

The picture shows a photo (on Jan. 20th) of the beautiful flowering after 1 week 31° C. and further 9° C., forced at 15° C.

Here we see the considerable effect of so short a time of high temperature on the subsequent flowering.

For this very early January-flowering we recommend *for the present*: in August 1 week 28° to 31° C., then planting at once at 9° C. and upwards of 6 cm of foliage, or somewhat later — certainly not sooner — forcing at 15° C. in the light.

Table 4 further shows that for flowering in the second half of February — which thus far was the earliest time known in practical application — immediately after lifting 5 weeks 23° C. followed by 7° C. is very good and may produce 100% of flowers.

The experiments are being continued. There is evidence to suppose that the flowering-percentage can become still more favourable, if the plants are left a little longer in the cold, since flower-formation occurs very late and requires a low temperature: from 13° C. upward flower-formation progresses less satisfactorily or even fails altogether. The flower-formation during the treatment will, therefore, be investigated by us more closely, in order to be able to indicate the exact point of time for taking the plants to the greenhouse with still more certainty.

Physics. — *Ueber den Verlauf von einigen thermischen und kalorischen Gröszen längs den beiden Schmelzkurven des Heliums.*
Von J. J. VAN LAAR.

(Communicated at the meeting of April 25, 1936).

Ogleich die Anzahl der mit einiger Genauigkeit bekannten Werte der Schmelzwärmen von *He I* (oberhalb des λ -Punktes) noch immer gering ist: von KEESOM c.s. drei berechneten Werte bei $2^{\circ}.50$, 3° und $3^{\circ}.50$, von SIMON c.s. zwei experimentell bestimmten Werte bei $3^{\circ}.38$ und $4^{\circ}.08$ und drei *ibid.* bei $14^{\circ}.9$, 17° und $20^{\circ}.4$, wobei der bei 17° sicherlich um 30% zu hoch ist — während die Schmelzwärmen von *He II* vollständig unbekannt sind — so kann man jedoch aus dem vorhandenen Material der Schmelzdrucke als Funktion der Temperatur, sowohl bei *He I* als bei *He II*, schon eine ziemlich genaue Uebersicht bekommen der Werte einer ganzen Reihe von kalorischen Gröszen¹⁾.

¹⁾ In unserem soeben erschienenen Buche: „*Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, usw.*“ (Erven P. Noordhoff N.V., Groningen und Batavia, 1936), S. 90–97 und 360–363, haben wir darüber schon eine kurze Uebersicht gegeben, welche wir jetzt nach verschiedenen Richtungen erweitern wollen.

wobei die Druckwerte bei $1^{\circ}.20$ und $1^{\circ}.60$ als Basis angenommen wurden. Die Uebereinstimmung ist genügend; nur fallen, wie man sieht, die Werte $p=28.87$ bei $T=1.70$, und $p=29.86$ bei $T=1.75$ der KEESOM'schen Kurve völlig ausserhalb des Rahmens der Beziehung (1). Der Wert bei $1^{\circ}.50$ ist nur wenig zu niedrig, während der berechnete Wert 29.50 (in B') gehörig etwas niedriger ist als der experimentelle Wert 29.8 (in E) auf I . Aber der Wert bei $1^{\circ}.75$ ist sicherlich um 1.2 atm. zu hoch.

Die T^4 -Formel für II ist also sogar auf der Verlängerung der Schmelzkurve jenseits des λ -Punktes A bis an B' ($1^{\circ}.83$) noch gültig. Auf I wird man zwischen A und ungefähr 2° abs. erst noch einen Uebergangszustand haben zwischen (1) und (5) (siehe weiter unten), während erst von 2° ab der normale Verlauf erfolgt, wobei keine totale oder teilweise Energie-Degeneration mehr auftritt, und die kinetische Energie dem T -Gesetze, statt des T^4 -Gesetzes, befolgt.

Für die λ -Kurve AD wurde von KEESOM¹⁾ gefunden:

$T = 1.86$	1.97^3	2.04^9	2.10^6	2.19
$p^{atm.} = 23.60$	16.09	11.13	6.39	0.050
$p_{ber.}^{atm.} = 23.60$	16.09	10.72	6.51	0.050

wobei die „berechneten“ Werte von p der quadratischen Formel

$$\underline{p^{atm.} = 0.050 + 78.84(2.19 - T) - 22.655(2.19 - T)^2} \quad (\lambda\text{-Kurve}) \quad (2)$$

gehörchen, basiert auf den experimentellen Werten bei $1^{\circ}.86$, $1^{\circ}.97$ und $2^{\circ}.19$. Das ist also eine leicht gekrümmte Kurve. Eine Gerade zwischen $p=0.05$ und 23.60 würde $p=0.050 + 71.36(2.19 - T)$ ergeben haben, woraus $p =$ bzw. 23.60 , 15.54 , 10.11 , 6.04 und 0.05 hervorgegangen wäre — was somit ausgeschlossen ist.

