

*2. Elementare Betrachtungen
über die thermische Molekularbewegung in festen
Körpern;
von A. Einstein.*

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich dargelegt, daß zwischen dem Strahlungsgesetz und dem Gesetz der spezifischen Wärme fester Körper (Abweichung vom Dulong-Petitschen Gesetz) ein Zusammenhang existieren müsse²⁾. Die Untersuchungen Nernsts und seiner Schüler haben nun ergeben, daß die spezifische Wärme zwar im ganzen das aus der Strahlungstheorie gefolgerte Verhalten zeigt, daß aber das wahre Gesetz der spezifischen Wärme von dem theoretisch gefundenen systematisch abweicht. Es ist ein erstes Ziel dieser Arbeit, zu zeigen, daß diese Abweichungen darin ihren Grund haben, daß die Schwingungen der Moleküle weit davon entfernt sind, *monochromatische* Schwingungen zu sein. Die thermische Kapazität eines Atoms eines festen Körpers ist nicht gleich der eines schwach gedämpften, sondern ähnlich der eines stark gedämpften Oszillators im Strahlungsfelde. Der Abfall der spezifischen Wärme nach Null hin bei abnehmender Temperatur erfolgt deshalb weniger rasch, als er nach der früheren Theorie erfolgen sollte; der Körper verhält sich ähnlich wie ein Gemisch von Resonatoren, deren Eigenfrequenzen über ein gewisses Gebiet verteilt sind. Des weiteren wird gezeigt, daß sowohl Lindemanns Formel, als auch meine Formel zur Berechnung der Eigenfrequenz ν der Atome durch Dimensionalbetrachtung abgeleitet werden können, insbesondere auch die Größenordnung der in diesen Formeln auftretenden Zahlen-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22. p. 184. 1907.

2) Die Wärmebewegung in festen Körpern wurde dabei aufgefaßt als in monochromatischen Schwingungen der Atome bestehend. Vgl. hierzu § 2 dieser Arbeit.

koeffizienten. Endlich wird gezeigt, daß die Gesetze der Wärmeleitung in kristallisierten Isolatoren mit der Molekularmechanik nicht im Einklang sind, daß man aber die Größenordnung der tatsächlich zu beobachtenden Wärmeleitfähigkeit durch eine Dimensional Betrachtung ableiten kann, wobei sich gleichzeitig ergibt, wie die thermische Leitfähigkeit einatomiger Stoffe von deren Atomgewicht, Atomvolumen und Eigenfrequenz mutmaßlich abhängt.

§ 1. Über die Dämpfung der thermischen Atomschwingungen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß man zu angenähert richtigen Werten für die Eigenfrequenzen der thermischen Atomschwingungen gelangt, indem man von folgenden Annahmen ausgeht:

1. Die die Atome an ihre Ruhelage fesselnden Kräfte sind wesensgleich den elastischen Kräften der Mechanik.

2. Die elastischen Kräfte wirken nur zwischen unmittelbar benachbarten Atomen.

Durch diese beiden Annahmen ist zwar die Theorie noch nicht vollständig festgelegt, da man die Elementargesetze der Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten Atomen noch bis zu einem gewissen Grade frei wählen kann. Auch ist nicht a priori klar, wie viele Moleküle man noch als „unmittelbar benachbart“ ansehen will. Die spezielle Wahl der hieher gehörigen Hypothesen ändert jedoch wenig an den Resultaten, so daß ich mich wieder an die einfachen Annahmen halten will, die ich in jener Arbeit eingeführt habe. Auch die dort eingeführte Bezeichnungsweise will ich hier wieder benutzen.

In der zitierten Arbeit denke ich mir, daß jedes Atom 26 mit ihm elastisch in Wechselwirkung stehende Nachbaratome habe, die rechnerisch in bezug auf ihre elastische Wirkung auf das betrachtete Atom alle als gleichwertig angesehen werden dürfen. Die Berechnung der Eigenfrequenz wurde folgendermaßen durchgeführt. Man denkt sich die 26 Nachbaratome festgehalten und nur das betrachtete Atom schwingend; dieses führt dann eine ungedämpfte Pendel-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 34. p. 170. 1911.

schwingung aus, deren Frequenz man berechnet (aus der kubischen Kompressibilität). In Wahrheit sind aber die 26 Nachbarmoleküle nicht festgehalten, sondern sie schwingen in ähnlicher Weise wie das betrachtete Atom um ihre Gleichgewichtslage. Durch ihre elastischen Verknüpfungen mit dem betrachteten Atom beeinflussen sie die Schwingungen dieses letzteren, so daß dessen Schwingungsamplituden in den Koordinatenrichtungen sich fortwährend ändern, oder — was auf dasselbe hinauskommt — die Schwingung weicht von einer monochromatischen Schwingung ab. Es ist unsere erste Aufgabe, den Betrag dieser Abweichung abzuschätzen.

