die bei Gasen mit je 2 Atomen in einer Molekel für ε zu dem Werte $2/3$ führt. Für sie müßte also werden:

$$M \cdot c_v = 5.01.$$

Die experimentellen Bestimmungen von c_p und M , und deren Berechnung nach der für alle Gase gültigen Formel (3*) ergeben für eine Reihe von solchen, die den idealen Gasgesetzen nahe entsprechen:

¹ Vergl. z. B. KIRCHHOFF, Vorlesungen über Wärmetheorie, Teubner 1894, S. 171.

Tabelle 1.

	c_p	M	$M \cdot c_v$
Luft	0.2375	29	4.88
O ₂	0.2175	32	4.96
N ₂	0.2438	28	4.82
H ₂	3.4090	2	4.82
NO	0.2317	30	4.95
CO	0.2450	28	4.86

Es findet sich also eine ziemlich gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte. Die Atomwärme bei einem zweiatomigen Gase müßte nach der Theorie werden und wird also in der Tat nach den Versuchen nahezu:

$$A \cdot c_v = 2.505.$$

Dies wäre hier die Konstante des Gesetzes von DULONG und PETIT.

Bei anderen Gasen mit drei und mehr Atomen in der Molekel ergibt BOLTZMANN'S kinetische Theorie mehratomiger Gase für den Faktor ε in Gleichung (6*) den Wert $\varepsilon = 1$. Das führt zu:

$$M \cdot c_v = 6.012$$

und bei einem dreiatomigen Gase zur Atomwärme:

$$A \cdot c_v = 2.004.$$

Schon hier und noch mehr bei höherer Atomzahl in der Molekel findet sich diese Theorie nur sehr mangelhaft bestätigt; das ist die Folge vor allem davon, daß sie die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen einer Molekel nicht berücksichtigt.

B. Feste Körper.

Jetzt müssen wir den Übergang zum festen Aggregatzustande machen. Die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes führen, wie BOLTZMANN, CLAUSIUS und HELMHOLTZ nachgewiesen haben, zu dem Schlusse, daß die mittlere lebendige Kraft eines Atoms unabhängig von Substanz und Aggregatzustand bei gleicher Temperatur für alle Atome denselben Wert hat, und also auch um dieselben Beträge wie bei den Gasen mit steigender Tem-

peratur wächst.¹ Würde auch bei festen Elementen, wie bei den elementaren einatomigen Gasen, die zugeführte Wärmemenge ihr mechanisches Äquivalent nur in der lebendigen Kraft der Atombewegung haben, so müßte auch für alle festen Elemente² der in Gleichung (6) angegebene Wert für die Atomwärme gelten. Die innere Wärmeenergie besteht aber jetzt nicht mehr allein in der lebendigen Kraft der Atome, wie folgende Überlegung zeigt.

Bei festen Körpern schwankt jedes Atom um eine gewisse mittlere Lage umher. Wenn keine Wärmebewegung vorhanden wäre, also beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, würde jedes Atom in seiner mittleren Lage ruhen; diese ist die Lage stabilen Gleichgewichts für die Kräfte, welche sämtliche benachbarten Atome auf das eine ins Auge gefasste Atom ausüben. Daß in dieser Lage sich die sämtlichen Kräfte gerade das Gleichgewicht halten, heißt: es wirkt keine aus ihnen resultierende Gesamtkraft auf das Atom in der Ruhelage. Man kann das Atom vergleichen mit einer kleinen Kugel, welche freischwebt und nur gehalten wird durch Kautschukfäden, die von ihm aus nach allen Richtungen hin zu festen Punkten eines Gestells führen. Wird das Atom aus seiner Ruhelage entfernt, so heben sich die von den Nachbarn ausgeübten Kräfte nicht mehr auf, sondern geben eine Resultante, welche das Atom wieder in die Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt. Die Wärmebewegung des Atoms geschieht unter dem Einflusse dieser Kräfte und wird elastischen Oszillationen ähnlich sein. Die molekulare Wirkung einer vom absoluten Nullpunkt der Temperatur an beginnenden Wärme-

