Ergebnisse der Tieftemperaturforschung¹

VII. Die Molwärmen der Alkalihalogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ von 10° bis 273° abs.²

Von KLAUS CLUSIUS,³ JOCHEN GOLDMANN und ALBERT PERLICK

(Z. Naturforschg. 4a, 424—432 [1949]; eingegangen am 27. Januar 1949)

Um den Gültigkeitsbereich der Debyeschen Kontinuumstheorie zu prüfen, wird die Molwärme der genannten Alkalihalogenide im Vakuumkalorimeter gemessen. Dazu dienen aus dem Schmelzfluß gezogene Kristallstäbe. Für keines der Salze ergibt sich eine konstante charakteristische Temperatur Θ_D . In einem Θ_D - T -Diagramm laufen die Θ_D -Werte nach der Θ_D -Achse hin bei tiefen Temperaturen fächerförmig auseinander. Das bedeutet mit sinkender Temperatur einen *Anstieg* der Θ_D -Werte bei *hohen* charakteristischen Temperaturen, bzw. einen *Abfall* bei *niedrigen* charakteristischen Temperaturen. Keines der drei Salze LiF, NaCl und KCl, die bis zu genügend kleinen T/Θ_D -Werten gemessen werden konnten, befolgt das T^3 -Gesetz, vielmehr laufen die Θ_D -Werte durch ein Minimum, das dem Pseudo- T^3 -Gebiet von Blackman entspricht. Bei allen Salzen tritt ein Maximum der Θ_D -Werte auf, das um so ausgeprägter erscheint, je niedriger die Θ_D -Werte sind. Die Bornsche Gittertheorie, in der von Blackman, Kellermann u. a. weitergeführten Form, ermöglicht eine quantitative Berechnung der spezif. Wärme beim NaCl und KCl. Eine Prüfung der übrigen Salze steht noch aus. Die praktische Brauchbarkeit der Debyeschen Funktion zur Extrapolation thermodynamischer Größen bis zum absoluten Nullpunkt wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht berührt, wenn man die bei 10° abs geltenden Θ_D -Werte zugrunde legt.

Die klassische Quantentheorie für den Zusammenhang der Eigenfrequenzen von Gasen und festen Körpern mit dem Verlauf ihrer spezif. Wärme darf in den Grundzügen als abgeschlossen gelten. Damit hat die Anziehungskraft dieses einst im Brennpunkt des Interesses stehenden Gebiets stark abgenommen. Übriggeblieben ist im Augenblick nur die Diskussion über die Rolle der „inneren“ Freiheitsgrade, die bei der gehemmten Rotation von Atomgruppen in der Molekel und im Gitter auftreten. Zu Unrecht, denn diese Aufgaben der Molekulardynamik sind keineswegs die einzigen, die in Verbindung mit der spezif. Wärme Aufmerksamkeit verdienen. Schon das Gitter von so einfach gebauten Körpern, wie es die Alkalihalogenide sind, zeigt Eigentümlichkeiten, die von dem klassischen Debyeschen Ansatz nicht quantitativ erfaßt werden.

Gewöhnlich unterschätzt man die Schwierigkeiten und Einschränkungen, die einer umfassenden Prüfung der Debyeschen Theorie an einatomigem Versuchsmaterial in einem weiten Temperaturbereich entgegenstehen. Metalle sind bei

den tiefsten Temperaturen wenig geeignet, da sich hier der von Sommerfeld entdeckte Anteil der Elektronenwärme stark bemerkbar macht; die Atomwärme sinkt dann langsamer ab, als es das T^3 -Gesetz verlangt⁴. Zudem wird bei manchen Metallen durch den Eintritt der Supraleitung das kalorische Verhalten besonders verwickelt. Von anderen Elementen wären an sich die einatomigen, regulär kristallisierenden Edelgase gute Versuchsobjekte. Dann müssen aber die Messungen wegen der niedrigen charakteristischen Temperaturen bis zu Heliumtemperaturen ausgedehnt werden. Außerdem fällt bei ihnen die Umrechnung von der Atomwärme konstanten Druckes, C_p , auf die konstanten Volumens, C_v , erheblich ins Gewicht; sie ist aber mangels geeigneter Unterlagen recht unsicher.

Beide Nachteile zeigen die Alkalihalogenide nicht. Nur muß man als eine andere Komplikation in Kauf nehmen, daß die Gitterpunkte abweich-

¹ K. Clusius u. F. Konnertz, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. VI. Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs, Äthylens und Propylens. Z. Naturforschg. 4a, 117 [1949].

² Diese Arbeit ist Hrn. Prof. R. W. Pohl, Göttingen, zum 60. Geburtstag gewidmet worden; sie war am 20. Juni 1944 bei der Z. physik. Chemie zur Veröffentlichung eingegangen, konnte dort aber nicht mehr erscheinen.

³ Zürich, Rämistr. 76.

⁴ S. dazu K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. 2a, 90 [1947].

selnd mit Bausteinen verschiedener Masse besetzt sind. Nach der Debyeschen Theorie ist dies nicht allzu schwerwiegend, denn mit sinkender Temperatur sollte der Einfluß der atomistischen Struktur wegen der zunehmenden Wellenlänge der Gitterschwingungen ohnehin immer mehr zurücktreten.

Derartige Untersuchungen sind schon von Nernst⁵ in der klassischen Zeit der Atomwärmeforschung an Natrium- und Kaliumchlorid ausgeführt worden. Die Ergebnisse zeigten zwischen den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs und der flüssigen Luft die praktische Brauchbarkeit der Debyeschen Theorie. Um jedoch zu einer genaueren Beurteilung der Sachlage zu kommen, mußte der Umfang des Beobachtungsmaterials erweitert werden. Wir untersuchten daher die Molwärme der Salze LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ in dem Temperaturbereich von 10° abs. bis 273° abs.

