

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0443

LOG Titel: 74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für den festen Zustand

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für d. festen Zustand. 879

meisten Falle nach *Tammann*, würde weiter hervorgehen, dass es einen zweiten Tripelpunkt bei niedriger Temperatur geben könnte, wo die Schmelzung von Wärmeentbindung begleitet ist. Dieser Punkt soll bei so niedriger Temperatur liegen, dass die Flüssigkeit dort die Eigenschaften eines amorphen Stoffes hat. Ein solcher zweiter Tripelpunkt ist aber niemals beobachtet worden; gleichfalls ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens negativer Schmelzwärmen, welche aus *Tammann's* allgemeinsten Figur hervorgehen würde, sehr gering (vergl. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 92).

d) Da die *Tammann's*che Hypothese der geschlossenen Schmelzkurve oder des Endens derselben in der p -Achse ebenfalls auf Extrapolation ausserhalb des erforschten Gebietes beruht ⁸²²⁾ und die Unmöglichkeit der Existenz eines kritischen Punktes fest-flüssig oder fest-gasig keineswegs erwiesen ist (vergl. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 83), so hat die einfachere Hypothese der Möglichkeit des kontinuierlichen Übergangs (vergl. Nr. 74g) wohl grössere Wahrscheinlichkeit.

e) Achtet man darauf, dass für den glasig-amorphen wie für die kristallinen Zustände die Entropie nach der *Planck's*chen Formulierung des *Nernst's*chen Wärmetheorems (Nr. 74e) bei tiefer Temperatur einem endlichen Grenzwert zustrebt, so muss man der Energiefläche nach der Seite der $-S$ bei den kleinen Werten von v eine entsprechende Grenze zuschreiben. Zieht man dabei weiter den Umstand, dass schon oberhalb $T=0$ $\gamma_v=0$ wird (Nr. 74c), in Betracht, so folgt, dass die Isothermen, für welche dieses gilt, jene Grenze berührend zusammenkommen.

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für den festen Zustand. a) Die verschiedenen vorliegenden Ansätze ⁸²³⁾ zu einer Theorie des festen Aggregatzustandes beziehen sich im Allgemeinen

822) Der von *Tammann* beobachtete angebliche neutrale Punkt von Glaubersalz bezieht sich nicht auf einen Stoff mit nur einem Bestandteil (Nr. 1b), da Glaubersalz beim Schmelzen sich teilweise spaltet in wasserfreies Na_2SO_4 und Wasser.

823) Für die älteren molekulartheoretischen Begründungsansätze der Elastizitätstheorie, bei denen die Moleküle als ruhende ausdehnungslose Kraftzentra angenommen wurden, vergl. Enc. IV 23, Art. *Müller* und *Timpe*; für die elastische Nachwirkung vergl. Fussn. 784. Vergl. auch *M. Reinganum*, Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 334, 354, welcher das Aufwecken einer Gegenkraft durch eine Zugkraft dadurch erklärt, dass die mit positiven und negativen Ladungen behafteten Moleküle sich derart richten, dass in der Zugrichtung ungleichnamige Ladungen

auf spezielle Eigenschaften des festen Stoffes. Dieselben werfen bis jetzt kein Licht auf die Beziehung der Formfestigkeit zu der Kohäsion im fluiden Zustand ⁸²⁴). Auch nicht auf die Frage, wie bei Molekülen, deren Potential nach bestimmten Kugelfunktionen entwickelt werden kann ⁸²⁵), das Bevorzugen eines speziellen Raumgitters für die Anordnung der Moleküle aus dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz (Nr. 46a) bei Vergleichung des wiederum nach Kugelfunktionen entwickelten gesamten Potentials für verschiedene Gitter hervorgeht.

Mehrere theoretische Betrachtungen haben sich angeknüpft an das Gesetz von *Dulong* und *Petit*, dass das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme bei konstantem Volumen konstant = ungefähr 6 ist. *Boltzmann* ⁸²⁶) leitete dieses Gesetz ab, indem er die Kraft, welche das Atom nach seiner Gleichgewichtslage zurücktreibt, proportional der Entfernung aus derselben setzt, so dass die auf die innere Arbeitsleistung verwendete Wärmemenge gleich der auf Erhöhung der mittleren kinetischen Energie verwendeten ist. Nur für feste Körper, die das *Dulong*- und *Petit*'sche Gesetz befolgen, soll die genannte Proportionalität gelten. *Richarz* ⁸²⁷) zeigte näher, dass das Gesetz von *Dulong*

einander zugewandt werden (vergl. Fussn. 539). Sind alle Moleküle auf diese Weise völlig gerichtet, so ist die Festigkeitsgrenze erreicht (vergl. Nr. 32). Diese Ausführung von *Reinganum* bringt eine Beziehung zwischen der Theorie des festen Zustandes und seiner wichtigen Erklärung der Kohäsionskraft durch die Anziehung molekularer Bipole, deren Bedeutung wir in Nr. 32 und 48c erörterten. Vergl. auch *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 7 (1904), p. 417.

A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869, p. 147 u. f., leitete aus einer molekulartheoretischen Betrachtung die Beziehung

$$\alpha_v T = \text{konst. } \beta_T \rho^2$$

ab zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten, dem Kompressibilitätskoeffizienten und der Dichte.

824) Die Theorie, welche diese Beziehung auf Grund des *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetzes ableiten wird, wird wahrscheinlich auch die innere Reibung der fluiden ²⁷⁸), der glasig-amorphen und der kristallisierten ⁷⁸⁵) ⁷⁸⁷) Zustände umfassen.

825) Vergl. *W. Voigt*, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig und Berlin 1910, p. 616.

826) *L. Boltzmann*, *Wien Sitz.-Ber.* [2] 63 (1871), p. 712 = *Abh.* I, p. 288. *H. Staigmüller*, *Ann. Phys. Chem.* 65 (1898), p. 670. *C. Puschl*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 112 (1903), p. 1230, will den ganzen Wärmehalt eines festen Körpers der zwischen den Molekülen befindlichen Strahlungsenergie zuschreiben.

