

10. *Ueber die Additivität der Atomwärmen;
von Stefan Meyer.*

Hr. F. Richarz¹⁾ hat vor einiger Zeit auf Grund kinetischer Betrachtungen und in Verfolgung eines von Hrn. L. Boltzmann²⁾ dargelegten Gedankenganges die Gesichtspunkte angegeben, von denen aus die Abweichungen der Atomwärmen von der Dulong und Petit'schen Constante gedeutet werden können.

Kürzlich hat nun Hr. U. Behn³⁾ zuverlässiges, sorgfältig discutirtes Beobachtungsmaterial für die Atomwärmen einer Reihe von Elementen und insbesondere auch die Curven, welche deren Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, beigebracht. Er fand die von Hrn. Richarz begründeten Beziehungen bestätigt und legte bei dieser Gelegenheit den Zusammenhang zwischen Atomwärme und Atomvolumen klar, der von Lothar Meyer bloss angedeutet und von Hrn. Richarz weiter verfolgt worden war.

Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Atommagnetismus und Atomvolumen hatte mich veranlasst⁴⁾, den Molecularmagnetismus von Verbindungen unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse zu betrachten und das erwartete Resultat ergeben, dass Volumencontractionen bez. Volumendilatationen Vermehrung bez. Verminderung der magnetischen Susceptibilität hervorrufen.

Analoge Betrachtungen lassen sich nun auch für die Molecularwärme von Verbindungen anstellen.

Zusammentreffen von kleinem Atomgewicht und kleinem Atomvolumen lässt nach Hrn. Richarz Abweichungen vom Dulong und Petit'schen Gesetze erwarten. Bei Verbindungen

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 63. p. 731. 1871.

3) U. Behn, Wied. Ann. 66. p. 237. 1898; Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.

4) St. Meyer, Ann. d. Phys. 1. p. 668. 1900.

addirt sich die Masse, das Volumen kann aber auch grösser oder kleiner werden als die Summe der Atomvolumina.

Im Falle von Contractionen wären also Abweichungen von der Additivität — dem Joule-Kopp-Neumann'schen Gesetze — zu vermuten und zwar in dem Sinne, dass grössere Abhängigkeit von der Temperatur auftritt und ferner, dass dann die Werte für die Molecularwärmen kleiner ausfallen, als der Summe der Atomwärmen bei gleicher Temperatur entspricht. Bei Dilatationen wäre Vergrößerung oder auch Additivität der Molecularwärmen zu erwarten.

Für die erste Annahme (Abhängigkeit von der Temperatur) unzweideutige Anhaltspunkte aus den vorliegenden Angaben von Molecularwärmen zu finden, gelingt nur unvollkommen wegen des leider sehr spärlichen verlässlichen Beobachtungsmateriales.¹⁾

Bessere Vergleiche ermöglichen die absoluten Werte bei nahe gleicher (Zimmer-)Temperatur.

So zeigen das erwartete Verhalten bei starker Contraction die Substanzen²⁾:

Substanz	Moleculargewicht μ	Dichte γ	Molecularvolumen α	Summe der Atomvolumina $\Sigma \alpha_e$	Specificische Wärme c	Molecularwärme a	Summe der Atomwärmen $\Sigma \alpha_e$
Sb ₂ S ₃	336,2	4,6	73,1	< 82,9	0,084	28,2	< 29,2
FeS ₂	120,1	4,9	24,5	< 38,6	0,128	15,4	< 17,6
MnS	87,1	4,0	21,8	< 22,6	0,139	12,1	< 12,5
PbBr ₂	366,8	6,6	55,6	< 71,9	0,053	19,4	< 21,4
KBr	119,1	2,7	44,0	< 72,3	0,113	13,5	< 14,1

1) Immerhin scheinen z. B. die von Bellati und Lussana bei Cu₂S (einer Substanz vom Molecularvolumen 28,5 gegenüber der Summe der Atomvolumina 29,4) erhaltenen Resultate für die specifischen Wärmen bei 50° (0,122), 100° (0,134) und 190° (0,145) dafür zu sprechen.