Für den Schnittpunkt der beiden Kurven (1) und (2) — den sogenannten λ -Punkt — finden wir jetzt:

$$\underline{T_{\lambda} = 1.7743} \quad ; \quad \underline{p_{\lambda}^{atm.} = 28.909} \quad (\underline{p_{\lambda}^{kg/cm^2} = 29.870}) \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Um p in atm. zu p in kg/cm^2 zu reduzieren, soll mit $1.03323 = 1 + \frac{1}{30} - \frac{1}{10000}$ multipliziert werden. Dasz (3) tatsächlich den Beziehungen (1) und (2) genügt, geht aus folgender Uebersicht hervor.

$T =$	1.75	1.77	1.7743	$1.83 (B')$
$T^4 =$	9.3789	9.8151	9.9108	11.2151
$0.45536 T^4 =$	4.2708	4.4694	4.5130	5.1069
(Schmelzk.) $p^{atm.} =$	28.667	28.865	28.909	29.503
(λ -Kurve) $p^{atm.} =$	30.354	29.167	28.909	25.496
$p_{\lambda} - p_s = +$	1.687	$+0.302$	0	-4.007

¹⁾ KEESOM und CLUSIUS, Comm. 216^b (1931), S. 13.

Die Lage des λ -Punktes kann aus $p_\lambda - p_s$ bei $1^\circ.77$ und $1^\circ.83$ (B') durch lineare Interpolation sogleich ermittelt werden. Man findet dann $T = 1.7743$, bei welcher Temperatur die beiden p -Werte in der Tat identisch = 18.909 gefunden werden.

II.

Wir werden jetzt die Schmelzkurve II (BA) einer näheren Betrachtung unterziehen, was die aus (1) hervorgehenden Werte von $L/\Delta v$ und $\lambda/\Delta v$ betrifft. Aus $p = a + b T^4$ nach (1) geht sogleich für $\frac{L}{\Delta v} = T \frac{dp}{dt}$, wo L die totale Schmelzwärme ist, hervor $L/\Delta v = 4 b T^4 = 4(p - a)$. Wenn wir L in kg. cm. ausdrücken, so müssen auch p und a (= 24.396 in atm.) in kg/cm^2 ausgedrückt werden, sodasz

$$\frac{L^{\text{kg cm}}}{\Delta v} = 4(p^{\text{kg/cm}^2} - 25.207) \dots \dots \dots (4)$$

wird. Wir bekommen dann die unterstehende Uebersicht, wo noch $1^\circ.18$ (In Comm. 224* (1933) wird für diese Temperatur etwas über Δv und L mitgeteilt) hinzugefügt ist. Bei $1^\circ.18$ berechnen wir nach (1) $p^{\text{atm.}} = 25.279$, folglich wird $p^{\text{kg/cm}^2} = 26.119$. Für $\frac{\lambda}{\Delta v}$ finden wir die Werte aus $\frac{\lambda}{\Delta v} = T \frac{dp}{dt} - p$, da λ (die innere Schmelzwärme) = $L - p\Delta v$ ist. Diese Werte sind auf der ganzen Schmelzkurve II (BA) negativ, da $L = 0$ ist bei $T = 0$, während $(\Delta v)_0$ und $p_0 = 25.207 \text{ kg/cm}^2$ endlich bleiben. Erst bei $T = 2.056$ auf die Verlängerung AB' von BA würde $L = 0$ werden. Denn aus $\lambda/\Delta v = 3p - 100.828$ nach (4) folgt bei $\lambda = 0$, dasz alsdann $p = 33.609 \text{ kg/cm}^2 = 32.528 \text{ atm.}$ ist, woraus dann nach (1) $T^4 = 17.858$, $T = 2.056$ hervorgeht.