Es sei M das betrachtete Molekül, dessen Schwingungen in der x -Richtung wir untersuchen; x sei die momentane Entfernung des Moleküls aus seiner Ruhelage; M_1' sei ein Nachbarmolekül von M in der Ruhelage, das sich aber momentan im Abstand $d + \xi_1$ von der Ruhelage von M befinde, dann übt M_1' auf M in der Richtung MM_1' eine Kraft aus von der Größe $a(\xi_1 - x \cos \varphi_1)$. Die X -Komponente dieser Kraft ist

$$a(\xi_1 - x \cos \varphi_1) \cos \varphi_1.$$

Ist m die Masse von M , so erhält man für M die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -x \cdot \sum a \cos^2 \varphi_1 + \sum a \xi_1 \cos \varphi_1,$$

wobei über alle 26 Nachbaratome zu summieren ist.

Nun berechnen wir die auf das Atom von den Nachbaratomen während einer halben Schwingung übertragene Energie. Dabei rechnen wir so, wie wenn die Oszillation sowohl des betrachteten Moleküls, als auch der Nachbarmoleküle während der Zeit einer halben Schwingung rein sinusartig erfolgte, d. h. wir setzen

$$\begin{aligned} x &= A \sin 2\pi \nu t, \\ \xi_1 &= A_1' \sin(2\pi \nu t + \alpha_1) \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Indem wir obige Gleichung mit $(dx/dt) dt$ multiplizieren und über die genannte Zeit integrieren, erhalten wir als Ausdruck für die Änderung der Energie

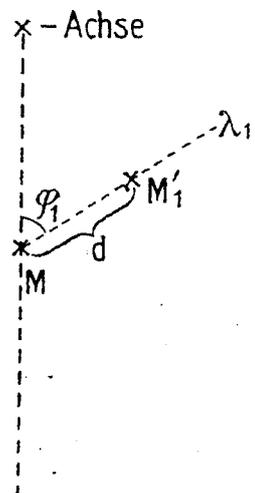


Fig. 1.

$$\int d \left\{ m \frac{\dot{x}^2}{2} + \sum (a \cos^2 \varphi) \cdot \frac{x^2}{2} \right\} = \sum a \cos \varphi_1 \int \xi_1 \frac{dx}{dt} dt.$$

Bezeichnen wir mit Δ die ganze Energiezunahme des Atoms, mit η_1, η_2 usw. die von den einzelnen Nachbaratomen während der Zeit einer halben Schwingung auf das Atom übertragenen Energiemengen, so können wir diese Gleichung in der Form

$$\Delta = \sum \eta_n$$

schreiben, wobei

$$\eta_n = a \cos \varphi_n \int \xi_n \frac{dx}{dt} dt$$

gesetzt ist. Nach obigen Ansätzen für $x, \xi_1 \dots$ ergibt sich hierfür

$$\eta_n = \frac{\pi}{2} a \cos \varphi_n \sin \alpha_n A A_n'.$$

Hieraus ergibt sich, daß die einzelnen Größen η_n gleich wahrscheinlich positiv wie negativ sind, wenn man berücksichtigt, daß die Winkel α_n jeden Wert gleich oft annehmen, und zwar unabhängig voneinander. Deshalb ist auch $\bar{\Delta} = 0$. Wir bilden nun als Maß für die Energieänderung den Mittelwert $\overline{\Delta^2}$. Wegen der angegebenen statistischen Eigenschaft von η_1 usw. ist

$$\overline{\Delta^2} = \sum \overline{\eta_n^2}.$$

Da, wie leicht einzusehen ist,

$$\overline{\sin^2 \alpha_n A^2 A_n'^2} = \frac{1}{2} \overline{A^2},$$

so hat man

$$\overline{\eta_n^2} = \left(\frac{\pi}{2} a \right)^2 \cdot \frac{1}{2} \overline{A^2} \cdot \cos^2 \varphi_n$$

und

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\pi^2}{8} a^2 \overline{A^2} \sum \cos^2 \varphi_n.$$

Zur angenäherten Ausführung dieser Summe nehmen wir an, daß zwei der 26 Atome M' auf der x -Achse liegen, 16 derselben einen Winkel von nahezu 45° (bzw. 135°) gegen die x -Achse machen, die übrigen acht in der y - z -Ebene liegen. Wir erhalten dann $\sum \cos^2 \varphi_n = 10$, so daß folgt:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{10}{8}} \pi a \overline{A}.$$

