

Ueber die specifische Wärme starrer Körper,
und Folgerungen bezüglich der Zusammen-
gesetztheit s. g. chemischer Elemente;

von *Hermann Kopp*.

Ich habe für eine sehr große Zahl starrer Körper die Bestimmung der specifischen Wärme ausgeführt; die vollständige Darlegung des von mir angewendeten Verfahrens, der einzelnen experimentalen Resultate und der Folgerungen, welche sich auf Grund dieser neuen Bestimmungen und der schon von anderen Forschern erhaltenen ableiten lassen, werde ich erst in einiger Zeit geben können. Einige allgemeinere Ergebnisse möchte ich in dem Folgenden jetzt schon mittheilen.

Die neue Untersuchung fügt den dafür, daß starre Verbindungen von analoger atomistischer Constitution annähernd gleiche Atomwärme (d. i. das Product aus dem Atomgewicht in die specifische Wärme) haben, bisher bekannten Beispielen eine ziemliche Anzahl neuer hinzu, unter welchen diejenigen ein besonderes Interesse bieten, für welche die Analogie in der Zusammensetzung nur dann vorhanden ist, wenn man die neueren Annahmen für die Atomgewichte dieser Elemente anerkennt *), und für welche die früher gebräuchlichen Formeln und die älteren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente Nichts von den Beziehungen zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht, wie sie wirklich statt haben, hätten

*) Diesen neueren Annahmen gemäß ist im Folgenden gesetzt, für H = 1, Cl = 35,5, O = 16, S = 32, B = 10,9, N = 14, C = 12, Si = 28; R bedeutet ein einäquivalentes Atom eines Metalls (z. B. Na = 23, K = 39,1, Ag = 108), R ein — immer oder in gewissen Verbindungen — zweiäquivalentes (z. B. Ca = 40, Pb = 207, Fe = 56, Cr = 52,2, W = 184 u. s. w.).

vermuthen lassen. Eben so wie kohlensaure oder kieselsaure Salze RCO_3 o. $RSiO_3$ und salpetersaure oder chloresäure Salze RNO_3 o. $RCIO_3$, so haben auch übermangansaure oder überchlorsaure Salze $RMnO_4$ o. $RCIO_4$ und schwefelsaure oder chromsaure Salze RSO_4 o. $RCrO_4$ annähernd gleiche Atomwärmen. Aber den bereits bekannten Ausnahmen von dieser Regelmäßigkeit (dafs nämlich Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung auch ziemlich verschiedene Atomwärmen ergeben können) fügt die neue Untersuchung noch einige Beispiele hinzu.

Die Atomwärme einer Verbindung scheint nur bedingt zu sein durch die empirische, nicht durch die rationelle Zusammensetzung. Analoge Verbindungen, selbst isomorphe, in deren einer eine Atomgruppe an der Stelle eines unzerlegbaren Körpers in der anderen enthalten ist, ergaben ungleiche Atomwärmen; so die Ammoniumverbindungen eine erheblich gröfsere als die entsprechenden Kaliumverbindungen, und auch die Cyanverbindungen eine gröfsere als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Die Atomwärme eines Körpers, welcher in einer Verbindung enthalten ist oder als Bestandtheil in ihr angenommen werden kann, ist somit allerdings indirect ableitbar, indem man von der Atomwärme der Verbindung die von Allem Anderem, was aufserdem in ihr enthalten ist, abzieht *).

*) Indirecte Ableitungen der Atomwärme von Bestandtheilen chemischer Verbindungen sind bereits früher wiederholt versucht worden. Namentlich sind, wie ich hier schon bemerken mufs, Hermann, Schröder, L. Gmelin, Woestyn mit solchen indirecten Ableitungen der Atomwärme, wie sie in diesem Aufsatze besprochen werden, vorausgegangen; ich werde diese Untersuchungen, eben so wie die auf die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Zusammensetzung bei starren Körpern bezüglichen von Neumann, Avogadro, Regnault, Garnier, Balancari, Cannizzaro in der später zu veröffentlichenden ausführlichen Abhandlung eingehender besprechen.

