Ueber die Proportionen,

IN DEN SICH DIE WÄRME MIT DEN CHEMISCHEN ELEMENTEN-UND IHREN VERBINDUNGEN VEREINIGT, UND ÜBER DIE MISCHUNGS-GEWICHTE, ALS QUOTIENTEN DER SPECIFISCHEN GEWICHTE DER KÖRPER DURCH IHRE WÄRME-CAPACITÄT BETRACHTET;

VON R. HERMANN.

ÜBER DIE PROPORTIONEN,

in den sich die Wärme mit den chemischen Elementen und ihren Verbindungen vereinigt, und über die Mischungs-Gewichte, als Quotienten der specifischen Gewichte der Körper durch ihre Wärme-Capacität betrachtet;

von R. Hermann.

Die Modificationen der Gravitation, als, Adhäsion, Cohäsion, namentlich chemische Attraction und selbst Affinität, sind zwar in ihren Phänomenen vielseitig studirt worden, aber noch ist man weit davon entfernt, die Verknüpfung des Bandes blos gelegt zu haben, welches sie gemeinshaftlich umschlingt; noch ist man weit davon entfernt, die Gesetze, die Kepler und Newton in den Sternen lasen, in gleicher Allgemeinheit auf die Erscheinungen der irdischen Anziehung anwenden zu können.

Ich habe versucht mir im Sinne der dynamischen Philosophie eine Vorstellung von den Ursachen der chemischen Attraction, namentlich von den, einer Folge derselben, der chemischen Proportionen, zu machen, da mich die Atomen-Lehre nicht befriedigte. Ich werde die Resultate der deshalb angestellten Untersuchungen mittheilen, ohne deshalb die Prätension zu haben, jene tief eingewurzelte Lehre erschüt-

tern zu wollen. Die Thatsachen mögen sprechen, und einem Saamen gleich ausgestreut werden, der, wenn er gut ist, irgend-wo fruchtbaren Boden findet, auf dem er aufgehen und Früchte tragen kann; der aber, wenn er schlecht ist, verfault. — Ich werde diess nicht bedauern.

Bei meinen Untersuchungen über die Ursachen der chemischen Proportionen fasste ich zuerst die Schwere schärfer in Auge, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass die chemische Attraction in der mechanischen begründet seyn müsse. Doch sah auch ich bald, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Erscheinungen statt finde, und dass sich die chemische Attraction namentlich keinesweges in allen Fällen wie die Masse der aufeinander wirkenden Körper verhalte. Ich war aber bald genug so glücklich, mich in den Stand gesetzt zu sehen, jene Differenz in Rechnung bringen zu können. Es verhält sich nämlich die chemische Attraction wie die mechanische, modificirt durch die Wärme-Capacität der Körper. Bei chemischen Verbindungen ziehen sich die Elemente an, oder halten sich vielmehr fest: wie die Quotienten ihrer Masse durch ihre Wärme-Capacität.

Die Arheiten, aus denen dieses Gesetz hervorging, werde ich in nachstehender Ordnung vortragen.

- 4.) Ueber die specifische Schwere der Elemente und über Beziehungen zwischen der specifischen Schwere ihrer starren und gasartigen Formen.
- 2.) Ueber die Wärme-Capacität der Elemente, namentlich über die Proportionen, in den sich ihre Räume mit der Wärme verbinden.

- 3.) Ueber die Methoden, deren ich mich zur Bestimmung der specifischen Wärme der Körper bediente, so wie über die Resultate dieser Untersuchungen.
- 4.) Betrachtungen über die Gesetze, nach denen sich die Wärme mit festen Körpern vereinigt.
 - a.) Ueber die Gesetze, nach denen sich die Wärme mit den Elementen verbindet.
 - b.) Ueber die Gesetze, nach denen sich die Wärme mit Verbindungen der ersten Ordnung vereinigt.
- 5.) Betrachtungen über die Gesetze für die Mischungs-Gewichte.
 - a.) Ueber die Gesetze für die Mischungs-Gewichte der Elemente.
 - b.) Ueber die Gesetze für die Mischungs-Gewichte der Verbindungen.

I.

Ueber die specifische Schwere der Elemente und über Beziehungen zwischen der specifischen Schwere ihrer starren und gasartigen Formen.

Wenn die chemischen Proportionen in den Gesetzen für die Schwere begründet sind, so müssen sich die Elemente anziehen, wie ihre Massen, d. h. ihrem specifischen Gewichte proportional. Die Mischungs-Gewichte müssten demnach den specifischen Gewichten der Elemente proportional seyn. — Diese Betrachtung veranlasste mich die specifischen Gewichte der Elemente mit ihren Mischungs-Gewichten zu vergleichen. Es ergab sich dabei, dass, wie längst bekannt, die specifischen Gewichte der gasförmigen Elemente, genau ihren Mischungs-Gewichten proportional seyen; dagegen schienen auf dem ersten Blick, die specifischen Gewichte der starren Elemente, in keinem klaren Zusammenhange mit den Mischungs-Gewichten zu stehen. - Bei einer aufmerksameren Vergleichung fand ich aber, ebenso wie Dumas bei seinen Untersuchungen über die relativen Räume der Atome, dass die Quoti enten der specifischen Gewichte der starren Elemente durch ihre specifischen Gewichte im gasförmigen Zustande in einer b estimmten Beziehung zu einander stehen.

Solche Quotienten habe ich für folgende Stoffe berechnet:

Kalium	= 122	Zinn	=	692
Natrium	= 110	Kadmium	=	861
Jod	= 440	Arsenik	=	876
Antimon	= 579	Gold	=	1095
Wismuth	= 508	Platin	=	1234
\mathbf{T} ellur	= 536	Titan	=	1218
Silber	= 5,41	Zink	=	1184
Phosphor	= 630	Kupfer	=	1546
${\bf Schwefel}$	= 690	Kobalt	=	1608
Selen	= 606	Nickel	=	1624
Blei	= 614	Eisen	=	1613

Ein Blick auf diese Tabelle lehrt:

4.) Die Quotienten verwandter Stoffe sind sich nahe gleich, so haben:

Kalium und Natrium;
Antimon und Wismuth;
Tellur und Silber;
Schwesel und Selen;
Zinn und Blei;
Nickel und Eisen; u. s. w.

nahe gleiche Quotienten; und

2.) die höheren Quotienten können fast Multipla einer geringen Anzahl ganzer Zahlen mit den niedrigsten genannt werden.—Setzt man nämlich den Quotienten für Natrum=1, so verhalten sich die der übrigen Stoffe wie folgt:

Man sieht also, dass sich diese Quotienten verhalten, nahe wie: 4: 4: 5: 6: 8: 40: 44: 44: 45, mithin nahe wie die Glieder der arithmetischen Zahlen-Reihe.

Was folgt nun aus dieser Thatsache? Gewiss nichts anderes, als dass gleiche Raumtheile starrer Elemente bey ihrer Umbildung zu Gas, Anzahlen von Gas-Raumtheilen geben, die sich zu einander wie die Glieder der arithmetischen Zahlen-Reihe verhalten.

Wenn 4 Volumen Kalium und Natrium 440 Volume Kalium und Natrium Gas geben, so werden:

```
1. Vol. Jod. 4. 110 = 440

1. Vol. Antimon 5. 110 = 550

1. Vol. Schwefel 6. 110 = 660

1. Vol. Eisen 15. 110 = 1650
```

Ich glaube demnach, dass ein Gesetz existirt, nach dem 4 Volumen starrer Elemente, entweder 440 Volume Gas oder ein Multiplum dieser Anzahl mit den Gliedern der arithmetischen Zahlen-Reihe, von 4 bis 45, geben müssen, und betrachte die Differenzen, die man erhält, wenn man das specifische Gewicht der starren oder gasförmigen Elemente nach diesem Gesetze berechnet, hervorgebracht, hauptsächlich durch die Hindernisse, die die zunehmende Starrheit der Stoffe, bei ihrem Festwerden, der freien Ausgleichung der Attractiv-und Repulsiv-Kräfte entgegensetzt. Die specifischen Gewichte der starren Elemente sind demnach nicht ganz genau die, die ihnen eigentlich zukommen. Ihr wahrer VVerth entspricht den Producten der Zahl 440 mit 4 bis 45 und mit den specifischen Gewichten ihrer Gase.

Es würden sich demnach durch die Rechnung specifische Gewichte der starren Stoffe ergeben, die von den gefundenen etwas abweichen, ebenso wie es theoretische und beobachtete Quotienten der specifischen Gewichte der Gase in die ihrer starren Formen giebt. Der grösseren Bequemlichkeit wegen, werde ich für sie die Benennung: normale und beobachtete specifische Gewichte starrer Elemente wählen, und die oft erwähnten Quotienten der specifischen Gewichte der Gase in die specifischen Gewichte ihrer starren Formen: Verdichtungs-Zahlen, auch Repräsentanten der Gasbildungs-Fähigkeit der Elemente nennen, und bei ihnen ebenfalls einen Unterschied zwischen normalen oder theoretischen und beobachteten Verdichtungs-Zahlen machen.

In nachstehender Tabelle habe ich beobachtete und theoretische Verdichtungs-Zahlen; so wie beobachtete und normale specifische Gewichte vieler Elemente zusammengestellt:

-	
Ξ	
Ħ	
Ľ	
Ħ	

1613 1650	1624 1650	1608 1650	er 1546 1540	1184 1210	1218 1210	n 1234 1210	1095 1100	876 880	nium 861 880	692 660	614 660	606 660	690 660	hor 630 660	541 550	535 550	508 550	mon 579 550	444 440	122 110	Natrium 110 110 64	Zahlen. bac	tungs-Zah-	Verdich- Verdichtungs- S	
	-		6086,5 6092,2			<u> </u>			6107,5 6130,0		57,2 8543,0		89,0 1327,2						<u>.</u>	600,3 538,9	649,1 639,8	htete. 0.) normate	heo- 1, , ,	Sauerstoff—1.	
7,84	8,82	8,70	8,72	7,00	5,30	21,30	19,51	5,95	8,75	7,29	11,40	4,30	1,99	1,74	10,50	6,34	9,82	6,70	4,94	0,86	0,93	1 🖺	a.) beo-	Wass	•
8,00	8, 73	8, 72	8,72	6,98	5, 26	21, 06	19,58	5,92	8,78	6,95	12,23	4,67	1,90	1,85	10,65	6,35	10,48	6,35	4,84	0,77	0,91	ог) погшале,	_	Wasser === 1.	
Broling.	Tupputi.	Berzeiius.	Berzelius.	Berzelius.	Wollaston.	Berzelius.	Berzelius.	Guibourt.	John.	Kupffer.	Berzelius.	Berzelius.	Brisson.	Mitscherlich.	Brisson.	Reichenstein.	Brisson.	Brisson.	Gay-Lussac.	Gay-Lussac.	Davy.	genommen wurden.	wichte starrer Stoffe an-	namen der Schriftsteller nach deren Angaben bei- stehende specifische Ge-	1 0 1 1

Allein nicht blos rücksichtlich der wahren specifischen Gewichte starrer Stoffe erlauben die theoretischen Verdichtungs-Zahlen Schlüsse; sie beweisen auch, dass ein inniger Zusammenhang zwischen jenen und den Mischungs-Gewichten statt finde.

Die specifischen Gewichte der Gase können nämlich als identisch betrachtet werden mit den Mischungs-Gewichten. Da nun die normalen specifischen Gewichte der starren Elemente hinwieder als zusammengesetzte Grössen betrachtet werden können, nämlich als Multipla der specifischen Gewichte der Gase mit den Verdichtungs-Zahlen; letztere aber hinwieder als Multipla der Zahl 440 mit einigen Gliedern der arithmetischen Zahlen - Reihe; so ergiebt sich, dass die Mischungs-Gewichte proportional seyn müssen den Quotienten ihrer normalen specifischen Gewichte im starren Zustande, durch wenige Glieder der Zahlen-Reihe.

Zur leichtern Uebersicht der Wahrheit dieses Satzes, habe ich folgendes Schema entworfen.

Kalium, Natrium.	1
Jod	4
Silber, Wismuth, Antimon, Tellur.	5
Schwefel, Phosphor, Selen, Blei, Zinn.	6
Quecksilber	7
Arsenik, Kadmium	8
	9
Gold.	10
Platin, Titan, Zink	11
	12 13
VunCon	14
Kupfer	15
Misch, Mobile, Michell I I I I I	

Man dividire die normalen specifischen Gewichte der in vorstehendem Schema aufgeführten Elemente, durch die beistehenden Zahlen und man wird Quotienten bekommen, die ihren Mischungs-Gewichten proportional seyn müssen.

Beispiel:

Die normalen specifischen Gewichte des Schwefels und Kupfers betragen: 4,90 und 8,72. Es muss sich demnach verhalten:

$$\frac{4,90}{6}$$
: $\frac{8,72}{4}$:: 201,16: 395,69.

Die Mischungs-Gewichte sind also proportional:

- 4.) den specifischen Gewichten der gasförmigen Elemente
- 2.) den Quotienten der normalen specifischen Gewichte der starren Elemente durch die 15 ersten ganzen Zahlen der Zahlenreihe.

II.

Ueber die Wärme-Capacität der Körper, namentlich über die Proportionen, in den sich ihre Räume mit der Wärme verbinden, so wie über die Ursache der Mischungs-Gewichte.

Aus vorstehendem Abschnitte wird man ersehen haben, dass gleiche Raumtheile starrer Elemente entweder 410, oder ein Multiplum von 410 mit 4 bis 45 Gas geben. Diese Thatsache musste in der Wärme-Capacität der Stoffe begründet seyn. Ich verglich daher die specifische Wärme der Elemente mit ihrer Gasbildungs-Fähigkeit, ohne dabei Aufklärung zu finden. Bei der Berechnung ihrer relativen Wärme aber, durch Multiplication ihres specifischen Gewichts im starren Zustande mit ihrer specifischen Wärme, wurde ich freudig überrascht, denn ich sah, dass die relative Wärme der starren Elemente ihrer Gasbildungs-Fähigkeit proportional sey.

Folgende Tabelle wird den Beweis liefern:

Namen.	Normale spe- cifische Ge- wichte.	Normale spe- cifische VVär- me.	Product oder relative VVär-	Proportionen.
Antimon. Wismuth. Cadmium. Schwefel. Selen. Blei. Zinn. Quecksilber. Arsenik. Phosphor. Tellur.	6,35. 10,48. 8,78. 1,90. 4,67. 12,23. 6,95. 13,96. 5,92. 1,85. 6,35.	0,0465. 0,0280. 0,0360. 0,1864. 0,0758. 0,0290. 0,0510. 0,0296, 0,0797. 0,2867. 0,0930.	0,2772. 0,2772. 0,2772. 0,3543. 0,3547. 9,3543. 0,3543. 0,4133. 0,4724. 0,5314. 0,5905.	5. 5. 6. 6. 6. 7. 8. 9.
Silber. Gold. Platin. Zink. Kupfer. Nickel. Eisen.	10,65. 19,58. 21,06. 6,98. 8,72. 8,73. 8,00.	0,0555. 2,0301. 0,0308. 0,0930. 0,0948. 0,1014. 0,1105.	0,5905. 0,5905. 0,6495. 0,6495. 0,8267. 0,8857.	10. 10. 11. 11. 14. 15. 15.