827) *F. Richarz*, *Ann. Phys. Chem.* 48 (1893), p. 708, 67 (1899), p. 702; *Limpricht* *Festschrift*, Greifswald 1900; *ZS. anorg. Chemie* 58 (1908), p. 356, 59 (1908), p. 146; *Marburg Sitz.-Ber.* 1905, p. 100; 1906, p. 187. Auch findet *Richarz* einen Zusammenhang zwischen der Abweichung vom Gesetz von *Dulong* und *Petit* und der

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für d. festen Zustand. 881

und *Petit* in aller Strenge erfüllt sein soll, wenn nur die Verrückungen des Atoms aus der Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände von den benachbarten Atomen. Dementsprechend lassen die Abweichungen von jenem Gesetze, sowie die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, die sich besonders bei C, Si und B, wie *H. F. Weber*⁸²⁸), und für C auch *Dewar*⁸²⁹) konstatierten, aber in weiteren Temperaturintervallen auch bei den andren Elementen erheblich geltend macht⁸²⁹), sich daraus erklären, dass diese Bedingung bei weitem nicht erfüllt ist. *Richarz* nimmt dann bei seinen Ableitungen das nächste Glied in der Entwicklung des Potentials der das Atom an seine Gleichgewichtslage bindenden Kräfte in die Betrachtungen auf. Es ergibt sich die schon von *Lothar Meyer*⁸³⁰) gefundene Regel, dass die Abweichungen vom Gesetz von *Dulong* und *Petit* besonders in den Vordergrund treten, wenn kleines Atomvolumen und kleines Atomgewicht zusammen treffen.

b) Bei diesen Betrachtungen ist von einer Drehung der Moleküle

Neigung zur Komplexbildung, z. B. in dem Sinn, dass Elemente, die in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommen, die grössten Abweichungen aufweisen, und zwar dass die Modifikationen mit kleinerem spezifischem Volumen auch kleinere spezifische Wärme haben, was *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 64, *P. Oberhoffer*, Diss. Aachen 1907, experimentell bestätigten, oder dass dieselben, wie schon *H. F. Weber* (Fussn. 828) fand, grössere Änderung der spezifischen Wärme mit T zeigen. Einen ähnlichen Einfluss des Bearbeitungszustandes des Metalls fand *W. Schlett*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 201. Vergl. weiter noch *A. Wigand*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 344, *U. Behn*, Fussn. 838, *F. Streintz*, Ann. d. Phys. (4) 8 (1902), p. 847 (Zusammenhang zwischen den Abweichungen vom *Dulong* und *Petit*'schen Gesetz und dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, vergl. Fussn. 262 und 846), *M. Thiesen*, Verh. d. D. phys. Ges. 10 (1908), p. 410 (Ableitung einer Zustandsgleichung für Metalle mit Hilfe der von *Grüneisen*, Fussn. 856, gefundenen experimentellen Beziehung zwischen α_p und γ_v , vergl. aber ebenda p. 604), *O. Richter*, Diss. Marburg 1908. Für eine Ausführung eines Unterteils der *Richarz*'schen Ableitung siehe *H. Happel*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340, vergl. *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 65 Fussn. 4.

828) *H. F. Weber*. Phil. Mag. (4) 44 (1872), p. 251, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 367, 553. *J. Dewar*, Phil. Mag. (4) 44 (1872), p. 461. Die Atomwärme von C in Form von Diamant und Graphit bei tiefen Temperaturen: *J. Dewar*, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, Proc. Roy. Soc. A 76 (1905), p. 325. Die Bestimmungen der spezifischen Wärme des Diamants von *H. F. Weber* und von *Dewar* sind Ausgangspunkt einer weiteren Gruppe von Folgerungen geworden (vergl. c).

829) Dass dadurch die Tragweite des *Dulong*- und *Petit*'schen Gesetzes beeinträchtigt wird, wurde besonders betont von *R. Laemmel*, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 551.

830) *Lothar Meyer*. Moderne Theorien der Chemie, Breslau 1884, p. 167.

(Atome) abgesehen. *Weiss*⁸³¹) macht bei seiner Theorie der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Stoffe die Annahme, dass die die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur bedingenden Bewegungen drehende (wenn auch vielleicht nur pendelnde) sind, die, abgesehen von den Drehmomenten, welche durch das molekulare Feld hervorgerufen werden, ebenso frei sind wie in einem Gas. Die durch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) beherrschten, bei Temperaturerhöhung wachsenden Orientierungsabweichungen der Elektronenbahnen im Molekül gegen das molekulare Feld bedingen einen messbaren Aufwand von Energie und daher einen grösseren Wert der spezifischen Wärme, die sich durch eine plötzliche Verminderung derselben beim Austreten aus dem spontan magnetischen Zustande kund gibt

c) *Einstein*⁸³²) fasst die Wärmebewegung der kristallisierten und amorphen festen Stoffe als Schwingungen von Vibratoren auf, die, wie die von *Planck* in seiner Strahlungstheorie⁸³³) eingeführten Resonatoren, die Energie nur in einer ganzen Zahl ihrer Eigenfrequenz proportionaler Elemente aufnehmen bzw. abgeben können (vergl. Nr. 57f). Er setzt dementsprechend

$$u = 3 R \Sigma \frac{\beta_P \nu}{e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1}; \quad (118)$$

Σ bezieht sich auf die verschiedenen Arten von im Molekül anwesenden Vibratoren, deren Eigenfrequenz (Zahl der Schwingungen in 1 sk) $\nu_1, \nu_2 \dots$ ist, während β_P mit dem *Planck'schen* Wirkungselement⁸³⁴)

831) *P. Weiss*, Paris C. R. 145 (1907), p. 1417. Physik. ZS. 9 (1908), p. 358. *P. Weiss* und *P. N. Beck*. J. de phys. (4) 7 (1908), p. 249.

832) *A. Einstein*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 180, *M. Thiesen*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 947. Vergl. *P. Rohland*, Physik. ZS. 7 (1906), p. 832.

833) *M. Planck*. Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 69, [b]. Die neuere Hypothese *Planck's*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 138, Berlin Sitz-Ber. Juli 1911, p. 723, dass nur die Emission, nicht die Absorption quantenhaft stattfindet, bringt in die Ergebnisse für die spezifische Wärme keine Änderung.