Wir vergleichen nun mit diesem Mittelwert für die Energie-

zunahme des Atoms die mittlere Energie des Atoms. Der Momentanwert für die potentielle Energie des Atoms ist

$$a \frac{x^2}{2} \sum \cos^2 \varphi = a \frac{x^2}{2} \cdot 10.$$

Der Mittelwert der potentiellen Energie ist also

$$5 a \bar{x}^2 = \frac{5}{2} a \bar{A}^2.$$

Der Mittelwert der Gesamtenergie \bar{E} ist also

$$\bar{E} = 5 a \bar{A}^2.$$

Der Vergleich von \bar{E} mit $\sqrt{\bar{A}^2}$ zeigt, daß die Energieänderung während der Zeit einer halben Schwingung von derselben Größenordnung ist wie die Energie selbst.

Die von uns zugrunde gelegten Ansätze für x , ξ_1 usw. sind also eigentlich nicht einmal für die Zeit einer halben Schwingung angenähert richtig. Unser Resultat aber, daß sich die Schwingungsenergie bereits während einer halben Schwingung bedeutend ändert, wird hiervon nicht berührt.

§ 2. Spezifische Wärme einfacher fester Stoffe und Strahlungstheorie.

Bevor wir uns fragen, was für eine Konsequenz das soeben erlangte Resultat für die Theorie der spezifischen Wärme hat, müssen wir uns des Gedankenganges erinnern, der von der Strahlungstheorie zur Theorie der spezifischen Wärme führt. Planck hat bewiesen, daß ein durch Ausstrahlung schwach gedämpfter Oszillator von der Eigenfrequenz ν_0 in einem Strahlungsfelde von der Dichte u ($u d\nu =$ Strahlungsenergie des Frequenzbereiches $d\nu$ pro Volumeneinheit) die mittlere Energie

$$\bar{E} = \frac{c^3 u_0}{8 \pi \nu_0^3}$$

annimmt, wenn c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, ν_0 die Eigenfrequenz des Oszillators, u_0 die Strahlungsdichte für die Frequenz ν_0 bedeutet.

Der betrachtete Oszillator bestehe in einem Ion, das durch quasielastische Kräfte an eine Gleichgewichtslage gebunden sei. Es mögen sich im Strahlungsraum auch noch Gasmoleküle

befinden, welche sich mit der Strahlung im statistischen (Temperatur-) Gleichgewichte befinden, und welche mit dem unseren Oszillator bildenden Ion Zusammenstöße erfahren können. Durch diese Zusammenstöße darf auf den Oszillator im Mittel keine Energie übertragen werden, da sonst der Oszillator das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gas und Strahlung stören würde. Es muß deshalb geschlossen werden, daß die mittlere Energie, welche die Gasmoleküle allein unserem Oszillator erteilen würden, genau gleich groß ist wie die mittlere Energie, welche die Strahlung allein dem Oszillator erteilt, also gleich \bar{E} . Da es ferner für die molekularen Zusammenstöße prinzipiell ohne Belang ist, ob das betreffende Gebilde eine elektrische Ladung trägt oder nicht, so gilt die obige Relation für jedes annähernd monochromatisch schwingende Gebilde. Seine mittlere Energie ist verknüpft mit der mittleren Dichte u der Strahlung von der gleichen Frequenz bei der betreffenden Temperatur. Faßt man die Atome fester Körper als nahezu monochromatisch schwingende Gebilde auf, so erhält man demnach aus der Strahlungsformel direkt die Formel für die spezifische Wärme, welche für ein Grammmolekül den Wert $N(d\bar{E}/dT)$ haben müßte.

Man sieht, daß diese Überlegung, deren Resultat mit den Resultaten der statistischen Mechanik bekanntlich nicht im Einklang steht, unabhängig ist von der Quantentheorie, überhaupt unabhängig von jeder speziellen Theorie der Strahlung. Sie stützt sich nur

1. auf das empirisch bekannte Strahlungsgesetz,
2. auf die Plancksche Resonatorenbetrachtung, welche ihrerseits auf die Maxwellsche Elektromagnetik und Mechanik gegründet ist,
3. auf die Auffassung, daß die Atomschwingungen mit großer Annäherung sinusförmig sind.