Dasz λ bei $T = 0$ negativ ausfällt, (p positiv) kommt daher, dasz die Nullpunktenergie $(\varepsilon_1)_0$ der flüssig-kristallinischen Phase $He II$ kleiner ist als die der festen Phase $(\varepsilon_2)_0$. Ist doch

$$\lambda = e_{fl.} - e_{fest} = \left[(\varepsilon_1)_0 + A_1 T^4 + \left(\frac{a_1}{v_1} \right)_0 - \frac{a_1}{v_1} \right] - \left[(\varepsilon_2)_0 + A_2 T^4 + \left(\frac{a_2}{v_2} \right)_0 - \frac{a_2}{v_2} \right],$$

sodasz bei $T = 0$, wo die potentiellen Energien $(a/v)_0 - a/v = 0$ werden, einfach $\lambda_0 = (\varepsilon_1)_0 - (\varepsilon_2)_0$ wird.

Die Tatsache, dasz beim Gleichgewicht zwischen zwei degenerierten Phasen bei $T = 0$ auch $L = 0$ wird, geht aus der bekannten Gleichgewichtsbeziehung $L = T(s_1 - s_2)$ hervor. Dieselbe folgt bekanntlich aus

$\mu_1 = \mu_2$, oder $e_1 + p v_1 - T s_1 = e_2 + p v_2 - T s_2$, d. h. $(e_1 - e_2) + p(v_1 - v_2) = T(s_1 - s_2)$, oder $L = T(s_1 - s_2)$. Nun werden bei $T = 0$ die Entropieën s_1 und s_2 beide $= 0$, und zwar proportional T^3 , sodasz L proportional T^4 Null werden wird. Und aus $L_0 = 0$, λ_0 negativ (wegen $(\varepsilon_1)_0 < (\varepsilon_2)_0$) geht dann auch umgekehrt hervor, dasz in $L_0 = \lambda_0 - p_0 (\Delta v)_0$ der Nullpunktsdruck p_0 positiv ausfallen musz.

Die Werte von L und λ können nur annäherend berechnet werden, da Δv unbekannt ist. Bei $1^\circ.18$ wäre nach Comm. 224e $D_{fest} > 0.1817$, somit $v_{fest} < 4 : 0.1817$, d. h. < 22.01 . Und $D_{fl.} = 0.1725$, also $v_{fl.} = 23.19$. Folglich $\Delta v > 1.18$. Weiter ist bei $1^\circ.774$ auf I $\Delta v = 1.32$, also auf II wahrscheinlich etwas geringer. Nehmen wir nun bei $1^\circ.774$ auf II $\Delta v \approx 1.30$ an, und weiter bei $1^\circ.18$ $\Delta v \approx 1.25$, so können wir daraus a und b in $\Delta v = a + b T^4$ berechnen. Wir finden dann $\Delta v \approx 1.2377 + 0.006327 T^4$. Hierin ist nach (1) $T^4 = (p^{atm.} - 24.396) : 0.45536$, sodasz auch $\Delta v \approx 1.2377 + 0.013905 (p^{atm.} - 24.396)$ geschrieben werden kann. Hiermit wurden die in obiger Tabelle verzeichneten ungefähren Werte von Δv berechnet, sodasz dann auch die angenäherten Werte von L und λ bekannt sind. Zur Berechnung von L in gr. Kal. aus L in kg. cm. hat man nur durch 42.69 zu teilen.

In Comm. 224e wurde bei $1^\circ.18$ aus obigen Werten von $D_{fl.}$ und $D_{gr.}$ berechnet $L^{gr. kal.} > 4 \times 0.016$, d. h. > 0.064 . Wäre nun $\Delta v = 1.18$, so würde mit $L/\Delta v = 3.648$ (siehe obige Tabelle) $L = 4.305$ kg. cm² sein, somit $L = 0.101$ gr. kal. Ist also $\Delta v > 1.18$, so wird auch $L^{gr. kal.} > 0.101$, und nicht > 0.064 . Wir fanden mit $\Delta v \approx 1.25$, $L = 0.107$, somit gehörig > 0.101 .

In obiger Tabelle sind noch zum Vergleich die angenäherten Werte von $L/\Delta v$, $\lambda/\Delta v$ usw. an der anderen Seite des λ -Punktes auf der Schmelzkurve I angegeben (siehe darüber näheres in § III), wodurch die Diskontinuität dieser Gröszen im λ -Punkt hervortritt (Sprung bei L von 24 auf 34; bei λ von -14.6 auf -5.6 ; usw.).