¹ Vergleiche hierzu die Arbeit von N. SCHILLER: „Eine Bemerkung über die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der kinetischen Energie eines thermodynamischen Systems“, *Ann. Phys.* 22 (1907), 573. Er findet obigen Schluß erfüllt bei vollkommenen Gasen, bei solchen, die der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS folgen, und bei festen oder flüssigen Körpern, wenn insbesondere die spezifische Wärme von der Temperatur unabhängig ist, was mit den im folgenden entwickelten Gültigkeitsbedingungen für das Gesetz von DULONG und PETIT übereinstimmt. Dabei ist, wie in unserer Gleichung (7), weiter unten S. 367, auch Herrn SCHILLERS spezifische Wärme c diejenige bei konstantem Volumen, was aus seiner Gleichung (2) ersichtlich ist, wenn es auch von ihm nicht ausdrücklich hervorgehoben wird.

² Unsere Betrachtungen können, wie das Gesetz von NEUMANN beweist, auch auf viele chemische Verbindungen ausgedehnt werden, für welche die Molekularwärme gleich ist der normalen Atomwärme 6.3 des DULONG-PETITschen Gesetzes multipliziert mit der Zahl der Atome in einer Molekel. Solche Verbindungen können, wenn im folgenden von festen Elementen die Rede ist, mit einbegriffen werden.

zufuhr ist nun eine doppelte: Erstens erhält jedes Atom lebendige Kraft, welche mit steigender Temperatur dieser proportional wächst. Infolge der erhöhten lebendigen Kraft wächst aber auch von Null anfangend die mittlere Entfernung jedes Atoms von seiner Gleichgewichtslage, so wie eine im Kreis herumgeschwungene Bleikugel, welche an einem Kautschukband gehalten wird, dieses um so länger auszieht, und sich um so weiter von der Hand entfernt, je schneller die Kugel geschwungen wird. Bei der Vermehrung dieser Entfernung sind die Kräfte zu überwinden, welche das Atom in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen suchen; die Arbeit, welche dabei gegen diese Kräfte zu leisten ist, ist der zweite Teil der Leistung einer Wärmezufuhr. Wir wollen nun den Wert dieser Arbeit ermitteln, den wir von der Ruhelage an gerechnet mit W bezeichnen.

In der Gleichgewichtslage des betrachteten Atoms heben sich die von den Nachbarn ausgeübten Kräfte gerade gegenseitig auf. Es soll nun angenommen werden, daß der Schwerpunkt des Atoms sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome.¹ Dann ändern sich auch die Kräfte, welche ja von letzteren Abständen abhängen, nur wenig gegenüber ihren Werten in der Gleichgewichtslage, wo sie sich gerade aufhoben. Die resultierende Kraft, welche das Atom zur Ruhelage zurückführen will, und welche in dieser Lage selbst gleich Null ist, entfernt sich dann auch bei wachsender Entfernung des Atoms aus der Ruhelage nicht viel vom Werte Null, und kann daher zunächst für eine kleine Entfernung aus der Ruhelage einfach als dieser Entfernung proportional betrachtet werden. Von solcher Art wie diese Kraft, welche also einen Massenpunkt nach seiner Gleichgewichtslage zurückzuführen sucht und seiner Entfernung von dieser proportional ist, sind auch die elastischen Kräfte; die Bewegung des Atoms kann also ganz so wie elastische Oszillationen in geradliniger, elliptischer oder kreisförmiger Bahn erfolgen. Nehmen wir an, daß alle Atome sich in Kreisbahnen um ihre Gleichgewichtslage bewegen. Bei einer solchen Bewegung mit konstantem Abstände von der Ruhelage ist die Geschwindigkeit konstant, wie aus

¹ Daß es sich in meiner Theorie um die Abstände der Atomzentren voneinander handelt, hat J. TRAUBE in seinem 1904 bei Enke, Stuttgart, erschienenen „Grundriss der physikalischen Chemie“, S. 41, übersehen.

dem Flächensatz ohne weiteres ersichtlich. Das Atom hat also eine konstante Bewegungsenergie; wegen seines unveränderlichen Abstandes von der Gleichgewichtslage im Mittelpunkt hat es auch eine konstante Energie der Lage,¹ welche gleich ist der oben mit W bezeichneten Arbeit.