Zieht man z. B. von der Atomwärme der Verbindungen $RR\Theta_4$ (chromsaures Blei oder wolframsaurer Kalk o. a.) — welche beiläufig bemerkt doppelt so groß ist wie die von Verbindungen $R\Theta_2$ (Zinnoxid, Titansäure o. a.) — die Atomwärme der Base $R\Theta$ ab, so bleibt die der Säure $R\Theta_3$; und derselbe Rest bleibt, wenn man von der Atomwärme des sauren chromsauren Kali's $K_2Cr_2\Theta_7$ die des neutralen chromsauren Kali's $K_2Cr\Theta_4$ abzieht. Oder: die Atomwärmen der wasserhaltigen Verbindungen lassen die Betrachtung zu, sie seien die Summen der Atomwärmen der darin enthaltenen wasserfreien Substanz und des darin enthaltenen Wassers im starren Zustand. — Solche indirecte Ableitungen der Atomwärme eines Körpers können allerdings unsicher sein; einmal defswegen, weil in einzelnen Fällen analoge Verbindungen, für welche gleiche Atomwärme zu erwarten aller Grund vorliegt, doch nach den experimentalen Bestimmungen der specifischen Wärme erheblich differirende Atomwärmen haben; dann auch überhaupt defshalb, weil bei solchen Ableitungen sich die ganze relative Unsicherheit in den für eine Verbindung und für das von ihrer Zusammensetzung Abzuziehende bestimmten Atomwärmen auf eine kleine Zahl, den bei der Ableitung bleibenden Rest, wirft. Aber wenn man nicht bloß für einzelne Fälle, sondern für ganze Reihen von correspondirenden Körpern solche Ableitungen vornimmt, können diese doch als so zuverlässige erscheinen, daß die daran sich knüpfenden Betrachtungen beachtenswerth sind.

Es gilt dies namentlich für die Ableitung der specifischen Wärmen und Atomwärmen, welche gewissen Elementen zukommen.

Bekanntlich ergeben die in Beziehung auf ihre specifische Wärme für den starren Zustand untersuchten Elemente fast alle die Atomwärme nahezu gleich groß, etwa = 6, meistens etwas größer (durchschnittlich etwa = 6,4). Daß dies, das

Dulong-Petit'sche Gesetz, für *alle* Elemente gelte, wird im Allgemeinen angenommen, und eine Feststellung der Atomgewichte der Elemente auf den Grund hin als zulässig betrachtet, dafs die Producte aus diesen Atomgewichten in die specifischen Wärmen annähernd gleich seien. Für einige Elemente ist, nach den früher bekannten wie nach meinen eigenen Versuchen über die specifische Wärme, diefs nicht gut durchzuführen; für den Kohlenstoff, das Bor, das Silicium z. B. ist das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht, wie das letztere nach chemischen Betrachtungen angenommen werden mufs oder kann, mehr oder weniger, aber immer erheblich kleiner, als das im Allgemeinen für die anderen Elemente, deren specifische Wärme für den starren Zustand untersucht werden konnte, sich ergebende.

Was diese, bisher gewöhnlich als Ausnahmen oder zweifelhafte Fälle betrachteten Ergebnisse betrifft, gewinnt aber an Bedeutung, wenn man auch die Atomwärmen von Verbindungen, und was diese bezüglich der Atomwärme der Elemente lehren können, mit in Betracht zieht.

Verbindungen solcher Elemente, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechen, zeigen die Regelmäßigkeit, dafs ihre Atomwärmen (*A. W.*) so vielmal gröfser als die eines Elementes sind, als sie elementare Atome in sich enthalten (d. h. dafs sie $\frac{A. W.}{n} = 6,4$ etwa ergeben, wenn *n* die Anzahl der in 1 Atom der Verbindung enthaltenen elementaren Atome bedeutet). Diese Regelmäßigkeit zeigt sich, abgesehen von den Legirungen von Metallen nach bestimmten Atomverhältnissen, bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle; ich habe das Zutreffen dieser Regelmäßigkeit noch bei Chlorverbindungen, welche 7 und selbst 9 solche elementare Atome in 1 Atom der

Verbindung enthalten (ZnK_2Cl_4 oder PtK_2Cl_6 z. B.), bestätigt gefunden. Weniger trifft sie bei den Verbindungen der Metalle mit Schwefel zu ($\frac{A. W.}{n}$ ist hier im Allgemeinen kleiner als 6), und bestimmt nicht mehr bei den Sauerstoffverbindungen der Metalle; bei diesen Sauerstoffverbindungen ist $\frac{A. W.}{n}$ fast durchweg und erheblich kleiner als 6 und um so kleiner, je mehr die Anzahl der Sauerstoffatome die der Metallatome überwiegt. Bei dem Wasser, welches nur Sauerstoff und Wasserstoff enthält, trifft jene Regelmäßigkeit noch weniger zu (man muß natürlich die Atomwärme des Wassers für den starren Zustand desselben in Betracht ziehen); $\frac{A. W.}{n}$ ist hier nur ≈ 3 ungefähr. Und nicht einmal so groß ergibt sich $\frac{A. W.}{n}$ bei einigen von den paar organischen Verbindungen, die ich bisher untersucht habe (z. B. bei dem Rohrzucker, der Weinsäure).