Zu 2. ist ausdrücklich zu bemerken, daß die von Planck benutzte Schwingungsgleichung des Oszillators nicht ohne Mechanik streng abgeleitet werden kann. Die Elektromagnetik bedient sich nämlich bei der Lösung von Bewegungsaufgaben der Voraussetzung, daß die Summe der am Gerüst eines Elektrons angreifenden elektrodynamischen und sonstigen Kräfte

stets Null sei, oder — wenn man dem betreffenden Gebilde ponderable Masse zuschreibt — daß die Summe der elektrodynamischen und sonstigen Kräfte gleich sei der Masse multipliziert mit der Beschleunigung. Man hat also a priori wohl Grund, an der Richtigkeit des Resultates der Planckschen Betrachtung zu zweifeln, wenn man bedenkt, daß das Fundament unserer Mechanik, auf rasch periodische Vorgänge angewendet, zu der Erfahrung widersprechenden Resultaten führt¹⁾, daß also die Anwendung jenes Fundamentes auch hier Bedenken erregen muß. Trotzdem glaube ich, daß an der Planckschen Beziehung zwischen u_0 und \bar{E} festzuhalten ist, schon deshalb, weil sie eben zu einer angenähert richtigen Darstellung der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen geführt hat.

Dagegen haben wir im vorigen Paragraphen gezeigt, daß die Annahme 3. nicht aufrecht erhalten werden kann. Die Atomschwingungen sind nicht angenähert harmonische Schwingungen. Der Frequenzbereich eines Atoms ist so groß, daß sich die Schwingungsenergie während einer halben Schwingung um einen Betrag von der Größenordnung der Schwingungsenergie ändert. Wir haben also jedem Atom nicht eine bestimmte Frequenz, sondern einen Frequenzbereich $\Delta\nu$ zuzuschreiben, der von derselben Größenordnung wie die Frequenz selber ist. Um die Formel für die spezifische Wärme fester Körper exakt abzuleiten, müßte man für ein Atom eines festen Körpers unter Zugrundelegung eines mechanischen Modelles eine Betrachtung durchführen, die der von Planck für den unendlich wenig gedämpften Oszillator durchgeführten völlig analog ist. Man müßte berechnen, bei welcher mittleren Schwingungsenergie ein Atom, wenn es mit einer elektrischen Ladung versehen wird, in einem Temperaturstrahlungsfelde ebensoviel Energie emittiert wie absorbiert.

Während ich mich ziemlich resultatlos mit der Durchführung dieses Planes quälte, erhielt ich von Nernst den Korrekturbogen einer Arbeit zugesandt²⁾, in welcher eine über-

1) Unsere Mechanik vermag nämlich die kleinen spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen nicht zu erklären.

2) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 22. 1911.

raschend brauchbare vorläufige Lösung der Aufgabe enthalten ist. Er findet, daß die Form

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

die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme vorzüglich darstellt. Daß diese Form sich der Erfahrung besser anschmiegt als die ursprünglich von mir gewählte, ist nach dem Vorangehenden leicht zu erklären. Man kommt ja zu derselben unter der Annahme, daß ein Atom in der halben Zeit mit der Frequenz ν , in der andern Hälfte der Zeit mit der Frequenz $\nu/2$ quasi ungedämpft sinusartig schwinde. Die bedeutende Abweichung des Gebildes vom monochromatischen Verhalten findet auf diese Weise ihren primitivsten Ausdruck.

Allerdings ist es dann nicht gerechtfertigt, ν als die Eigenfrequenz des Gebildes zu betrachten, sondern es wird als mittlere Eigenfrequenz ein zwischen ν und $\nu/2$ liegender Wert anzusehen sein. Es muß ferner bemerkt werden, daß an eine genaue Übereinstimmung der thermischen und optischen Eigenfrequenz nicht gedacht werden kann, auch wenn die Eigenfrequenzen der verschiedenen Atome der betreffenden Verbindung nahe übereinstimmen, weil bei der thermischen Schwingung das Atom gegenüber allen benachbarten Atomen schwingt, bei der optischen Schwingung aber nur gegenüber den benachbarten Atomen entgegengesetzten Vorzeichens.

§ 3. Dimensional Betrachtung zu Lindemanns Formel und zu meiner Formel zur Berechnung der Eigenfrequenz.