Vorstehende Tabelle beweisst, dass sich die Wärme mit den Elementen ihren Räumen proportional verbinde: denn die berechnete relative Wärme der Elemente ist stets ein Multiplum der Zahl 0,05905 mit den 45 ersten Gliedern der einfachen Zahlen-Reihe. Setzt man die Zahl 0,05905=4, so verbinden sich gleiche Raumtheile der verschiedenen starren Elemente mit 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 40, 44, 44, 45 Theilen Wärme.

Ausserdem geht aus dieser Tabelle der wichtige Satz hervor: dass die relative Wärme der starren Elemente ihren Verdichtungs-Zahlen, mithin ihrer Gasbildungs-Fähigkeit, pro-

portional sey; denn sie verhält sich bei gleichen Elementen, wie ihre Verdichtungs-Zahlen. Zum Beispiel:

Die Verdichtungs-Zahlen des Eisens und Nickels betragen 45×440 ; ihre relative Wärme beträgt $45 \times 0,05905$. Die Verdichtungs-Zahlen des Zinns und Bleis betragen 6×440 , ihre relative Wärme beträgt $6 \times 0,0590$ u. s. w.

Dulong und Petit thaten dar, dass die Atomen-Gewichte der Elemente mit ihrer specifischen Wärme multiplicirt, gleiche Producte gäben. Sie folgerten daraus das Gesetz: dass die Atome gleiche Wärme-Capacität besässen. Doch glaube ich, dass man diese Erfahrung auch ohne Hülfe der Atome erklären könne. Sie scheint mir in eben erwähnter Thatsache begründet zu seyn, dass die starren Elemente ihrer Wärme-Capacität proportionale Gas-Quantitäten geben; denn: 4 Volumen starres Eisen verbindet sich mit 45 Theilen Wärme und giebt 45 × 140 Volume Eisengas. 4 Volumen starres Blei verbindet sich mit 6 Theilen Wärme und giebt 6×440 Volume Bleigas. Bei unverändertem Vermögen sich mit der Wärme zu verbinden, werden demnach 4 Volumen Eisengas 45 × 440 weniger Wärme-Capacität besitzen, als 4 Volumen starres Eisen, und 4 Volumen Bleigas 6 × 410 weniger, als 4 Volumen starres Blei. - Da diese Verminderung der Wärme Capacität der Gase genau der Ausdehnung gleich ist; die sie bei der Umwandlung aus dem starren Zustande zu Gas erlitten, so müssen gleiche Volume der Gase beider Metalle genau gleiche Wärme-Capacität besitzen.

Dasselbe gilt für alle übrigen Elemente.

Bisher erhielten wir also folgende Resultate: In dem ersten Abschnitte wurde bewiessen, dass die Mischungs-Gewichte proportional seyen : den Quotienten der specifischen Gewichte starrer Elemente durch ihre Verdichtungs-Zahlen; in dem 2^{ten} dagegen, dass die Verdichtungs-Zahlen proportional seyen : der relativen Wärme der Elemente.

Es ist dadurch mathematisch erwiesen: dass die Mischungs-Gewichte der Elemente proportional seyn müssen: den Quotienten ihrer specifischen Gewichte im starren Zustande durch ihre relative Wärme.

Dieses Gesetz bezieht sich auch auf Gase, da die gasförmigen Elemente ihren Mischungs-Gewichten proportionale specifische Gewichte und alle gleiche relative Wärme besitzen.

Die Mischungs-Gewichte sind also das Product der Ausgleichung zweier Kräfte, dié sich in der Richtung ihres Strebens ganz entgegen gesetzt sind. - Die eine dieser Kräfte ist die Schwere; sie wirkt der Masse, oder dem Gewichte proportional, mit dem gleiche Räume der Stoffe nach einem Centrum zu streben. Die andere ist die Wärme; sie wirkt ebenfalls ihrer Masse proportional, aber in einer der Schwere gänzlich entgegengesetzten Richtung. Wo in der Mechanik 2 Kräfte in entgegengesetzter Richtung wirken, ist das Maass der Bewegung des Körpers, auf den sie wirken, der Differenz dieser Kräfte gleich. Dieser Fall sollte auch bei der Thätigkeit eintreten, die aus dem Conflict der Schwere und Wärme hervorgeht. Wir haben aber gefunden, dass dem nicht so sey; sondern dass diese Thätigkeit den Quotienten der Schwere durch die ärme entsprechen. Bei der chemischen Attraction entsteht stets ein Conflict beider Kräfte; die chemische Anziehung kann daher weder nach den alleinigen Gesetzen für die Schwere, noch die chemische Repulsion nach den alleinigen Gesetzen für die Wärme erfolgen. Es tritt eine Lähmung der beiderseitigen Wirkungen ein, in deren Folge zwar entweder Abstossung oder Anziehung statt findet, die aber in beiden Fällen geringer seyn muss, als wenn Schwere oder Wärme allein wirkten. Das Maass für diese modificirte Thätigkeit wird durch das Gesetz ausgedrückt: dass sich die Stoffe bei chemischer Thätigkeit anziehen oder abstossen, wie die Quotienten ihrer specifischen Gewichte durch ihre relative Wärme, oder wie die Quotienten ihres Gehaltes an Schwere und Wärme in gleichen Räumen. Die Mischungs-Gewichte, als die Produckte jener modificirten Wirkung, müssen daher jenen Quotienten proportional seyn.

Da es den Vortrag der nachfolgenden Untersuchungen wesentlich erleichtern dürfte, so werde ich schon jetzt die bisher gemachten Erfahrungen in mathematische Formeln bringen. Man nenne das specifiche Gewicht starrer Elemente a; ihre specifische VVärme b; so ist ihre relative VVärme = ab; und:

ihr Mischungs-Gewicht = $\frac{a}{ab}$.

Supponirt man für a die Zahl 1, so sind die Mischungs-Gewichte der Elemente proportional der Formel 5, oder man wird durch Division der Zahl 1 durch die specifische Wärme der Elemente Zahlen bekommen, die den Mischungs - Gewichten derselben in einer Reihe entsprechen, in der das Mischungs-Gewicht des Wassers zur Einheit genommen wurde. Da sich nun das specifische Gewicht eines Wasserbildenden Gas-Gemenges zu dem des Sauerstoff-Gases verhält wie 0,375: 1; so wird man durch Division der specifischen

Wärme der Elemente in die Zahl 0,375 Quotienten erhalten, die den Mischungs-Gewichten derselben in einer Reihe entsprechen, in der das Sauerstoff-Gas zur Einheit genommen wurde. Da also $\frac{0.375}{6} = m$ (m bedeute Mischungs-Gewicht); so ist bm = 0,375; oder die Mischungs-Gewichte einer Reihe, in der Sauerstoff zur Einheit genommen wurde, geben mit ihrer specifischen Wärme multiplicirt, stets die Zahl 0,375.

III.

Ueber die Methoden, deren ich mich zur Bestimmung der specifischen Wärme der Körper bediente, so wie über die Resultate dieser Bestimmungen.

Die wichtigen Folgerungen, die sich aus der Wärme-Capacität der Elemente ziehen liessen, forderten mich auf, die specifische Wärme möglichst vieler Stoffe zu bestimmen. Ich bediente mich dabei verschiedener Methoden.

Anfangs brauchte ich den Calorimeter von Lavoisier und Laplace. Fig. 4. Dieses Instrument giebt recht gute Resultate, nur darf man nicht mit geringen Mengen arbeiten, sondern muss die zu prüfenden Stoffe pfundweis anwenden. — Wenn man übrigens nicht bei einer Temperatur von o arbeiten will, so muss man zuvor die Quantität von Eis bestimmen, die durch das unvermeidliche Eindringen von warmer Luft in den Apparat geschmolzen wird. Man bestimme also die Quantität des Wassers, die vom Eise in einer gegebenen Zeit abtropft und lege erst, nach dem man diese Grösse kennt, den Stoff, dessen Wärme-Capacität man bestimmen will, in das Instrument ein. Wenn man nun die Zeit misst, die er darin zubringt, so ist man im Stande die Quantität des Eises, die durch die eingedrungene warme Luft geschmolzen wurde, bei der Berechnung mit in Anschlag zu bringen.

Nach Abzug dieser Correctur gaben mir 6720 Gran Wasser von 50° C. in 2 Versuchen:

a) 4114 Gran
b) 3963 Gran
geschmolzenes Eis.

Hiernach betrüge die absolute Wärme des Wassers nach:

a) 0,01224 und nach b) 0,01179

im Mittel also: 0,012015.

Nach Lavoisier und Laplace beträgt sie 0,0433333.

Ich habe den Grund dieser Differenz nicht auffinden können.

Phosphor wurde bis 40° C. erhitzt. Er schmolz Eis, dessen Menge betrug:

- a) für 6654 Gran Phosphor: 832 Gran Eis.
- b) für 5784 Gran Phosphor: 720 Gran Eis.

Nach dem ersten Versuche würde die absolute Wärme des Phosphors: 0,00312; nach dem 2^{ten} Verzuche dagegen 0,00310 betragen; im Mittel also: 0,00311. Die specifische Wärme des Wassers verhält sich demnach zu der des Phosphors wie 1: 0,2588.

Nach der Methode von Dulong und Petit erhielt ich dagegen die specifische Wärme des Phosphors zu: 0,2900.

Die Nothwendigkeit grosse Quantitäten der zu prüfenden Stoffe anwenden zu müssen, erlaubt keine sehr allgemeine Anwendung der Methode von Lavoisier und Laplace. Ich suchte diesem Uebelstande abzuhelfen, ohne nöthig zu haben das Princip, die specifische Wärme durch die Quantität dadurch geschmolzenen Eises zu bestimmen, verlassen zu müssen. Ich

wählte als Mittel der Messung die Volumen-Aenderung des Eises beim Schmelzen, und construirte demnach einen Apparat, der folgende Einrichtung hatte. Fig. 2.

A ist-ein Glascylinder, der durch eine Deckelschraube fest verschlossen werden kann. Er ist bestimmt um Wasser von o und Eisstücke aufzunehmen. In den Messingdeckel von A wird eine Hülse aus Messingblech B eingeschraubt. Sie nimmt eine Kapsel E auf, die den Stoff enthält, dessen Wärme-Capacität geprüft werden soll. — C ist ein kalibrirtes Glasrohr und D eine kleine Pumpe.

Soll ein Versuch angestellt werden, so fülle man A mit Wasser und Eis an, und stelle den ganzen Apparat in Eis. Durch Herabdrücken des Embolus der Pumpe treibe man Wasser in dem Glasrohre C in die Höhe. Man fülle nun das Gefäss E mit einer bestimmten Quantität des zu prüfenden Stoff's an, erwärme ihn und bestimme seine Temperatur durch einen Thermometer, der in E befestigt bleibt. Man setze hierauf E in B ein und lasse es hier bis auf o auskühlen. Durch die Wärme die E und sein Inhalt ausstrahlt, wird in A Eis geschmolzen werden. Das Volumen des Wassers wird sich deshalb in A vermindern und sein Stand in C sinken. Die specifische Wärme der Stoffe wird sich bei gleichen Gewichtstheilen und gleicher Temperatur verhalten, wie die Anzahl der Grade, die das Wasser in C herabsank. Ueber die Anwendbarkeit des beschriebenen Instrumentes habe ich übrigens nur wenig Erfahrung. Ich beschrieb seine Construction blos deshalb, weil ich das Princip derselben für richtig halte und weil Fälle eintreten können, wo man zu ihm seine Zuflucht nehmen müsste.

Alle bisher erwähnten Apparate zur Bestimmung der specifischen Wärme der Stoffe werden aber durch nachstehend beschriebene einfache Vorrichtung übertroffen, bei der man die Auskühlungs-Zeit zum Maassstabe der Wärme-Capacität nimmt.

Dieser Apparat (Fig. 3.) besteht aus einem Cylinder von verzinntem Eisenbleche C, der 360 Gran Wasser aufnehmen kann. Er wird durch einen Deckel F verschlossen, der eine Oeffnung hat, in der ein Pfropfen befestigt ist. Der Pfropfen ist durchbohrt und nimmt die Röhre eines Thermometers auf, dessen Gefäss cylindrisch und von der Höhe der Blechbüchse seyn muss.

Diese kleine Vorrichtung wird in einer grössern Blechbüchse aufgehangen, die aus 2 in einander stehenden Cylindern A und B besteht, zwischen den ein Zwischenraum K von 2 Zollen bleibt. Beide Büchsen werden durch einen gemeinschaftlichen Deckel D verschlossen, dessen Rand m aufgebogen ist, und der eine Oeffnung n hat, in der ebenfalls ein Pfropfen befestigt ist, durch den das Thermometer-Rohr geht und durch einen Keil befestigt wird.

Soll dieser Apparat gebraucht werden, so fülle man den Raum zwischen den beiden äussern Blechcylindern K, so wie den Deckel D mit Eisstücken an. Hierauf lege man den zu prüfenden Stoff, in Pulverform, in den Cylinder C ein, wiege ihn, erwärme ihn hierauf in einem Sandbade bis 60° C., stecke dann das Thermometer-Rohr des Gefässes C durch den Pfropfen des Deckels des Umhüllungs-Gefässes, keile es darinn fest und verschliesse nun mit dem Deckel D den äussern Cylinder.

Auf diese Weise erhält der Apparat die in fig 3 abgebildete Anordnung.

Man lässt nun das Quecksilber im Thermometer bis auf 40° C. sinken und beobachtet dann an einer genauen Secunden-Uhr die Zeit, die das Quecksilber braucht, um von 110° bis auf 40° C. zu fallen.

Wenn a und b gleiche Gewichts-Theile zweier Stoffe bedeuten, und c und d die Zeit, die sie brauchen um von 40° bis 40° C. auszukühlen; so verhält sich die specifische Warme von a zu der von b, wie c: d.

Doch ist auch bei dieser Methode eine Correctur zu berücksichtigen. Das Gefäss C braucht nämlich mit seinem Thermometer eine bestimmte Zeit um für sich, im leeren Zustande, auszukühlen. Diese Zeit muss man kennen, um sie von der abziehen zu können, die das Gefäss mit Innhalt zu ihrer Auskühlung brauchten. - Nennt man die Wärme, die es bindet a, die des Stoffs, der darin enthalten ist b, so wäre a + b die Summe der Wärme des Gefässes und des darin enthaltenen Stoffes; a - b wurde mithin die, des darin eingeschlossenen Stoffes seyn. Man brauchte demnach nur die Capacität des Gefässes für Wärme zu kennen, um die des darin eingeschlossenen Körpers aus der Summe beider kennen zu lernen. Diess würde auch vollkommen eintreffen, wenn man die Wärme-Capacität der Stoffe im Lavoisierschen Calorimeter bestimmen wollte. Bei der Methode ihrer Bestimmung durch die Auskühlungs-Zeit, kommen jedoch mehrere Umstände in Betracht, die die Anwendung obiger Formel nicht erlauben.