834) Nach *M. Planck* [b] p. 161, folgt aus der Konstanten des *Wien'schen* Verschiebungsgesetzes $\beta_P = 4,86 \cdot 10^{-11}$. Hieraus und aus dem in Fussn. 174 gegebenen Wert für k_P ergibt sich das *Planck'sche* Wirkungselement zu $h_P = 5,88 \cdot 10^{-27}$ [Erg. sk].

Die Bezeichnung Frequenz für Zahl der Schwingungen in 1 sk ist gewählt in Übereinstimmung mit dem Vorschlag des Ausschusses für Einheiten und Formelgrössen, Verh. d. D. physik. Ges. 11 (1909), p. 552.

h_P durch $\beta_P = h_P/k_P$ (vergl. Fussn. 174) zusammenhängt. Die spezifische Wärme

$$\gamma_v = 3 R \Sigma \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1\right)^2} \quad (119)$$

wird dann für Vibratoren mit genügend kleiner Eigenfrequenz (bei $T = 300$ etwa Wellenlänge $> 48 \mu$, also weit im Ultrarot) mit dem *Dulong-* und *Petit'schen* Gesetz für Elemente, dem *Neumann-Kopp'schen* für Verbindungen in Übereinstimmung gefunden; für grössere Eigenfrequenzen (Wellenlänge zwischen 48μ und $4,8 \mu$ bei $T = 300$) ergibt sich eine bestimmte Temperaturabhängigkeit, die bei Annahme einer [entweder aus der Strahlung bzw. der Absorption nachweisbaren oder nicht auf dieser Weise nachweisbaren⁸³⁵⁾] Eigenfrequenz bei 11μ mit den Beobachtungen von *H. F. Weber*⁸²⁸⁾ über die spezifische Wärme von Diamant etwa oberhalb -50°C gut stimmt; Vibratoren mit noch grösseren Frequenzen z. B. Verschiebungselektronen in Isolatoren mit Frequenzen im Ultraviolett tragen zu der spezifischen Wärme bei diesen Werten von T nicht merklich bei⁸³⁶⁾.

Man hat versucht, für Elemente mit der Annahme einer einzigen Frequenz in Gl. (119) auszukommen⁸³⁷⁾. Für niedrigere Temperaturen

835) *A. Einstein*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 800. *O. Reinkober*, Diss. Berlin (Leipzig) 1910, fand für Diamant keine selektive Reflexion zwischen 1 und 19μ , sodass für diesen Stoff die für die spezifische Wärme anzunehmenden Vibratoren im Ganzen als nicht geladen angenommen werden müssen. Auffallend schön ist die Bestätigung der die spezifische Wärme [nach Gl. (120)] bestimmenden Eigenfrequenz bei Sylvin (vergl. *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*, Fussn. 839) durch die auf optischem Wege von *H. Rubens* und *H. Holmgel*, Berlin Sitz.-Ber. 1910, p. 26, Verh. d. D. physik. Ges. 12 (1910), p. 83, *H. Holmgel*, Diss. Berlin 1910, gemessenen.

836) Zu einer anderen Formel für γ_v gelangte *M. Reinganum*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 351.

837) *O. Sackur*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 455, führt den Begriff des *idealen festen Körpers* für einen dieser Annahme entsprechenden ein. Für denselben wäre

$$\mathfrak{F}_{vT} = 3 RT \ln \left(1 - e^{-\frac{\beta_P \nu}{T}} \right)$$

die einfachste fundamentale Zustandsgleichung. Vergl. auch *F. Jüttner*, ZS. f.

(z. B. -180°C) stimmt dann aber die *Einstein'sche* Formel nicht gut mit den Beobachtungsergebnissen von *Dewar* ⁸²⁸⁾ über die spezifische Wärme des Diamants, indem sie viel zu kleine γ gibt und dasselbe zeigte sich beim Hinuntergehen bis dicht an die Siedetemperatur des Wasserstoffs heran für verschiedene Metalle ⁸³⁸⁾ ⁸³⁹⁾. Diesem entspricht, dass nach *Nernst* und *Lindemann* ⁸⁴⁰⁾

$$\gamma_v = \frac{3R}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{2T}} - 1\right)^2} \right\} \quad (120)$$

für viele Elemente eine gute Darstellung gibt ⁸⁴¹⁾ ⁸⁴²⁾.

Elektrochem. 17 (1911), p. 139. Die von *Sackur* ebenda gegebene Beweisführung für das *Nernst'sche* Wärmethorem (Nr. 83i) ist nicht zwingend.

838) Vergl. besonders die Messungen von *W. Nernst*, *F. Koref* und *F. A. Lindemann*, Berlin Sitz.-Ber. 1910, p. 247, *W. Nernst*, *ibid.* p. 262, 306, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 395, *F. Pollitzer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 5, *F. Koref*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 49. Von diesen heben wir als die interessanteste Messung die von *Nernst* hervor, welche dem *Dewar'schen* Resultat, dass die mittlere spezifische Wärme des Diamants zwischen -180° und -252°C sehr gering ist, hinzufügte, dass sie bei -230°C schon verschwindet. Vergl. weiter die Messungen der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen von *U. Behn*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 237; Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 257, *Dewar*, Fussn. 828, vergl. Fussn. 849, *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 64 u. 99, *Th. W. Richards* und *F. G. Jackson*, ZS. physik. Chem. 70 (1910), p. 414, *H. Schimpff*, Diss. Göttingen (Leipzig) 1909.

839) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 679, führt dieses darauf zurück, dass in Gl. (118) nur diejenige Energie des Resonators berücksichtigt wird, welche von Schwingungen herrührt, die sehr nahe den Eigenschwingungen des Vibrators entsprechen. Der Dämpfung desselben wegen kann aber auch Energie von Schwingungen anderer Frequenz aufgenommen werden, was besonders bei niedrigen Temperaturen in Betracht kommen würde. Schwer wiegende Bedenken gegen diese *Einstein'sche* Auffassung erhoben aber *Nernst* und *Lindemann*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 817, *H. Rubens*, vergl. die Beratungen des Kongresses *Solvay*, Fussn. 668. Vergl. Fussn. 841.