Aus Dimensional Betrachtungen kann man bekanntlich zunächst allgemeine funktionelle Zusammenhänge zwischen physikalischen Größen finden, wenn man alle physikalischen Größen kennt, welche in dem betreffenden Zusammenhang vorkommen. Wenn man z. B. weiß, daß die Schwingungszeit Θ eines mathematischen Pendels von der Pendellänge l , von der Beschleunigung g des freien Falles, von der Pendelmasse m , aber von keiner anderen Größe abhängen kann, so führt eine einfache

Dimensionalbetrachtung dazu, daß der Zusammenhang durch die Gleichung

$$\Theta = C \cdot \sqrt{\frac{l}{g}}$$

gegeben sein muß, wobei C eine dimensionslose Zahl ist. Man kann aber bekanntlich noch etwas mehr aus der Dimensional-betrachtung entnehmen, wenn auch nicht mit voller Strenge. Es pflegen nämlich dimensionale Zahlenfaktoren (wie hier der Faktor C), deren Größe sich nur durch eine mehr oder weniger detaillierte mathematische Theorie deduzieren läßt, im all-gemeinen von der Größenordnung Eins zu sein. Dies läßt sich zwar nicht streng fordern, denn warum sollte ein numerischer Faktor $(12\pi)^3$ nicht bei einer mathematisch-physikalischen Betrachtung auftreten können? Aber derartige Fälle gehören unstreitig zu den Seltenheiten. Gesetzt also, wir würden an einem einzigen mathematischen Pendel die Schwingungszeit Θ und die Pendellänge l messen, und wir würden aus obiger Formel für die Konstante C den Wert 10^{10} herausbekommen, so würden wir unserer Formel bereits mit berechtigtem Miß-trauen gegenüberstehen. Umgekehrt werden wir, falls wir aus unseren Versuchsdaten für C etwa 6,3 finden, an Vertrauen gewinnen; unsere Grundannahme, daß in der gesuchten Be-ziehung nur die Größen Θ , l und g , aber keine anderen Größen vorkommen, wird für uns an Wahrscheinlichkeit ge-winnen.

Wir suchen nun die Eigenfrequenz ν eines Atoms eines festen Körpers durch eine Dimensionalbetrachtung zu ermitteln. Die einfachste Möglichkeit ist offenbar die, daß der Schwin-gungsmechanismus durch folgende Größen bestimmt ist:

1. durch die Masse m eines Atoms (Dimension m),
2. durch den Abstand d zweier benachbarter Atome (Dimension l),
3. durch die Kräfte, welche benachbarte Atome einer Veränderung ihres Abstandes entgegensetzen. Diese Kräfte äußern sich auch bei elastischen Deformationen; ihre Größe wird gemessen durch den Koeffizienten der Kompressibilität κ (Dimension lt^2/m).

Der einzige Ausdruck für ν aus diesen drei Größen, welcher die richtige Dimension hat, ist

$$\nu = C \sqrt{\frac{d}{m \kappa}},$$

wobei C wieder ein dimensionsloser Zahlenfaktor ist. Führt man für d das Molekularvolumen v ein ($d = \sqrt[3]{v/N}$), statt m das sogenannte Atomgewicht M ($M = N \cdot m$), so erhält man daraus

$$\nu = C N^{1/3} v^{1/6} M^{-1/2} \kappa^{-1/2} = C \cdot 1,9 \cdot 10^7 M^{-1/2} \rho^{-1/6} \kappa^{-1/2},$$

wobei ρ die Dichte bezeichnet.

Die von mir durch molekularkinetische Betrachtung gefundene Formel

$$\lambda = 1,08 \cdot 10^3 \cdot M^{1/3} \rho^{1/6} \kappa^{1/2}$$

oder

$$\nu = 2,8 \cdot 10^7 M^{-1/2} \rho^{-1/6} \kappa^{-1/2}$$

stimmt mit dieser Formel überein mit einem Faktor C von der Größenordnung Eins. Der Zahlenfaktor, der sich aus meiner früheren Betrachtung ergibt, ist in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.¹⁾ So berechnet man für Kupfer nach meiner Formel aus der Kompressibilität

$$\nu = 5,7 \cdot 10^{12},$$

während sich mit Hilfe der im § 2 besprochenen Nernstschen Formel aus der spezifischen Wärme

$$\nu = 6,6 \cdot 10^{12}$$

ergibt. Dieser Wert von ν ist aber nicht als „wahre Eigenfrequenz“ aufzufassen. Von letzterer wissen wir nur, daß sie zwischen Nernsts ν und der Hälfte dieses Wertes liegt. Es liegt am nächsten, in Ermangelung einer genauen Theorie $\frac{\nu + \nu/2}{2}$ als „wahre Eigenfrequenz“ aufzufassen, für welche Größe man nach Nernst für Kupfer den Wert

$$\nu = 5,0 \cdot 10^{12}$$

erhält, in naher Übereinstimmung mit dem aus der Kompressibilität berechneten Wert.