Folgende Beyspiele werden diess klarer machen:

342 Gran Wasser brauchten zur Auskühlung von 40° R. bis 40° R. mit dem Gefässe, welches es einschloss, 3867 Secunden.

Unter denselben Umständen brauchten:

4590 Gran Kupfer 2402" und

2127 Gran Blei 1282"

Es fragt sich jetzt: wie viel Zeit braucht das leere Gefäss um auszukühlen, aber unter Bedingungen, die es darbietet, wenn es gefüllt ist?

Zur Lösung dieses Problems dienten folgende Formeln.

Die specifische Wärme dieser Stoffe beträgt:

Wasser 1,0000

Kupfer 0,0960

Bley 0,0293.

Nennt man die Capacität des leeren Gefässes x, so muss sich die specifische VVärme des Wassers zu der des Kupfers verhalten, wie: 3867 — x: 2102 — x:: 1: 0,0960.

342 4590

Aus dieser Proportion ergiebt sich die Grösse von x zu 680, denn 3867 — 680: 2102 — 680:: 1:0,0959.

342 4590

Die specifische Wärme des Wassers zu der des Blei's verhält sich aber, wie: 3867 - x: 1282 - x:: 1:0,0293.

342 2427

und x beträgt 705; denn:

3867 - 705 : 1282 - 705 : : 1 : 0,0293.

342 2127

Beide Versuche geben daher die Wärme-Cäpacität des leeren Apparats unter Bedingungen, unter denen er gefüllt ist:

- a) zu 680 Secunden und
- b) zu 705/...

Im Mittel also zu: 692 Secunden; während er bey directen Versuchen in mit Atmosphäre gefüllten Zustande, auskühlte:

- a) in 14" 55"
- b) in 44" 40"
- c) in 14" 25"

oder im Mittel in 880"

Diese Differenz muss theils von der Capacität der Atmosphäre des mit Luft gefüllten Cylinders herrühren, theils davon, dass die Atmosphäre ein schlechterer Leiter für die Wärme ist, als die Metalle. Das Quecksilher des Thermometers wird daher schneller auskühlen, wenn es mit guten Wärmeleitern, als wenn es mit Luft umgehen ist. — Da nun bei der Bestimmung der Wärme-Capacität der Körper, der Apparat mit diesen Stoffen angefüllt ist, so ist es klar, dass man diejenige Capacität des Apparats in Rechnung bringen muss, die er in diesem Zustande hat. Ich habe daher von der Capacität der Stoffe stets 692" und nicht 880" für die des Apparats abgezogen.

Die beschriebene Methode der Bestimmung der Wärme-Capacität der Stoffe durch ihre Auskühlungs-Zeit, kommt im Allgemeinen mit der von Dulong und Petit befolgten überein. Nur habe ich meinen Apparat nicht im Vacuo aufgestellt, da ich so viel wie möglich Complicationen vermeiden wollte. Uebrigens hielt ich mich von seiner Anwendbarkeit nicht eher für überzeugt, bis ich Resultate bekam, die mit denen von

Dulong und Petit, Lavoisier und Laplace erhaltenen, nahe übereinstimmten.

Will man sich mit Bestimmungen der Wärme-Capacität der Körper beschäftigen, so halte ich eine solche vorläufige Prüfung des Apparats, den man anwenden will, für unerlässlich; denn man würde sich irren, wenn man glauben wollte, dass dazu jedes Gefäss gleich tauglich seyn müsse. Als ich einmal das Gefäss, welches mir die erwähnten Resultate gab, mit einem kleineren von Silber vertauschen wollte. das etwas andere Dimensionen hatte, bekam ich ganz andere Resultate. Die Dimensionen des Gefässes, in dem man die Stoffe erkalten lässt, der Zustand ihrer Oberfläche, das Leitungs-Vermögen des Metalls, aus dem es gearbeitet ist; alle diese Umstände haben grossen Einfluss auf die Resultate, die man mit dem Apparat erhält. Es würde demnach eine schwierig zu lösende Aufgabe seyn, alle Bedingungen zur Erreichung des gewünschten Erfolgs zu erforschen, um a priori seines Resultats gewiss zu seyn. Das kürzeste scheint mir, sich mehrere Gefässe von verschiedenen Dimensionen und aus verschiedenen Materialien machen zu lassen, und aus ihnen das zu wählen, welches die Wärme Capacität der Stoffe so angiebt, wie sie durch den Laplace'schen Calorimeter gefunden wurden.

Um sich ein ganz klares Bild von meinem Verfahren bei der Bestimmung der specifischen Wärme der Stoffe machen zu können, will ich einige Versuche mit den dabei nöthigen Berechnungen ausführlich beschreiben.

Zuerst bestimmte man die Wärme-Capacität des Gefässes auf erwähnte Weise; man erhielt für die nachstehenden Fälle, als Aequivalent 540....

Um die Wärme-Capacität des Wassers zu finden, wurde die Capsel C mit 364 Gran Wasser angefüllt und damit bis 50° C. erwärmt; hierauf in den bis o abgekühlten Raum aufgehängt und die Zeit bestimmt, die das Quecksilber im Thermometer brauchte, um von 30° C bis 40° C. zu sinken. Sie betrug 3240′′′.

Zieht man hiervon die Zeit ab, die die Kapsel brauchte um auszukühlen, so bleiben für 364 Gran Wasser (3240 – 540) = 2700 $^{\prime\prime\prime}$ und 1 Gran Wasser würde ($\frac{2700}{364}^{\prime\prime\prime}$) = 7,447 $^{\prime\prime\prime}$ gebraucht haben.

Auf dieselbe Weise behandelt brauchten 1556 Gran gefeiltes Kupfer mit dem Gefässe 1650,0" und für sich 1110,0" 1 Theil also 0,713".

Die Wärme-Capacität des Wassers verhält sich also zu der des Kupfers wie: 7,417: 0,713.

Setzt man die Wärme-Capacität des Wassers = 1,000, so beträgt die specifische Wärme des Kupfers 0,0961, nach der Formel:

7,447: 0,743 :: 4,000: 0,0964.

Unter denselben Umständen brauchten:

= 375,0'''1688 Gran Bley = 960,0'''Eisen 1228 3) = 510,0" Antimon 1385 Antimonglanz = 675,0" 915 Bleiglanz = 589,8'''1508 = 534,6'''Zinnober 1364)) Auripigment = 470,7" .540

Ihre specifische Wärme beträgt mithin:

Bley		0,0299
Eisen		0,1050
Antimon		0,0496
Antimonglanz	-	0,0995
Bleyglanz	**************************************	0,0527
Zinnober	-	0,0528
Auripigment	-	0,1244

Als ich diese Bestimmungen beendet hatte, zerbrach das Thermometer, das ich dazu benutzte. Ich wählte ein neues, das aber in andern Zeiträumen auskühlte, als das frühere.

Der dadurch veränderte Apparat brauchte im leeren Zustande zur Auskühlung von 40° C. bis 10° C:

- a) 765,00"
- b) 780,00"

Im Mittel also (15/15,0) = 772,5'''.

Und 1 Gran destillirtes Wasser brauchte im Mittel von 3 Versuchen 9,193".

Nachdem ich mich durch vorläufige Prüfungen überzeugt hatte, dass der mit dem neuen Thermometer versehene Apparat dieselben Resultate gab, als der frühere, setzte ich die Arbeit fort und erhielt folgende Bestimmungen:

163

AUSKÜHLUNGS-ZEITEN;

zwischen 40° C. und 40° C.

Namen der Stoffe.	Quantitäten.	BeobachteteAus- kühlungs-Zeit.	Mittlere Aus- kühlungs-Zeit für 4 Theil.
Kieselerde, klarer Bergkristall.	a.) 712 Gran. b.) 712 » c.) 605 »	a.) 1087,5" b.) 1132,5" c.) 987,5"	1,581′′′
Chlornatrium, Steinsalz aus sibirischen Salz- seen, sehr rein.	a.) 552 Gran b.) 552 "	a.) 922,5" b.) 922,5"	1,671′′′
Chlorsilber, rein.	a.) 725 Gran. b.) 725 »	b.) 562,5"	0,776′′′
Chlorkalium ,	a.) 466 Gran. b.) 491 »	a.) 582,9"' b.) 652,5"''	1,285/"
Chlorbaryum ,	a.) 763 Gran. b.) 763 »	a.) 547,5" b.) 547,5"	0,717′′′
Kohlensaures Kalk; kristallisirter Kalkspath.	720 Gran	1287,9"	1,788′′′
Phosphorsaurer Natron, einfach,	460 Gran.	916,5"	1,992"
Jodkalium , rein.	791 Gran.	477,90"	0,604′′′
Chlorlithium, rein, aus dem Laboratorio des Dr. Struve.	b.) 429 »	a.) 967,5 " b) 1069,5"	2,440′′′
Schwefel-Alkohol, von 30° C. bis 10° C. ausgekühlt, rectificirt, rein; aus dem Laborat. der K. M. Universität.		622,20′″	1,528′′

Namen der Stoffe,	Quantitäten.	Beobachtete Aus- kühlungs-Zeit.	Mittlere Aus- kühlungs-Zeit für 4 Theil,
Titanoxyd , kristallisirter Rutil.		a.) 1307,10'" b.) 1279,50'"	1, 49811
Uranoxydul , durch Glühen des gelben Oxydhydrats.	a.) 192 Gran. b.) 192 »	. <u></u>	0, 703"
Nitras baryticus ,	a.) 860 Gran. b.) 860 »	a.) 1057,50"/ b.) 1052,70//	1, 226"
Sulphas magnesicus siccus,	301 Gran		1, 719'''
Kadmium, rein; aus dem Labora- torio zu Schönebek.	b.)1072 »	b.) 367,50 ¹¹	0,3540"'
Schwarzes Manganoxyd; durch Glühen des Hyperoxyds von Ilmenau an der Luft.		b.) 1191, 9'''	1,5185'-'.
Chromoxydul , rein ; aus dem Laboratorio der Uni- versität.	l' _ 1	b.) 772,50"	1, 955
Nitras stronticus ,	a.) 712 Gran. b.) 712 n c.) 816 n	a.) 1108, 5" b.) 1093, 5" c.) 1267, 5"	1, 548''.
Fluas natric., rein ; aus dem Laboratorio des Dr. Struve.	640 Gran.		2, 462 ".
Beryllia, rein; aus dem Laboratorio der Universität	a.) 73 Gran b.) 73 »	a.) 172,50' b.) 181,50"	2, 425"'.
Chlorstrontium,	a.) 560 Gran b.) 645 »	a.) 497, 1" b.) 577, 5"	0,8910 ".
Chlorcalcium, rein; durch Glühen von kri- stallisirt. salzs. Kalk.	a.) 243 Gran. b.) 243 »	a.) 229, 5'' b.) 222, 0"'	0,9290‴.

Namen der Stoffe.	Quantitäten.	Beobachtete Aus- kühlungs-Zeit.	Mittlere Aus- kühlungs-Zeit für 4 Theil.
Selenium , rein; aus dem Laboratorio des Bergrath Zinken.		b.) 299,49"	0,6211'''.
Scheelsäure,	a.) 548 Gran. b.) 548 »	a.) 365,66". b) 361,46"	0,6634′′′.
Magnesia pura.	a.) 124 Gran. b.) 124 »	a.) 193, 5" b.) 193, 5"	1, 560′′′.
Aluminia, enthielt vielleicht noch Spu- ren von Schwefelsäure, trotz dem, dass sie mit überschüs- sigem kohlens. Ammoniak ge- fällt worden war.		a.) 487,50"' b.) 487,50"'	1, 805‴.
Ceroxyd, rein.	a) 500 Gran. b.) 500 »	a.) 437,70" d.) 467,70"	0,9054".
Yttria, enthielt noch etwas Mangan, vielleicht auch Thonerde.	a.) 241 Gran. b.) 241 »	a.) 308,56" b.) 288,26"	1,2383/".
Apa tit, vom Baikalsee.	740 Gran.	1216, 5"	1, 643′′′.
Flussspath,	806 Gran.	1417,50"	1, 758'.

Während der Anstellung der Versuche, aus den vorstehende Bestimmungen der specifischen Wärme der Stoffe hervorgingen, hatte ich Gelegenheit genug, manche Mängel des angewandten Apparats zu bemerken. Sie bestanden hauptsächlich in nicht genügender Schärfe der Zeitbestim21*

mungen und darin, dass das Gefäss aus Eisenblech zu leicht durch Einwirkung der Stoffe angegriffen wurde. Man brachte deshalb in der Nähe des Thermometers ein Statif mit Microscopen an, um den Eintritt des Quecksilbers in die beiden extremen Punkte durch Micrometer beobachten zu können. Das Gefäss, zur Aufnahme der Stoffe, liess ich aus Silber drehen und ihm genau die Dimensionen geben, die das bisher gebrauchte aus Eisenblech besass. Der Apparat bekam durch diese Abänderungen das in Fig. 4 abgebildete Ansehen.

Aber zum 2^{ten} Male musste ich die Erfahrung machen, dass Silber-Gefässe die Wärme sehr unregelmässig leiten.

Das leere Gefäss kühlte nämlich aus, in 4 Versuchen:

- a.) in 10" 5"
- b.) in 9" 54"
- c.) in 44" 5"
- d.) in 14" 0"

Das mit distillirtem Wasser angefüllte Gefäss kühlte aus:

- a.) mit 348 Gran Wasser in 5411 7111
- b.) mit $344\frac{1}{2}$ » » in $48^{1/2}52^{11/2}$

Das mit Kupferfeile angefüllte Gefäss kühlte aus:

- a.) mit 1594 Gran Kupfer in 27" 5"
- b.) mit 1594 » » in 18" 55"

Diese Beobachtungen weichen so beträchtlich unter einander ab, dass es unmöglich ist, aus ihnen Resultate zu ziehen. Ich sah mich daher genöthigt, abermals zu dem bisher gebrauchten Eisenblech-Gefässe zurückzukehren; behielt aber die Mikrometer bei und beobachtete bei nachstehenden Versuchen die Zeit zwischen der Auskühlung von 40° R. bis 40° R.

AUSKUEHLUNGS-ZEIT;

zwischen 40° R. und 40° R.

Namen.	Quantitäten.	Auskühlungs- Zeit	Mittlere Aus- kühlungs-Zeit für 1 Theil.
Wasser.	347 Gran.	3175′′′.	9, 283‴.
Zinnstein, krystallisirt von Altenberg in Sach- sen.	1720 Gran.	1438′′′.	0,8360".
Arsenik, metallisch,	a.) 1186 Gran.	a.) 877". b.) 894".	0,7466".
Bleioxyd, gelbes, rein.	a.)1558 Gran. b.)1558 »	a.) 770". b.) 804".	0,5051".
Weisser Arsenik, theils pulvrig, theils glasig, rein.	a.) 975 Oran.	a.) 1191". b.) 1198".	1,2251‴.
Galomel,	a.)1740 Gran, b.) 1740 »	a.) 790". b.) 811".	0,4600"'.