Im Anschluss am oben gesagten über die Ausdrücke für λ und L sei noch folgendes bemerkt. Setzt man $\left(\frac{a_1}{v_1}\right)_0 - \frac{a_1}{v_1} = B_1 T^4$, und ebenso $\left(\frac{a_2}{v_2}\right)_0 - \frac{a_2}{v_2} = B_2 T^4$, so wird mit $(\varepsilon_1)_0 - (\varepsilon_2)_0 = \lambda_0$, $A_1 - A_2 = A$, $B_1 - B_2 = B$ für λ gefunden $\lambda = \lambda_0 + C T^4$, wenn C für $A - B$ geschrieben wird. Wie gesagt, ist λ_0 negativ. Weiter ist dann $L = \lambda_0 + C T^4 + p \Delta v$, und weil beim Gleichgewicht flüssig-fest $L = a T^4$ ist (siehe oben), so wird

$$p \Delta v = a T^4 - (\lambda_0 + C T^4) = -\lambda_0 + (a - C) T^4 = -\lambda_0 + \beta T^4,$$

was dann die Gleichung der Schmelzkurve II ist. Bei $T = 0$ wird somit $p_0 = \frac{-\lambda_0}{(\Delta v)_0}$ sein, welcher Druck positiv ist, da λ_0 negativ ist. In unserem Falle ist $p_0 = (-\lambda/\Delta v)_0 = 25.207$ kg/cm².

$T =$	0	1.15	1.18	1.20	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.75	1.7743	auf II	auf I
$p^{kg/cm^2} =$	25.207	26.029	26.119	26.182	26.551	27.014	27.588	28.290	29.136	29.620	29.870	29.870	29.870
$L/\Delta v =$	0	3.288	3.648	3.900	5.376	7.228	9.524	12.332	15.716	17.652	18.652	~	25.62
$\lambda/\Delta v =$	-25.207	-22.741	-22.471	-22.282	-21.175	-19.786	-18.064	-15.958	-13.420	-11.968	-11.218	~	-4.25
$\Delta v \sim$	1.238	1.249	(1.250)	1.251	1.256	1.262	1.270	1.279	1.291	1.297	(1.300)	~	1.319
$p \Delta v \sim$	31.20	32.50 ⁵	32.65	32.75	33.34	34.09	35.03	36.18 ⁷	37.60	38.42	38.83	~	39.39
$L_{kg.cm.} \sim$	0	4.11	4.86	4.88	6.75	9.12	12.09	15.77 ⁵	20.28	22.90	24.25	~	33.79
$\lambda_{kg.cm.} \sim$	31.20	-28.40	-28.09	-27.87	-26.59	-24.97	-22.94	-20.41	-17.32	-15.52	-14.58	~	-5.60
$L_{gr.kal.} \sim$	0	0.0962	0.107	0.114	0.158	0.214	0.283	0.370	0.475	0.536	0.568	~	0.792

Bemerkung. Setzt man $p = p_0 + \gamma T^4$, $\Delta v = (\Delta v)_0 + \delta T^4$, so wird $p \Delta v = p_0 (\Delta v)_0 + \beta T^4 + \dots$. Nun folgt am $p = p_0 + \gamma T^4$, dass $\frac{L}{\Delta v} = T \frac{dp}{dt} = 4\gamma T^4$ ist, folglich $\frac{\lambda}{\Delta v} = 4\gamma T^4 - p = -p_0 + 3\gamma T^4$, sodass $\lambda = -p_0 \Delta v + 3\gamma \Delta v T^4$ wird. Setzt man zum einfach $\lambda = \lambda_0 + CT^4$, so würde $\Delta v = \text{Konst.} = (\Delta v)_0$ ausfallen, statt $= (\Delta v)_0 + \delta T^4$, wenn man in obiger Tabelle nicht λ aus $\lambda/\Delta v \times \Delta v$ berechnet, sondern umgekehrt Δv aus $\lambda = \lambda_0 + CT^4$ und $\lambda/\Delta v = -p_0 + 3\gamma T^4$. Man sollte dann bei dieser letzteren Berechnungsweise $\lambda = \lambda_0 + CT^4 + DT^8$ setzen müssen. Diese umgekehrte Berechnung ist hier jedoch unmöglich, weil auf der ganzen Schmelzkurve II, wie gesagt, nichts von L oder λ bekannt ist.

III.