840) *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*. Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 494. Auch für einige Verbindungen, für welche die den verschiedenen Atomen entsprechenden Eigenfrequenzen einander genügend nahe sind, wie bei KCl , NaCl , KBr , kommt man mit einer Frequenz in Gl. (120) aus. Von den Elementen erfordern Schwefel und Graphit die Annahme mehrerer Eigenfrequenzen.

841) Die Frequenz der Vibratoren, wenn ungedämpft schwingend gedacht, sollte dann nach *Einstein* (vergl. Fussn. 839) zwischen ν und $\frac{\nu}{2}$ liegen. *Nernst* und *Linde-*

Die Eigenfrequenzen, die hier in Betracht kommen, können teilweise nach *Einstein* ⁸³²⁾ optisch ermittelt werden. Nachdem *Madelung* ⁸⁴³⁾ eine Beziehung zwischen den optischen Frequenzen und den elastischen Eigenschaften aufgefunden hatte, indem er die Frequenz longitudinaler elastischer Schwingungen mit der halben Wellenlänge gleich dem Molekülabstand der in der Dispersionstheorie angenommenen Frequenz gleich fand, wies *Einstein* ⁸⁴⁴⁾ nach, dass man die die spezifische Wärme darstellende Frequenz auch angenähert aus der Betrachtung der Schwingungen des Moleküls unter der Anziehung der benachbarten ³⁷⁸⁾ mit Heranziehung des Wertes der Kompressibilität bekommen kann. *Linde-*

mann ⁸⁴⁰⁾ deuten das zweite Glied in der Klammer dahin, dass das schwingende Molekül die potentielle Energie in halb so grossen Quanten aufnimmt als die kinetische. *Rubens* ⁸³⁹⁾ denkt sich z. B. bei NaCl ausser den Schwingungen der elektrisch geladenen Atome Na und Cl noch Schwingungen des neutralen Moleküls NaCl. Bei Elementen würde man dann auch Schwingungen von Atomgruppen annehmen müssen. Nach *Kamerlingh Onnes*, Beratungen des Kongresses *Solvay*, Fussn. 668, wäre zu untersuchen, ob nicht der Molekularverband Schwingungen zweierlei Art von benachbarten Molekülen zulässt, etwa in derselben Weise wie beim bei elastischen Schwingungen vorherrschenden grosszahligen Molekularverband die transversalen und die longitudinalen Schwingungen. Wegen noch einer anderen Auffassung vergl. *Lindemann*, dieselben Beratungen.

842) *A. Magnus* und *F. A. Lindemann*, ZS. für Elektrochemie 16 (1910), p. 269, fassen den Wert von $\gamma_p - \gamma_v$ [vergl. *F. Pollitzer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 9 Fussn. 2, *W. Nernst*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 425] und den eventuellen Einfluss der Leitungselektronen in ein nur bei hohen Temperaturen in Betracht kommendes additives Glied $aT^{3/2}$ zusammen. Die Versuche von *O. Richter* liessen keinen Einfluss der Leitungselektronen auf die spezifische Wärme eines Metalles erkennen. Bei niedrigen Temperaturen wird ein solcher Einfluss dennoch von *Thiesen* ⁸³⁹⁾ als denkbar erachtet, wodurch bei denselben γ etwa proportional T^3 werden sollte. *J. Koenigsberger*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 289, ist der Meinung, dass die freien Elektronen die Atomwärme der Metalle bei hohen Temperaturen von 6 auf 9 bringen. Vergl. weiter die Annahme von *Jeans*, Phil. Mag. (6) 17 (1909), p. 773, welche die spezifische Wärme fast ganz den freien Elektronen bzw. der Energie zuschreibt, die nötig ist, um dieselben loszulösen. Der völlig analoge Verlauf der spezifischen Wärme für Leiter und Nichtleiter, wenigstens bei nicht hohen Temperaturen, spricht aber gegen die Annahme, dass den Leitungselektronen bei jenen Temperaturen ein beträchtlicher Teil der spezifischen Wärme zukommt.

843) *E. Madelung*. Gött. Nachr. 1909, p. 100. Vergl. auch Gött. Nachr. 1910, p. 43, Physik. ZS. 11 (1910), p. 898.

844) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 170. k_E in Gl. (121) für die Darstellung von γ_v mittels *einer* Frequenz in Gl. (119) ist $2,8 \cdot 10^7$. Für den Einfluss des Druckes auf die Eigenfrequenz vergl. *E. Grüneisen*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 737.

*mann*⁸⁴⁵) bringt die Eigenfrequenz mit der Schmelztemperatur T_s , dem Molekulargewicht und dem Molekularvolumen in Beziehung⁸⁴⁶). In

$$\nu = k_E \beta_T^{-1/2} M^{-1/2} v_M^{1/6} = k_L T_s^{1/2} M^{-1/2} v_M^{-1/3} \quad (121)$$

sind die *Einstein*'sche und die *Lindemann*'sche Beziehung vereinigt.

d) Ein ähnliches *Verschwinden von Freiheitsgraden*, wie sich in der *Einstein*'schen Theorie (c) den Eigenfrequenzen entsprechend ergibt, folgt auch aus der Annahme, dass bei tiefer Temperatur eine atomfeste (Nr. 57b) Bindung zwischen den verschiedenen Atomen auf-trete, die schliesslich bis zur Agglomeration des ganzen Körpers zu einem atomfesten Molekül bei $T = 0$ gehen könnte (vergl. Fussn. 836).

e) Bei der ersten Aufstellung seines Wärmethorems (vergl. Nr. 83i) nahm *Nernst*⁸⁴⁷) an, dass bei sehr tiefer Temperatur die Atomwärme im flüssigen (glasig-amorphen) Aggregatzustande und in den verschiedenen allotropischen kristallisierten Zuständen denselben Wert hat (für den gasförmigen Zustand vergl. Nr. 56b), und auch unabhängig von der Natur der andern Elemente, mit denen das Atom verbunden ist, was dem *Neumann-Kopp*'schen Gesetz entsprechen würde. Er setzte behufs Ableitung der chemischen Konstante (Nr. 83i) die Atomwärme bei $T = 0$ für alle Elemente gleich, und zwar 1,5 (vergl. Nr. 56b und Fussn. 661). Neuerdings bringt aber *Nernst*⁸⁴⁸) sein Wärmethorem mit der *Einstein*'schen Theorie (vergl. c) in Verbindung, nach der bei tiefen Temperaturen im Wärmegleichgewicht die Atome nur in geringer Zahl in Schwingung versetzt werden, und daher die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen asymptotisch Null zustrebt⁸⁴⁹).