Namen.	Quantitäten.	Auskühlungs-	Mittlere Aus- kühlungs-Zeit für 1 Theil.
Quecksilbersublimat,	a.) 1319 Gran. b.) 1319 »	a.) 871''' b.) 882'''	0,6645
Kohlensaures Bleioxyd , Bleispath von Nertschinsk.	1742 Gran	1323‴	0,7594 ".
Zinkoxyd , geglüth , rein.	314 Gran	463″	1, 474".

Berechnet man nach vorstehenden Untersuchungen die specifische Wärme der geprüften Stoffe, so erhält man sie, wie folgt:

Wasser	•	•	•	•	1,0000
Blei		•	•	•	0,0299
Kupfer	· . •	•		•	0,0964
Eisen	•	•		•	0,1054
Antimon	•		•	•	0,0496
Kadmium.	•			•	0,0385
Phosphor	•		•	•	0,2900
Bleiglanz	•		•		0,0527
Antimonglan	Z.	•			0,0995
Zinnober	. ,				0,0528
Auripigment.					0,1244
Schwefelalco	hol.			:1	0,1969
Kieselerde.	• .		•		0,1719
1 4					/ * * 7

Beryllerde	•	•	0,2637
Titanoxyd		•	0,1630
Uranoxydul		•	0,0764
Schwarzes Mangan	oxy	d.	0,1651
Chromoxydul	•	•	0,2426
Chlornatrium	•	•	0,1817
Chlorkalium	•	•	0,4403
Chlorbaryum	•	•	0,0780,
Chlorlithium	•	•	0,2650
Chlorsilber	•	•	0,0844
Joolkalium	•	•	0,0657
Fluornatrium	•	•	0,2678
Phosphors. Natro	n.	•	0,2177
Nitras baryticus		•	0,1334
Nitras strontic	•	. •	0,1683
Carbonas calcis	•	. •	0,1945
Sulphas magnes	•	•	0,1870
Chlorstrontium	•	•	0,0972
Chlorcalcium	•	•	410 2 ر0
Selenium	•	•	0,0675?
Scheelsäure	•	• .	0.0722
Magnesia pura	•	•	0,4696
Aluminia	. •	•	0,1963
Ceroxyd	•		0,0984
Yttria	•	•	0,4347
Zinnstein	•		0,0900
Arsenik	•	•	0,0804
Bleioxyd	. •	•	0,0544
Arsenige Säure	•	•	0,1319
_			

Queksilberchlorür	0,0495
Queksilberchlorid	0,0715
Kohlensaures Bleioxyd .	0,0848
Zinkoxyd	0,4488
Phosphorsaurer Kalk (Apatit vom Baikal).	0,1787
Flusspath	0,1912

Vorstehende Tabelle sey noch vervollständigt durch die genauen Bestimmungen der specifischen Wärme nachstehender Stoffe von Lavoisier, Laplace, Dulong et Petit.

Wismuth.	•	•	•	•	0,0288
Gold:	•		•	•	0 0298
Platin	•	•			0,0314
Zinn	•	•		•	0,0544
Silber			•	•	0,0557
Zink				ė	0,0927
Tellur	•	.•		•	0,0912
Nickel	• . 3	•	•	•	0,1035
Schwefel					0,1880
					0,0300
Rothes Bleiox	xyd.		•	•	0,02819
Queksilderox	yd.		•	٠	0,0501
Kalk		. ر			0,2168

Betrachtungen über die Gesetze, nach den sich die Wärme mit festen Körpern vereinigt.

a.) Ueber die Gesetze, nach den sich die Wärme mit den Elementen verbindet.

Im 2^{ten} Abschnitte dieser Abhandlung wurde schon der hierher gehörige Gegenstand berührt. Wir fanden schon dort:

- 4.) Dass sich die Wärme, mit gleichen Räumen der Elemente, wie die 45 ersten, ganzen Glieder der Zahlen-Reihe verbinde, und dass die relative Wärme derselben ihrer Gasbildungs-Fähigkeit proportional sey.
- 2.) Dass, wenn man die specifische Wärme der Körper mit b und ihre Mischungs-Gewichte mit m bezeichnet, die Formeln:

$$\frac{0.375}{b} = m \text{ und } b = \frac{0.375}{m}$$

entstehen.

Als Gesetze für die Wärme Capacität der Elemente ergeben sich also:

- 4.) Die relative Wärme der Elemente ist proportional:
- a.) den 15 ersten ganzen Zahlen der arithmetischen Reihe und:

Nouv. Mém. III.

- b.) ihrer Gasbildungsfähigkeit, oder den Quotienten ihrer specifischen Gewichte im starren Zustande durch die specifischen Gewichte ihrer Gase.
- 2.) Die specifische Wärme der Elemente entspricht den Quotienten der Zahl 0,375 durch ihre Mischungs-Gewichte, aus einer Reihe, in der Sauerstoff zur Einheit genommen wurde.

Da aber die Erfahrungen, aus denen diese Gesetze gefolgert wurden, nicht sehr zahlreich sind; so dürfte es keinesweges als überflüssig betrachtet werden, wenn wir versuchen, ob die vorstehend mitgetheilten, neu angestellten Untersuchungen über die Wärme-Capacität der Elemente, ebenfalls mit ihnen in Einklang stehen.

Bey diesen Untersuchungen werde ich mich nur auf die Formel $b = \frac{0.575}{m}$ beschränken, da sie durch die Formeln $\frac{1}{b}$ und $\frac{a}{a \ b}$ mit dem ersten Gesetze in innigen Zuzammenhange steht und alle zusammen mit einander stehen oder fallen.

Ich habe also gegenwärtig nachzuweisen: dass die specifische VVärme der Elemente den Quotienten der Zahl 0,375 durch die Mischungs-Gewichte einer Reihe, in der Sauerstoff zur Einheit genommen wurde, entspreche.

Bis jezt kennen wir, mit Zuverlässigkeit die specifische Wärme folgender Elemente:

SPECIFISCHE WAERME

von:

Blei	•	0,0299
Kupfer	•	0,0961.
Eisen	•	0,4054.
Antimon.	•	0,0496.
Kadmium.	•	0,0385.
Phosphor.	•,	0,2900.
Arsenik	•	0,0804.
Wismuth.	•	0,0288.
Gold	•	0,0298.
Platin	•	0,0344.
Zinn	•	0,0514.
Silber	•	0,0557.
Zink	•	0,0927.
Tellar	•	0,091 2.
Nickel	•	0,1035.
Schwefel.	•	0,4880.
Queksilber.	•	0,0300.

Durch Berechnung nach der Formel:

$$b = 0.375$$

erhält man die specifische Wärme dieser Elemente wie folgt:

Namen.	Berechnete specifische Wärme:	Beobachtete specifische VVärme:
Blei.	$\frac{0,375}{12,945} = 0,0290$	0,0299.
Kupfer.	$\frac{0,375}{3,957} = 0,0948$	0,0961.
Eisen.	$\frac{0,375}{3,392} = 01105$	0,1054.
Antimon.	$\frac{0,375}{8,064} = 0,0465$	0,0496.
Kadmium.	$\frac{0.375}{6,967} = 0,0538$	0,0385.
Phosphor.	$\frac{0,375}{1,961} = 0,1912$	0,2900.
Arsenik.	$\frac{0,375}{4,700} = 0,0797$	0,0804.
Wismuth.	$\frac{0,375}{13,304} = 0,0282$	0,0288.
Gold.	$\frac{0,375}{12,430} = 0,0301$	0,0298.
Platin.	$\frac{0,375}{12,152} = 0,0308$	0,0314.
Zinn.	$\frac{0,375}{7,353} = 0,0510$	0,0514.
Silber.	$\frac{0,375}{13,516} = 0,0277$	0,0557.
Zink.	$\frac{0,375}{4,032} = 0,0930$	0,0927.

Namen	Berechnete specifische VVärme:	Beobochtete spe- cifische VVärme:
Tellur.	$\frac{0,375}{-8,064} = 0,0465.$	0,0912.
Nickel.	$\frac{0,375}{3.696} = 0,1014.$	0,1035.
Schwefel.	$\frac{0,375}{2,012} = 0,1864.$	0,1880.
Queksilber.	$\frac{0,375}{12,658} = 0.0296.$	0,0300.

Man wird aus vorstehenden Zahlen ersehen, dass die aus den Mischungs-Gewichten berechnete specifische Wärme der Stoffe, so nahe mit der durch directe Versuche gefundenen übereinstimmt, als es möglich ist. Nur Kadmium, Phosphor, Tellur et Silber machen davon Ausnahmen. Die gefundene specifische Wärme dieser Elemente verhält sich zu der berechneten: bey Kadmium wie 2: 3, bey Phosphor wie 3: 2, bey Tellur wie 2: 4 und bey Silber wie 2: 4.

Da die Mischungs-Gewichte der Elemente proportional seyn müssen: den Quotienten ihrer Schwere durch ihre Wärme in gleichen Räumen, da ferner aus diesem Gesetze für ihre specifische Wärme die Formel: b = $\frac{0.575}{m}$ entspringt; so ist klar, dass die nach der Annahme von Berzelius gegenwärtig gebräuchlichen Mischungs-Gewichte für Kadmium, Phosphor, Tellur et Silber nicht diejenigen seyn können, die ihnen eigentlich-zu-kommen.—Es ist deshalb nothwendig, diesel-

ben zu verändern und das für Kadmium um die Hälfte zu erhöhen, für Phosphor um $\frac{1}{3}$ und für Tellur und Silber um $\frac{1}{2}$ zu vermindern.

Diese Stoffe werden dann folgende Mischungs-Gewichte erhalten:

Kadmium.. 10,4505.Phosphor.. 1,3077.Tellur.. 4,0322.Silber.. 6,7580.

und ihre berechnete specifische VVärme verhält sich dann zu der beobachteten wie folgt:

Namen	Berechnet.	Beobachtet.
Kadmium.	$\frac{0,\ 375}{10,4505} = 0,0360.$	0,0385.
Phosphor.	$\frac{0, 0/5}{1,3077} = 0,2867.$	0,2900.
Tellur.	$\frac{6, 375}{4,0322} = 0,0930.$	0,0912.
Silber.	$\frac{0, 375}{6,7580} = 0,0555.$	0,0557.

Es wäre demnach erwiesen, dass sich die specifische Wärme der Elemente aus ihren Mischungs-Gewichten berechnen lesse; denn unter 17 Elementen fanden sich nur 4, deren

Verbindungs-Zahlen um einfache Brüche verändert werden mussten, um mit den bisher entwickelten Erfahrungen in Einklang gebracht zu werden. Niemand wird diese Abanderung zu gewagt finden, der mit den Methoden vertraut ist, nach denen die Mischungs-Gewichte bisher festgestellt wurden.

Ehe wir jedoch die Lösung der uns gestellten Aufgaben weiter verfolgen, ist es nöthig, die Frage zu untersuchen, welche Zahlen für die specifische Wärme der Elemente sind die richtigern; die aus den Mischungs-Gewichten berechneten, oder die direct durch Beobachtung der Auskühlungs-Zeiten gefundenen?

Der Grad der Zuverlässigkeit von durch Experimente gefundenen Grössen hängt von verschiedenen Umständen ab: hauptsächlich aber von der Genauigkeit und Fertigkeit der Experimentatoren und von den Schwierigkeiten, die sie zu überwinden hatten. Es fragt sich also: welches sind die geschikteren Experimentatoren; die, welche die Michungs-Gewichte, oder die, welche die specifische Wärme zu bestimmen hatten; und auf welcher Seite waren grössere Schwierigkeiten zu überwinden?

Es wird wohl Niemand bezweifeln, dass sowohl grössere Fertigkeit als grössere Schwierigkeiten auf die Seite derjenigen fallen, die die Mischungs-Gewichte richtig zu bestimmen hatten. — Doch mochte es schwerer zu entscheiden seyn, ob das grosse practische Talent der Männer, denen wir die Begründung dieses Theils der wissenschaftlichen Chemie verdanken, in derselben Proportion zu den Schwierigkeiten ihres Unternehmens standen, als geringere Fähigkeiten zu geringe-

ren Schwierigkeiten auf der andern Seite. Die Wahl zwischen den , aus den Mischungs-Gewichten berechneten Grössen der specifischen Wärme und den direct gefundenen , wird dadurch erschwert. — Doch habe ich mich für die Ersteren entschieden. Ich werde daher bey allen nachfolgenden Berechnungen Zahlen für die specifische Wärme der Stoffe brauchen , die aus ihren Mischungs-Gewichten , nach der Annahme von Berzelius , berechnet wurden , und mir nur eine Aenderung der Lezteren erlauben , wo aus der direct gefundenen specifischen Wärme hervorleuchtet , dass sie Multipla oder Submultipla der gegenwärtig gebräuchlichen seyn müssen.

b.) Ueber die Gesetze, nach den sich die Wärme mit Verbindungen der ersten Ordnung vereinigt.

Unter Verbindungen der ersten Ordnung verstehe ich einfache Verbindungen zweyer Elemente.

Die Stoffe, die zu dieser Ordnung gehören, besassen nach meinen Versuchen folgende specifische Wärme:

Wasser. 4,0000. Bleiglanz. . 0,0527. Antimonglanz. . 0,0995. Zinnober. 0,0528. Auripigment. 0,4244. Schwefelalcohol. 0,1969. Kieselerde. 0,4719. Beryllerde. 0,2637.

Titanoxyd		•	0,4630.
Uranoxydul		•	0,0764.
Schwarzes Man	gar	1-	
Hyperoxydul.			0,1651.
Chromoxydul.	•	•	0,2426.
Chlornatrium.	•	•	0,8817.
Chlorcalium.		•	0,1403.
Chlorbaryum.	•		0,0780.
Chlorlithium.	•	•	0,2650.
Chlorsilber	. •	•	0,0844.
Jodkalium	•	•	0,0657.
Fluornatrium.		•	.2678و0
Chlorstrontium.	•	•	0,0972.
Chlorcalcium.	•	•	0,0112.
Scheelsäure	•	•,	0,0725.
Magnesia		• ;	0,4696.
Aluminia	•	•	0,1963.
Boraxsäure	•		0,2084.
Ceroxyd	•	•	0,0984.
Yttria	•	•	0,4347.
Zinnstein	•	•	0,0900.
Bleioxyd	•	•	0,0544.
Arsenige Säure		•	0,1319.
Queksilberchlor	ür.		0,0495.
Queksilberchlor	id.	•	0,0715.
Zinkoxyd	•	•	0,1488.
Queksilberoxyd		•	0,0501.
Rothes Bleioxy	d.		0,0623.
Calciumoxyd.	•		0,2468.