Diese bei einem Atom eines festen Körpers nach dem Obigen hinzukommende Energie der Lage hat nun eine jener Energie der Bewegung gleiche GröÙe. Dies läßt sich sehr allgemein und streng beweisen mit Hilfe des CLAUDIUSschen Virialsatzes.² Ich will hier diejenige Ableitung bringen, die ich mit Rücksicht auf die Chemiker,

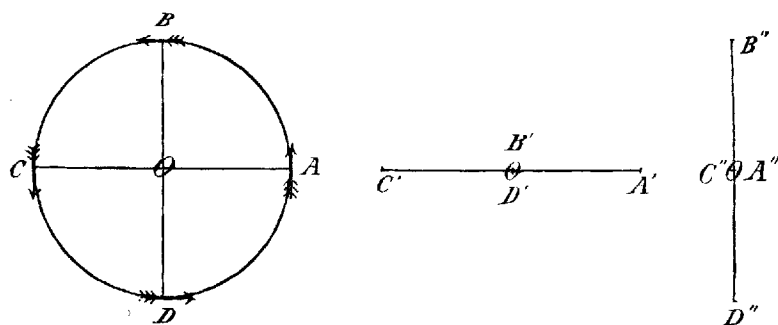


Fig. 1.

für die das Gesetz von DULONG und PETIT doch auch von so großer Wichtigkeit ist, unter vereinfachenden Annahmen seit vielen Jahren in der elementar-theoretischen Ergänzungsvorlesung zur Experimentalphysik vortrage.

Je lebhafter die Wärmebewegung der Atome auf ihren kreisförmig gedachten Bahnen ist, um so größer wird auch der Abstand des schwingenden Atoms von der Gleichgewichtslage sein; je größer die kinetische Energie, um so größer auch die potentielle.

Die kreisförmige Bewegung $ABCD$ (Fig. 1) können wir bei solchen pendelartigen Schwingungen in eine horizontale und eine vertikale oscillatorische Komponente zerlegen: $A'B'C'D'$ und $A''B''C''D''$. Bei A besteht nur die vertikale, bei B nur die horizontale Ge-

¹ Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß die Ausstellung, die HAPPEL, *Ann. d. Phys.* 13 (1904), 340, an der strengen Theorie macht, bereits in meiner zweiten Abhandlung, *Wied. Ann.* 48 (1893), 710, Anm. 2, berücksichtigt war. Es heißt dort, daß die mittlere Gleichgewichtslage eines Atoms unverändert bleibt. HAPPEL hat dies noch mathematisch nachgewiesen.

² F. RICHARZ, *Wied. Ann.* 48 (1893), 468 u. 708.

schwindigkeitskomponente usw. Ist die eine Komponente gleich Null, so wird die andere gleich der konstanten Kreisgeschwindigkeit.

In dem Augenblicke, in welchem das Atom den Punkt A passiert, denke ich mir seine lebendige Kraft weggenommen: Bleibt noch die potentielle Energie. Wenn ich das nunmehr in A ruhend gedachte Atom wieder loslasse, beschreibt es alsdann die Oszillation $A'B'C'D'$. Auf dem Wege von A' bis B' hat sich seine gesamte potentielle Energie in kinetische umgewandelt; die letztere in B' ist aber gleich derjenigen der Kreisbewegung in B , d. h. der konstanten kinetischen Energie der Kreisbewegung überhaupt.