Wir werden jetzt die Schmelzkurve I(AC) näher betrachten. Hier sind mehrere Schmelzwärmen experimentell bestimmt, sodass wir, was Δv usw. betrifft, viel mehr Sicherheit besitzen. Die bekannte Beziehung $p^{\text{kg/cm}^2} + 16 = 17.22 T^{1.5544}$; $\log^{10}(p+16) = 1.23603 + 1.5544 \log^{10} T$. (5)

ist jedoch nur von ungefähr 2° ab gültig. Denn die Energie-Degeneration auf der ganzen Kurve II ist teilweise noch auf der Kurve I zwischen $1^\circ.774$ und 2° vorhanden. Vorbei 2° abs. wird die thermische Energie nicht mehr dem T^4 -Gesetz gehorchen, sondern in normaler Weise mit T proportional sein, woraus dann die Beziehung (5) hervorgeht¹⁾.

Zur angenäherten Berechnung von $L/\Delta v = T \frac{dp}{dt}$ bei $1^\circ.774$ und $1^\circ.83$ muss man somit diese Größe aus den experimentell gefundenen Werten von p bei $1^\circ.7743$ ($p = 29.870 \text{ kg/cm}^2$) und $1^\circ.83$ ($p = 29.8 \text{ atm.} = 30.790 \text{ kg/cm}^2$), und dem nach (5) berechneten Wert bei $2^\circ.04$ ($p = 36.158 \text{ kg/cm}^2$) durch Interpolation bestimmen. Aus den Werten bei $1^\circ.7743$ und $1^\circ.83$ folgt bei der Mitteltemperatur $1^\circ.802$ $\frac{dp}{dt} = 0.920 : 0.557 = 16.52$, somit $T \frac{dp}{dt} = 29.77$. Weiter wird zwischen $1^\circ.83$ und $2^\circ.04$ bei der Mitteltemperatur $1^\circ.935$ gefunden $\frac{dp}{dt} = 5.368 : 0.21 = 25.56$, sodass $T \frac{dp}{dt} = 49.46$ wird. Daraus geht also hervor, dass eine Temperaturzunahme von $0^\circ.133$ eine Zunahme von $L/\Delta v$ um 19.69 ergibt, sodass man — um die ungefähren Werte bei $1^\circ.774 = 1^\circ.802 - 0.028$, und $1^\circ.83 = 1.802 + 0.028$ zu finden — den Wert 29.77 nur zu vermindern, bzw. zu vermehren hat mit $(19.69 : 0.133) \times 0.28 = 4.1\bar{5}$ (lineare Interpolation wohl

¹⁾ Vgl. mein oben zitiertes Buch, S. 88—89 (1936) und Proc. Royal Acad. Amsterdam, 35, 624—635 (1932).

<p>auf II T = 1.7743</p> <p>$\rho^{kg/cm^3} = 29.87$</p>	<p>auf I 1.7743</p> <p>29.87</p>	<p>1.83</p> <p>30.79</p>	<p>2.04</p> <p>36.15⁸</p>	<p>2.20</p> <p>42.65</p>	<p>2.50</p> <p>55.54⁷</p>	<p>3.00</p> <p>78.99</p>	<p>3.38</p> <p>98.34</p>	<p>3.50</p> <p>104.71</p>	<p>4.08</p> <p>137.19</p>	<p>14.9</p> <p>1131</p>	<p>17</p> <p>1393</p>	<p>20.4</p> <p>1854</p>
<p>$L/\Delta v = 18.65$</p> <p>$\lambda/\Delta v = -11.22$</p>	<p>25.62</p> <p>-4.25</p>	<p>33.92</p> <p>+3.13</p>	<p>81.07⁴</p> <p>44.92</p>	<p>91.17</p> <p>48.52</p>	<p>111.21³</p> <p>55.67</p>	<p>147.65</p> <p>68.66</p>	<p>177.73</p> <p>79.39</p>	<p>187.63</p> <p>82.92</p>	<p>238.12</p> <p>100.93</p>	<p>1783</p> <p>652</p>	<p>2190</p> <p>797</p>	<p>2907</p> <p>1053</p>
<p>$\lambda = -14.58$</p> <p>$\Delta v = (1.300)$</p> <p>$p \Delta v = 38.83$</p> <p>$L^{kg.cm.} = 24.25$</p> <p>$L^{gr.kal.} = 0.568$</p>	<p>-5.60</p> <p>1.319</p> <p>39.39</p> <p>33.79</p> <p>0.792</p>	<p>+4.13</p> <p>1.318</p> <p>40.58</p> <p>44.71</p> <p>1.047</p>	<p>59.04</p> <p>1.314⁵</p> <p>47.53</p> <p>106.6</p> <p>2.50</p>	<p>63.63</p> <p>1.312</p> <p>55.96</p> <p>119.6</p> <p>2.80</p>	<p>72.22</p> <p>1.297</p> <p>72.05</p> <p>144.3</p> <p>3.38</p>	<p>86.51</p> <p>1.259</p> <p>99.53</p> <p>186.0</p> <p>4.36</p>	<p>97.36</p> <p>1.226</p> <p>120.56</p> <p>217.9</p> <p>5.10</p>	<p>100.8</p> <p>1.215</p> <p>127.2</p> <p>228.0</p> <p>5.34</p>	<p>117.3</p> <p>1.162</p> <p>159.4</p> <p>276.7</p> <p>6.48</p>	<p>420.6</p> <p>0.646</p> <p>729.6</p> <p>1150</p> <p>26.9</p>	<p>478.7</p> <p>0.601</p> <p>836.6</p> <p>1315</p> <p>30.8</p>	<p>572.2</p> <p>0.543</p> <p>1007.5</p> <p>1580</p> <p>37.0</p>
<p>$L^{gr.kal.}$ $gefunden = -$</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>3.34 (K)</p>	<p>4.36 (K)</p>	<p>5.1 (S)</p>	<p>5.46 (K)</p>	<p>6.77 (S)</p>	<p>24 (S)</p>	<p>40?? (S)</p>	<p>37 (S)</p>