Experimentelles

1. Versuchsmaterial. Bei dem verwendeten Material handelte es sich um klare, durchsichtige und sprungfreie Stäbe, die aus *Schmelzflußkristallen* herausgespalten waren, ein Teil wurde noch auf der Drehbank zylindrisch bearbeitet. Die Kristalle waren aus den reinsten Salzen der Firmen Kahlbaum oder Merck gezüchtet.*

Die Molwärme wurde nach der Methode des Vakuumkalorimeters in der früher beschriebenen Anordnung⁶ gemessen, wobei die Stäbe selbst als Kalorimeter dienten. Dazu wurden sie mit einem seideisolierten Heizdraht von 0,03 mm Dicke aus Konstantan und mit einem 0,08 mm dicken Bleidraht zur Temperaturbestimmung bewickelt. Die Temperaturen von 10° bis 80° abs. wurden nach einer früheren Arbeit⁷, oberhalb von 80° abs. nach den Tabellen der P.T.R. im Landolt-Börnstein, unter Heranziehung der Nernst'schen α -Regel berechnet. Der Eispunkt wurde zu 273,16° abs. angenommen. Den Wärmekontakt mit der Kristalloberfläche vermittelte hauchdünn aufgetragener, farbloser Japanlack. Die fertigen Versuchskörper mußten vor der Verwendung mehrere Stunden bei 130°C trocknen, wodurch gleichzeitig der Pb-Draht gealtert wurde. Das Gewicht des Konstantan-

* Sämtliche Kristalle, außer den Rubidiumverbindungen, wurden uns freundlichst von Hrn. Prof. R. W. Pohl, Göttingen, mit bekannter Freigebigkeit überlassen, wofür wir vielmals danken. Der Staßfurter Kaligesellschaft verdanken wir die leihweise Überlassung von Rubidiumjodid und Rubidiumbromid, die freilich nur in geringer Menge vorhanden waren und gerade zur Anfertigung kleinerer, verschiedentlich mit Sprüngen durchzogener Stäbe ausreichten. Ihre Herstellung hatte freundlicherweise Hr. Prof. v. Hippel übernommen, wofür wir auch hier vielmals danken.

und Bleidrahtes sowie des Lacks war bekannt und wurde bei der Berechnung der Wärmekapazität berücksichtigt.

2. Besondere Aufmerksamkeit erforderte die „Lackkorrektur“ aus einem anderen Grund. Der bei 130°C vorgenommene Trocknungsprozeß ist ein Vorgang, bei dem neben der Oxydation noch Verdunstungs- und Polymerisationserscheinungen eine Rolle spielen. Wir haben festgestellt, daß, je nach der Dauer und Geschwindigkeit der Trocknung, die Wärmekapazität ein und desselben Lacks bei den tiefsten Temperaturen (10–20° abs.) bis um 100% verschieden ausfallen kann, während der Unterschied bei 80° abs. nur noch wenige Prozente beträgt. Es war also unbedingt nötig, die Stäbe ganz gleichartig zu behandeln und die Lackkorrektur an einer Probe zu ermitteln, die auf ein Kupferrohr bekannter Wärmekapazität aufgetragen war. Die Versuchskörper wurden 2 Tage an der Luft getrocknet, dann 6 Stdn. im Trockenschrank auf 60°C und weitere 4 Stdn. auf 130°C erhitzt.

Eine Vorstellung von der Größe der Lackkorrektur gibt nachfolgender Auszug der spezif. Wärme des Lacks. Die Korrektur machte rund 5-mal kleinere Beträge aus, da der Lackanteil gewöhnlich nur 0,2 g betrug.

T°	12	20	30	40	50	60	70
c _p	0,009	0,019	0,037	0,059	0,079	0,091	0,099

Tab. 1. Spezif. Wärme von Japanlack.

3. Als Proben wurden benutzt:

- KJ: Quaderförmiges Stück 12 × 16 × 49 mm; 28,252 g = 0,1702 Mol.
- KBr: Zylindrischer Stab von 18 mm Ø und 47 mm Länge; 32,315 g = 0,2715 Mol.
- KCl: Zylindrischer Stab von 20,5 mm Ø und 55 mm Länge; 35,200 g = 0,4721 Mol.
- NaCl: Runder Stab von 18,5 mm Ø und 57,5 mm Länge; Gewicht 31,143 g = 0,5328 Mol.
- LiF: Quaderförmiges, etwas unregelmäßiges Stück 31 × 14 × 15 mm; Gewicht 16,038 g = 0,6183 Mol.

Alle diese Stäbe waren rißfrei; dagegen zeigten folgende Versuchskörper Sprünge:

- RbJ: Zylindrischer Stab von 19 mm Ø etwa 34,5 mm Länge; 34,705 g = 0,3268 Mol.
- RbBr: Zylindrischer Stab, unregelmäßiger Querschnitt, 20,530 g = 0,2483 Mol.

4. Der Temperaturengleich war infolge der großen Wärmeleitfähigkeit der Kristallstäbe auch bei hohen Temperaturen gut; selbst bei den mit Sprüngen durchsetzten Rubidiumsätzen konnte erst oberhalb von

⁵ W. Nernst u. F. A. Lindemann, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik-math. Kl. 1911, 494; 1921, 1160; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 817 [1911].

⁶ K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 256 [1936].

⁷ K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 41 [1929].

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
18,8 ₀	0,007 ₃	—	750	89,1	1,197	1,193	610
19,0 ₄	0,007 ₇	—	745	93,2	1,319	1,314	611
20,8 ₀	0,010 ₃	—	740	98,3	1,479	1,472	612
21,4 ₃	0,011 ₈	—	728	106,9	1,749	1,738	611
22,0 ₅	0,012 ₈	—	731	112,1	1,908	1,894	613
22,1 ₅	0,013 ₄	—	721	117,2	2,062	2,045	612
24,6	0,018 ₅	—	719	122,4	2,217	2,197	613
24,8	0,018 ₈	—	722	127,6	2,365	2,341	614
27,3	0,026 ₅	—	710	132,9	2,512	2,484	614
27,6	0,028 ₁	—	704	138,4	2,659	2,626	616
29,3	0,034 ₅	—	697	143,8	2,794	2,756	615
29,9	0,036 ₃	—	695	149,1	2,926	2,893	614
33,1	0,052 ₈	—	685	153,4	3,050	3,002	614
35,9	0,070 ₁	—	674	159,5	3,165	3,112	617
38,5	0,090 ₇	—	664	164,5	3,275	3,216	617
40,7	0,109 ₃	—	658	169,6	3,381	3,316	620
43,4	0,139	—	647	174,7	3,448	3,378	625
45,5	0,164	—	642	179,7	3,580	3,503	620
49,2	0,216	—	634	184,6	3,668	3,585	622
51,1	0,248	—	630	188,9	3,767	3,677	618
57,2	0,357	—	622	193,3	3,814	3,720	625
59,3	0,393	—	623	198,6	3,884	3,783	628
60,4	0,387	—	637	200,5	3,929	3,826	626
62,7	0,482	—	613	205,7	4,009	3,899	627
63,3	0,572	—	610	210,9	4,079	3,961	631
66,4	0,566	—	613	216,3	4,152	4,027	632
66,5	0,572	—	610	221,7	4,230	4,098	632
69,6	0,647	—	611	226,9	4,269	4,130	639
70,4	0,672	—	609	232,0	4,356	4,208	634
72,7	0,730	0,729	607	237,4	4,413	4,258	638
74,3	0,777	0,775	608	242,9	4,477	4,314	639
75,6	0,817	0,815	606	248,5	4,537	4,366	641
79,0	0,906	0,904	608	254,0	4,586	4,407	645
81,9	0,993	0,990	607	259,9	4,644	4,457	645
85,5	1,088	1,085	610	265,9	4,718	4,520	645
87,8	1,155	1,151	612	271,7	4,768	4,561	646

Tab. 2. Durchschnittliche Atomwärme von Lithiumfluorid.