Die potentielle Energie des kreisenden Atoms zunächst in A , aber auch in jeder Lage der Kreisbahn, ist also gleich der kinetischen. Jene potentielle Energie ist aber nichts anderes als die Arbeit W , welche zu leisten ist bei der Überführung des Atoms aus der Ruhelage bis in den konstanten Abstand der Bahn von ihr.

Wie wir oben sahen, ist das mechanische Äquivalent der einem festen Elemente vom absoluten Nullpunkt an zugeführten Wärmemenge gleich der lebendigen Kraft der Atombewegung plus der mit W bezeichneten Arbeit, welche, wie eben bewiesen, für jedes Atom gleich ist der lebendigen Kraft. Also ist jene Wärmemenge äquivalent der doppelten lebendigen Kraft. Wäre sie der einfachen lebendigen Kraft aller Atome äquivalent, so würde, wie auf Seite 363 bis 364 auseinandergesetzt, die Atomwärme denselben Wert wie nach Gleichung (6) für einatomige Gase haben. Sie hat also für feste Elemente den doppelten Wert; und wenn wir mit C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen desselben Elementes in festem Zustande bezeichnen, für welches c_v diejenige im einatomigen Gaszustande war, so ist $A \cdot C_v = 2 A \cdot c_v$ und

$$A \cdot C_v = 6.012 \quad (7)$$

Wir finden also für alle festen Elemente denselben Wert, und zwar einen Wert, welcher dem experimentell ermittelten schon sehr nahe kommt.

Experimentell bestimmt man aber die spezifische Wärme fester Körper nicht bei konstantem Volumen, sondern bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck, nämlich demjenigen einer Atmosphäre. Die gegen letztere geleistete äußere Arbeit ist bei festen Körpern infolge ihrer geringen thermischen Ausdehnung verschwindend klein. Aber durch die Ausdehnung werden auch die mittleren Entfernungen

der Atome voneinander vergrößert, und dabei muß Arbeit geleistet werden gegen die Kohäsionskräfte zwischen den verschiedenen Atomen. Deshalb ist, aber aus einem ganz anderen Grunde als bei den Gasen, auch bei den festen Körpern die spezifische Wärme C_p bei konstantem Druck größer als die bei konstantem Volumen C_v . Das Verhältnis der beiden läßt sich berechnen erstens nach einer Formel von CLAUSIUS, welche die Kenntnis der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität voraussetzt; zweitens nach Beobachtungen von EDLUND aus der adiabatischen Temperaturveränderung bei plötzlicher elastischer Dehnung. Für Silber, Gold, Kupfer, Platin, Eisen war in dieser Weise das Verhältnis $K = C_p/C_v$ schon länger bekannt; ich habe bereits im Jahre 1893 noch die Berechnung für Aluminium, Blei und Zink hinzugefügt.¹ Man findet² Werte von 1.01 bis 1.15, und infolge dessen ergeben sich aus (7) Werte für die Atomwärme:

$$A \cdot C_p = 6.072 \text{ bis } 6.914 \quad (8)$$

Da K für die verschiedenen Elemente verschiedene Werte hat, ergibt unsere Theorie als Atomwärme, berechnet für die spezifische Wärme bei konstantem Druck, wie sie tatsächlich aus den Versuchen angegeben wird, nicht mehr dieselbe Zahl für alle festen Elemente; wenn K für andere als die aufgeführten Substanzen etwa größere Werte als 1.15 hat, so ergeben sich theoretisch auch noch größere Werte für die Atomwärme, als 6.914. Hierdurch können die kleineren beobachteten Abweichungen vom Mittelwert der Atomwärme erklärt werden, die gar nicht als Ausnahmen anzusehen sind; denn man sieht, daß für $A \cdot C_p$ die Theorie gar nicht genau ein und denselben Wert für alle Elemente ergibt, vielmehr Abweichungen geradezu sogar fordert. Nicht aber kann man hierauf zurückführen, daß für manche Substanzen Werte gefunden werden, die kleiner als der theoretische der Gleichung (7) sind, und zwar zum Teil bekanntlich bedeutend kleiner.

