9. Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigem Molekül; von A. Einstein.

Mein Kollege, Hr. Prof. Zangger, machte mich auf eine wichtige Bemerkung aufmerksam, die Sutherland¹) neulich publizierte. Dieser stellte sich die Frage, ob die elastischen Kräfte fester Körper Kräfte derselben Art seien wie diejenigen Kräfte, welche die Träger der ultraroten Eigenschwingungen in ihre Ruhelage zurücktreiben, also deren Eigenfrequenzen bedingen. Er fand, daß diese Frage mit großer Wahrscheinlichkeit zu bejahen sei auf Grund folgender Tatsache: die ultraroten Eigenfrequenzen sind von derselben Größenordnung wie diejenigen Frequenzen, welche man anwenden mußte, um elastische Transversalschwingungen durch den Körper zu senden, deren halbe Wellenlänge gleich ist dem Abstand benachbarter Moleküle des Körpers.

Bei aller Wichtigkeit der Sutherlandschen Betrachtung ist es aber klar, daß man auf diesem Wege nicht mehr erlangen kann als eine rohe Größenordnungsbeziehung, und zwar insbesondere aus dem Grunde, weil anzunehmen ist, daß die bekannten ultraroten Eigenschwingungen in der Hauptsache als Schwingungen der verschieden geladenen Ionen eines Moleküls gegeneinander, die elastischen Schwingungen aber als Schwingungen der ganzen Moleküle gegeneinander aufzufassen sind. Es scheint mir deshalb, daß eine genauere Prüfung der Sutherlandschen Idee nur bei Stoffen mit einatomigem Molekül möglich sei, denen nach der Erfahrung und nach dem theoretischen Bilde optisch nachweisbare Eigenschwingungen von der bekannten Art nicht zukommenen. Nach der von mir auf die

¹⁾ W. Sutherland, Phil. Mag. (6) 20. p. 657. 1910.

Planksche Theorie der Strahlung gegründete Theorie der spezifischen Wärme fester Körper¹) ist es aber möglich, die Eigenfrequenzen der einatomigen Körper, welche Träger der Wärme sind, aus der Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur zu ermitteln. Diese Eigenfrequenzen kann man benutzen, um die Sutherlandsche Auffassung zu prüfen, indem man diese Eigenfrequenzen mit jenen vergleicht, die sich aus der Elastizität ergeben. Eine Art, wie dies geschehen kann, ist im folgenden gegeben, und es sei gleich hier bemerkt, daß sich beim Silber auf dem angedeuteten Wege Sutherlands Auffassung von der Wesensgleichheit der elastischen und der die Eigenfrequenz bestimmenden Kräfte befriedigend bestätigte.

An eine exakte Berechnung der Eigenschwingungsfrequenzen aus den elastischen Konstanten ist vorläufig nicht zu denken. Wir bedienen uns vielmehr hier einer rohen, der in der vorangehenden Arbeit benutzten ähnlichen Rechenmethode, die aber wohl im Wesentlichen das Richtige treffen dürfte.

Wir denken uns zunächst die Moleküle der Substanz nach einem quadratischen Raumgitter angeordnet. Es hat dann jedes Molekül 26 Nachbarmoleküle, die allerdings nicht gleich weit von demselben entfernt sind. Wir werden aber so rechnen, wie wenn diese 26 Nachbarmoleküle im Ruhestande alle gleich weit vom betrachteten Molekül entfernt wären.

Wir haben nun irgend eine plausible, möglichst einfache Darstellung der Molekularkräfte zu wählen. Da führen wir zuerst die für das folgende fundamentale, in der vorangehenden Mitteilung für Flüssigkeiten erwiesene Voraussetzung ein, daß jedes Molekül nur mit seinen Nachbarmolekülen, nicht aber mit entfernteren Molekülen in Wechselwirkung stehe. Zwei Nachbarmoleküle mögen eine Zentralkraft aufeinander ausüben, welche verschwindet, wenn der Abstand der Moleküle gleich d ist. Ist ihr Abstand gleich $d-\Delta$, so wirke eine Abstoßungskraft von der Größe $a\Delta$.

Nun berechnen wir die Kraft, welche die 26 Nachbarmoleküle der Verrückung eines Moleküls entgegensetzen. Dabei denken wir uns die 26 Nachbarmoleküle, statt auf einer Würfel-

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

oberfläche, auf einer Kugelfläche von gleich großem räumlichem Inhalt verteilt, deren Radius gleich d zu wählen ist, so daß wir haben

$$\frac{4}{3} d^3 \pi = 8 \frac{v}{N},$$

wenn v das Molekularvolumen der Substanz und N die Zahl der Moleküle in einem Grammolekül bedeutet. Wir denken uns das im Mittelpunkt der Kugel liegende Molekül in beliehiger Richtung um die gegen d kleine Länge x verschoben und berechnen die der Verschiebung entgegenwirkende Kraft so, wie wenn die Masse der 26 Moleküle gleichförmig über die Kugeloberfläche verteilt wäre. Auf dem vom Molekül aus gezogenen elementar kleinen körperlichen Winkel dx, dessen Achse mit der Richtung der Verschiebung x den Winkel θ bilde, liegen dann $26 \cdot (dx/4\pi)$ Moleküle, welche in Richtung der Verschiebung x die Kraft

$$-\frac{26}{4\pi}d\varkappa.a.x\cos\vartheta.\cos\vartheta$$

liefern. Durch Integration bekommen wir für die auf das verschobene Molekül wirkende Kraft den Wert

$$-\frac{26}{3}ax$$
.