1) Bezüglich der Annäherung, mit der die Formel gilt, vgl. den letzten Absatz dieses Paragraphen.

Wir wenden uns zu Lindemanns Formel.¹⁾ Wir nehmen wieder an, daß zunächst die Masse eines Atoms und der Abstand d zweier Nachbaratome auf die Eigenfrequenz von Einfluß sind. Außerdem nehmen wir an, es gebe mit einer hier genügenden Annäherung ein Gesetz der übereinstimmenden Zustände für den festen Zustand. Dann muß durch Hinzufügung einer weiteren charakteristischen Größe der Substanz, welche durch die vorgenannten noch nicht bestimmt ist, das Verhalten der Substanz, also auch die Eigenfrequenz, vollkommen bestimmt sein. Als diese dritte Größe nehmen wir die Schmelztemperatur T_s . Diese ist natürlich für Dimensional-betrachtungen nicht ohne weiteres verwendbar, da sie nicht im C.G.S.-System unmittelbar gemessen werden kann. Wir wählen deshalb statt T_s die Energiegröße $\tau = RT_s/N$ als Temperaturmaß. τ ist ein Drittel der Energie, welche ein Atom beim Schmelzpunkt nach der kinetischen Theorie der Wärme besitzt ($R =$ Gaskonstante, $N =$ Zahl der Atome im Gramm-atom). Die Dimensional-betrachtung liefert unmittelbar

$$\nu = C \cdot \sqrt{\frac{\tau}{m d^2}} = C \cdot R^{1/2} N^{1/3} \sqrt{\frac{T_s}{M \nu^{2/3}}} = C \cdot 0,77 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M \nu^{2/3}}}.$$

Die Lindemannsche Formel lautet:

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

Auch hier ist also die dimensionslose Konstante C von der Größenordnung Eins.

Die Untersuchungen Nernsts und seiner Schüler²⁾ zeigen, daß diese Formel, trotzdem sie auf einer sehr gewagten Annahme ruht, überraschend gute Übereinstimmung mit den aus der spezifischen Wärme bestimmten ν -Werten liefert. Es scheint daraus hervorzugehen, daß das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für einfache Körper im festen und flüssigen Zustände mit bemerkenswerter Annäherung gilt. Die Lindemannsche Formel scheint sogar viel besser zu stimmen als meine auf weniger gewagter Grundlage ruhende Formel.

1) F. Lindemann, Physik. Zeitschr. 11. p. 609. 1910.

2) Vgl. insbesondere W. Nernst, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 13. p. 311. 1911.

Dies ist um so merkwürdiger, als meine Formel natürlich auch aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gefolgert werden kann. Sollte sowohl meine wie Lindemanns Formel zutreffen, so müßte, wie durch Division beider Formeln folgt, $M/\rho T_s \alpha$ von der Natur des Stoffes unabhängig sein, eine Beziehung, die übrigens auch direkt aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gefolgert werden kann. Unter Zugrundelegung der Grüneisenschen¹⁾ Werte für die Kompressibilität der Metalle erhält man für diese Größe indessen Werte, die etwa zwischen $6 \cdot 10^{-15}$ und $15 \cdot 10^{-15}$ schwanken! Dies ist in Verbindung mit der Tatsache, daß sich das Gesetz der übereinstimmenden Zustände im Falle der Lindemannschen Formel so befriedigend bewährt, recht sonderbar. Wäre es nicht vielleicht möglich, daß in allen Bestimmungen der kubischen Kompressibilität der Metalle noch systematische Fehler stecken? Die Kompression unter allseitig gleichem Druck ist noch nicht zur Messung verwendet worden, wohl wegen der bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten. Vielleicht würden derartige Messungen bei Deformation ohne Winkeldeformation zu beträchtlich anderen Werten von α führen als die bisherigen Messungen. Vom theoretischen Standpunkt aus liegt dieser Verdacht wenigstens nahe.

§ 4. Bemerkungen über das thermische Leitvermögen von Isolatoren.

Das in § 1 gefundene Resultat läßt einen Versuch gerechtfertigt erscheinen, das thermische Leitvermögen fester, nicht metallisch leitender Substanzen angenähert zu berechnen. Es sei nämlich ϵ die mittlere kinetische Energie eines Atoms, dann gibt nach § 1 das Atom in der Zeit einer halben Schwingung im Mittel eine Energie von der Größe $\alpha \cdot \epsilon$ an die umgebenden Atome ab, wobei α ein Koeffizient von der Größenordnung Eins, aber kleiner als Eins ist. Denken wir uns die Atome in einem Gitter gelagert und betrachten wir ein Atom A , welches unmittelbar neben einer gedachten Ebene

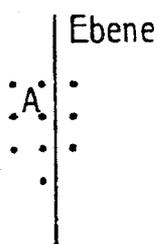


Fig. 2.