¹ Herr G. N. LEWIS, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 200, hat kürzlich, ohne meine alten darauf bezüglichen Arbeiten zu zitieren, dieselben Berechnungen auch noch für andere Substanzen ausgeführt. Er wendet seine Berechnungen umgekehrt an als ich oben: aus den beobachteten Werten von $A \cdot C_p$ berechnet er die Werte von $A \cdot C_v$, und findet, entsprechend meiner Theorie, für letztere Werte bessere Übereinstimmung bei verschiedenen Substanzen, als für erstere.

² Bei Benutzung auch der neueren Kompressibilitätsbestimmungen von TH. W. RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* 61 (1907), 77 u. 183.

Die Erklärung dieser grossen Abweichungen ist vielmehr darin zu suchen, daß die Verrückungen eines Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage nicht für alle Substanzen klein sind gegen die Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Kraft, welche das Atom in seine Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt, nicht mehr einfach der Entfernung aus dieser proportional gesetzt werden, sondern befolgt ein komplizierteres Gesetz.

Die Bewegungen des Atoms sind dann nicht mehr einfach elastische Oszillationen; sie können also auch nicht mehr als kreis-

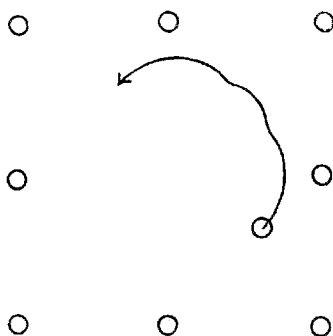


Fig. 2.

förmige angesehen werden. Damit die Bahn eines Atoms eine kreisförmige sein kann, mußte ja angenommen werden, daß die Verrückungen des Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage klein sind gegenüber seinem Abstand von den Schwerpunkten der Nachbaratome. Ist das nicht der Fall, so macht sich der letzteren Einfluss auf die Gestalt der Bahn störend bemerkbar. Die Bahn ist dann nicht mehr kreisförmig, sondern hat etwa Ausbuchtungen in der Nähe eines Nachbaratoms, ganz ähnlich den gegenseitigen „Störungen“ der Planeten in ihren elliptischen Bahnen, wenn sie einandern nahe kommen, wie, übertrieben groß gezeichnet, durch Fig. 2 veranschaulicht werden soll. Da gleichzeitig auch die Nachbarn sich bewegen, werden die Bahnen noch unregelmäßiger. Jedoch ist es vorerst nicht nötig, über die Gestalt der Bahn des Atoms in solchen Fällen etwas Näheres auszusagen. Ohne die früher anzunehmende Regelmäßigkeit der Bewegungen folgt auch nicht mehr, wie auf S. 365—367 bewiesen, daß die mit *W* bezeichnete Arbeit gleich ist der lebendigen Kraft der Atombewegung. Damit ergibt sich auch

für die Atomwärme $A \cdot C_v$ ein anderer Wert als der in Gleichung (7) berechnete; d. h. die betreffende Substanz folgt nicht dem Gesetz von DULONG und PETIT. Zwar wird auch in diesen Fällen im allgemeinen noch W gleichzeitig mit der lebendigen Kraft wachsen, aber nicht mehr dieser gleich, und auch nicht mehr ihr proportional, sondern in komplizierterer Weise. Die lebendige Kraft der Atome wird auch jetzt, wie immer, proportional der absoluten Temperatur sein; die Summe von lebendiger Kraft und Arbeit W aber nicht mehr. Daraus folgt, daß auch die dieser Summe äquivalente Wärmezufuhr, vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, nicht mehr der absoluten Temperatur proportional sein wird; d. h. einer Erwärmung um je einen Grad entspricht bei verschiedenen Temperaturen nicht mehr dieselbe Wärmezufuhr, oder die spezifische Wärme ist nicht mehr konstant, sondern mit der Temperatur veränderlich. Daß dies bei festen Elementen, welche dem Gesetz von DULONG und PETIT nicht folgen, in der Tat in starkem Maße der Fall ist, hat zuerst Herr H. F. WEBER gefunden.