845) *F. A. Lindemann*. Physik. ZS. 11 (1910), p. 609. Vergl. auch *A. Stein*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1209. Für die Darstellung von γ_ν durch Gl. (120) wird von *Nernst* und *Lindemann*⁸⁴⁹) $k_L = 2,80 \cdot 10^{12}$ gefunden.

846) Für eine Beziehung zur Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911), *W. Nernst*, Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 306, *F. A. Lindemann*, *ibid.* p. 316. Bei der Wahl der Frequenz des Quecksilbers, welche zur Vorhersagung des Verschwindens des Widerstandes desselben im Gebiet der Heliumtemperaturen führte, ging *Kamerlingh Onnes* davon aus, dass seinem Ähnlichkeitssatz entsprechend ν^{-1} proportional der in Nr. 27 eingeführten, einem jedem Stoff eigenen Zeiteinheit ist, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 123 (1911), p. 7 Fussn. 2, wo derselbe auch hervorhebt, dass er sich einfach der schon vorliegenden *Lindemann*'schen Formel hätte bedienen können.

847) *W. Nernst* [b] p. 121.

848) *W. Nernst* [c] p. 700. J. chim. phys. 8 (1910), p. 228. Vergl. weiter *W. Nernst*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 976.

849) Dabei wird dann bei Anwendung auf den flüssigen Zustand die Temperatur so tief gedacht werden müssen, dass derselbe in den glasig-amorphen Zustand über-

Dieser bei tiefen Temperaturen geringen Zahl der schwingenden Atome würde weiter entsprechen, dass bei tiefer Temperatur auch der Ausdehnungskoeffizient⁸⁵⁰) von amorphen oder kristallisierten Substanzen der Null zustrebt (vergl. *f*, vergl. auch *Thiesen* Fussn. 832). Aus Gl. (156) Enc. V 3, Art. *Bryan*, folgt dann, dass *s* bei $T = 0$ vom Druck unabhängig ist. Kombiniert mit dem *Nernst'schen* Wärmetheorem in der ursprünglichen Fassung, nach der die Entropie in verschiedenen festen, bzw. glasig-amorphen Aggregatsformen bei gleichem Druck und $T = 0$ gleich sei (Nr. 83i), und dem experimentellen Ergebnis über das Verschwinden der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur führt dieses zu der von *Planck*⁸⁵¹) gegebenen erweiterten Fassung des *Nernst'schen* Wärmetheorems, nach der bei $T = 0$ die Entropie unabhängig vom Druck und vom Aggregatzustand der Substanz (gasförmig ausgeschlossen) einen bestimmten endlichen Wert annimmt, der dann als geeigneter Nullpunkt für dieselbe anzusehen ist⁸⁵²).

f) Was die thermische Zustandsgleichung betrifft, so hat, ausgehend von denselben Annahmen wie *Richarz* (vergl. *a*), *Mie*⁸⁵³) eine kinetische

gegangen ist. Die Tatsache dass, wie *Dewar*, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, fand, die spezifische Wärme des flüssigen H_2 gleich der des in Palladium okkludierten ist, liegt dann also ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der dem *Nernst'schen* Wärmetheorem zu Grunde liegenden Annahme betreffs der spezifischen Wärme.

850) *W. Nernst*. J. chim. phys. 8 (1910), p. 228. Physik. ZS. 12 (1911), p. 976. Aus dem obengenannten additiven Verhalten der spezifischen Wärme und der *Grüneisen'schen* Beziehung (vergl. *f*) würde folgen, dass der Ausdehnungskoeffizient bei $T = 0$ auch eine rein additive Eigenschaft ist, vergl. *Nernst* [b] p. 122.

851) *M. Planck* [a] p. 266.

852) Das *Nernst'sche* Wärmetheorem, schon in der ursprünglichen Fassung, ermöglicht es, durch die Gleichung

$$\lambda_{\text{umw koex}} = T_{\text{koex}} \int_0^{T_{\text{koex}}} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \lambda_{\text{umw}}}{\partial T} \right)_p dT$$

die Temperatur T_{koex} , bei der die betrachteten festen bzw. glasig-amorphen Phasen (z.B. monokliner und rhombischer Schwefel, vergl. *W. Nernst* [c] p. 703, *M. Planck*, Fussn. 851) unter dem Druck p koexistieren können, aus Messungen der Umwandlungswärme λ_{umw} zwischen $T = 0$ und T_{koex} , oder wenn $\gamma_p'' - \gamma_p'$ statt $\left(\frac{\partial \lambda_{\text{umw}}}{\partial T} \right)_p$ geschrieben wird, die Umwandlungswärme bei der Koexistenztemperatur aus Messungen der spezifischen Wärmen zu berechnen.

853) *G. Mie*. Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 657. Vergleiche auch *K. F. Slotte*, Öfv. Finsk. Vet. Soc. Förh. 35 (1892), p. 16, 38 (1896), p. 64, Acta Soc. scient. Fenn. 26 (1900), Nr. 5, 40 (1914) Nr. 8, Öf. Finska Vet. Soc. Förh. 53 (1910) Nr. 1,

Theorie der einatomigen Körper entwickelt, in welcher u. A. aus dem *Clausius'schen* Virialsatze und bei Annahme eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdrucks als angenäherte Zustandsgleichung für die festen einatomigen Körper die Gleichung

$$pv = \frac{r+2}{2} RT + \frac{r}{3} b_{\text{MIE}} v^{-\frac{r}{3}} - a_w v^{-1} \quad (122)$$

abgeleitet wird. Dabei ist das Potential der elastischen Abstossungskraft der Atome der r^{ten} Potenz des Abstandes umgekehrt proportional gesetzt. *Mie* leitet aus Gl. (122) die Beziehung.

$$\alpha_p \beta_T^{-1} v = \frac{r+2}{2} R \quad (123)$$

ab⁸⁵⁴), findet dieselbe für viele Metalle annähernd erfüllt, wenn für die Metalle, welche der Theorie am besten folgen, $r = 5$ angenommen wird⁸⁵⁵). Auch *Grüneisen*, nachdem er früher⁸⁵⁶) experimentell für

der theoretisch verschiedene Eigenschaften der Metalle (z. B. Wärmedruck und Elastizität) ableitet, wie auch *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 32 (1894), p. 215 u. 524, welcher ebenfalls mögliche Änderungen der Moleküle mit der Temperatur in Betracht zu nehmen versucht.