100° abs. eine geringe Überhitzung der Oberfläche beobachtet werden. Die Möglichkeit, kompakte, aus der Schmelze gewonnene Kristalle messen zu können, war für die Versuchsgenauigkeit äußerst günstig, weil alle Fehler fortfielen, die sich bei einem Kristallpulver durch schlechten Wärmeübergang, Adsorptionswärme des Füllgases im Kalorimeter und Wasser Spuren einschleichen.

5. Reduktion von C_p auf C_v . Da der unmittelbare kalorimetrische Versuch die Molwärme bei konstantem Druck C_p liefert, mußten die Versuchsergebnisse auf C_v umgerechnet werden, um zu einer mit der Theorie vergleichbaren Größe zu gelangen. Dies geschah mit ausreichender Genauigkeit durch die Gleichung

$$C_p/C_v = 1 + A C_p T,$$

wobei der Proportionalitätsfaktor bei einer Temperatur — meist bei 0°C — durch Auswertung der exakten Beziehung

$$C_p/C_v = 1 + \frac{\alpha^2 v_0}{C_e z} T$$

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
10,9 ₀	0,022 ₅	—	299	85,7	3,715	3,679	280
11,7 ₁	0,030	—	292	89,4	3,823	3,780	283
12,5 ₄	0,035	—	297	93,9	3,984	3,935	282
13,5 ₀	0,044	—	297	98,5	4,138	4,082	282
14,4 ₅	0,055	—	295	103,1	4,274	4,212	282
15,3 ₄	0,067	—	293	107,7	4,404	4,335	281
16,6 ₂	0,080	—	298	112,3	4,520	4,445	281
16,9 ₈	0,094	—	289	117,2	4,632	5,549	281
17,8 ₁	0,110	—	288	122,4	4,738	4,648	281
18,9 ₂	0,130	—	290	127,7	4,841	4,743	280
19,4 ₆	0,142	—	289	132,6	4,930	4,824	279
21,2	0,190	—	286	137,7	5,009	4,896	278
22,2	0,221	—	284	142,9	5,084	4,962	279
25,1	0,330	0,329	280	148,0	5,159	5,029	278
27,2	0,426	0,424	276	153,2	5,218	5,081	278
29,0	0,514	0,512	278	158,6	5,276	5,150	278
30,7	0,591	0,587	278	163,9	5,332	5,179	279
32,2	0,691	0,686	276	169,4	5,383	5,221	279
34,9	0,788	0,781	276	174,9	5,431	5,271	379
35,4	0,887	0,878	275	180,6	5,475	5,297	278
37,2	1,008	1,007	275	186,3	5,518	5,331	281
38,9	1,113	1,111	275	192,2	5,560	5,364	281
42,4	1,361	1,358	274	198,1	5,600	5,396	282
45,1	1,536	1,532	275	198,1	5,599	5,395	282
48,0	1,730	1,725	275	204,2	5,637	5,424	283
50,7	1,916	1,910	275	210,3	5,669	5,446	285
53,6	2,108	2,100	275	216,4	5,694	5,463	287
56,6	2,300	2,290	275	222,5	5,745	5,503	282
59,4	2,482	2,470	275	228,5	5,745	5,497	292
62,6	2,655	2,641	277	234,7	5,771	5,515	294
65,8	2,836	2,819	277	241,2	5,787	5,521	300
69,2	3,003	2,982	277	247,4	5,816	5,541	300
72,7	3,180	3,156	278	253,9	5,837	5,552	303
76,4	3,341	3,313	279	260,6	5,862	5,567	306
80,2	3,502	3,470	280	267,5	5,864	5,561	291

Tab. 3. Durchschnittliche Atomwärme von Natriumchlorid.

ermittelt wurde. Hierbei bedeuten α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten und z die kubische Kompressibilität.

Diskussion der Ergebnisse

1. Die Ergebnisse sind in den Tab. 2—8 angeführt; neben der absoluten Temperatur und den durchschnittlichen Atomwärmen C_p und C_v ist noch die dazugehörige Debyesche charakteristische Temperatur Θ_D angegeben. Unter der durchschnittlichen Atomwärme ist bei den Alkalihalogeniden gerade die halbe Molwärme zu verstehen. Eine graphische Darstellung der Atomwärmen zeigt das bekannte Aussehen, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet werden kann. Es handelt sich durchweg um glatte Kurven; Umwandlungspunkte sind nicht vorhanden.

2. Von besonderem Interesse ist der Verlauf der Θ_D -Werte, der in Abb. 1 als Funktion der Temperatur T wiedergegeben ist. Für den Fall der