Es giebt dafür, daß bei so vielen Verbindungen jene Regelmäßigkeit sich nicht zeigt, wohl nur Eine Erklärung: daß sie Elemente enthalten, welchen in diesen Verbindungen wenigstens eine andere Atomwärme, als die dem Dulong-Petit'sche Gesetz entsprechende, zukommt. — Man hat früher manchmal angenommen, die specifische Wärme und damit die Atomwärme eines Elements könne in gewissen Verbindungen eine andere als im freien Zustande und in verschiedenen Verbindungen ungleich groß sein. Eine andere Begründung solcher Annahmen, als daß mittelst ihrer sich die Atomwärmen und specifischen Wärmen von Verbindungen in großer Uebereinstimmung mit den durch die Beobachtung gegebenen ableiten lassen (was selbstverständlich ist, aber auch jede Willkür zuläßt und deshalb wenig beweist), kenne ich nicht; denn die Veränderungen in der specifischen Wärme,

deren ein Element (wenn für alle im freien Zustand das Dulong-Petit'sche Gesetz als zutreffend genommen oder die ihm entsprechende specifische Wärme als die normale betrachtet wird) bei dem Eingehen in Verbindungen fähig sein müfste, sind viel gröfser als die, welche man für einen genau untersuchbaren Körper, je nach den physikalisch-verschiedenen Zuständen desselben, als möglich nachgewiesen hat. Im Gegentheil zeigt sich für viele Verbindungen, dafs die in sie eingehenden elementaren Atome die ihnen im freien Zustande zukommenden Atomwärmern auch noch in der Verbindung haben; und ferner, dafs die von dem Dulong-Petit'schen Gesetz abweichenden Atomwärmern, welche sich bei indirecter Ableitung derselben für gewisse Elemente ergeben, denen sehr nahe kommen, welche für diese Elemente durch Untersuchung der specifischen Wärme für den freien Zustand, also direct, gefunden sind. Wenn damit also auch die Ableitung der Atomwärmern respect. der specifischen Wärmern von Verbindungen aus denen der Elemente viel schwieriger — und was die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Rechnung und denen der Beobachtung betrifft, eine viel weniger genügende — wird, scheint mir doch daran festzuhalten zu sein: jedem Elemente komme im Wesentlichen für den starren Zustand und genügenden Abstand vom Schmelzpunkt Eine specifische Wärme zu, welche zwar je nach den physikalischen Umständen — gröfserer Dichtigkeit oder Lockerheit, amorphem oder krystallinischem Zustand u. a. — etwas verschieden sein könne, aber doch nicht so, wie nach einigen der folgenden Bestimmungen die specifische Wärme variabel sein müfste, wenn alle Elemente wirklich dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgten; und ferner: Eine specifische Wärme, welche für das Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen gleich grofs sei.

Wenn man von der Atomwärme der verschiedenen Oxyde der Metalle die Atomwärme des darin enthaltenen Metalls, oder von der Atomwärme sauerstoffhaltiger Salze die Atomwärme des darin mit Sauerstoff Verbundenen (von der Atomwärme von $KClO_3$ z. B. die von KCl , oder von der Atomwärme von $PbSO_4$ die von PbS) abzieht, so bleibt für die Atomwärme von Θ durchweg ein kleinerer Werth als 6. Die Zahlen, welche sich durch solche Ableitungen für die Atomwärme des Sauerstoffs ergeben, lassen an Uebereinstimmung unter sich allerdings zu wünschen übrig, schon aus den S. 364 angeführten Gründen; aber ich glaube nicht, daß die Atomwärme für Θ erheblich von 4 abweichend zu setzen sei. — Vergleicht man die Atomwärmen der kohlen-sauren Salze R_2CO_3 und RCO_3 mit den Atomwärmen der Oxyde $R_3O_3 (= 3R\Theta)$ und R_2O_3 , so ergibt sich die der kohlen-sauren Salze erheblich kleiner; solche Vergleichen lassen ersehen, daß die Atomwärme des Kohlenstoffs in Verbindungen etwa so groß wie die für den freien Kohlenstoff als Diamant gefundene zu setzen ist, = 1,8 für C. — Und ähnliche Vergleichen führen dahin, die Atomwärmen noch anderer Elemente viel kleiner anzunehmen, als dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspräche: z. B. die des Wasserstoffs = 2,3 etwa, die des Bors als zwischen 2 und 3 liegend, die des Siliciums ungefähr = 4, und auch die des Fluors scheint erheblich kleiner als 6,4 zu sein.