Gl. (122) beansprucht nur Gültigkeit für solche Temperaturen, bei denen $\gamma_v = 3R$ (vergl. c). Eine Weiterentwicklung dieser Theorie für Temperaturen, bei denen dieses nicht mehr gilt, zugleich eine Verknüpfung mit den *Einstein-Nernst'schen* Vorstellungen (vergl. c) gibt *E. Grüneisen*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 13 (1911), p. 836, *Physik. ZS.* 12 (1911), p. 1023. Derselbe ersetzt dabei das Glied $\frac{r+2}{2} RT$ in Gl. (122) durch

$$\frac{r+2}{6} \int_0^T \gamma_v dT, \text{ findet } a_w \text{ für Elemente mit sehr verschiedenem Atomgewicht relativ}$$

wenig verschieden und leitet bei der weiteren Annahme, dass die relative Ausdehnung vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt für verschiedene einatomige Stoffe gleich ist, eine angenäherte Beziehung zwischen der Änderung des Schmelzpunktes durch Druck und der Kompressibilität ab.

854) Dieselbe ergibt sich schon aus der allgemeinen Form

$$pv = \frac{r+2}{2} RT + f(v).$$

855) Im Gegensatz zu der *van der Waals'schen* Auffassung (Atomkerne und freie Räume um die Kerne) denkt *Th. W. Richards*, *Proc. Am. Soc. of Arts and Sc.* 37 (1901), p. 1 und 397, 38 (1902), p. 293, 39 (1904), p. 581 = *ZS. physik. Chem.* 49 (1904), p. 15, sich die Atome als aneinanderschliessende zusammendrückbare Kraft-

Metalle α_p/γ_v nahezu unabhängig von T gefunden hatte, findet⁸⁵⁷⁾ eine Gl. (123) entsprechende Beziehung zwischen $\alpha_v = v\alpha_p/\beta_T$ und γ_v angenähert erfüllt.

Die weiteren Beobachtungen und Rechnungen *Grüneisen's*⁸⁵⁸⁾ über den Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen weisen tatsächlich in der in *e* erörterten Richtung, dass nämlich dieser Koeffizient für tiefe Temperaturen sehr klein wird. Andererseits kann für Temperaturen, bei denen $\gamma_p - \gamma_v$ nicht in Betracht kommt (vergl. Fussn. 842), die experimentell bestätigte Beziehung $\alpha_p/\gamma_v =$ unabhängig von der Temperatur (vergl. oben) ganz aus dieser der *Planck'schen* Erweiterung des *Nernst'schen* Wärmetheorems entsprechenden Annahme über das Verschwinden von α_v bei $T = 0$ und aus Gl. (120) für γ_v abgeleitet werden⁸⁵⁹⁾. Weitere experimentelle Bestimmungen sind erwünscht, um zu einer genaueren Kenntnis der schon von *Nernst* [b] p. VIII vermuteten Gesetzmässigkeiten bei tiefen Temperaturen in Anschliessung an das *Nernst'sche* Wärmetheorem zu kommen. Siehe weiter für Untersuchungen von Elastizität, Kohäsion, Dilatation bei tiefen Temperaturen: *Dewar*⁸⁶⁰⁾, *Travers, Senter* und *Jaquerod*⁸⁶⁵⁾, *Kamerlingh Onnes*

felder, die zwei attraktive, etwas unbestimmt definierte Eigenschaften besitzen, chemische Affinität und Gravitation (= Kohäsion), „welche in irgend einer reziproken Verwandtschaft zu einander stehen“. Zur Prüfung seiner Theorie sind wertvolle experimentelle Untersuchungen gemacht von *Richards* und *W. N. Stull, F. N. Brink, F. Bonnet Jr., J. H. Matthews*, ZS. physik. Chem. 61 (1907), p. 77, 100, 174, 183, 449.

Eine Theorie von *W. Barlow* und *W. J. Pope*, J. Chem. Soc. 89 (1906), p. 1675, 91 (1907), p. 1150, 93 (1908), p. 1528, 97 (1910), p. 2308, vergl. *W. J. Pope*, Nature 84 (1910), p. 187, trachtet durch dichte Aufeinanderpackung von Kugeln, deren jede einem Atom zugeordnet ist, und deren Radius mit der Valenz zusammenhängt, bestimmte kristallographische Eigenschaften zu erklären, und setzt ebenfalls das Atomvolumen variabel.

856) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 211, 33 (1910), p. 65.

857) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 393. Vergl. aber *M. Thiesen*, Fussn. 832, wozu *E. Grüneisen*, Fussn. 858.

858) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 33. Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 426, 491. Vergl. auch Fussn. 853. Auf die beschleunigte Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten des Platins bei tiefen Temperaturen wurde zuerst hingewiesen von *H. Kamerlingh Onnes* und *J. Clay*, Fussn. 865.

859) Vergl. *E. Grüneisen*, Fussn. 844. Beim Auftreten mehrerer Eigenfrequenzen (vergl. Fussn. 840) würde jene Beziehung nicht mehr gelten. Die bis in flüssigem Wasserstoff ausgedehnten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten einiger Metalle durch *Ch. L. Lindemann*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1197, geben eine Bestätigung der *Grüneisen'schen* Beziehung.