erlaubt). Man findet dann schliesslich bei $1^{\circ}.774$ $L/\Delta v \approx 25.62$, und bei $1^{\circ}.83$ $L/\Delta v \approx 33.92$. Bei $2^{\circ}.04$ wird der nach (6) normal berechnete Wert $L/\Delta v = 81.074$ berechnet. Man hat nämlich nach (5) $T \frac{dp}{dt} = 1.5544 \times \times 17.22 T^{1.5544} = 1.5544 (p + 16)$, sodasz (alles in kg/cm^2)

$$\underline{\underline{\frac{L}{\Delta v} = T \frac{dp}{dt} = 24,8704 + 1.5544 p (6)}}$$

wird. Die verschiedenen berechneten Werte von $L/\Delta v$, $\lambda/\Delta v$, usw. sind in vorstehender Tabelle zusammengetragen.

Die Reihenfolge der Berechnungen für L und λ ist hier anders als bei *He II*. Indem dort die ungenäherten Werte von Δv mit einiger Wahrscheinlichkeit angegeben werden konnten, so ist das hier nicht möglich, besonders bei höheren Temperaturen, wo Δv zufolge der sehr hohen Drucke schnell abnimmt. Zwar fand KEESOM¹⁾ bei $2^{\circ}.20$ $D_{fest} = 0.202$ ($v_f = 19.80$), $D_f = 0.188^5$ ($v_f = 21.22$), somit $\Delta v = 1.42$ (wir fanden oben $\Delta v = \lambda: \lambda/\Delta v = 1.31$); weiter bei 3° $D_f = 0.216$ ($v_f = 18.52$), $D_f = 0.203$ ($v_f = 19.70$), also $\Delta v = 1.18$ (wir 1.26); und bei 4° $D_f = 0.230$ (extrap.) ($v_f = 17.39$), $D_f = 0.217^5$ ($v_f = 18.39$), folglich $\Delta v = 1.00$ (wir 1.17). Aber, wie gesagt, das ist nicht genügend zur Herstellung der ganzen Reihe der Δv -Werte.

Wir wollen hier noch bemerken, dass ein nur sehr geringer Fehler bei der Messung der Dichten der festen und der flüssigen Phase einen enormen Einfluss hat auf den Wert von Δv . Wäre z.B. bei $2^{\circ}.20$ $D_{fest} = 0.201^5$ gewesen statt 0.202, so wäre $v_f = 19.85^1$ geworden statt 19.80^0 . Und mit $D_f = 0.189$ statt 0.188⁵ wäre $v_f = 21.16^4$ ausgefallen statt 21.22^0 . Und dann wäre für Δv gefunden $21.16^4 - 19.85^1 = 1.31^3$ (wir fanden 1.31^2) statt 1.42^0 ! Ein Fehler also von etwa $1/4$ % in den D -Werten ergibt einen Fehler von 8 % im Werte von Δv , somit 32-mal grösser!