Berechnet man mit den in solcher Weise erlangten Zahlen für die Atomwärmen der Elemente die Atomwärme und specifische Wärme der Verbindungen, so ergeben sich in sehr vielen Fällen Resultate, welche mit den direct durch Versuche gefundenen sehr befriedigend übereinstimmen; in vielen anderen Fällen zeigen sich allerdings erheblichere Differenzen. Aber eben so erhebliche Differenzen findet man auch für die Atomwärmen analoger Verbindungen, und zwar

auch mit solchen Elementen als correspondirenden Bestandtheilen, welche im freien Zustand untersucht nahe übereinstimmende Atomwärmen ergaben; Regnault fand in seinen Bestimmungen der specifischen Wärme diese Differenz nicht selten = $\frac{1}{10}$ der fraglichen Atomwärmen und in einzelnen Fällen selbst noch größer.

Die Resultate meiner Untersuchung bestätigen und erweitern, wie ich glaube, wesentlich, was schon früher von Einzelnen darüber ausgesprochen worden ist, dafs nicht alle s. g. Elemente im starren Zustand dem Dulong-Petit'schen Gesetze sich unterordnen. Für eine gewisse Gruppe von Elementen ist dieses Gesetz gewifs gültig; wenn es aber kein allgemein gültiges ist und für gewisse Elemente bestimmt nicht zutrifft, so kann es auch für einzelne Elemente zweifelhaft sein, ob man sie noch als diesem Gesetz entsprechend oder als davon abweichend betrachten soll. Zweifelhaft ist mir diefs z. B. für den Schwefel. Die von Regnault bestimmte specifische Wärme des Schwefels giebt allerdings für diesen Körper eine Atomwärme (6,5), welche der für die Metalle gefundenen sehr nahe kommt; aber die specifische Wärme ist für den Schwefel zwischen 98° und der Mitteltemperatur bestimmt, und die erstere Temperatur liegt dem Schmelzpunkt des Schwefels schon sehr nahe. Bestimmungen der specifischen Wärme des Schwefels zwischen 47° und der Mitteltemperatur ergaben mir Resultate, nach welchen die Atomwärme des Schwefels nur = 5,2 etwa wäre, und eine solche kleinere Atomwärme leitet sich auch indirect für den Schwefel aus den Atomwärmen der Schwefelmetalle ab. Es kann in manchen Fällen schwer sein, in einzelnen kaum zu entscheiden, ob ein gewisses Element im Vergleich zu anderen dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspreche oder nicht.

Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein

gültiges, so ließen sich daraus bezüglich der s. g. chemischen Elemente und der Frage, welche Körper diesen zuzurechnen seien, wichtige Folgerungen ziehen. Und eben so wichtige ergeben sich, wenn man anerkennt, daß jenem Gesetz nicht alle s. g. Elemente untergeordnet sind.

Vergleicht man die Atomwärmen der starren Verbindungen unter einander, so zeigt sich im Allgemeinen, daß die Atomwärme mit dem Complicirtersein der Zusammensetzung — mit der Zahl der elementaren Atome, welche in 1 Atom der Verbindung enthalten sind — wächst. Noch gewisser und ausnahmsloser ist dieß der Fall für Verbindungen, welche nur solche Elemente in sich enthalten, die dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgen.

Wäre dieses Gesetz ein allgemein, für alle Elemente gültiges, so wäre die Folgerung eine berechnete: Wenn es auch zweifelhaft sein mag, ob die für die Chemiker jetzt unzerlegbaren Substanzen, die s. g. chemischen Elemente, wirklich einfache Körper oder nur Verbindungen von jetzt noch unerforschbarer Zusammensetzung sind, so zeigt doch für den letzteren Fall die gleiche Atomwärme dieser Substanzen, daß die chemische Zerlegungskunst an Verbindungen von gleicher Zusammengesetztheit (gleicher Complication oder gleichem Grad des Zusammengesetztheits) ihre Grenze gefunden hat; wenn die s. g. Elemente nicht wirklich chemisch-einfach sind, so sind sie doch — bei aller Unähnlichkeit des chemischen Verhaltens, welches z. B. die verschiedenen Metalle, der Schwefel, das Jod u. a. zeigen — Verbindungen derselben Ordnung. Diese Schlußfolgerung wäre eine berechnete, und es gäbe dann — namentlich nach Beibringung des Beweises, daß eine Gruppe von elementaren Atomen, welche als Einem elementarem Atom in chemischer Beziehung (als correspondirender Bestandtheil in analogen Verbindungen) entsprechend betrachtet werden kann, doch in Beziehung