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 25. p. 848. 1900.

liegt, die kein Molekül schneidet, so wird im Mittel etwa die Energie

$$\alpha \cdot \varepsilon \frac{9}{26}$$

vom Molekül A während der Zeit einer halben Schwingung durch die Ebene hindurchgesandt werden, in der Zeiteinheit also die Energie

$$\alpha \varepsilon \cdot \frac{9}{26} \cdot 2\nu.$$

Ist d der kleinste Abstand benachbarter Atome, so liegen pro Flächeneinheit $(1/d)^2$ Atome auf einer Seite an der Ebene an, die zusammen die Energie

$$\alpha \cdot \frac{9}{13} \nu \cdot \frac{1}{d^2} \varepsilon$$

pro Flächeneinheit in der einen Richtung (Richtung der wachsenden x) durch die Flächeneinheit der Ebene senden. Da die Moleküle auf der anderen Seite der Schicht in der Zeiteinheit die Energiemenge

$$- \alpha \frac{9}{13} \nu \frac{1}{d^2} \left(\varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dx} \cdot d \right)$$

in der Richtung der negativen x durch die Flächeneinheit senden, so ist die ganze Energieströmung

$$- \alpha \cdot \frac{9}{13} \nu \cdot \frac{1}{d} \frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Benutzen wir, daß $d = (v/N)^{1/3}$ und bezeichnen wir mit W den Wärmeinhalt des Grammatoms bei der Temperatur T , so erhalten wir den Ausdruck

$$- \alpha \frac{9}{13} \nu v^{-1/3} N^{-2/3} \frac{dW}{dT} \frac{dT}{dx},$$

also für den Wärmeleitungskoeffizienten k

$$k = \alpha \cdot \frac{9}{13} \nu v^{-1/3} N^{-2/3} \frac{dW}{dT}.$$

Wird W in Kalorien gemessen, so erhält man k im üblichen Maß (cal/cmsecgrad). Erfüllt der Stoff in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich das Gesetz von Dulong-Petit, so kann man, weil

$$\frac{dW}{dT} = \frac{3R}{\text{Wärmeäquivalent}} = \frac{3 \cdot 8,3 \cdot 10^7}{4,2 \cdot 10^7} \sim 6,$$

hierfür etwa setzen

$$k = \alpha \cdot 4 N^{-2/3} \nu v^{-1/3}.$$

Diese Formel wenden wir zunächst auf KCl an, welches sich nach Nernst bezüglich seiner spezifischen Wärme ähnlich wie ein Stoff mit lauter gleichen Atomen verhält, und erhalten, indem wir für ν den von Nernst aus dem Verlaufe der spezifischen Wärme ermittelten Wert $3,5 \cdot 10^{12}$ nehmen,

$$k = \alpha \cdot 4 \cdot (6,3 \cdot 10^{23})^{-2/3} \cdot 3,5 \cdot 10^{12} \cdot \left(\frac{74,4}{2 \cdot 2}\right)^{-1/3} = \alpha \cdot 0,0007,$$

während die Erfahrung bei gewöhnlicher Temperatur etwa

$$k = 0,016$$

ergibt.¹⁾ Die Wärmeleitung ist also viel größer als nach unserer Betrachtung zu erwarten wäre. Aber nicht nur dies. Nach unserer Formel²⁾ sollte innerhalb der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes k von der Temperatur unabhängig sein. Nach Euckens Resultaten ist aber das tatsächliche Verhalten kristallinischer Nichtleiter ein ganz anderes; κ ändert sich annähernd wie $1/T$. Wir müssen daraus schließen, daß die Mechanik nicht imstande ist, die thermische Leitfähigkeit der Nichtleiter zu erklären.³⁾ Es ist hinzuzufügen, daß auch die Annahme von einer quantenhaften Verteilung der Energie zur Erklärung von Euckens Resultaten nichts beiträgt.

Man kann auf Euckens wichtiges Resultat, daß die Wärmeleitungsfähigkeit kristallinischer Isolatoren nahezu proportional $1/T$ ist, eine sehr interessante Dimensionalbetrachtung gründen. Wir definieren die „Wärmeleitfähigkeit in natürlichem Maße“ k_{nat} durch die Gleichung:

$$\text{Wärmefluß pro Flächeneinheit und Sekunde} = - k_{\text{nat}} \frac{d\tau}{dx},$$

wobei der Wärmefluß in absoluten Einheiten ausgedrückt zu denken ist und $\tau = RT/N$ gesetzt ist. k_{nat} ist eine im C.G.S.-System zu messende Größe von der Dimension $[l^{-1}t^{-1}]$.