Da es Gesetze für die specifische und relative Wärme der Elemente giebt; so ist es wahrscheinlich, dass sich auch ihre Verbindungen nicht regellos mit jenem Fluidum vereinigen. Am einfachsten, mithin auch am natürlischsten, ist es, wenn man vermuthet, dass sich die Wärme mit den Verbindungen zweiter Ordnung vereinigt, wie mit den Elementen. Ihre specifische Wärme müsste dann dem arithmetischen Mittel der specifischen Wärme ihrer Elemente entsprechen. Wir wollen demnach zuvor untersuchen, ob sich diese Vermuthung bestättigt.

400 Theile Zinnober bestehen aus:

86,32 Queksilber und

43,68 Schwefel.

100,00

Wenn sich 1 Theil Wasser mit 1 Theil Wärme vereinigt, so verbindet sich 1 Theil Queksilber mit 0,0296 Theil, und 1 Theil Schwefel mit 0,1864 Theil Wärme; Zinnober müsste demnach eine specifische Wärme von:

$$\left(\frac{86,32\times0,0296.+13,68\times0,1864}{100.}\right)=0,0510$$

haben.

Durch directe Bestimmung ergab sich die specifische Wärme des Zinnobers zu 0,0528.

Die ausgesprochene Vermuthung scheint sich demnach zu bestättigen. Wir wollen deshalb die einzelnen Gruppen der Verbindungen 1^{ster} Ordnung in Bezug ihrer specifischen Wärme näher betrachten.

GRUPPE DER SULPHIDE.

Zinnober

86,32 Queksilber. 0,0296 = 4,555. 43,68 Schwefel. 0,4864 = 2,549.

400 Zinnober =

= 5,404. Wärme.

Theoretische specifische Wärme des Zinnobers: 0,05404. Beobachtete specifische Wärme des Zinnobers: 0,0528.

Auripigment

61,0 Arsenik. 0,0797 = 4,8617.

39,0 Schwefel. 0,4864 = 7,2696.

400 = 12,4313.

Theoretische specifische Wärme des Auripigments: 0,4243. Beobachtete specifische Wärme des Auripigments: 0,4244.

Antimonglanz

72,9 Antimon. 0,0465 = 3,3898.

27,4 Schwefel. 0,4869 = 5,0514.

400 = 8,4412.

Theoretische specifische Wärme des Antimonglanzes: 0,0844. Beobachtete specifische Wärme des Antimonglanzes: 0,0995.

Bleiglanz

86,64 Blei. 0,0290 = 2,5431.

13,36 Schwefel. 0,4864 = 2,5405.

400 = 5,0236.

Theoretische specifische Wärme des Bleiglanzes: 0,0502. Beobachtete specifische Wärme des Bleiglanzes: 0,0527.

GRUPPE DER OXYDE.

Ehe ich zu der näheren Untersuchung der specifischen Wärme der Glieder dieser Gruppe übergehe, ist es nöthig, die specifische Warme des Sauerstoffs zu kennen.

Aus der Formel $b = \frac{0.575}{m}$ ergiebt sich, dass man die specifische Wärme aller Stoffe leicht berechnen könne, von denen die Grösse m oder ihr Mischungs-Gewicht genau bekannt ist. Diess ist glücklicher Weise nicht allein bey Sauerstoff, sondern bey allen den Elementen der Fall, von den wir genaue Bestimmungen der specifischen Gewichte ihres Gases bezitsen, indem bisher alle Erfahrungen bestättigten, dass die specifischen Gewichte der Gase mit ihren Mischungs-Gewichten zusammenfallen.

Die specifische Wärme folgender Stoffe wird demnach betragen:

Sauerstoff.	•	•	•	0, 375 = 0,3750.
Wasserstoff.		•	• . •	$ \begin{array}{c} 4 \\ 0, 375 = 6,0096. \end{array} $
Stickstoff.		•		0,0624 $0,375 = 0,4236.$
Chlor.				0,8852
Jod.	•	•	•	$\frac{0,375}{2,2132} = 0,1699.$
, ,	•	•	•	$\frac{0, 375}{7,6878} = 0,0487.$

BERECHNUNG DER SPECIFISCHEN WAERME DER OXYDE.

Wasser

\[
\begin{align*}
41,4 \ \text{Wasserstoff.} & 6,0096 &= 66,706. \\
87,9 \ \text{Sauerstoff.} & 0,3750 &= 33,337. \\
\end{align*}
\]
\[
\begin{align*}
400 \ \text{Wasser.} & =100,043 \text{Wärme.}
\end{align*}
\]

Theoretische specifische Wärme des Wassers: 1,0004. Beobachtete specifische Wärme des Wassers: 1,0000.

Bleioxyd, 92,85 Bley. 0,0290 = 2,6926. gelbes. 7,15 Sauerstoff. 0,3750 = 2,6812. 100 Bleioxyd. = 5,3738 Wärme.

Theoretische specifische Wärme des Bleioxyds 0,0537. Beobachtete specifische Wärme des Bleioxyds 0,0544.

Bleihyper- (89,7 Blei. 0,0290 = 2,6013.

oxydul. (10,3 Sauerstoff. 0,3750 = 3,8625.

100 Bleihyperoxydul. = 6,4638 Wärme.

Theoretische specifische Wärme = 0,0646.

Beobachtete

= 0,6523.

Queksilber-

92,7 Queksilber. 0,0296 = 2,7439.

oxyd.

7,3 Sauerstoff. 0,3750 = 2,7375.

400 Queksilberoxyd. = 5,4844 Wärme.

Theoretische specifische Wärme = 0,0548.

Beobachtete » » = 0,0501,

```
184
                 80.4 Zink.
                                 0,0930 = 7,4493.
Zinkoxyd
                 19,9 Sauerstoff. 0,3750 = 7,4625.
                  100 Zinkoxyd
                                        =14,9118.
Theoretische specifische Wärme = 0,4494.
Beobachtete
                                = 0,1488.
                 78,6 Zinn.
                                0,0510 = 4,0086.
Zinnstein
                21,4 Sauerstoff. 0.3750 = 8.0250.
                 400 Zinnstein
                                       =12,0346.
Theoretische specifische Wärme = 0,42033.
Beobachtete
                               = 0,0900.
Arsenige
                75,8 Arsenik.
                                0.0797 = 6.0412.
Säure.
                24,2 Sauerstoff. 0.3750 = 9.0750.
                 400 Arsenige Säure =15,1462 Wärme.
```

Theoretische specifische Wärme 0,1511.

Beobachtete.)) 0,1319.

Queksilber-85,1 Queksilber 0,0296 = 2,5189. chlorür 14,9 Chlor. 0,1699 = 2,5315.100,0 =5,0504.

Theoretische specifische Wärme = 0,0505.

Beobachtete.

= .0,0495._))

Queksilber-

74,00 Queksilber. 0,0296 = 2,4904.

 ${
m chlorid}$

26,00 Chlor. 0,1699 = 4,4174.

= 6,6078.

Theoretische specifische Wärme = 0,0664. Beobachtete specifische Wärme = 0,0745.

GRUPPE DER CHLORIDE.

Chlorsilber
$$\begin{cases} 75,33 \text{ Silber. } 0,0555 = 4,1808. \\ 24,67 \text{ Chlor. } 0,4699 = 4,4914. \\ \hline 100 \text{ Chlorsilber } = 8,3722. \end{cases}$$

Theoretische specifische Wärme = 0,0837.
Beobachtete. » » = 0,0844.

Vorstehende Berechnungen werden nicht allein einen Begriff von der Art der Berechnung der specifischen Wärme binärer Verbindungen geben, sondern auch eine Einsicht in die Vertheilung der Warme in diesen Stoffen erlauben.

Um die Gesetze dieser Vertheilung auffinden zu können, wollen wir diese Rechnungen näher untersuchen.

Wir hatten es mit 14 binären Verbindungen zu thun. Von diesen waren 7 neutral, d. h. sie bestanden aus Verbindungen einer gleichen Anzahl der Mischungs-Gewichte ihrer Elemente; bei 6 überwog die Anzahl der Mischungs-Gewichte des electronegativen Bestandtheils die des electropositiven und nur bei einer Verbindung, nämlich dem Wasser, fand das umgekehrte Verhältniss statt.

Bey den neutralen und basischen Verbindungen entsprach die specifische Wärme stets dem arithmetischen Mittel der specifischen Wärme ihrer Elemente: Queksilberchlorür,

Chlorsilber,

Zinkoxyd,

Queksilberoxyd,

Bleioxyd,

Wasser,

Bleiglanz und

Zinnober

liefern den Beweis.

Von den 6, bei welchen die Anzahlen der Mischungs-Gewichte der electropositiven Elemente überwogen, entsprachen 3 demselben Gesetze, nämlich:

Auripigment,

Bleihyperoxydul und

Queksilberchlorid;

aber Antimonglanz,

Zinnsäure und

Arsenige Säure

hatten ihre specifische Wärme verändert.

Aus später zu entwickelnden Erfahrungen folgt, dass in Sauerstoffsäuren sich die specifische Wärme des Sauerstoffs in bestimmten Proportionen vermindere, namentlich bis auf und 0 seiner ursprünglichen Capacität.

Diese Verminderung ist so constant, dass man sie als einen Character der Säuren aufstellen kann, die dann, im Gegensatz mit den Basen, Sauerstoff mit geringerer Wärme-Capacität enthalten würden.

Diese Erfahrung scheint mir von Wichtigkeit zu seyn. Sie erklärt manche Erscheinungen, namentlich die Intensität der

eindringenden, oder die Energie der lösenden Wirkungen der Säuren, die nothwendig einem Elemente mit so sehr verminderter Expansion zukommen müssen. Ferner viele paradoxe Erscheinungen der sogenannten isomerischen Körper. Aus der blosen Veränderung der Proportionen der Wärme, scheinen z. B. alkalische oder saure Eigenschaften eines Körpers hervorgehen zu können, der seine übrigen Elemente in gleichen Proportionen enthält. Wenn Zinnsäure, in 400 Theilen , für den Sauerstoff 8,025 Theile Wärme enthält , so dürfte sie basische Eigenschaften besitzen; wenn sich dagegen die Wärme des Sauerstoffs auf 4,012 Theile vermindert, so dürfte sie saure bekommen. Wenn arsenichte Säure 6,04 Wärme für das Metall und 9,075 Wärme für den Sauerstoff enthält, so dürfte sie die Eigenschaften des pulvrigen weissen Arseniks, wenn ihre Sauerstoff Procente dagegen nur 6,050 Wärme enthalten, so dürfte sie mit den sauren Eigenschaften der glasigen arsenichten Saure auftreten. Aehnliches dürfte sich auf alle isomerischen Körper beziehen.

Noch andere Probleme dürften ihre Lösung durch das Studium der Wärme-Capacität der Körper erhalten, die na-

mentlich auf die Kristallographie influiren könnten.

Die specifische Wärme des von mir untersuchten Zinnsteins und der arsenichten Säure, stimmten nämlich weder ganz genau mit den eben ausgesprochenen Ideen über die Proportionen der Wärme in ihrem alkalischen, noch mit den in ihrem sauren Zustande überein.

Zinnstein müsste z. B in dem einen Falle eine specifische Wärme von 0,1203 und im andern Falle von 0,0801 haben. Der Untersuchte hatte aber eine specifische Wärme von 0,0900.—
Nouv. Mém. III.

Arsenichte Säure müsste in dem einen Falle eine specifische Wärme von 0,4544, im andern dagegen von 0,4208 haben; während die Untersuchte eine specifische Wärme von 0,4319 hatte.

Diese Abweichung erkläre ich mir folgender Masen.

Da binäre Verbindungen mit überwiegenden Verhältnissen der Mischungs-Gewichte ihres electronegativen Elements bei verminderter Wärme-Capacität des Letzteren, saure Eigenschaften haben, bei unveränderter dagegen alkalische Eigenschaften zu besitzen scheinen; so kann ein und derselbe Körper mit sich selbst Salze erzeugen. Demnach würde zinnsaure Alkalische-Zinnsäure und arsenichtsaure Alkalische-Arsenichte-Säure entstehen können — wahre Hermaphroditen.

Die Eigenschaften, namentlich auch die Kristallform, dieser Zwitter, werden dann weder mit der Zinnsäure, noch mit der Parazinnsäure; weder mit der arsenichten Säure noch mit der paraarsenichten Säure übereinstimmen. Ebenso wird ihre specifische Wärme in der Mitte derjenigen liegen, die ihrem alkalischen und sauren Zustande zukommt.—Dies ist vollkommen der Fall bei den von mir untersuchten beiden Stoffen.

Jener Zinnstein würde dann zusammengesetzt seyn, aus:

4. Mischungs-Gewichte alkalischer Zinnsäure und 3 » saurer Zinnsäure:

Die arsenichte Säure dagegen aus gleichen Mischungs-Gewichten alkalischer und saurer arsenichter Säure. — Die specifische Wärme aller binärer Verbindungen lässt sich demnach mit Leichtigkeit, aus der specifischen Wärme ihrer Elemente, auf angeführte Weise berechnen.

Man wird dadurch für die basichen und neutralen Zahlen bekommen, die mit den beobachteten so nahe übereinstimmen werden, als es Beobachtungen und Rechnungen nur immer können. Für die sauren wird man dagegen 2 Zahlen finden. Die beobachte Zahl wird mit einer der berechneten übereinstimmen, in vielen Fällen aber zwischen die beiden berechneten fallen.

Es bliebe noch übrig die Gesetze zu untersuchen; nach den sich die Wärme mit Verbindungen höherer Ordnungen vereinigt. Die Wärme-Capacität solcher Stoffe ist aber noch zu wenig untersucht worden, um diess schon jetzt vornehmen zu können.

V.

Betrachtungen über die Gesetze für die Mischungs-Gewichte.

Die Mischungs-Gewichte der Stoffe sind als der Ausdruck der Kraft anzusehen, mit der sie sich gegenseitig festzuhalten vermögen. Diese Kraft ist aber nicht das Resultat eines einigen, sondern eines widerstreitenden Strebens nach 2 ganz entgegengesetzten Richtungen. Sie wird hervorgebracht durch Eigenschaften der Schwere und der Wärme und ist deshalb proportional den Quotienten der Masse der Schwere durch die Masse der Wärme in gleichen Räumen der Stoffe.

Nach dieser Vorstellungsart müssen sich nicht allein die Elemente, sondern auch die Verbindungen der ersten und der höheren Ordnungen, wie diese Quotienten festhalten. Wir wollen daher untersuchen, ob die Mischungs-Gewichte mit diesen Quotienten übereinstimmen.

a.) Ueber die Gesetze für die Mischungs - Gewichte der Elemente.

Da wir schon früher fanden, dass man durchaus proportionale Zahlen bekommt, man mag die specifischen Gewichte der Elemente durch ihre relative Wärme, oder man mag

die Zahl 0,375 durch die specifische Wärme der Elemente dividiren, so werde ich mich auch hier nur auf die Vergleichung der letzteren Quotienten mit den Mischungs-Gewichten beschränken.