Hieraus ergibt sich, wenn man hinzunimmt, daß M/N gleich ist der Masse eines Moleküls (M= Molekulargewicht der Substanz), die Eigenfrequenz ν und die dieser entsprechende Vakuumwellenlänge λ des Moleküls. Es ist

(2)
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{26}{3} \alpha \cdot \frac{N}{M}}$$

und

(2a)
$$\lambda = 2 \pi e \sqrt{\frac{3}{26} \frac{M}{a N}}.$$

Wir berechnen nun auf Grund derselben Näherungsannahmen den Kompressibilitätskoeffizienten der Substanz. Zu diesem Zwecke drücken wir die bei einer gleichmäßigen Kompression aufzuwendende Arbeit Δ auf zwei verschiedene Arten aus und setzen beide Ausdrücke einander gleich.

Es ist $(a/2) \Delta^2$ die für die Verkleinerung des Abstandes zweier benachbarter Moleküle um Δ aufzuwendende Arbeit.

Da jedes Molekül 26 benachbarte Moleküle hat, so ist die zur Verkleinerung seines Abstandes von den Nachbarmolekülen aufzuwendende Arbeit $26.(a/2)\Delta^2$. Da es in der Volumeneinheit N/ν Moleküle gibt und jeder Term $(a/2)\Delta^2$ zu zwei Molekülen gehört, erhält man

$$A = \frac{26}{4} \cdot \frac{N}{r} \, \alpha \, \Delta^2.$$

Ist \varkappa andererseits die Kompressibilität, Θ die Kontraktion der Volumeneinheit, so ist $A = 1/2 \varkappa$. Θ^2 , oder, da $\Theta = 3 \Delta/d$ ist:

$$A = \frac{9}{2} \frac{A^2}{\pi \cdot d^2}.$$

Durch gleichsetzen dieser beiden Werte für A erhält man

$$\varkappa = \frac{18}{26} \frac{v}{a \cdot d^2 \cdot N}.$$

Durch Eliminieren von a und d aus den Gleichungen (1), 2a) und (3) erhält man

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{6}} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{C}{N^{1/3}} M^{1/3} \varrho^{1/6} \sqrt{\varkappa} = 1.08.10^{3} M^{1/3} \varrho^{1/6} \sqrt{\varkappa}$$

Die Formel setzt natürlich voraus, daß Polymerisation nicht stattfindet. Im folgenden sind die Eigenwellenlängen (als Maß für die Eigenfrequenzen) derjenigen Metalle nach dieser Formel berechnet, für welche Grüneisen 1) die kubische Kompressibilität angegeben hat. Es ergibt sich 2):

Stoff	λ. 104	Stoff	λ.104
Aluminium	45	Palladium	58
Kupfer	53	Platin	66
Silber	73	Kadmium	115
Gold	79	Zinn	102
Nickel	45	Blei	135
Eisen	46	Wismut	168

Nach der aus der Planckschen Strahlungstheorie abgeleiteten Theorie der spezifischen Wärme soll letztere gegen

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 25. p. 848. 1908.

²⁾ Die Temperaturabhängigkeit der kubischen Kompressibilität ist hierbei vernachlässigt.

den Nullwert der absoluten Temperatur abfallen nach folgendem Gesetz:

$$C = 3R \frac{e^{-\frac{a}{T}\left(\frac{a}{T}\right)^2}}{\left(e^{-\frac{a}{T}} - 1\right)^2},$$

wobei C die auf das Grammolekel bezogene spezifische Wärme bedeutet, und

$$\frac{h \nu}{k} = a = \frac{h \cdot c}{k \cdot \lambda}$$

gesetzt ist. Hierbei sind h und \varkappa die Konstanten der Planckschen Strahlungsformel. Man kann daher aus dem Verlauf der spezifischen Wärme λ ein zweites Mal bestimmen. Der einzige, der oben angeführten Stoffe, dessen spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen hinreichend genau bestimmt ist, ist das Silber. Für dieses fand Nernst¹) $\alpha = 162$, woraus sich $\lambda \cdot 10^4 = 90$ ergibt, während wir aus den elastischen Konstanten $\lambda \cdot 10^4 = 73$ berechnet haben. Diese nahe Übereinstimmung ist wahrhaft überraschend. Eine noch exaktere Prüfung der Sutherlandschen Auffassung wird sich wohl nur dadurch erzielen lassen, daß man die molekulare Theorie der festen Körper vervollkommnet.

(Eingegangen 30. November 1910.)

¹⁾ Vgl. W. Nernst, Bulletin des Seances de la Société franç. de Phys. 1910. 1 fasc.