1) Vgl. A. Eucken, Ann. d. Phys. 34. p. 217. 1911.

2) bzw. nach einer auf der Hand liegenden Ähnlichkeitsbetrachtung.

3) Es muß bemerkt werden, daß hierdurch auch die Betrachtungen der §§ 1 und 2 unsicher werden.

Diese Größe kann bei einem einatomigen festen Isolator abhängen von den Größen:

d (Abstand benachbarter Atome; Dimension l),

m (Masse eines Atoms; Dimension m),

ν (Frequenz des Atoms; Dimension t^{-1}),

τ (Temperaturmaß; Dimension $m^1 l^2 t^{-2}$).

Nehmen wir eine Abhängigkeit von weiteren Größen nicht an, so zeigt die Dimensional Betrachtung, daß k_{nat} sich durch eine Gleichung von der Form

$$k_{\text{nat}} = C \cdot d^{-1} \nu^1 \varphi \left(\frac{m^1 d^2 \nu^2}{\tau^1} \right)$$

ausdrücken lassen muß, wobei C wieder eine Konstante von der Größenordnung Eins und φ eine a priori willkürliche Funktion bedeutet, die aber nach dem mechanischen Bilde bei Annahme quasielastischer Kräfte zwischen den Atomen gleich einer Konstanten sein müßte. Nach Euckens Resultaten haben wir aber annähernd φ dem Argument proportional zu setzen, damit k_{nat} dem absoluten Temperaturmaß τ umgekehrt proportional werde. Wir erhalten also

$$k_{\text{nat}} = C m^1 d^1 \nu^3 \tau^{-1},$$

wobei C eine andere Konstante von der Größenordnung Eins bedeutet. Führen wir statt k_{nat} wieder k ein, indem wir zur Messung des Wärmestromes die Kalorie und zur Messung des Temperaturgefälles den Celsiusgrad verwenden, und ersetzen wir m , d , τ durch ihre Ausdrücke in M , v , T , so erhalten wir

$$k = \frac{1}{4,2 \cdot 10^7} \cdot \frac{R}{N} \cdot C \cdot \frac{M}{N} \cdot \left(\frac{v}{N} \right)^{1/3} \cdot v^3 \cdot \frac{N}{R T} = C \frac{N^{-4/3}}{4,2 \cdot 10^7} \frac{M v^{1/3} v^3}{T}.$$

Diese Gleichung spricht eine Beziehung zwischen der Wärmeleitfähigkeit, dem Atomgewicht, dem Atomvolumen und der Eigenfrequenz aus. Für KCl bekommen wir aus dieser Formel

$$k_{273} = C \cdot 0,007.$$

Die Erfahrung ergibt $k_{273} = 0,0166$, so daß C in der Tat von der Größenordnung Eins wird. Wir müssen dies als eine Bestätigung der unserer Dimensional Betrachtung zugrunde liegenden Annahmen ansehen. Ob C einigermaßen unabhängig ist von der Natur der Substanz, wird die Erfahrung entscheiden

müssen; Aufgabe der Theorie wird es sein, die Molekularmechanik so zu modifizieren, daß sie sowohl das Gesetz der spezifischen Wärme als auch das dem Anscheine nach so einfache Gesetz der thermischen Leitfähigkeit liefert.

Prag, Mai 1911.

(Eingegangen 4. Mai 1911.)

Nachtrag zur Korrektur.

Zur Verdeutlichung der letzten Absätze von § 2 sei folgendes bemerkt. Bezeichnet man mit $\varphi(\nu/\nu_0)$ eine als zeitliche Häufigkeit der momentanen Frequenz ν aufzufassende Funktion, mit $\Phi(\nu_0/T)$ die spezifische Wärme des monochromatischen Gebildes von der Frequenz ν_0 , so kann man die spezifische Wärme des nicht monochromatischen Gebildes durch die Formel ausdrücken

$$\tau = \int_{x=0}^{x=\infty} \Phi\left(\frac{\nu_0 x}{T}\right) \varphi(x) dx.$$

Zu Nernsts Formel kommt man, wenn man der Funktion $\varphi(x)$ nur für die Argumente 1 und $1/2$ von Null verschiedene Werte gibt.