Wir haben demnach nicht in erster Instanz Δv zu berechnen versucht, sondern die Werte von λ , der inneren Schmelzwärme. Berechnen wir nämlich angenähert $\Delta v = L: L/\Delta v$ aus den bis jetzt bekannten Werten von L (KEESOM (l.c.) und SIMON²⁾ (aber nicht bei 17° !)), und sodann λ aus $\lambda = L - p\Delta v$, so ersieht man bald, dass diese Werte von λ der einfachen Beziehung $\lambda = aT - \beta p$ genügen, und zwar ist (oberhalb 2° , wo keine Degeneration mehr gefunden wird) nach dem aus Δv berechneten

¹⁾ KEESOM and Miss KEESOM, Comm. 240b (1936); Proc. Royal Acad. Amsterdam, 39, 9 (1936).

²⁾ SIMON u. STECKEL, Z. physikal. Chem. (BODENSTEIN Festband), 737–744 (1931); KAISCHEW u. SIMON (brieflicher Mitteilung 1934), was $3^{\circ}.38$ und $4^{\circ}.08$ betrifft.

Wert von KEESOM¹⁾ bei 3° ($L = 4.36$ gr. kal. = 186.0 kg. cm.) und dem experimentellen Wert von SIMON bei 20°.4 ($L = 37$ gr. kal. = 1580 kg. cm.)

$$\lambda = 29.16 T - 0.01224 p \dots \dots \dots (7)$$

Diese Beziehung ist übrigens sehr plausibel. Denn jetzt ist $e = kT + \left(\frac{a}{v_0} - \frac{a}{v}\right) = kT + a(D_0 - D)$, wo k der Grenzwert ist der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen, während $aD = aD_0 - \gamma T + \varphi p$ gesetzt werden kann, weil D abnimmt mit T , zunimmt mit p . Also wird $e = (k + \gamma)T - \varphi p$, und $\lambda = e_1 - e_2 = [(k_1 + \gamma_1) - (k_2 + \gamma_2)]T - (\varphi_1 - \varphi_2)p$. Hierin wird $k_1 + \gamma_1$ (flüssig) $>$ ($k_2 + \gamma_2$) fest sein, da γ relativ groß ist in Bezug auf k , wegen des großen Wertes von a . Und ebenso ist $\varphi_1 >$ φ_2 , sodasz schliesslich $\lambda = aT - \beta p$ gesetzt werden kann.²⁾

Ist nun λ durch (7) bekannt, so folgt Δv aus $\lambda : \lambda/\Delta v$, und dann auch die anderen Gröszen. Die Werte von Δv bei $T = 1.774$ und 1.83, wo

¹⁾ Die von aus $\Delta v = \lambda : \lambda/\Delta v = 1.297$ (2°.50) und 1.215 (3°.50) berechneten Werte von $L = \lambda + p\Delta v$, nl. 3.38 und 5.34 gr. kal. stimmen gut mit den von KEESOM aus seinen Δv - und dp/dt -Werten berechneten Werten von L (bzw. 3.34 und 5.46) überein.

²⁾ Dazs bei höheren Temperaturen, wo keine Degeneration mehr vorhanden ist, die sogenannte Nullpunktsenergie ε_0 (neben der potentiellen Energie $a/v_0 - a/v$) nicht mehr im Energie-Ausdruck auftritt, kommt daher, dazs im bekannten DEBIJE'schen Ausdruck

$$E = \frac{9RT}{x_m^3} \int_0^{x_m} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x^3 dx, \quad \text{wo } x_m = \frac{\theta}{T}, \theta = \beta v_m$$

$$\left(\beta = \frac{h}{k}; v_m \text{ ist die maximum Frequenz} \right)$$

bei hohen Temperaturen (x_m klein)

$$E = \frac{9RT}{x_m^3} \left[\frac{1}{8} x_m^4 + \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] = \frac{9RT}{x_m^3} \left[\frac{1}{8} x_m^4 + \int_0^{x_m} \left(x^2 - \left| \frac{1}{2} x^3 \right| + \frac{1}{12} x^4 - \frac{1}{720} x^6 + \dots \right) dx \right]$$

$$= \frac{9RT}{x_m^3} \left[\frac{1}{8} x_m^4 + \left(\frac{1}{3} x_m^3 - \left| \frac{1}{8} x_m^4 \right| + \frac{1}{60} x_m^5 - \frac{1}{5040} x_m^7 + \dots \right) \right]$$