860) *J. Dewar*, London Proc. Roy. Soc. 70 (1902), p. 237.

und *Heuse*⁸⁶⁵), sowie denselben und *Clay*⁸⁶⁵), *Scheel*⁸⁶¹), *Scheel* und *Heuse*⁸⁶²), *Henning*⁸⁶³), *Kamerlingh Onnes* und *Braak*⁸⁶⁴), u.s.w.⁸⁶⁶).

g) Die Begründung einer thermischen Zustandsgleichung für alle drei Aggregatzustände⁸⁶⁷) hängt selbstverständlich auf das engste zusammen mit der Kontinuitätsfrage (vergl. Nr. **73**, **32a** und **47b**) und wird von den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. **46**), eventuell mit Heranziehung der Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen (vergl. *c* und *e* und Fussn. 517) beherrscht (vergl. Nr. **70a**). Siehe auch die in Fussn. 827 genannte Arbeit von *Thiesen* sowie die von *Mie*⁸⁵³) und *Sutherland*⁸⁵³). Man kann bei passender Bestimmung der Funktionen a_w , b_w , und R_w die *van der Waals*'sche Hauptzustandsgleichung auch auf die verschiedenen festen Aggregatzustände anwenden. *Kamerlingh Onnes* und *Happel*⁸¹³) haben den wesentlichen Unterschied dieser Zustände in Hinsicht auf die Dichte gesucht in einer weiteren unter dem *Boltzmann*'schen Verteilungsgesetz (Nr. **46a**) stehenden Volumänderung des Moleküls von ähnlicher Art wie die, welche in Nr. **43** eingeführt wurde, und deren Bedeutung für die Bildung des Solidkammes in Nr. **73a** angegeben wurde. Es kommt Ref. nicht unwahrscheinlich vor, dass eine derartige Volumänderung näher in dem Aussterben von Schwingungen begründet ist von derselben Art, wie in Nr. **43d** erwähnt wurde.

Bei der von *Traube*⁸⁶⁸) gemachten Anwendung der *van der Waals*'-

861) *K. Scheel*. Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 3 u. 717.

862) *K. Scheel* und *W. Heuse*. Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 449.

863) *F. Henning*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 631.

864) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*. Leiden Comm. Nr. 106 (1908).

865) *M. W. Travers*, *G. Senter* und *A. Jaquerod*, Phil. Trans. A 200 (1902), p. 138. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. Heuse*. Leiden Comm. Nr. 85 (1903). *H. Kamerlingh Onnes* und *J. Clay*. Leiden Comm. Nr. 95b (1906) und Suppl. Nr. 17 (1907).

866) *H. G. Dorsey*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 88, 27 (1908), p. 1, 30 (1910), p. 271. *E. Cohen* und *J. Olive Jr*, Leiden Comm. Nr. 113 (1909). Weiter noch über Wärmeleitfähigkeit *Ch. H. Lees*, Phil. Trans. A 208 (1908), p. 381, *A. Eucken*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 185, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1005, über innere Reibung der Metalle *C. E. Guye* und *V. Freederickz*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 26 (1908), p. 679, 29 (1910), p. 49, 261, *C. E. Guye* und *H. Schapper*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 30 (1910), p. 133.

867) Schon *C. M. Guldberg*⁸²²) bemerkte, dass die wahre Zustandsgleichung, die nicht unwahrscheinlich aus einer unendlichen Reihe bestehe, die drei Aggregatzustände umfassen soll.

868) *I. Traube*, ZS. anorg. Chem. 34 (1903), p. 413, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 3 (1907), p. 168, Verh. d. D. physik. Ges. 11 (1909), p. 231, vergl.

schen Hauptzustandsgleichung auf den festen Zustand wird (vergl. Nr. 86h) dieselbe mit besonderen, dem festen Zustand eigenen Konstanten a_w , b_w und R_w zur Berechnung dieser Grössen aus einem Volumen und dem dazu gehörenden Ausdehnungskoeffizienten unter 1 Atm einfach

$$\frac{a_w}{v^2} = \frac{R_w T}{v - b_w} \quad (124)$$

geschrieben. Die Verdampfungswärme wird dann für einige Metalle mit $\frac{a_w}{v} + R_w T$ stimmend gefunden. In roher Annäherung stimmt mit jenem Ansatz auch die von *Traube* gefundene angenäherte Beziehung (vergl. Nr. 86h), dass für verschiedene Metalle bei derselben Temperatur

$$\frac{a_w}{v^2} \cdot \sqrt{v\beta_T} = \text{konst.} \quad (125)$$

Bei der geringen Änderung von v der wahrscheinlich grossen von $v - b_w$ gegenüber scheint es nicht möglich aus den Versuchen auf die Richtigkeit der Darstellung des Kohäsionsdrucks bei konstanten a_w , b_w , R_w zu schliessen.

*Van Laar*⁸⁶⁹⁾ hat eine Theorie des Festwerdens auf Grund der Annahme von Assoziation gegeben. Diese Theorie beruht ebenso wie die obengenannte graphische Darstellung von *Kamerlingh Onnes* und *Happel* darauf, dass eine Änderung von b_w angenommen wird. Der Betrag dieser Änderung unter verschiedenen Umständen wird auf Grund der Vorstellung, dass dieselbe durch die Assoziation ausgelöst wird, berechnet und eingehend diskutiert.

h) Während seit der theoretischen Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände von *van der Waals* (vergl. Nr. 26) schon viele Untersuchungen vorliegen, welche sich auf dieses Gesetz, insoweit es fluide Phasen anbelangt, beziehen (Abschn. IIb, c), sind nur noch wenige Versuche gemacht, auch den festen Zustand in dem Gesetz zu umfassen. Eine erste Andeutung finden wir in der zuerst von *de*

auch Fussn. 498. *Traube's* Begründung der Aussage, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient des Kovolumens¹⁷²⁾ $\frac{1}{273}$ ist, unterliegt nach *C. Benedicks*, ZS. anorg. Chem. 47 (1905), p. 455, sehr ernsten Bedenken. Tatsächlich wird dieselbe erst einigermaßen gestützt durch die anderen im Text genannten Anwendungen von *Traube*.

869) *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1909—Mai 1911, p. 828, 956, 27, 97, 405, 675, 3, [e].