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
10,8 ₃	0,05 ₅	—	222	105,8	4,78 ₃	4,72 ₈	234
11,1 ₆	0,05 ₉	—	222	110,7	4,89 ₀	4,82 ₉	232
12,6 ₁	0,08 ₉	—	219	116,0	4,96 ₀	4,89 ₅	235
12,7 ₃	0,09 ₁	—	219	121,1	5,09 ₉	5,92 ₇	228
14,1 ₈	0,12 ₈	—	218	125,8	5,13 ₉	5,06 ₁	231
14,2 ₆	0,12 ₈	—	219	130,7	5,22 ₂	5,14 ₀	228
15,7 ₁	0,18 ₄	—	214	136,1	5,30 ₈	5,22 ₀	225
15,7 ₂	0,17 ₂	—	219	142,3	5,34 ₈	5,25 ₆	228
17,0 ₃	0,21 ₉	—	219	148,9	5,43 ₉	5,33 ₇	223
18,2 ₄	0,26 ₅	—	219	155,3	5,45 ₇	5,35 ₀	230
18,5 ₂	0,27 ₅	—	219	161,7	5,51 ₃	5,39 ₈	230
19,9 ₈	0,34 ₀	—	221	168,2	5,60 ₁	5,48 ₁	219
22,7 ₀	0,49 ₀	—	221	174,5	5,54 ₀	5,41 ₉	242
24,8	0,62 ₁	—	221	176,9	5,69 ₄	5,56 ₁	209
28,2	0,94 ₆	—	213	178,3	5,64 ₆	5,51 ₇	223
31,5	1,11 ₄	1,11 ₃	223	184,5	5,67 ₁	5,53 ₇	225
34,9	1,38 ₈	1,38 ₆	223	191,6	5,71 ₀	5,56 ₄	225
41,2	1,89 ₈	1,89 ₅	224	198,4	5,74 ₅	5,59 ₃	222
45,5	2,23 ₃	2,22 ₅	225	201,8	5,75 ₀	5,59 ₉	226
50,1	2,56 ₄	2,55 ₇	226	204,3	5,77 ₄	5,61 ₆	223
55,3	2,92 ₂	2,91 ₈	226	207,3	5,76 ₈	5,61 ₀	228
61,3	3,27 ₃	3,25 ₉	227	213,4	5,86 ₂	5,69 ₈	202
66,5	3,53 ₁	3,51 ₃	229	220,4	5,84 ₇	5,67 ₈	219
71,8	3,60 ₁	3,58 ₀	242	227,1	5,85 ₁	5,67 ₇	224
76,8	3,96 ₇	3,93 ₉	231	233,2	5,88 ₁	5,70 ₁	217
81,0	4,12 ₀	4,08 ₂	229	239,6	5,91 ₄	5,72 ₂	216
90,4	4,45 ₆	4,41 ₄	229	244,9	5,90 ₇	5,71 ₃	221
94,2	4,49 ₆	4,45 ₀	235	251,6	5,94 ₉	5,75 ₁	212
98,0	4,62 ₅	4,57 ₈	232	259,2	5,97 ₈	5,76 ₆	208
101,7	4,67 ₀	4,61 ₉	236	267,6	6,02 ₉	5,81 ₁	190

Tab. 4. Durchschnittliche Atomwärme von Kaliumchlorid.

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
11,3 ₇	0,19 ₈	—	152	71,7	4,51 ₉	4,48 ₀	177
11,9 ₇	0,22 ₂	—	153	80,8	4,74 ₉	4,70 ₀	182
12,1 ₃	0,23 ₁	—	153	84,3	4,82 ₂	4,77 ₀	182
12,4 ₄	0,24 ₀	—	153	84,7	4,85 ₂	4,79 ₉	180
12,9 ₁	0,27 ₅	—	153	89,4	4,93 ₅	4,87 ₆	183
13,0 ₅	0,28 ₈	—	153	94,4	5,05 ₄	4,99 ₀	181
13,6 ₅	0,32 ₀	—	154	99,0	5,15 ₀	5,08 ₀	180
14,0 ₀	0,34 ₃	—	154	103,7	5,23 ₇	5,16 ₁	178
14,1 ₃	0,35 ₂	—	154	108,8	5,31 ₈	5,23 ₆	177
14,9 ₈	0,40 ₇	—	154	114,0	5,40 ₀	5,31 ₁	175
15,2 ₇	0,42 ₈	—	156	119,5	5,46 ₅	5,37 ₀	174
15,4 ₁	0,43 ₈	—	156	124,8	5,53 ₄	5,43 ₃	171
16,3 ₇	0,49 ₉	—	158	130,0	5,59 ₀	5,48 ₂	169
16,5 ₉	0,51 ₈	—	158	135,3	5,63 ₈	5,52 ₃	167
16,7 ₉	0,53 ₉	—	157	140,6	5,67 ₈	5,55 ₇	167
17,8 ₃	0,60 ₀	—	160	146,1	5,72 ₁	5,59 ₆	164
18,0 ₁	0,62 ₆	—	158	155,9	5,79 ₅	5,65 ₂	160
18,3 ₅	0,64 ₇	—	161	161,4	5,81 ₃	5,66 ₈	162
19,5 ₀	0,74 ₂	—	162	167,0	5,85 ₇	5,70 ₄	156
19,6 ₀	0,75 ₇	—	162	173,1	5,88 ₂	5,72 ₉	156
21,7 ₀	0,96 ₂	—	162	179,7	5,90 ₀	5,73 ₃	157
24,8	1,24 ₉	1,24 ₈	166	186,4	5,94 ₃	5,76 ₈	150
27,4	1,53 ₁	1,52 ₉	167	192,8	5,97 ₉	5,79 ₀	145
29,9	1,77 ₇	1,77 ₄	169	198,5	5,98 ₇	5,79 ₈	146
36,1	2,38 ₃	2,37 ₈	173	205,1	6,00 ₀	5,80 ₃	148
38,9	2,65 ₁	2,64 ₇	171	211,9	6,01 ₇	5,81 ₃	148
42,3	3,12 ₅	3,11 ₄	164	219,2	6,03 ₆	5,82 ₃	148
45,5	3,18 ₃	3,17 ₃	173	225,9	6,05 ₆	5,83 ₅	145
49,0	3,42 ₆	3,41 ₁	174	232,8	6,06 ₅	5,83 ₇	148
52,8	3,64 ₈	3,62 ₈	176	246,8	6,10 ₇	5,86 ₁	140
56,2	3,85 ₆	3,83 ₄	175	254,0	6,11 ₅	5,86 ₁	143
59,8	4,04 ₁	4,01 ₅	175	262,2	6,16 ₁	5,89 ₅	120
63,8	4,21 ₇	4,18 ₇	176	269,9	6,18 ₃	5,90 ₈	109
67,8	4,37 ₇	4,34 ₂	176				

Tab. 5. Durchschnittliche Atomwärme von Kaliumbromid.