Namen.	Beobachtete spe- cifische VVärme:	Quotienten der Zahl 0,375 durch die specifi- sche VVärme:	Mischungs-Gewichte nach Berzelius.
Blei.	0,0299.	$\frac{0,375}{0,0299} = 12,5420$	12,9449.
Kupfer.	0,0961.	$\frac{0,375}{0,0964} = 3,9022$	3,9569.
Eisen.	0,1054.	$\frac{0,375}{0,1054} = 3,5578$	3,3921.
Antimon.	0,0496.	$\frac{0,375}{0,0496} = 7,5605$	8,0645.
Arsenik.	0,0804.	$\frac{0,375}{0,0804} = 4,6641$	4,7004
Wismuth.	0,0288.	$\frac{0.375}{0.0298} = (3.0208)$	13,3037.
Gold.	0,0298.	$\frac{0,375}{0,0298} = 12,5839$	12,4301.
Platin.	0,0314.	$\frac{0,375}{0,0314} = 11,9427$	12,1522.
Zinn.	0,0514.	$\frac{0,375}{0,0514} = 7,2957$	7,3529.
Zink.	0,0927.	$\frac{0,375}{0,0927} = 4,0453$	4,0422.

Namen	Beobochtete spe- cifische VVärme:	Quotienten der Zahl 0,375 durch die specifi- sche VVärme:	Mischungs-Gewichte nach Berzelius.
Nickel.	0,1035.	$\frac{0,375}{0,1035} = 3,6231$	3,6967.
Schwefel.	0,1880.	$\frac{0,375}{0,1880} = 2,0000$	2,0116.
Queksilber.	0,0300.	$\frac{0,375}{0,0300} = 12,5000.$	12,6582.

Aus der Uebereinstimmung der aus der specifischen Wärme berechneten Mischungs-Gewichte der Elemente, mit den auf gewöhnliche Weise bestimmten, ergiebt sich, dass sie mit vollem Rechte: als proportional den Quotienten der Masse der Schwere durch die Masse der Wärme, betrachtet werden können, dass sie mithin als Producte des Sterbens der Wärme und Schwere angesehen werden müssen.

Man wird daher die Mischungs-Gewichte der Elemente, für eine Reihe, in der Sauerstoff zur Einheit genommen wurde, durch Division ihrer specifischen Wärme in die Zahl 0,375 finden.

b.) Gesetze für die Mischungs-Gewichte der Verbindungen.

Dasselbe Gesetz, welches für die Mischungs-Gewichte der Elemente gilt, muss sich auch auf die der Verbindungen erstrecken. Sie werden daher nicht allein der Summe der Mischungs-Gewichte ihrer Elemente entsprechen, wie dies aus der Atomen-Lehre folgt, sondern sie müssen ebenfalls den Quotienten ihrer relativen Wärme in ihre specifischen Gewichte proportional oder den Quotienten ihrer specifischen Wärme in die Zahl 0,375 gleich seyn. Dies ist ein Satz, in der die dynamische Lehre der chemischen Proportionen von der atomistischen wesentlich abweicht; denn man wird nach der ersteren ganz andere Mischungs-Gewichte für die Verbindungen erhalten, als nach der letzteren.

Es fragt sich jetzt; wie stellen sich die Proportionen der dynamischen Mischungs-Gewichte in Verbindungen höherer Ordnungen?

Dies möge der Gegenstand nachfolgender Untersuchungen seyn.

Wir fanden die specifische Wärme folgender Verbindungen erster Ordnung:

Namen.	Theoretische specifische VVärme.	, Beobachte te specifische VVärme.
Wasser. Kieselerde. Titanoxyd. Schelsä ure. Thonerde. Bleyoxyd. Arsenichte Säure. Zinkoxyd. Queksilberoxyd. Kalk. Kohlensäure.	1,0000. 0,1878. 0,1590. 0,0756. 0,1952. 0,0537. 0,1211. 0,1491. 0,0548. 0,2105. 0,2032.	1,0000. 0,1719. 0,1630. 0,0722. 0,1963. 0,0544. 0,1319. 0,1488. 0:0501. 0,2168.

Ihre dynamischen Mischungs-Gewichte betragen mithin:

Namen.	Dynamische Mischungs-Ge- wichte.
Wasser.	$\frac{0, 375}{1} = 0,3750.$
Kieselerde.	$\frac{0, \ 3/5}{0,1873} = 2,0020.$
Titanoxyd.	$\frac{0,\ 375}{0,1590} = 2,3585.$
Scheelsäure.	$\frac{0,\ 375}{0,0756} = 4,9603.$
Thonerde.	$\frac{0, \ 3/5}{0.1952} = 1,9211.$
Bleioxyd.	$\frac{0,375}{0,0537} = 6,9832.$
Arsenichte Säure.	$\frac{0,375}{0.1211} = 3,0966.$
Zinkoxyd.	$\frac{0, 3/5}{0,1491} = 2,5151.$
Queksilberoxyd.	$\frac{0, 375}{0,0548} = 6,8430.$
Calciumoxyd.	$\frac{0, 375}{1,2105} = 1,7814.$
Kohlensäure.	$\frac{0, 375}{0,2032} = 1,8454.$

Nachstehend wird man die Proportionen finden, in den sich die dynamischen Mischungs-Gewichte vorstehender Stoffe mit einander vereinigen:

Namen der Stoffe	Analytiker.		Nach den dynami- schen Mischungs- Gewichten berech- net.	Dynamische Formeln.	Atomistische Formeln.
Diaspor.	Children.	Aluminia 76 0 j. Wasser 14,70. Eisenoxyd 7,78.		Al+Aq	 Al H²
Wollastonit.	Bonsdorf.	Kalk 44,55 Kiesel 52,58 97,03	53,0 Kiesel 100.	Ca Si	 Ca S ²
Scheelit.	Berzelius.	Scheels. 80,41 99.81		Ca² W3	Ca W
Disthen.	Arfwedson	Alumin. 64,0	34,3 Kiesel 65,7 Thonerde 100,0	A ² Si	 Al ⁴ Si
Titanit.	Cordier.	Kiesel 29,9 Titanox. 35,7	35,2 Kalk 29,7 Kiesel 35,1 Titanox.	Ga ² Ti ³ + Ga ² Si ³	Ca Ti +
Kohlens. Blei.	Berzelius.	100.	83,4 Bleiox. 16,6 Kohlens. 100,0.	Pb ⁴ C ³	Р С.
Kohlensaurer Kalk.	Berzelius.	56,4 Kalk 43,6 Kohlens.	56,2 Kalk 43,8 Kohlens.	Ca4 C3	Ca C.

Man wird hieraus ersehen, dass die Verbindungen 2^{ter} und 3^{ter} Ordnung, durch Division mit den dynamischen Mischungs-Gewichten ihrer primitiven Bestandtheile, in eben so einfache oder vielmehr noch einfachere Proportionen zerfallen, als durch Division mit ihren atomistischen Mischungs-Gewichten.

Nach der Atomen-Lehre würde Diaspor aus 4 Atom Wasser und 2 Atomen Thonerde bestehen; nach der dynamischen dagegen aus gleichen Mischungs-Gewichten, weil:

$$\frac{0, 375}{4} = 0.375$$
 und $\frac{0, 375}{4} = 1,921$ und weil:

Ebenso besteht nach der dynamischen Ansicht, Wallastonit nicht aus 2 Atomen Kieselerde und 4 Atom Kalk, sondern aus gleichen Mischungs-Gewichten derselben.

Disthen besteht nicht aus 4 Atomen Thonerde und 4 Atom Kieselerde, sondern aus 2 Mischungs Gewichten der Erstern und 4 Mischungs-Gewichte der Letztern u. s. w.

Diese Berechnungen werden darthun, dass die Atomen-Lehre keinesweges unentbehrlich sey, um die Proportionen, in den sich die Elemente und ihre primitiven Verbindungen zu Verbindungen höherer Ordnungen vereinigen, zu erklären.— Wir haben gefunden, dass sich diese Erscheinung aus der attractiven Thätigkeit der Schwere und der repulsiven der Wärme ableiten lasse.— Wollte man sich die Mühe geben, die in diesen Blättern mehr angedeuteten als durchgeführten Erfahrungen, weiter zu verfolgen, so könnte man 2 Wissenschaften begründen, die ein tieferes Eindringen in die Geheimnisse der Natur wesentlich erleichtern würden. — Die eine dieser Wissenschaften könnte man Thermometrie, die anderer dynamische Stöchiometrie nennen. Die Erste würde sich mit der Erforschung der Proportionen, in den sich die Wärme mit den Körpern vereinigt, so wie mit dem Studium der Veränderungen zu beschäftigen haben, die sie durch Modificationen ihrer normalen VVärme-Capacität erleiden dürften. Die Lehre von den isomerischen Körpern, die Kristallographie, die analytische Chemie und die Stöchiometrie haben grosse Aufklärungen und Erleichterungen von der Thermometrie zu erwarten.

Die dymaniche Stöchiometrie wird dagegen die Lehre von den chemischen Proportionen im Sinne der dynamischen Philosophie zu begründen haben. Dass dies moglich sey, glaube ich zur Genüge dargethan zu haben. Ich bin überzeugt, dass nur auf diesem Wege Klarheit in die Proportionen der Verbindungen höherer Ordnungen gebracht werden könne.

Zum Schlusse füge ich eine Tabelle über die dynamischen Mischungs-Gewichte, die Gasbildungs Fähigkeit, die normalen und natürlichen specifischen Gewichte und die Wärme-Capacität vieler Elemente bei:

	Dynamische Mi-		Normale speci-	Beobachtete spe-
	schungs-Ge-	Atomen-Ge-	fische Gewichte	1
	wichte, oder	. "		der starren Ele-
Namen.	specifische Ge-	wichte nach Berzelius.		mente, Sauer-
	wichte der gas-	Berzenus.	Stoff = 1.	Stoff =1.
`	formigen Ele-		Ston = 1.	Ston =4.
	mente.	,		
Sauerstoff.	1,0000.	1,0000.		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Wasserstoff.	0,0624.	0,0624.		
Stickstoff.	0,8852.	0,8852.		
Schwefel.	2,0116.	2,0116.	1327,2.	1389,0.
Phosphor.	1,3077.	1,9615.	1294,2.	1235,4.
Chlor.	2,2132.	2,2132.		
Jod.	7,6878.	7,6878.	3382,2.	3448,1.
Selen.	4,9458.	4,9458.	3263,4.	3001,4.
Arsenik.	4,7004.	4,7004.	4136,0.	4153,1.
Antimon.	8,0645.	8,0645.	4435,2.	4676,6.
Tellur.	4,0322.	8,0645.	4435,2.	4425,3.
Gold.	12,4301.	12,4301.	13673,0.	13613,0.
Platin.	12,1522.	12,1522.	14703,9.	15007,0.
Silber.	6,7580.	13,5160.	7433,8.	7329,0.
Queksilber.	12 6582.	12,6582.		
Kupfer.	3,9569.	3,9569.	6092,2.	6086 5.
Wismuth.	13,3037.	43 , 3037.	7316,6.	6854,3.
Zinn.	7,3529.	7,3529.	4852,3.	5088,4.
Blei.	12,9449.	12,9449.	8543,0.	7957,2.
Cadmium.	10,4505.	6,9676.	5747,5.	6107,5.
Zink.	4,0322.	4,0322.	4878,7.	4886,0.
Nickel.	3,6967.	3,6967.	6098,4.	6156,3.
Eisen.	3,3921.	3,3921.	5596,8.	5472,3.

		* 25.20		1
Gasbildungs-Fä-			,	
higkeit der Ele-		VVärme der Gas-	•	
mente, oder Ver-		förmigen Elemen-		
dichtungs-Zahlen	_ ·	te, spec. Gewicht.	Elemente.	Elemente.
derselben.	des Oxygens.=1.	des Oxygens=1.		·
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		\$ 11 1 1 N	
	-	0,375.	0,375	0,3750.
	1	0,375.	6,0096.	6,0096.
		0,375.	0,4236.	0,4236.
660.	247,39.	0,375.	0,188 0.	0,1864.
990.	371,07.	.375ر0	.2900ر0	0,2867.
		0,375.	0,1699.	0,1699.
440.	164,71.	0,375.	0,0467.	0,0487.
660.	247,36.	0,375.	0,0675.	0,0758.
880.	329,84.	0,375.	0,0804.	0,0797.
550.	206,15.	0,375.	0,0496.	0,0465.
1100.	412,30.	0,375.	0,0912.	0,0930.
1100.	412,30.	0,375.	0,0298.	0,0301.
1210.	453,53.	- 0,375.	0,0314.	0,0308.
1100.	412,30.	0,375.	0,0557.	0,0555.
		0,375.	0,0300.	0,0296.
1540.	577,22.	0,375.	0,0961.	0,0948.
550.	206,15.	0,375.	0,0288.	0,0282.
660.	247,36.	0,375.	0,0514.	0,0510.
660.	247,36.	. 0,375.	0,0299.	0,0290.
550.	206,15.	0,375.	0,0385.	0,0360.
1210.	453,53.	0,375.	0,0927.	0,0930.
1650.	618,45.	0,375.	0,1035.	0,1014.
1650.	618,45.	0,375.	0,1054.	0,1105.

UEBER DIE PROPORTIONEN,

in den sich die Wärme mit den Verbindungen zweiter Ordnung vereinigt.

Unter Verbindungen 2^{ter} Ordnung verstehe ich, ebenso wie unter Verbindungen 4^{ter} Ordnung binaria. Die Glieder der ersten sind aber Verbindungen erster Ordnung, während die der letzteren Elemente sind.

In einem früheren Aufsatze habe ich Untersuchungen mitgetheilt: über die Proportionen, in den sich die VVärme mit den Elementen und den Verbindungen erster Ordnung vereinigt. In diesem werde ich versuchen die Proportionen zu entwickeln, in den diese Vereinigung mit den Verbindungen 2^{ter}Ordnung statt findet.

Zu dem Ende werde ich zuerst an die specifische Wärme der binären salzfähigen Basen erinnern; einige Bestimmungen der specifischen Wärme binärer Säuren mittheilen; untersuchen wie sich die specifische Wärme der Salze zu der ihrer Säuren und Basen verhalte, mit besonderer Rücksicht auf die specifische Wärme ihrer basischen, neutralen und sauren Zustände; endlich aber aus der specifischen Wärme der Salze, die specifische Wärme der bekanntesten Säuren zu berechnen suchen.

Durch directe Bestimmung lernten wir die specifische Wärme folgender Basen kennen.

Namen	Atomistische Formeln.	Beobachtete spe- isische VVärme	Theoretische specifische VVärme.
Kalk. Bleyoxyd. Qucksilberoxyd. Zinkoxyd. Magnesia. Yttererde. Ceroxyd. Thonerde. Chromoxydul. Uranoxydul. Beryllerde.	Ca 0 Pb 0 Hg 0 Zn 0 Mg 0 Y. 0 Ce² 0³ Al² 0³ Cr² 0³ U. 0 Be² 0³	0 2168. 0,0544. 0,0501. 0,1488. 0 1696. 0,1347. 0,0981. 0,1963. 0,2126. 0,0764. 0,2637.	0,2105. 0,0537. 0,0548. 0,1491.