2) Die Werte für die specifischen Wärmen und für die Dichten sind den Tabellen von Landolt und Börnstein 1894 entnommen, für die Atomwärmen, wo Angaben vorhanden sind, diejenigen von U. Behn benutzt; die Atomgewichte sind nach den Festsetzungen der Deutschen chem. Gesellschaft 1898 angenommen.

Bei geringer Volumenvermehrung verhalten sich die meisten Stoffe bezüglich der Atomwärmen nahe additiv. Als Beispiele mögen hierfür dienen:

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_e$	c	a	Σa_e
PbS	238,0	7,5	31,7	33,8	0,050	11,9	12,0
FeS	88,1	4,7	18,7	22,0	0,136	12,0	11,9
NiS	90,8	4,6	19,7	22,4	0,128	11,6	11,9
ZnS	97,5	4,1	23,8	24,8	0,123	12,0	11,8

Umgekehrt findet sich bei Dilatation Vergrößerung der Molecularwärme, wie z. B. bei:

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_e$	c	a	Σa_e
Cu ₂ J ₂	380,9	4,4	86,8	> 65,4	0,069	26,3	> 25,2
AgJ	234,8	5,6	42,0	> 35,8	0,061	14,3	> 12,8

Und wieder nahe erfüllte Additivität, wo die Volumenänderung gering ist:

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_e$	c	a	Σa_e
HgS	282,4	7,7	30,1	29,8	0,052	12,1	12,4
PbJ ₂	460,6	6,2	74,3	69,3	0,043	19,8	19,8

Hingegen findet sich, wenn auch ganz vereinzelt, das entgegengesetzte Verhalten, wie bei:

SnS ₂	182,6	4,5	40,6	47,7	0,119	21,7	18,1
------------------	-------	-----	------	------	-------	------	------

Ob hier die spezifische Wärme ungenau bestimmt ist (etwa infolge vernachlässigter chemischer Prozesse zwischen 12° und 95° während der Bestimmung von c) oder die Regel versagt, bleibt wohl noch zu entscheiden.

Die besten Bestimmungen für spezifische Wärmen liegen für die Oxyde vor, doch tritt hier die Schwierigkeit ein, dass weder für das Atomvolumen noch für die Atomwärme des festen Sauerstoffs derzeit direct gefundene Angaben möglich sind. Man muss hier also mit einer gewissen Willkür vor-

gehen. Da aber auch sonst die Angaben für die Dichten sowohl als für die specifischen Wärmen erheblich voneinander abweichen und hier nur relativ grosse Unterschiede als beweiskräftig gelten können, vermag diese Willkür das Gesamtergebnis nicht zu beeinträchtigen.

Für das Atomvolumen lässt sich aus der allgemeinen Curve für die Atomvolumina der Elemente mit einiger Wahrscheinlichkeit für Sauerstoff der Wert 8 annehmen.

Für die Atomwärme hat Kopp als Mittelwert, aus einer grossen Reihe von Oxyden additiv berechnet, die Zahl 4,0 angegeben. Da aber die Mehrzahl der Oxyde unter Volumencontraction gebildet wird, lässt sich im Sinne der obigen Anschauung nicht an diesem Wert festhalten. Berechnet man die Atomwärme von Sauerstoff aus solchen Oxyden, die keine erhebliche Volumenveränderung erleiden, so erhält man hauptsächlich eine beträchtlich grössere Zahl.