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
10,2 ₇	0,32 ₇	—	115	59,9	4,40 ₇	4,36 ₉	154
10,6 ₃	0,35 ₇	—	115	66,8	4,63 ₆	4,58 ₇	157
11,0 ₉	0,38 ₄	—	117	73,6	4,80 ₀	4,74 ₆	161
11,5 ₅	0,44 ₂	—	125	79,7	4,88 ₆	4,82 ₂	168
12,0 ₁	0,47 ₉	—	118	86,0	4,95 ₆	4,88 ₅	177
12,3 ₅	0,52 ₃	—	117	87,1	4,96 ₂	4,89 ₄	177
12,9 ₅	0,56 ₅	—	119	92,6	5,06 ₅	4,98 ₈	178
13,2 ₁	0,62 ₃	—	118	99,1	5,16 ₂	5,07 ₉	180
13,9 ₂	0,68 ₃	—	120	106,4	5,28 ₅	5,18 ₅	180
14,1 ₉	0,71 ₆	—	120	113,8	5,36 ₄	5,26 ₀	182
14,9 ₀	0,78 ₃	—	122	120,8	5,42 ₆	5,31 ₄	185
15,1 ₃	0,81 ₅	—	121	12,75	5,46 ₄	5,34 ₂	190
16,1 ₄	0,90 ₁	—	125	132,4	5,57 ₃	5,43 ₉	180
16,5 ₄	0,94 ₁	—	125	139,2	5,58 ₃	5,44 ₂	181
17,3 ₁	1,01 ₉	—	127	149,4	5,62 ₉	5,47 ₈	195
17,7 ₉	1,06 ₃	—	128	159,9	5,65 ₅	5,49 ₁	206
18,7 ₈	1,15 ₇	—	130	167,9	5,70 ₈	5,53 ₅	205
19,1 ₇	1,20 ₂	—	131	176,2	5,73 ₂	5,54 ₃	213
20,4	1,36 ₅	1,36 ₃	132	186,3	5,75 ₂	5,55 ₄	222
22,4	1,57 ₈	1,57 ₆	135	198,6	5,79 ₆	5,58 ₀	229
26,2	2,04 ₁	2,03 ₈	137	219,1	5,87 ₆	5,63 ₆	231
30,5	2,47 ₄	2,47 ₀	141	238,0	5,96 ₄	5,70 ₀	224
35,0	2,90 ₀	2,90 ₀	156	248,7	6,14 ₆	5,85 ₂	150
40,4	3,33 ₈	3,32 ₂	147	258,2	6,11 ₀	5,80 ₈	184
46,2	3,72 ₈	3,70 ₇	150	269,9	6,23 ₇	5,90 ₄	108
52,5	4,09 ₀	4,06 ₀	152				

Tab. 6. Durchschnittliche Atomwärme von Kaliumjodid.

uneingeschränkter Gültigkeit der Debyeschen Theorie sollte der Θ_D -Wert für ein bestimmtes Salz konstant und unabhängig von der Temperatur sein, d. h. die Θ -Werte sind Parallelen zur Abszisse. Man erkennt nun, daß ein solcher einheitlicher Θ_D -Wert in keinem Falle existiert, obwohl alle Salze dem regulären System vom NaCl-Typ angehören, für das die Debyesche Funktion im allgemeinen recht gut gilt. Es läßt sich höchstens für jedes Alkalihalogenid ein *ungefährer* Bereich angeben, in dem der Θ_D -Wert liegt, wobei aber für die Größe der Unstimmigkeit eine einfache Gesetzmäßigkeit nicht ohne weiteres zu erkennen ist. Ein eigenartiges Zusammentreffen hat es gefügt, daß die schon länger bekannten Molwärmen des NaCl und KCl in einem mittleren Temperaturbereich durch verhältnismäßig geringe Abweichungen von der Debyeschen Funktion ausgezeichnet sind. Beide Salze haben daher immer als Kronzeugen für die Brauchbarkeit der Kon-

Abb. 1. Verlauf der Debyeschen charakteristischen Temperatur Θ_D bei den Alkalihalogeniden. Im schraffierten Bereich sollte das T^3 -Gebiet mit konstantem Θ_D -Wert erreicht sein, was bei LiF, NaCl und KCl offensichtlich nicht zutrifft.

tinuumstheorie gegolten; doch verlieren sie diese Eigenschaft bei einer schärferen Analyse und bei der Ausdehnung der Messungen auf tiefe Temperaturen.

Im allgemeinen darf man erwarten, daß der Gang in den Θ_D -Werten um so größer ist, je mehr sich die Massen von Kation und Anion unter-

⁸ Für AgCl vgl. K. Clusius u. P. Harteck, Z. physik. Chem. **134**, 260 [1928].

⁹ Für AgBr vgl. A. Eucken, K. Clusius u. H. Woitinek, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 48 [1931].

scheiden. Tatsächlich ist der Gang beim KJ mit dem Massenverhältnis $K:J = 1:3,26$ besonders ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten wurde schon früher an den gleichfalls in NaCl-Struktur kristallisierenden Silbersalzen AgCl und in schwächerem Maße an AgBr beobachtet^{8,9}. Andererseits fällt auf, daß sich beim RbBr die Θ_D -Werte in der gleichen Richtung und Größenordnung ändern wie beim RbJ, obwohl beim Bromid die Atommassen von Anion und Kation nahezu gleich groß sind ($Rb:Br = 1:0,935$), während sie sich beim Jodid um das 1,49-fache unterscheiden.

3. Die Beobachtungen der Molwärme liefern also ein *Werteintervall* für die Grenzfrequenzen Θ_D . Unter diesen Umständen muß ein Vergleich mit den aus elastischen Daten, aus dem Schmelzpunkt und den Reststrahl- bzw. Absorptionsfrequenzen berechneten Θ_D -Werten vorwiegend orientierenden Charakter haben. In Tab. 9 ist eine solche Gegenüberstellung vorgenommen. Die kalorischen Θ_D -Werte sind für das Intervall von 10° abs. bis zu der Temperatur angegeben, bei der die C_p -Werte 5,5 cal erreichen. Eine Berücksichtigung höherer Temperaturen hat wenig Sinn, da dann die Voraussetzung rein harmonischer Schwingungen schlechter erfüllt ist, und kleine Meßfehler die Θ_D -Werte stark beeinflussen.

Bei der Berechnung der charakteristischen Temperatur aus *elastischen Daten* übergehen wir die älteren Ansätze von Madelung, Sutherland, Einstein, Grüneisen u. a. Wir ergreifen vielmehr die Möglichkeit, den von Blackman¹⁰

für das kubische System abgeleiteten Ausdruck

$$\Theta_e = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{5}{z} \frac{r_0}{m_A} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_K} \right)}$$

auf seine Brauchbarkeit hin zu prüfen. In ihm bedeuten m_A und m_K die Masse von Anion und Kation, r_0 ihren Abstand, z die kubische Kompressibilität und h die Plancksche, k die Boltzmannsche Konstante. Diese Beziehung kann hier

¹⁰ M. Blackman, Proc. Roy. Soc. [London] **181**, 58 [1942].