Schon früher fand ich, dass die specifische Wärme solcher Basen, die aus gleichen Mischungs-Gewichten Radikal und Sauerstoff zusammengesetzt waren, stets dem arithmetischen Mittel der specifischen Wärme ihrer Elemente entsprach. Bis jetzt ist mir keine Ausnahme von dieser Regel vorgekommen. Ich glaube daher die specifische Wärme der nachstehenden Stoffe mit Sicherheit wie folgt annehmen zu können.

Namen.	Atomistische For-	Theoretische spec!si-sche VVärme.
Kupferoxyd. Eisenoxydul. Zinnoxydul. Silberoxyd. Telluroxyd. Nickeloxyd. Platinoxydul.	Cu 0 Fe ² 0 ² St 0 Ag 0 Te 0 ² Ni 0 Pl 0	0,1500. 0,1696. 0,0898. 0,0774. 0,1491. 0,1597. 0,0573.

Auch aus der specifischen Wärme der Verbindungen 2^{ter} Ordnung lässt sich die ihres electropositiven Glieds mit Sicherheit berechnen, wie ich später darzuthun hoffe. Die Wärme-Capacität nachstehender Stoffe möge daher vorläufig hier einen Platz finden.

Nameh.	Atomistische For-	Theoretische speci- fische Wärme.
Kali.	K O	0,2213.
Natron.	Na O	0,3308.
Baryt.	Ba O	0,0664.
Strontian.	Sr O	0,0964.

Mit ziemlicher Gewissheit würden wir daher die specifische Wärme folgender Basen kennen:

TABELLE

über die theoretische specifische Wärme der salzfähigen Basen.

Namen.	Atomistische For- meln.	Theoretische speci- fische VVärme.
Kali. Natron. Baryt. Srontian. Kalk. Magnesia. Beryllerde. Yttererde. Thonerde. Ceroxydul. Chromoxydul. Urauoxydul. Zinnoxydul. Zinnoxydul. Bleioxyd. Ziukoxyd. Nickeloxyd. Kupferoxyd. Queksilberoxyd. Telluroxyd. Silberoxyd.	K 0 Na 0 Bt 0 Sr 0 Ca 0 Mg 0 Be² 0³ Y 0 Al² 0³ Cr² 0³ U 0 Sn 0 Pt 0 Zn 0 Ni 0 Fe² 0² Cu 0 Hg 0 Te 0² Ag 0 Pt 0	0,2213. 0,3308. 0,0664. 0,0964. 0,2105. 0,1676. 0,2637? 0,1347? 0,1963? 0,0963? 0,0764? 0,0764? 0,0898. 0,0537. 0,1491. 0,1597. 0,1696. 0,1500. 0,0548. 0,0548. 0,0774. 0,0593.

Die Anzahl der Säuren, deren specifische Wärme sich direct bestimmen lässt, ist nicht gross. Dies ist der Grund, weshalb ich vorläufig nur einige Versuche mit Boraxsäure Nouv. Mém. III.

anstellen konnte, um zu sehen, ob bei Verbindungen 2^{ter} Ordnung Veränderungen der specifischen Wärme ihrer Glieder statt fänden.

#54 Gran geschmolzener Boraxsäure brauchten:

870,00///

zur Auskühlung von 40° C. bis 40° C.

4 Theil erforderte daher 4,916", und ihre specifische Wärme betrug deshalb 0,2080, da, unter denselben Umständen, 4 Theil Wasser 9,493" brauchte. Die aus dem Mischungs-Gewichte der Boraxsäure berechnete specifische Wärme betrug dagegen: 0,2450.

375,5 Theile Bleioxyd wurden mit 24,5 Theilen trockner Boraxsäure zusammengeschmolzen. Die Mischung hatte eine specifische Wärme von 0,0964.

Eine andere Mischung aus 64,4 Bleioxyd und 38,6 Boraxsäure hatte eine specifische Wärme von 0,1425.

Berechnen wir nun aus der theoretischen specifischen Wärme des Bleioxyds und der Boraxsäure die specifische Wärme ihrer Verbindungen, so erhalten wir sie wie folgt:

Basisch boraxsau- 75,5 Bleioxyd. 0,0537=1,051.

res Bleioxyd. 24,5 Boraxsäure. 0,2150=5,267.

100 =9,321.

Theoretische specifische Wärme=0,09321. Beobachtete specifische Wärme=0, 0964. Neutrales borax- 61,4 Bleioxyd. 0,0537=3,2972.

saures Bleioxyd. 38,6 Boraxsäure. 0,2150=8,2990.

400 =11,5962.

Theoretische specifische Wärme=0,1159. Beobachtete specifische Wärme=0,1125.

Aus der ziemlich nahen Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten specifischen Wärme des basischen und neutralen boraxsauren Bleis wird man ersehen, dass sich die specifische Wärme der Basen und Säuren, bei ihrer Vereinigung zu basischen und neutralen Verbindungen 2^{ter} Ordnung, nicht zu verändern scheine.

Ob diess auch der Fall bei sauren sey, wollen wir nachstehend untersuchen.

Die specifische Wärme des einfach chromsauren Kalis fand ich zu 0,2022; die des sauren zu 0,4904.

Da die specifische Wärme der Chromsäure unbekannt ist; so wollen wir berechnen, ob die specifische Wärme des Kalis und der Chromsäure in beiden Verbindungen gleich sey:

Nennen wir die specifische Wärme der Chromsäure y, so ist:

Chromas Kali 47,58. 0,2213=10,529.

kalicus Chromsäure 52,42. y =x.

400 =x+40,529.

Beobachtete	specifische	Wärme	des	chroms.	Kali's:	0,2022.
Für 100 Th	eile 20,22					
20,22=x+10	53.	•				·
x=9,69				•		
y = 9,69 = 0,1	848 und					
59,42						v.
	-				•	

kalicus	Chroms.	68,78.	0,1848=12,710.
	400		=49,644.

Wir sehen also, dass wenn man die specifische Wärme der Chromsäure des einfach chromsauren Kalis für die der Chromsäure des doppelt chromsauren Kalis supponirt, man eine specifische Wärme des letzteren erhält, die mit der beobachteten übereinstimmt, oder dass sich die specifische Wärme der Chromsäure nicht verändere, man mag aus ihr neutrale oder saure Salze bilden.

Da es also scheint, dass man die specifische Wärme der Säuren in basischen neutralen oder sauren Salzen berechnen könne, wenn man die specifische Wärme der Basen und der Verbindungen kennt; so wollen wir auf diesem Wege die Wärme-Capacität der bekanntesten Säuren kennen zu lernen suchen.

Direct bestimmte specifische Wärme verschiedener Verbindungen 2 ter Ordnung.

Namen,	Beobachtete specifi- sche Wärme.
Kalkspath. Arragonit. Carbonas natric. Carbonas plumbic. Sulphas magnesic. Sulphas natric. Sulphas kalic. Nitras baryt. Nitras strontic. Nitras plumbic. Phosphas natric. Subboras plumbic. Boras plumbic. Chromas kalic.	0,2016. 0,2046. 0,2868. 0,0818. 0,1870. 0,2480. 0,1966. 0,1334. 0,1683. 0,1218. 0,2177. 0,0964. 0,1125. 0,2022.
Bichromas kalic. Chloras kalicus.	0,1904. 0,2074.

Berechnung der specifischen Wärme der Kohlensäure.

Carbonas | 56,4 Kalk. 0,2405=11,872.

calcicus | 43,6 Kohlensäure. y =x.

400 =x+14,872.

Beobachtete specifische Wärme des kohlens. Kalks 0, 2016-0, 2046. Für 400 Theile 20, 31.

$$20,31=x+11,872.$$

$$y = (8,348) = 0,1935.$$

Specifische Wärme der Kohlensäure im Kalkspathe 0,1935:

Gefundene specifische Wärme des kohlens. Natrons 0,2868. Für 100 Theile 28,68.

$$28,68=x+19$$
,417.

$$x=9,263.$$

$$y=(9,263)=0,2242.$$

Die specifische Wärme der Kohlensäure im kohlens. Natron beträgt also: 0,2242.

Carbonas
$$85,5$$
 Bleioxyd. $0,0537=4,544$.

plumbic. $46,5$ Kohlens. $y = x$.

 $= x + 4,544$.

Beobachte specifische Wärme des Bleispaths 0,0818.

Für 400 Theile 8,180.

$$8,180=x+4,514$$
.

$$x=3,666$$
.

$$y=(\underbrace{3,666}_{46,6})=0,2220.$$

Die specifische Wärme der Köhlensäure im Bleispathe beträgt also: 0,2220.

Wie erhielten demnach die specifische Wärme der Kohlensäure in 3 Versuchen zu:

Im Mittel zu
$$(0,6397) = 0,2132$$
.

Berechnung der specifischen Wärme der Schwefelsäure.

Sulphas

34 Magnesia. 0,1696=5,766.

magnesicus

66 Schwefels.
$$y=x$$
.
 $= x + 5,766$.

Beobachtete specifische Wärme der schwefels. Magnesia: 0,4870. 400 Theile 48,70.

$$48,70 = x + 5,766.$$

$$x = 12,934$$
.

$$y = (12,934) = 0,1959.$$

Specifische Wärme der Schwefels. inschwefels. Magnesia: 0,1959.

Sulphas

43,7 Natron.

0,3308=44,456.

natricus

56,3 Schwefels.
$$y=x$$
.
 $= x + 14,456$.

Beobachtete specifische Wärme des schwefels: Natrons 0,2480.

400 Theile =
$$24,80$$
.

$$24,80 = x + 44,456.$$

$$x = 40.344$$
.

$$y = \frac{(10,344)}{56,3} = 0,1837.$$

Specifische Wärme der Schwefels. in schwefels. Natron: 0,4837.

Sulphas

54,4 Kali.

0,2213=11,972.

Kalicus

$$\frac{45,9 \text{ Schwefels. y}}{400} = x.$$

Beobachtete specifische Wärme des schwefels. Kalis: 0,1966. Für 100 Theile 19,66.

$$49,66 = x + 41,972.$$

$$x = 7,690.$$

$$y = (7,690) = 0,1680.$$

Specifische Wärme der Schwefels im schwefels. Kali: 0,1680.

Wir erhielten also die specifische Wärme der Schwefelsäure aus drei verschiedenen Salzen zu:

Im Mittel zu
$$(0.5476) = 0.4825$$
.

Berechnung der specifischen Wärme der Salpetersäure.

Nitras

$$0,0664=3,777.$$

baryticus

$$\frac{44,6 \text{ Salpeters. y}}{400} = x.$$

Beobachtete specifische Wärme des salpeters. Baryts: 0,4334. Für 100 Theile 43,34.

$$43,34 = x + 3,877.$$

$$x = 9,463.$$

$$y = \frac{9,463}{44,6} = 0,2275.$$

Specifische Wärme der Salpetersäure in Nitras baryt. 0,2275.

Nitras

strontic.

51 Salpeters. y =x.

$$= x + 1,7236$$
.

Beobachtete specifische Wärme des salpeters. Strontians: 0,4633.

Für 400 Theile 46,83.

$$46.83 = x + 4.7236$$
.

$$x = 12,007.$$

$$y = (12,007) = 0,2354.$$

Beobachtete specifische Wärme des salpeters. Bleis 0,1218.

Für 400 Theile 42,48.

$$42,48 = x + 3,6094.$$

$$x = 8,570.$$

$$y = (8,570) = 0,2614$$

Nouv. Mém. III,

Specifische Wärme der Salpeters. in salpeters. Bley: 0,2614. Wir fanden also die specifische Wärme der Salpetersäure in drey verschiedenen Salzen zu:

a.) 0,2275.
b.) 0,2354.
c.)
$$0,2644$$
.
Im Mittel zu $(0,7243) = 0,2444$.

Berechnung der specifischen Wärme der Phosphorsäure.

Beobachtete specifische Wärme des phosphors. Natrons: 0,2177. Für 400 Theile 21,77.

21,77 = x + 15,382.
x = 6,39.
y =
$$(6,39)$$
 = 0,4134.

Specifische Wärme der Phosphorsäure in geglühten phosphors. Natron 0,4434.

Berechnung der specifischen Wärme der Boraxsäure.

Direct gefundene specifische Wärme der Boraxsäure: 0,2084.

Beobachtete specifische Wärme 0,0964.

Für 400 Theile 9,64.

$$9,64 = x + 4,054$$
.

$$x = 5,586$$
.

$$y = (5,586) = 0,2280.$$

61,4 Bleioxyd.
$$0.0537 = 3.2972$$
.

plumbicus

$$\frac{38,6 \text{ Boraxsäure. y}}{400} = x.$$

Beobachtete specifische Wärme 0,4125.

Für 400 Theile 44,25.

$$41,25 = x + 3,2972.$$

$$x = 7,9528.$$

$$y = (7,9528) = 0,2060.$$

Wir fanden also die specifische Wärme der Boraxsäure in drey Versuchen zu:

- a.) 0,2084.
- b.) 0,2280.
- c.) 0,2060.

Im Mittel zu (0,6424) = 0.2144.

3

Subboras
plumbicus
$$75,5$$
 Bleioxyd. $0,0537 = 4,054$.
 $24,5$ Boraxsäure. y =x.
 400 =x+4,054.

Berechnung der specifischen Wärme der Chromsäure.

Chromas
$$47,58$$
 Kali. $0,2213 = 10,529$. kalicus $52,42$ Chroms. $y = x$. $= x+10,529$.

Beobachtete specifische Wärme des chromsauren Kalis: 0,2022. Für 400 Theile 20,22.

20,22 = x + 10,529.
x = 9,69.
y =
$$(9,69)$$
 = 0,1848.
 $52,42$

Bichromas
$$\begin{cases} 31,22 \text{ Kali.} & 0,2213=6,9314. \\ 68,78 \text{ Chrsre. y} & =x. \\ \hline 400 & =x+6,9314. \end{cases}$$

Beobachtete specifische Wärme 0,1904.

Für 400 Theile 49,04.
$$49,04 = x + 6,9314$$
.

$$x = 12,11.$$

 $y = \frac{(17,11)}{68,78} = 0,1760.$

Die specifische Wärme der Chromsäure beträgt also nach zwey Versuchen:

a.) 0,4848.
b.) 0.4760.
Im Mittel zu
$$(0,3608) = 0,4804$$
.

Berechnnng der specifischen Wärme der Chlorsäure.

Chlorsaures Kali 38,5. 0,2243=8,520.

Kali Chlors. 64,5. y =x.
$$400$$
 =x+8,520.

Beobachtete specifische Wärme 0,2074.

Für 400 Theile 20,74.

$$20,74 = x + 8,520.$$

$$x = 12,22.$$

$$y = (12,22) = 0,1980.$$

Gefundene specifische Wärme der Chlorsäure 0,1980.