auf die Atomwärme sich anders verhält als dieses — auch die Atomwärme eines Körpers ein entscheidendes Kriterium dafür ab, ob dieser Körper den chemischen Elementen zuzählen oder als eine chemische Verbindung zu betrachten sei. Dafs für das Jod eine dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die Elemente entsprechende Atomwärme direct gefunden und für das Chlor eine solche indirect ableitbar ist, würde aufer Zweifel stellen, dafs das Jod und das Chlor, wenn überhaupt zusammengesetzt, nicht zusammengesetzter als die anderen s. g. Elemente wären, für welche man das Dulong-Petit'sche Gesetz als gültig anerkennt.

Solche Folgerungen, die bezüglich der Natur der s. g. Elemente von Interesse und für die endliche Erledigung der Frage, ob gewisse Substanzen (das Chlor z. B.) als chemisch-einfache oder mit mehr Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte (als ein Hyperoxyd) zu betrachten seien, von Wichtigkeit sein könnten, sind aber nicht mehr zulässig, sobald das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht mehr als ein allgemein gültiges sondern nur noch als eine auf eine Gruppe von s. g. Elementen beschränkte Regelmäßigkeit anerkannt wird. Betrachtet man noch einerseits die Gröfse der Atomwärme der verschiedenen Substanzen als im Allgemeinen ein Mafs für die Complication ihrer Zusammensetzung abgebend und erkennt man andererseits an, dafs den s. g. chemischen Elementen *nicht* allgemein gleiche Atomwärme zukommt, so erscheint vielmehr die Schlufsfolgerung als eine berechnete, dafs die Chemie, welche die s. g. Elemente nicht weiter zerlegen kann, zum Theil an Verbindungen von gleicher Ordnung (solche könnten z. B. die verschiedenen Metalle sein), zum Theil an einfacher zusammengesetzten Substanzen die Grenze ihrer Zerlegungskunst gefunden hat. Und es erscheint dann allerdings als möglich, dafs ein nachweisbar zusammengesetzter Körper dieselbe Atomwärme haben kann, wie ein s. g. Element. Ein Hyperoxyd $X\Theta$, welches

ein Element enthielte dessen Atomwärme so groß als die des Wasserstoffs, nämlich = 2,3 etwa, würde eine Atomwärme = $2,3 + 4 = 6,3$ etwa haben, d. i. dieselbe wie die der Metalle oder des Chlors oder Jods; ein solches Hyperoxyd könnte, so weit es die Betrachtung der specifischen Wärme beurtheilen läßt, das Chlor allerdings sein.

Es kann auffallen oder selbst unwahrscheinlich aussehen, daß s. g. Elemente die sich in Verbindungen vertreten können, wie z. B. Wasserstoff und Metalle, oder welche selbst in isomorphe Verbindungen als entsprechende Bestandtheile eingehen, wie Silicium und Zinn, ungleiche Atomwärmen haben sollen. Aber es ist dies eigentlich doch nicht auffallender, als daß unzerlegbare und nachweisbar zusammengesetzte Körper, wie z. B. Wasserstoff und Untersalpetersäure oder Kalium und Ammonium sich unter Fortdauer des chemischen Characters der Verbindung vertreten oder selbst in isomorphen Verbindungen als entsprechende Bestandtheile enthalten sein können. — Selbstverständlich ist aber, daß die Unterschiede in den Atomwärmen, welche solche Elemente im freien Zustand ergeben und auch noch in den einfacheren analogen Verbindungen deutlich erkennen lassen, mehr und mehr zurücktreten, je complicirtere analoge Verbindungen man betrachtet, d. h. je mehr Atome derselben Art und mit denselben Atomwärmen zu den elementaren Atomen, für welche die Atomwärme ungleich groß anzunehmen ist, hinzugetreten sind.

Ueber die Einwirkung des Benzils auf Natrium - Amylat; von *A. Borodine* *).

Borodine liefs Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$, auf Natrium - Amylat einwirken, in der Absicht, eine Reihe homologer Säuren zu

*) Aus d. Nuovo Cimento XV, 314 im Répert. de chimie pure IV, 433.