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
10,5 ₃	0,31 ₉	—	119	110,6	5,71 ₇	5,63 ₈	116
11,6 ₂	0,37 ₃	—	124	116,0	5,75 ₉	5,67 ₄	115
12,4 ₇	0,47 ₁	—	122	121,4	5,81 ₆	5,72 ₀	110
13,8 ₇	0,59 ₉	—	125	126,8	5,85 ₅	5,75 ₉	104
15,4 ₆	0,73 ₇	—	129	132,2	5,89 ₅	5,79 ₃	99
17,4 ₆	0,94 ₂	—	132	137,6	5,92 ₅	5,81 ₉	94
19,8 ₆	1,22 ₄	—	135	143,1	5,96 ₁	5,84 ₉	83
22,2	1,52 ₄	1,52 ₃	136	148,4	5,98 ₈	5,87 ₁	80
24,8	1,87 ₈	1,87 ₆	136	153,8	6,00 ₄	5,88 ₂	77
27,3	2,51 ₀	2,50 ₆	130	159,3	6,04 ₄	5,91 ₆	60
30,3	2,57 ₀	2,56 ₆	137	164,8	6,06 ₂	5,92 ₉	50
33,2	2,90 ₁	2,89 ₅	136	170,5	6,07 ₄	5,93 ₆	44
36,2	3,21 ₆	3,20 ₈	136	176,0	6,09 ₀	5,94 ₆	33
39,4	3,53 ₄	3,52 ₃	135	181,7	6,10 ₂	—	—
42,8	3,81 ₇	3,80 ₃	135	187,5	6,12 ₅	—	—
46,2	4,04 ₉	4,03 ₂	134	193,3	6,07 ₁	—	—
49,6	4,26 ₅	4,24 ₅	134	199,2	6,16 ₅	—	—
52,8	4,46 ₃	4,44 ₃	132	200,1	6,17 ₂	—	—
56,7	4,61 ₃	4,58 ₇	133	206,1	6,19 ₅	—	—
60,5	4,77 ₀	4,73 ₀	133	212,2	6,19 ₈	—	—
64,5	4,89 ₄	4,86 ₀	133	217,9	6,21 ₁	—	—
68,5	5,01 ₇	4,97 ₉	132	223,7	6,21 ₂	—	—
72,7	5,11 ₈	5,07 ₆	132	229,6	6,22 ₇	—	—
76,9	5,20 ₉	5,16 ₃	131	235,9	6,24 ₈	—	—
81,5	5,30 ₀	5,25 ₀	131	242,4	6,25 ₄	—	—
86,5	5,35 ₀	5,29 ₅	134	249,2	6,25 ₂	—	—
86,8	5,35 ₆	5,30 ₁	134	256,5	6,30 ₃	—	—
94,5	5,47 ₅	5,41 ₂	132	264,6	6,27 ₈	—	—
99,9	5,59 ₃	5,52 ₄	124	272,7	6,24 ₇	—	—
105,3	5,64 ₅	5,57 ₁	123				

Tab. 7. Durchschnittliche Atomwärme von Rubidiumbromid.

an einem größeren Material mit der Erfahrung verglichen werden, während Blackman nur Werte für NaCl, KCl und KBr zur Verfügung hatte. Wie aus Tab. 9 hervorgeht, passen die Θ_e -Werte recht gut mit den Θ_D -Werten zusammen, was allerdings lediglich einem Zufall zuzuschreiben ist. Denn die Übereinstimmung ist nach Blackman keineswegs von vornherein zu erwarten, da Θ_e auf die Eigenschaften des Kristalls im langwelligen Bereich des elastischen Spektrums, Θ_D dagegen bei mäßig hohen Temperaturen (d. h. $T \sim \Theta_D$) vorwiegend auf seinen kurzwelligen Anteil zurückgeht. Daß tatsächlich eine Kompensation verschiedener Einflüsse statthat, folgt schon aus der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von r_0 und α , für die wir einfach die Werte bei Zimmertemperatur benützt haben.

Für AgCl und AgBr, die ebenfalls im Steinsalzgitter kristallisieren, fällt übrigens das Bild erheblich ungünstiger aus, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$\alpha \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{kg}$	$r_0 \cdot 10^8 \text{ cm}$	Θ_e	Θ_D
AgCl	2,4	2,77	272	134 bis 213
AgBr	2,7	2,88	200	120 bis 160

T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D	T^0 abs.	$\bar{C}_p$	$\bar{C}_v$	Θ_D
11,6 ₈	0,64 ₀	—	103	73,5	5,37 ₀	5,30 ₈	113
12,0 ₄	0,77 ₈	—	99	78,7	5,44 ₅	5,37 ₇	114
12,6 ₅	0,80 ₅	—	102	91,9	5,57 ₇	5,49 ₁	118
12,8 ₄	0,84 ₃	—	102	97,0	5,64 ₅	5,55 ₅	116
12,9 ₅	0,81 ₉	—	104	102,2	5,70 ₅	5,60 ₈	113
13,5 ₂	0,99 ₁	—	100	107,6	5,75 ₆	5,65 ₂	111
14,5 ₇	1,05 ₆	—	105	112,7	5,81 ₂	5,70 ₃	106
14,6 ₃	1,09 ₁	—	105	117,9	5,86 ₂	5,74 ₁	101
16,2 ₉	1,27 ₄	1,27 ₃	109	123,3	5,88 ₀	5,75 ₆	102
16,6 ₁	1,35 ₃	1,35 ₃	108	129,0	5,92 ₅	5,79 ₀	97
16,7 ₅	1,33 ₄	1,33 ₃	109	134,4	5,93 ₁	5,79 ₄	100
18,4 ₅	1,56 ₆	1,56 ₅	111	140,0	5,96 ₆	5,82 ₁	95
19,0 ₅	1,64 ₆	1,64 ₄	112	144,9	5,97 ₁	5,82 ₅	97
20,2 ₆	1,82 ₂	1,82 ₀	113	150,3	6,00 ₆	5,84 ₃	92
20,3 ₄	1,85 ₀	1,85 ₇	112	155,6	6,02 ₃	5,86 ₄	87
21,4	1,99 ₀	1,98 ₈	113	161,2	6,04 ₄	5,87 ₃	85
22,3	2,13 ₃	2,13 ₀	113	166,7	6,07 ₆	5,89 ₇	74
22,8	2,17 ₆	2,17 ₆	115	172,2	6,08 ₁	5,89 ₆	78
24,9	2,49 ₃	2,48 ₉	114	177,9	6,08 ₅	5,89 ₃	82
24,8	2,51 ₉	2,51 ₁	114	184,6	6,08 ₁	5,88 ₃	92
27,3	2,85 ₇	2,85 ₁	114	189,5	6,10 ₅	5,90 ₀	82
29,8	3,15 ₉	3,15 ₀	114	197,8	6,37 ₅	6,14 ₂	—
32,3	3,43 ₂	3,42 ₁	114	203,4	6,17 ₉	5,95 ₃	—
34,8	3,67 ₄	3,66 ₁	115	208,8	6,15 ₅	5,92 ₄	—
37,3	3,94 ₅	3,92 ₃	113	219,3	6,20 ₁	5,95 ₆	—
39,8	4,09 ₅	4,07 ₆	114	225,1	6,19 ₆	5,94 ₅	—
42,5	4,30 ₁	4,27 ₈	113	230,3	6,20 ₆	5,94 ₈	—
45,6	4,48 ₆	4,45 ₉	113	235,7	6,21 ₄	5,94 ₉	—
48,9	4,66 ₇	4,63 ₅	113	241,7	6,20 ₃	5,93 ₃	—
51,9	4,81 ₈	4,78 ₃	112	247,9	6,20 ₅	5,92 ₆	—
56,5	4,90 ₄	4,86 ₅	116	254,3	6,21 ₄	5,92 ₀	—
64,3	5,19 ₂	5,14 ₂	112	260,5	6,23 ₃	5,94 ₁	—
68,6	5,32 ₃	5,26 ₇	109	276,9	6,28 ₄	5,97 ₇	—