Überlegt man ferner, unter welchen Umständen die Voraussetzung am wenigsten erfüllt ist, daß die Verrückungen eines Atoms klein seien gegen die Abstände von den benachbarten Atomen, so gelangt man zu einer Vermutung, bei welchen Elementen die größten Abweichungen vom DULONG-PETITSchen Gesetze zu erwarten sind.

Jene Annahme wird *ceteris paribus* zunächst um so weniger erfüllt sein, je kleiner die Abstände zwischen den Atomen sind. Ein Maß für diese Abstände bildet der einem Atome innerhalb des betreffenden Körpers zukommende Raum; dieser ist gleich dem der Masseneinheit zukommenden Raume (spezifisches Volumen) multipliziert mit der Masse eines Atoms (Atomgewicht) und wird bekanntlich Atomvolumen genannt. Die drei festen Elemente, welchen die kleinsten Atomvolumina zukommen, siehe Fig. 3, sind Kohlenstoff, Bor, Beryllium; sie zeigen zugleich bei gewöhnlicher Temperatur die größten Abweichungen vom DULONG-PETITSchen Gesetze, wie die Tabelle 2 auf Seite 371 zeigt.

Die Tabelle ist für höhere Atomgewichte nicht fortgesetzt, weil bei ihnen nur noch kleinere Abweichungen vom Gesetz von DULONG und PETIT vorkommen; die stärkste ist noch Ag mit 5.8. Bei Elementen mit verschiedenen allotropen Modifikationen sind die kleinsten Werte für die spezifische Wärme eingeführt, worauf ich noch in der II. Abhandlung zurückkommen werde.

Tabelle 2.

Atomwärmen bei mittleren Temperaturen für die festen Elemente mit steigenden Atomgewichten von 7 bis 80:

Li	Be	B kryst.	C Diam.	Na	Mg	Al	Si kryst.	P rot	S rhomb.	K
5.8	3.6	2.8	1.4	6.9	5.7	5.6	4.2	5.7	5.5	7.2

Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As grau	Se kryst.
6.2	5.1	5.4	5.9	5.9	5.8	6.0	5.6	5.8	5.8	6.2	6.6

Zweitens werden unter sonst gleichen Umständen bei derselben Temperatur, also bei gegebener lebendiger Kraft, die Atome um so

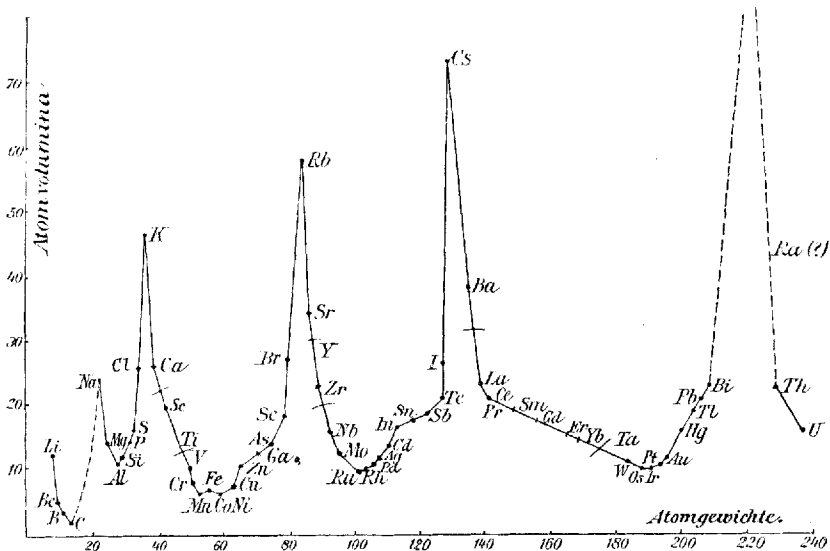


Fig. 3.