*Heen*⁸⁷⁰), später von *Lémeray*⁸⁷¹) aufgefundenen Beziehung, dass das Produkt der Schmelztemperatur und des Ausdehnungskoeffizienten (bei gewöhnlicher Temperatur genommen) für verschiedene Stoffe, wie *de Heen* fand innerhalb verschiedener Gruppen, dasselbe ist oder in der von *Carnelley*⁸⁷²) ausgesprochenen allgemeinen Regel, dass, je niedriger der Schmelzpunkt eines Elementes, desto grösser sein Ausdehnungskoeffizient ist. Nach *Wiebe*⁸⁷³) ist das mit der Schmelztemperatur multiplizierte Produkt der Molekularwärme und des Ausdehnungskoeffizienten (beide bei gewöhnlicher Temperatur genommen) für verschiedene Stoffe dasselbe. Daraus geht mit Hilfe des für die betrachteten Stoffe bei der genannten Temperatur gültigen Gesetzes von *Dulong* und *Petit* der *de Heen*'sche Satz hervor. *Walden*⁸⁷⁴) findet die molekulare Schmelzwärme, dividirt durch die Schmelztemperatur, konstant (vergl. Nr. 87b). Man kann dies Alles dadurch ausdrücken, dass die Schmelzpunkte, somit auch gleiche Fraktionen derselben, übereinstimmende Temperaturen des festen Zustandes sind⁸⁷⁵).

Die Betrachtung der durch die *Einstein-Nernst*'sche Theorie der spezifischen Wärme in den Vordergrund des Interesses gerückten molekularen Eigenfrequenzen ergibt, dass in Gebieten, in denen Abweichungen vom *Dulong-Petit*'schen Gesetz merklich werden, die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes an die Bedingung gebunden ist, dass in der Bestimmung dieser Zustände nur *eine* Zeitgrösse eingeht, und diese also auch jene Frequenzen bestimmt. Die Schätzung der Eigenfrequenz des Quecksilbers, die für das elektrische Leitvermögen in Betracht kommt, durch *Kamerlingh Onnes*⁸⁴⁶), sowie die von ihm⁸⁷⁶) gegebene Ableitung der *Lindemann*'schen Formel Gl. (121) beruhen auf der Annahme, dass dieses der Fall ist.

Wenn zwei Stoffe auch im festen Zustande dem Gesetze der korrespondierenden Zustände unterliegen⁸⁷⁷), so werden bei korrespondirender

870) *P. de Heen*. Bruxelles Bull. de l'Acad. des Sc. (2) 41 (1876), p. 1019.

871) *Lémeray*, Paris C. R. 131 (1900), p. 1291.

872) *Th. Carnelley*. Ber. d. D. chem. Ges. 11 (1878), p. 2289; 12 (1879), p. 439. Auch *J. v. Panayef*, Ann. d. Phys. (4) 18 (1905), p. 210.

873) Siehe *H. F. Wiebe*, Verh. d. D. physik. Ges. 8 (1906), p. 91.

874) *P. Walden*. ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 713.

875) Auch von *V. Kourbatow*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 337, und *W. Broniewski*, J. chim. phys. 4 (1906), p. 285, 5 (1907), p. 57 u. 609, ausgesprochen.

876) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 123 (1911), p. 8. Vergl. auch *A. Einstein*, Fussn. 839.

877) Eine Anwendung, bei welcher übereinstimmende Zustände für den festen Zustand auch als solche für den Fluidzustand angesehen werden, ist die Voraus-

spezifischer Wärme auch ihre reduzierten vervollständigten *Gibbs'schen* Energieflächen (vergl. Nr. 63 und 72a) einander gleich sein⁸⁷⁸). Abweichungen dieser Flächen untereinander geben ebenso zusammen mit Unterschieden in den reduzierten Isothermen. Wenn man ohne Zweifel auch höhere Virialkoeffizienten als in Nr. 36 herbeiziehen muss, so wird man die verschiedenen Stoffe in allen drei Aggregatzuständen wahrscheinlich doch wohl durch dasselbe Isothermpolynom vorstellen können. Abweichungen des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände werden sich vielleicht dann auch zeigen in Unterschieden zwischen den reduzierten Virialkoeffizienten von niedriger Ordnung, und die Abweichungen der Stoffe im fluiden Zustand werden dann schon empirisch in Verbindung gebracht werden können mit den Eigentümlichkeiten des festen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 878). In der Theorie werden diese Abweichungen sich vielleicht auch als dadurch beherrscht herausstellen, dass an Stelle der für die Bestimmung der übereinstimmenden Zustände im fluiden Zustand maassgebenden Zeitgrösse Z die für den festen Zustand charakteristische Zeitgrösse Z' (vergl. oben und Fussn. 846) hervortritt.

75. Berücksichtigung der festen Phasen in den Fundamentalflächen für Gemische. α) Zur Ableitung der Koexistenzbedingungen binärer Gemische⁸⁷⁹) bei Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten können, ist wieder die *van der Waals'sche* \mathfrak{F}_{vTx} , x, v -Fläche am meisten geeignet⁸⁸⁰). Am leichtesten übersehbar ist der Fall, dass nur eine feste Phase auftritt; dabei trifft es sehr häufig zu, dass die mit andren koexistirende feste Phase insoweit nachweisbar aus nur einer Komponente besteht. Die \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T hat dann an den Solidteil der \mathfrak{F}_{vT} -Isotherme dieser Komponente anschliessend eine Solidspitze, die, besonders in der x -Richtung äusserst schnell abfallend, dennoch Nr. 73 entsprechend als mit dem Liquidkamm kontinuierlich verbunden aufzufassen sein wird⁸⁸¹). Es tritt dabei die Möglichkeit einer vier-

berechnung des kritischen Punktes Gas-Liquid aus Eigenschaften des festen Zustandes Fussn. 322.

878) Siehe *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903).

879) Wir werden uns auf diese beschränken. Wie für mehrkomponentige Stoffe zu verallgemeinern ist, ist durch Vergleichung mit Nr. 69 einleuchtend.

880) *J. D. van der Waals* [e] Okt., Nov. 1903, vergl. weiter die v, x -Diagramme: *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 359 u. f., *A. Smits*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1903, Juni 1904, *J. P. Kuenen* [b] p. 184.

881) Eine wenn auch äusserst geringe Löslichkeit auch in der festen Phase wird wohl immer angenommen werden müssen. Dennoch wird in vielen Fällen