Tab. 8. Durchschnittliche Atomwärme von Rubidiumjodid.

Die nach der *Schmelzformel* von Lindemann

$$\Theta_{T_e} = 115 \sqrt{\frac{T_e}{\bar{A} \bar{V}_A^{2/3}}}$$

aus der Schmelztemperatur T_e , dem durchschnittlichen Atomgewicht $\bar{A}$ und dem durchschnittlichen Atomvolumen $\bar{V}_A$ berechneten Θ_{T_e} -Werte beweisen (außer beim LiF!) aufs neue die Brauchbarkeit dieser alten Beziehung. Doch muß gesagt werden, daß der Zahlenfaktor angepaßt ist und von dem gleichfalls empirisch festgelegten Lindemannschen Wert 134 beträchtlich abweicht.

Recht gut stimmen die aus den Reststrahlen ermittelten Θ_R -Werte, wenn man die von Försterling¹¹ vorgeschlagene Korrektur *nicht* anbringt, durch die die Reststrahlfrequenz auf die Stelle maximaler Absorption umgerechnet wird. Benutzt man dagegen die ultraroten Absorptionsfrequen-

¹¹ K. Försterling, Ann. Physik **61**, 577 [1920].

Salz	Berechnungsart								
	Elastisch nach Blackman			Nach Linde- mann	Aus den Reststrahlen		Aus der U-Rot- Absorption		Aus der spezif. Wärme (diese Arbeit)
	$\alpha \cdot 10^6$ cm ² /kg	$r_0 \cdot 10^8$ cm	Θ_e	Θ_{T_e}	in μ	Θ_R	in μ	Θ_A	Θ_D
LiF	1,50	2,01	686	1020	17	845	32,6	440	607—750
NaCl	4,18	2,81	292	294	52,0	276	61,1	235	275—300
KCl	5,53	3,14	233	229	63,4	226	70,7	203	218—235
KBr	6,56	3,29	185	171	81,5	176	88,3	162	152—183
KJ	8,37	3,52	162	119	94,0	153	102	141	115—200
RbBr	8,0	3,43	136	123	~100	143	114	126	120—135
RbJ	9,1	3,67	119	109	~117	122	129,5	111	100—118

Tab. 9. Vergleich verschiedener Berechnungsarten der charakteristischen Temperatur der Alkalihalogenide.

zen von Czerny und Barnes¹², so ist die Übereinstimmung für die Salze mit langwelligen Reststrahlen zwar noch ausreichend (RbJ, RbBr, KJ, KBr), sie geht aber schon beim KCl und NaCl und besonders kraß beim LiF verloren.

4. Wenden wir uns nun an Hand von Abb. 1 den experimentellen Θ_D -Werten zu. Zunächst fällt das fächerförmige Auseinanderlaufen der Θ_D -Werte nach der Ordinate hin auf. Hinter dieser, durch das jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial aufgedeckten Tatsache scheint sich eine Gesetzmäßigkeit zu verbergen, die durch die Größe der Atommassen und die Absolutwerte der charakteristischen Temperaturen beherrscht wird. Weiter bemerken wir das Versagen der Kontinuumstheorie bei LiF, NaCl und KCl im Gebiet des T^3 -Gesetzes, das in Abb. 1 schraffiert ist und bei Θ_D/T -Werten > 12 erreicht werden sollte. Auf diese Verhältnisse sind wir beim Lithiumfluorid bereits näher eingegangen, so daß wir hier nur darauf zu verweisen brauchen¹³. Je höher die charakteristische Temperatur, um so ausgeprägter ist der Anstieg der Θ_D -Werte nach tiefen Temperaturen hin, gleichzeitig rückt das flache Minimum bei LiF, NaCl und KCl nach tieferen Temperaturen. Bei KBr, KJ, RbB und RbJ ist schließlich nur der abfallende Ast übrig, und es muß z. Zt. offen bleiben, ob hier bei Heliumtemperaturen überhaupt ein Minimum erreicht wird. Alle Salze zeigen überdies mehr oder weniger ausgeprägte Maxima.

5. Das Versagen der Debyeschen Theorie bei Ionenkristallen führt dazu, daß man den Einfluß der Gitterstruktur doch berücksichtigen muß, indem man das Spektrum des Festkörpers berechnet

Abb. 2. Spektren des festen KCl und NaCl nach der Gittertheorie (ausgezogene Kurven) und idealisierte Debyesche Spektren (gestrichelte Kurven).

und aus ihm die Molwärmen ableitet. Born und v. Karman¹⁴ fanden bei einer linearen Ionenkette, daß das Spektrum im allgemeinen in einen kurzwelligeren optischen und einen langwellige-

¹² R. B. Barnes u. M. Czerny, Z. Physik **72**, 447 [1931]; R. B. Barnes, Z. Physik **75**, 723 [1932].

¹³ K. Clusius, Z. Naturforsch. **1**, 71 [1946].

¹⁴ M. Born u. v. Karman, Physik. Z. **13**, 297 [1913].

ren akustischen Zweig aufspaltet. Blackman¹⁵ wandte Borns Verfahren auf das zweidimensionale Gitter an und war bereits in der Lage, über das allgemeine Verhalten der Θ_D -Werte von Ionenkristallen zutreffende Angaben zu machen. Die höchst umfangreichen Rechnungen für räumliche Kristallgitter hat Kellermann¹⁶ für NaCl und Jona¹⁷ für KCl durchgeführt.