größere Geschwindigkeiten annehmen, je kleiner ihre Masse, also das Atomgewicht ist. Um so weiter werden sie sich also auch ceteris paribus infolge der Wärmebewegung von ihrer Gleichgewichtslage entfernen, und um so weniger wird die Voraussetzung der Gültigkeit des DULONG-PETITSchen Gesetzes erfüllt sein.

Fasst man beide Ursachen zusammen, so ergibt sich, daß bei dem Zusammentreffen von kleinem Atomvolumen und kleinem Atomgewichte Abweichungen von dem Gesetze von DULONG und PETIT am ehesten zu erwarten sind. Dies bestätigt sich, wie die folgenden Er-

örterungen zeigen, vollständig. Ordnet man die festen Elemente nach der Größe ihres Atomgewichtes, so fallen und steigen bekanntlich in der so geordneten Reihe die Atomvolumina periodisch, wie Fig. 3 zeigt;¹ für die Elemente mit einem Atomgewichte bis zu 39 (K) siehe Tabelle 2 befolgen nur diejenigen das Gesetz von DULONG und PETIT einigermaßen, welche den ersten Maximis des Atomvolumens entsprechen: Lithium, Natrium und Kalium. Bei diesen drei Alkalimetallen wird die Kleinheit des Atomgewichtes in bezug auf ihre Begünstigung der Abweichungen paralysiert durch das sehr große Atomvolumen. Zwischen Lithium und Natrium liegen die Elemente Beryllium, Bor, Kohlenstoff, welche die größten Abweichungen von dem Gesetze von DULONG und PETIT zeigen, weil bei ihnen Kleinheit des Atomgewichtes und des Atomvolumens am stärksten zusammentreffen. Kleinere, aber immer noch erhebliche Abweichungen zeigen die zwischen Natrium und Kalium liegenden Elemente Magnesium, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, die ein nicht gar so kleines Atomvolumen wie Be, B, C haben, das aber auch weniger Einfluß hat wegen des größeren Atomgewichtes. Wie Tabelle 2 und Fig. 3 zeigen, macht für Atomgewichte von $K = 39$ aufwärts den Einfluß des dritten Minimums in dem Atomvolumen sich auch noch in Abweichungen vom Normalwert der Atomwärme geltend, was erst jetzt infolge der fortgeschritten sichereren Bestimmungen der spezifischen Wärmen erkennbar geworden ist; aber infolge der höheren Atomgewichte nur noch sehr abgeschwächt. Vom Atomgewicht 80 aufwärts macht sich bei gewöhnlicher Temperatur der Einfluß des vierten Minimums der Atomvolumina wie oben erwähnt nicht mehr stärker geltend, als daß Ag die Atomwärme von nur 5.8 aufweist.

Allgemein wird Erwärmung vermutlich den Einfluß kleinen Atomvolumens vermindern dadurch, daß die sehr kleinen Atomabstände vergrößert werden; in der Tat fand ja H. F. WEBER beim Erhitzen Annäherung der zu kleinen Atomwärmen an den Normalwert. Umgekehrt wird Abkühlung vermutlich durch die Annäherung der Atome die Abweichungen vermehren.

Dies erfährt höchst erfreuliche Bestätigungen durch die sehr schönen Versuche von U. BEHN,² und zwar sowohl in bezug auf die Abweichungen von der normalen Atomwärme, als auch in bezug auf

¹ Diese Figur ist gegenüber früheren Darstellungen vervollständigt worden von CARL BENEDICKS, diese Zeitschr. **39** (1904), 46.