wird. Es *verschwindet* also das $\frac{1}{8} x_m^4$, welcher sich auf die Nullpunktsenergie bezieht, gegen $-\frac{1}{8} x_m^4$ der Reihenentwicklung, sodasz nur

$$\frac{9RT}{x_m^3} \left(\frac{1}{3} x_m^3 + \frac{1}{60} x_m^5 - \frac{1}{5040} x_m^7 + \dots \right) = 3RT \left(1 + \frac{1}{20} x_m^2 - \frac{1}{1680} x_m^4 + \dots \right)$$

übrig bleibt. Siehe hierüber Näheres in der zweiten von drei Abhandlungen in den Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam 34, 1303—1320 (1925) (Proceed. Royal Acad. Amsterdam 29, 95—112); 35, 159—176 (1926) (Proceed. Royal Acad. Amsterdam 29, 497—514) und 35, 403—417 (1926) (Proceed. Royal Acad. Amsterdam 29, 683—698).

(5), (6) und (7) noch nicht gültig sind, haben wir durch lineare Extrapolation aus Δv bei $2^{\circ}.04$ und $2^{\circ}.20$ berechnet. Wie man ersieht, ist bei $1^{\circ}.83$ λ gerade positiv geworden; diese Grösze wird $=0$ sein bei $T \sim 1^{\circ}.806$. Wir sahen oben (unterhalb (4)), dass auf der Verlängerung der Schmelzkurve *II* rechts vom λ -Punkt, die Grösze $\lambda=0$ werden würde bei $T \sim 2.056$. [Auf S. 362 meines Buches beziehen sich die dort angegebenen Werte bei $1^{\circ}.83$ und $2^{\circ}.02$ (besser $2^{\circ}.056$) auf die Verlängerung von *II*; auch haben die p -Werte auf *II* zufolge der hier leicht modifizierten früheren Formel (1) jetzt eine sehr geringe Korrektur erlitten].

Für $\lambda/T = 29.16 - 0.01224 p/T$ finden wir für $2^{\circ}.04$ bis $20^{\circ}.4$ die Werte

$T = 2^{\circ}.04$	2.20	2.50	3.00	3.38	3.50	4.08	14.9	17	20.4
$\lambda/T = 28.94$	28.92	28.89	28.84	28.80	28.79	28.75	28.23	28.16	28.05

sodass diese Werte zwischen $T = 2^{\circ}$ und 20° abs. sich nur von 29 bis 28 ändern.

Wir bemerken noch, dass in (7) die Grösze 29.16 (in kg. cm.) $= 29.16 : 42.69 = 0.683$ gr. kal. ist. Das ist somit der Wert der Grösze $(k_1 + \gamma_1) - (k_2 + \gamma_2)$ in gr. kal. (siehe unterhalb (7)).

Und schliesslich, dass nach obiger Tabelle die äussere Arbeit $p\Delta v$ unterhalb 2° viel grösser ist als die innere Schmelzwärme λ ; doch oberhalb 2° erst kleiner ist als λ , bei $2^{\circ}.50$ daran gleich wird, um oberhalb $2^{\circ}.50$ wiederum grösser als λ zu werden (bei $14^{\circ}.9$ bis $20^{\circ}.4$ fast 2-mal so gross: Einfluss des hohen Druckes).

Tavel sur Clarens (Schweiz), März 1936.

Physics. — *A naturally occurring chicken provitamin-D.* By A. G. BOER, E. H. REERINK and A. VAN WIJK. (Natuurkundig Laboratorium der N.V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven-Holland) and J. VAN NIEKERK (Biologisch Laboratorium der N.V. Pharmaceutische Producten Mij. PHILIPS-VAN HOUTEN, Leiden-Holland). (Communicated by Prof. G. HOLST).

(Communicated at the meeting of April 25, 1936).

In a very interesting paper WADDELL ¹⁾ has shown that the provitamin-D, contained in cholesterol and showing an absorption spectrum in the ultra-violet region, formerly mistaken for that of ergosterol, must be different from ergosterol. This difference was proved by the fact that irradiated cholesterol is much more active in the chicken-test than irradiated ergosterol, when compared on the basis of the same number of rat units. Our

¹⁾ J. WADDELL, J. Biol. Chem. **105**, 711 (1934).