Das wahre Spektrum des Kristalls unterscheidet sich von der Debyeschen Idealisierung ganz erheblich, wie Abb. 2 zeigt. Kellermann fand beim Natriumchlorid drei Häufungsstellen der Frequenz, von denen die intensivste nahe an der ultraroten Absorptionsbande liegt. Jona¹⁷ hat beim Kaliumchlorid nur zwei Maxima über einem breiteren Untergrund erhalten, die Abweichung vom Debyeschen Spektrum ist hier nicht ganz so stark. Das Hauptmaximum fällt mit der ultraroten Absorptionsfrequenz zusammen. Die Spektren der andern Salze sind noch unbekannt¹⁸.

6. Wir führen nunmehr den Vergleich von Experiment und Theorie für die spezifischen Wärmen von NaCl und KCl durch. Auf Abb. 3 sind die für Natriumchlorid gefundenen Θ_D -Werte eingezeichnet und durch eine ausgezogene Kurve miteinander verbunden. Der von Kellermann theoretisch aus dem wahren Spektrum berechnete Verlauf ist gestrichelt eingetragen. Die Übereinstimmung ist vorzüglich, da nicht nur der allgemeine Kurvencharakter, wie das Minimum des Pseudo- T^3 -Gebiets, sondern auch der Absolutwert richtig ist. Die größte, bei 60° abs. auftretende Abweichung der Θ_D -Werte entspricht nur einer Differenz von 2% in der Atomwärme, einem experimentellen Wert von

$C_p = 2,50 \text{ cal/}^\circ$ steht der theoretische von 2,45 cal/° gegenüber.

Schließlich sind auf Abb. 4 die beobachteten und berechneten Werte für Kaliumchlorid vereinigt. Die Heliummessungen von Keesom und Clark¹⁹ schließen sich unseren Daten gut an, sie liegen

Abb. 3. Experimenteller Verlauf der Θ_D -Werte beim NaCl (ausgezogene Kurve) und aus dem unteren Spektrum von Abb. 2 berechneter Verlauf (gestrichelte Kurve).

Abb. 4. Experimenteller Verlauf der Θ_D -Werte beim KCl (ausgezogene Kurve) und aus dem oberen Spektrum von Abb. 2 berechneter Verlauf (gestrichelte Kurve).

jedoch im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs etwas tiefer. Geringer ist die Abweichung der von Southard und Nelson²⁰ oberhalb von 15° abs. veröffentlichten Werte. Der von Hopf und Lechner²¹ aus der Schallgeschwindigkeit berechnete Θ_D -Wert von 235° für den abs. Nullpunkt liegt

¹⁵ M. Blackman, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **148**, 365, 384 [1935]; **149**, 117, 126 [1935].

¹⁶ E. W. Kellermann, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **238**, 513 [1940]; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **178**, 17 [1941].

¹⁷ M. Jona, Physic. Rev. **60**, 822 [1941].

¹⁸ Die optischen Eigenschaften des LiF sind von der Pohlischen Schule festgestellt worden: K. Korth, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1**, 187 [1935]; H. W. Hohls, Ann. Physik **29**, 433 [1937].

¹⁹ W. H. Keesom u. C. W. Clark, Physica **2**, 698 [1935]; Commun. Kamerlingh Omnes Lab. Univ. Leiden 2380.

²⁰ J. C. Southard u. R. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4865 [1933].

²¹ J. Hopf u. G. Lechner, Verh. dtsh. physik. Ges. **16**, 643 [1914].

auf der Verlängerung der experimentellen Kurve. Jona berechnete aus dem Spektrum Abb. 2 einen Kurvenverlauf, der den Habitus der Beobachtungen ausreichend wiedergibt. Besonders wird das bei 15° abs. von Jona geforderte Minimum durch unsere Messungen durchaus bestätigt.

Insgesamt kommen wir also zu dem Ergebnis, daß die Bornsche Gittertheorie in der von Blackman, Kellermann u. a. weitergeführten Form den tatsächlichen Verhältnissen bei den Alkalihalogeniden NaCl und KCl ausgezeichnet gerecht wird. Eine Ausdehnung der Rechnungen auf andere Beispiele, besonders auf LiF, ist höchst wünschenswert.

7. Man darf nicht übersehen, daß der *praktische* Wert des T^3 -Gesetzes bei den Alkalihalogeniden glücklicherweise keine Einschränkung erfährt. Wahrscheinlich kann dieser Befund dahin verallgemeinert werden, daß es zur Berechnung des Energieinhalts und der Entropie immer statthaft sein wird, die Debyesche Funktion mit der bei 10° abs. gefundenen charakteristischen Temperatur zur Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt zu benutzen. Dies ist nicht nur die bequemste, sondern bislang die beste Näherung, über die wir verfügen.

Zur Veranschaulichung ermitteln wir für NaCl 1. mit $\Theta_D = 301,5^\circ$ nach dem T^3 -Gesetz den Energieinhalt U und die Entropie S rechnerisch, und 2. nach dem auf Abb. 3 gezeigten Verlauf der Θ_D -Werte graphisch von 0 bis 10° abs.:

	$U = \int_0^{10} C_v dT$	$S = \int_0^{10} C_v d \ln T$
Rechnerisch mit $\Theta_D = 301,5^\circ$	0,0424 cal/g Atom	0,00565 Clausius
Graphisch mit $\Theta_D = f(T)$	0,0414 cal/g Atom	0,00545 Clausius

Der Unterschied ist bei der gegenwärtigen Meßgenauigkeit belanglos, da die experimentell bestimmte Entropie bei Zimmertemperatur durch die Unsicherheit fast aller Molwärmen bei höheren Temperaturen ohnehin mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,05$ Clausius behaftet ist.

8. Man muß sich fragen, ob die von F. Simon und Mitarbb. bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen empirisch festgestellte Gültigkeit des T^3 -Gesetzes nur vorgetäuscht ist oder nicht. Das Versuchsmaterial läßt in vielen Fällen durchaus die Möglichkeit zu, daß stets nur ein Pseudo- T^3 -Gebiet erreicht wurde. Unseres Er-

achtens bleibt die Frage also offen. Es ist durchaus denkbar, daß das eigentliche T^3 -Gebiet mancher Substanzen viel weniger ausgedehnt ist und erst bei viel tieferen Temperaturen erreicht wird, als man bisher angenommen hat. Weitere Versuche an einem möglichst umfassenden Material bei möglichst tiefen Temperaturen sind daher angezeigt.

Die vorliegenden Messungen wurden bereits in den Jahren 1933/34 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Der eine von uns (J. Goldmann) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein zweijähriges Stipendium.