² U. BEHN, *Ann. d. Phys.*, IV. Folge, 1 (1900), 257.

den Schlufs,¹ dafs mit solcher gleichzeitig starke Abhängigkeit von der Temperatur auftreten mufs. Herr BEHN findet erstens, dafs die spezifischen Wärmen um so stärker mit fallender Temperatur unter den Normalwert abnehmen, je kleiner das Atomgewicht ist, wenn also Abkühlung und kleines Atomgewicht, die Abweichungen begünstigend, zusammenwirken. (Tafel II seiner Abhandlung.) Infolge dessen hat Pb (= 207) auch bei tiefen Temperaturen von -186°C . noch die Atomwärme (Tabelle 3 bei Herrn BEHN) 6.0; für Atomgewichte = 195 bis 107 bei Pt, Ir, Sb, Sn, Cd, Ag liegt die Atomwärme um 5.4 herum; Pd und Zn (106 bzw. 65.4) haben die Atomwärme 5.2; Cu, Ni, Fe, Al, Mg (64 bis 24) Atomwärme um 4.3; Graphit hat bei diesen tiefen Temperaturen nur noch eine Atomwärme von 0.9. So zeigt sich also der Einflufs kleinen Atomgewichtes in viel stärkerem Mafse als bei gewöhnlicher Temperatur.

Zweitens hat Herr U. BEHN folgendes sehr interessante Resultat in bezug auf den Einflufs der Kleinheit des Atomvolumens gefunden. Wie sehr sich dieser in der Nähe des 1., 2. und auch noch 3. Minimums für die periodische Kurve der Atomvolumina bei der Anordnung nach steigenden Atomgewichten geltend macht durch Abweichung vom Normalwert der Atomwärme und durch die von unserer Theorie geforderte gleichzeitige starke Temperaturabhängigkeit, wie sie schon von F. H. WEBER für Be, B, C, Si, P, S erkannt wurde, haben wir bereits besprochen. BEHN wies nun weiter noch nach, dafs auch für die Elemente mit kleinem Atomvolumen in der allernächsten Nähe des 3., 4., und 5. Minimums der Kurve (Fig. 3) die spezifische Wärme bei Abkühlung in stärkerem Mafse abnimmt, als für die in bezug auf das Atomgewicht benachbarten, welchen aber gröfsere Atomvolumina zukommen (siehe Tafel II und die Figur auf S. 268 bei Herrn BEHN); so für Fe, Ni, stärker als für Cu und Zn; für Pd und Ag stärker als für Cd, Sn, Sb; für Ir und Pt stärker als für Pb. Dieser Unterschied ist so erheblich, dafs folgendes Verhalten resultiert: Bei gewöhnlicher Temperatur haben Fe, Ni entsprechend ihrem etwas kleineren Atomgewicht gröfsere spezifische Wärmen als Cu und Zn; infolge der starken Abnahme bei Abkühlung kehrt sich bis -186°C . das Verhältnis um; dasselbe gilt für Pd und Ag im Vergleich mit Cd, Sn, Sb; für Ir und Pt im Vergleich mit Pb. Herr A. WIGAND² hat diese BEHNschen Resultate

¹ Siehe oben S. 369—370.

² F. RICHARZ, Marburger Sitzungsber., November 1905, S. 100. — A. WIGAND, Marburger Inauguraldissertation, I. Teil, 1905; *Ann. d. Phys.* **22** (1907), 99; siehe insbesondere die Tafel.

durch die Ergebnisse neuerer Messungen vervollständigt und gezeigt, daß in bezug auf das vorstehend bezeichnete Verhalten bei gewöhnlicher und bei tiefer Temperatur sich dem Fe und Ni anschließt Co, zum Teil auch Cr und Mn; dem Sb sich anschließt Te; dem Ir und Pt teilweise sich anschließt W; und dem Pb sich anschließt Bi und teilweise Tl.

So bestätigt sich die Theorie in vielseitigster Weise gerade bei Erklärung der Abweichungen vom Gesetze von DULONG und PETIT.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1908.