Als solche Verbindungen können gelten:

Substanz	Molecularwärme	Hieraus Atomwärme von O
Sb ₂ O ₃	26,8	5,0
As ₂ O ₃	25,3	4,6
PbO	11,4	5,2
Cu ₂ O	15,9	4,3
MnO	11,2	5,5
MoO ₃	22,2	5,3
HgO	11,5	4,9
WO ₃	20,6	4,8

Mittel 4,9

Dieser Mittelwert 4,9 ist der folgenden Tabelle zu Grunde gelegt.¹⁾

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_e$	c	a	$\Sigma \alpha_e$
Al ₂ O ₃	102,2	3,9	26	< 45	0,185	18,9	< 26,1
Sb ₂ O ₃	288,0	5,2	55	≅ 59	0,093	26,8	≅ 26,5
As ₂ O ₃	198,0	3,7	54	≅ 50	0,128	25,3	≅ 26,1

1) Das Zeichen \cong bedeutet: in erster Annäherung gleich.

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_c$	c	a	$\Sigma \alpha_c$
BeO	25,1	3,1	8	< 13	0,247	6,2	< 8,8
PbO	222,9	9,2	24	\doteq 26	0,051	11,4	\doteq 11,1
CeO ₂	172,0	6,7	26	< 37	0,088	15,1	< 16,1
Cr ₂ O ₃	152,2	5,0	30	< 39	0,177	26,9	< 27,3
Fe ₃ O ₄	232,0	5,2	45	< 54	0,156	36,2	< 37,9
Fe ₂ O ₃	160,0	5,1	31	< 38	0,156	25,0	< 26,9
GeO ₂	176,0	4,7	37	> 29	0,129	22,6	> 15,3
In ₂ O ₃	276,0	7,2	38	< 55	0,081	22,4	< 27,7
Cu ₂ O	143,2	5,9	24	\doteq 22	0,111	15,9	\doteq 16,5
CuO	79,6	6,4	12	< 15	0,128	10,2	< 10,7
La ₂ O ₃	324,0	6,4	51	< 69	0,075	24,3	< 27,1
MgO	40,4	3,4	12	< 22	0,244	9,9	< 10,8
MnO	71,0	5,1	14	\doteq 15	0,157	11,2	\doteq 11,6
Mn ₂ O ₃	158,0	4,5	35	< 38	0,162	25,6	< 28,1
MnO ₂	87,0	5,0	15	< 30	0,159	13,8	< 16,5
MoO ₃	144,0	4,4	33	\doteq 35	0,154	22,2	\doteq 21,0
HgO	216,3	11,1	20	\doteq 22	0,053	11,5	\doteq 11,5
SiO ₂	60,4	2,7	22	< 27	0,186	11,2	< 15,0
TiO ₂	80,1	4,3	19	< 27	0,172	13,8	< 15,2
WO ₃	232,0	6,8	34	\doteq 34	0,089	20,6	\doteq 21,0
ZnO	81,5	5,6	15	< 17	0,125	10,2	< 10,9
SnO ₂	150,5	6,9	22	< 32	0,089	13,4	< 16,1
ZrO ₂	122,6	5,7	22	< 38	0,108	13,2	< 15,8

Die ganze Tabelle bestätigt die Erwartungen und zwar in besonders auffallender Weise bei Al₂O₃, In₂O₃, MnO₂, SiO₂, ZnO, ZrO₂ (Contraction) einerseits und bei GeO₂ (Dilatation) andererseits.

Doch finden sich gleichfalls bei den Oxyden auch Ausnahmen von der aufgestellten Regel und zwar:

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_c$	c	a	$\Sigma \alpha_c$
B ₂ O ₃	70,0	1,8	39	32	0,088	15,1	16,1
Bi ₂ O ₃	465,0	8,1	57	66	0,061	28,4	27,1

Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, dass hier die vorliegenden Werte nicht ganz verlässlich sind.¹⁾

Jedenfalls wird man nach dem Gesagten additives Verhalten der Atomwärmen zur Molecularwärme, d. h. genaue Erfüllung des Joule-Kopp-Neumann'schen Gesetzes nur dort erwarten dürfen, wo auch, mindestens annähernd, Additivität der Atomvolumina zum Molecularvolumen besteht.

Wien, Physikal. Institut d. Universität, März 1900.

1) Beimengungen anderer Oxydationsstufen würden zur Erklärung hinreichen.

(Eingegangen 2. April 1900.)