Wir fanden also die specifische Wärme folgender Säuren:

Kohlensäure.	0,2132.
Schwefelsäure.	0,1825.
Salpetersäure.	0,2414.
Phosphorsäure.	0,1194.
Boraxsäure.	0,2141.
Chromsäure.	0,1804.
Chlorsäure.	0,1980.

Als Folgerung vorstehender Untersuchungen ergiebt sich: Die Warme-Capacität der Basen und Säuren bleibt bei ihrer Verbindung zu basischen, neutralen oder sauren Salzen unverändert; denn unter sechzehn verschiedenen Verbindungen dieser Art, fand sich nicht eine, deren Abweichung von dieser Regel grösser gewesen wäre, als auf Rechnung der Beobachtungs-Fehler geschrieben werden könnte. Man kann daher mit Sicherheit aus der specifischen Wärme zweyer Glieder dieser Körper, die des dritten berechnen. Kennt man also die specifische Wärme der Basen und der Säuren, so kann man die ihrer Salze; kennt man die der Salze und der Basen, die der Säuren; und kennt man die specifische Wärme der Salze und der S

Vorstehende Mittheilungen der specifischen Wärme verschiedener Säuren und Basen erlauben daher die Berechnung der specifischen Wärme mehrerer hundert verschiedener Salze.

Es bleibt uns jetzt noch übrig einen Blick in die Vertheilung der Wärme in binären Säuren zu werfen.

Schon früher fand ich, dass die Wärme-Capacität des Sauerstoffs veränderlich sey; dass diese Veränderlichkeit nicht die Basen aus gleichen Mischungs-Gewichten Sauerstoff und Radikal, wohl aber die Verbindungen mit überwiegendem Verhältnisse von Sauerstoff und saurem Character betreffe; und dass Verbindungen, die sich nahe an der Gränze beider Charaktere befänden, beide thermische Zustände mit Eigenschaften isomerischer Körper anzunehmen schienen.

Jetzt wollen wir den thermischen Charakter der ausgezeichnetsten Säuren näher betrachten.

Mit Sicherheit kennen wir die specifische Wärme von Schwefel, Phosphor, Chlor und Stickstoff; denn sie wurde theils direct bestimmt, theils aus zuverlässigen Wägungen des specifischen Gewichts ihrer Gase berechnet.

Da sich nun in Verbindungen erster Ordnung nie die specifische Wärme des electropositiven Gliedes, wohl aber die des electronegativen verändert; so lässt sich leicht der nummerische Werth dieser Veränderung berechnen.

Nämlich:

Schwefelsäure
Schwefel 40.
$$0,1064 = 7,456$$
.

Sauerstoff 60. $0,375 = 11,250$.

 $2 = 18,706$.

Theoretische specifische Wärme der Schwefelsäure 0,1870.

Phosphorsäure

$$\begin{array}{lll}
 44 & \text{Phosphor. } 0,2867 = 12,64. \\
 \hline
 56 & \text{Sauerstoff. } 0 = 0. \\
 \hline
 400 & = 12,64.
 \end{array}$$

Theoretische specifische Wärme der Phosphorsäure 0,1261.

Theoretische specifische Warme der Chlorsäure 0,4792.

Theoretische specifische Wärme der Salpetersäure 0,2488.

Unter 4 Säuren mit bekannter specifischer Wärme ihres Radikals, hatte sich also die specifische Wärme des Sauerstoffs bey dreyen um die Hälfte vermindert; in der vierten dagegen, nämlich in der Phosphorsäure fand sich Sauerstoff ohne Warme-Capacität.

Letzterer Umstand erscheint mir so ausserordentlich, dass ich Säuren mit Sauerstoff ohne Wärme-Capacität für Missgeburten, oder Ausnahmen von der Regel halte. Das phosphorsaure Natron, aus dem ich die Wärme-Capacität der Phosphorsäure berechnete, wurde übrigens im geglühten Zustande angewendet und ich glaube, dass seine thermische Eigenthümlichkeit mit dem Unterschiede, den man zwischen Phosphorsäure und phosphorsauren Natron im frisch geglühten und ungeglühten Zustande wahrnimmt zusammenhänge.

Abgesehen von dieser Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure, ergiebt sich also, dass in den vollkommenen Säuren der Sauerstoff seine Wärme-Capacität um die Hälfte vermindert habe. Wir wollen diese Erfahrung benutzen, um die specifische Wärme der Radikale nachstehender Säuren und daraus ihre Mischungs-Gewichte berechnen zu können. Wenn auch Manchen solche, auf eine noch wenig befestigte Basis gebaute, Folgerungen, zu kühn erscheinen mögen; so wird

es doch hoffentlich die Meisten interessiren, zu sehen, wohin sie führen.

Berechnung der specifischen Wärme des Kohlenstoffs.

Kohlensäure
$$\begin{array}{c}
72,73 \text{ Sauerstoff.} & 0,375 = 13,635. \\
\hline
27,27 \text{ Kohlenstoff. y} & =x. \\
\hline
100 & =x+13,635.
\end{array}$$

Beobachtete specifische Wärme der Kohlensäure 0,2132. Für 100 Theile 21,32.

21,32 = x + 43,635.
x = 7,69.
y =
$$(7,69)$$
 = 0,2809.
 $\frac{27,27}{27,27}$

Die specifische Wärme des Kohlenstoffs in der Kohlensaure betrüge demnach 0,2809. Eine ähnliche Zahl erhält man, wenn man sie aus der specifischen Wärme des Schwefelalcohols berechnet; denn:

Schwefelalcohol

$$84,83$$
 Schwefel. $0,4864 = 45,812$.
 $= x+11,812$.

Die beobachtete specifische Wärme des Schwefel-Alcohols beträgt aber 0,4969.

Nouv. Mém. III.

Für 400 Theile 49,69.

$$19,69 = x + 45,842.$$

 $x = 3,880.$
 $y = (3.88) = 0,2550.$

Wir erhielten also die specifische Wärme des Kohlenstoffs durch 2 indirecte Versuche zu:

a.) 0,280.
b.) 0,255.
Im Mittel zu
$$(0,535) = 0,2675$$
.

0,2675

Da die specifische Wärme der basischen und indifferenten Verbindungen erster Ordnung in der Regel dem arithmetischen Mittel der specifischen Wärme ihrer Elemente entspricht; da ferner in den vollkommenen Säuren der Sauerstoff seine Wärme-Capacität in der Regel um die Hälfte vermindert hat; so muss die specifische Wärme des Kohlenstoffs der Zahl 0,2675 nahe kommen.

Da die dynamischen Mischungs-Gewichte der Stoffe proportional sind: den Quotienten ihrer relativen Wärme in ihre specifische Gewichte oder gleich sind: den Quotienten der Zahl ihrer specifischen Wärme in die Zahl 0,375; so muss das Mischungs-Gewicht des Kohlenstoffs betragen, ziemlich nahe: 0, 375 = 4,402.

Da das gegenwärtig gebräuchliche 0,7643 beträgt; so muss es deshalb verdoppelt und auf 1,5287 gesetzt werden. Da ich die, aus den von Berzelius bestimmten Mischungs-Gewichten und deren Multiplis berechnete specifische Wärme der Stoffe, für zuverlässiger halte, als die direct bestimmten; so betragt die theoretische specifische Wärme des Kohlenstoffs: 0, 375 = 0,2453.

4,5287

Durch ganz gleiche Rechnungen und Schlüsse erhielt ich aus der beobachteten specifischen Wärme der Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Boraxsäure, Zinnsäure und Wolframsäure, folgende theoretische specifische Wärme ihrer Radikale:

Titan.	0,1445.
Kiesel.	0,1351
	0.1598.
Chrom.	0,2750.
Boron.	0,0475.
Wolfram.	
Zinn.	0,0510.

mithin auch folgende dynamische Mischungs-Gewichte derselben:

Titan.	2,5939.
Kiesel.	2,7747.
Chrom.	2,3454.
Boron.	1,3598,
Wolfram.	7,8880.
Zinn.	7,3529.
_	

222

und folgende theoretische specifische Wärme ihrer Säuren

Phosphorsäure.	0,1261.
SaIpetersäure.	0,2488.
Chlorsäure.	0,1792.
Schwefelsäure.	0,1875.
Kohlensäure.	0,2032.
Titansäure.	0,1591.
Kieselsäure.	0,1623.
Chromsäure.	0,1725.
Boraxsäure.	0,2150.
Wolframsäure.	0,0758.
Zinnsäure.	0,0802.

In allen bisher untersuchten vollkommenen Säuren, blos mit Ausnahme der Phosphorsäure, hatte demnach der Sauerstoff nur eine halb so grosse Wärme-Capacität als im Wasser: denn wenn man von dieser Ansicht ausgeht, erhält man aus ihrer specifischen Wärme eine Wärme-Capacität ihrer Radikale, die meistentheils ihrem gegenwärtig gebräuchlichen Mischungs-Gewichte entspricht. Nur bei einigen sind sie Multipla derselben; nämlich bei Kohlenstoff ein Multiplum von 2 und bei Titan, Chrom und Wolfram ein Multiplum von 2.

Lässt man die Grundsätze gelten, dass die specifische Wärme der basischen und indifferenten Verbindungen 4ster Ordnung, dem arithmetischen Mittel der specifischen Wärme

ihrer Elemente entspreche, und dass die vollkommenen Säuren, demselben Gesetze, nur mit der angeführten Modification der VVärme-Capacität ihres Sauerstoffs, folgen; so kann man die schon mitgetheilte Tabelle der specifischen Wärme der Elemente noch durch die nachstehenden Stoffe vervollständigen:

Kalium.	0,1913.
Natrium.	0,3223.
Strontium.	0,0456.
Baryum.	0,0291.
Calcium.	0,1465.
Chrom.	0,1598.
Scheel.	0,0475.
Bor.	0,2750.
Carbonicum.	е,2453.
Silicium.	0,1351.
Titan.	0,1445.

Ich verhehlte mir jedoch nicht, dass die Begriffe von basischen und indifferenten Verbindungen 1ter Ordnung und von vollkommenen Säuren, noch keinesweges scharf begränzt sind. — So haben manche Verbindungen erster Ordnung, die man rücksichtlich ihrer physischen Eigenschaften für neutral oder indifferent halten sollte, den thermischen Character der Säuren, namentlich manche Schwefelmetalle und viele Chlormetalle, als: Chlorkalium, Chlornatrium, Chloratcium u. s. w., während Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlor-

silber und Calomel auch thermisch indifferent sind. — Andere Chlor-Verbindungen zeigen die hermaphroditen Eigenheiten, die ich bei Zinnstein u. s. w. nachwies, nämlich: dass sie Verbindungen verschiedener thermischer Charaktere ein und desselben Stoffes zu seyn scheinen.

Alle diese Erscheinungen gehören einer uns noch unbekannten Welt an, zu deren Entdeckung ich zwar beigetragen zu haben hoffe, die aber so viel Schätze verbirgt, dass die Anstrengungen eines Einzelnen nicht hinreichen, sie zu heben. Meine geringen Bemühungen waren bisher nichts anderes als flüchtige Recognoscirungen jenes unbekannten Terrains.

Nachstehend habe ich eine Tabelle der theoretischen specifischen Wärme der meisten Elemente und vieler Verbindungen erster Ordnung zusammengestellt. Mit ihrer Hülfe und den aufgefundenen Gesetzen, wird man die specifische Wärme einer grossen Anzahl Verbindungen erster und zweiter Ordnung berechnen können.

Die Berechnung der Wärme-Capacität der Verbindungen zweiter Ordnung wird sehr sichere Resultate gewähren. Doch muss ich grosse Umsicht bei der Berechnug der Verbindungen erster Ordnung anrathen, da die thermischen Zwitter häufiger sind, als man vermuthen sollte. Will man daher Folgerungen auf die specifische Wärme der Verbindungen erster Ordnung bauen, so sollte man, bis zu stärkerer Befestigung dieses Theils der Thermometrie, seine Rechnungen durch Beobachtungen controlliren.

TABELLE

der theoretischen specifischen Wärme vieler Elemente und Verbindungen zweiter Ordnung so wie der dynamischen Mischungs-Gewichte der erstern.

Namen.	Theoretische specifische VVärme.	Dynamische Mischnugs- Gewichte.
Sauerstoff.	0,3750.	1,0000.
Wasserstoff.	6 0096.	0,0624.
Stickstoff.	0,4236.	0,8852.
Schwefel	0,1864.	2,0116.
Phosphor.	0,2867.	1,3077.
Chlor.	0,1699.	2,2:32.
Jod:	0,0487.	7,6878.
Bor.	0,2750.	1,3598.
Kiesel.	0,1351.	2,7747.
Kohlenstoff.	0,2453.	1,5287.
Selen.	0,0758.	4,9458.
Arsenik.	0,0797.	4,7004.
Wolfram.	0,0175.	7,8880.
Antimon.	0,0465	8,0645.
Tellur.	0,0930.	4,0322
Titan.	0,1445.	2,5939.
Gold.	0,0301.	12,4301.
Platin.	0,0308.	12,1522
Silber.	0,0555,	6,7580.
	0 0296.	12 6582.
Quecksilber.	0,0948.	3,9569.
Kupfer. Wismuth.	0,0282.	13,3037.
N	0,0510.	7,3529.
Zinn. Blei.	0,0299.	12,9449.
Kadmium.	9 0360.	10,4505.
Zink.	0,0930.	4,0322.
III	0,1598.	2,3454.
Chrom. Nickel.	0,1014.	3,6967.
11 *	0,1:05.	3,3924.
Eisen. Calcium.	0,1465	2,5602.
Strontium.	0.0456.	8,2092.
11	0,0291.	12,8532.
Baryum. Natrium:	0,3223.	1,1636.
Kalium.	0,1913.	1,9600.
Fairnin.		

226 (SALZFAEHIGE BASEN).

Namen.	Theoretische specifische VVärme.
Kali.	0,2213.
Natron.	0,3303.
Baryt.	0,0664.
Strontian.	0,0964.
Kalk.	0,2105
Magnesia.	0,1696
Beryllerde.	_ 0,2637.?
Yttererde.	0,1347 ?
Thonerde.	0,1963?
Ceroxydul,	0,0963?
Chromoxydul.	0,2126?
Uranoxydul.	0,0764?
Zinnoxydul.	0,0898.
Bleioxyd.	0,0537.
Zinkoxyd.	0,1491.
Nickeloxyd.	0,1597.
Eisenoxydul.	0,1696,
Kupferoxyd.	0,1500.
Quecksilberoxyd.	0,0548.
Telluroxyd.	0,1191.
Silberoxyd.	0,0774.
Platinoxydul.	0,0573.

227

SPEC. WAERME DER SAEUREN.

Phosphorsäure.	0,1261.
Salpetersäure.	0,2488.
Chlorsäure.	0,1792.
Schwefelsäure.	0;1870.
Kohlensäure.	0,2032.
Titansäure.	0,1591.
Kieselsäure.	0,1623.
Chromsäure.	0,1725.
Boronsäure.	0,2150.
Wolframsäure.	0,0758.
Zinnsäure.	0,0802.

NACHTRAG.

Ueber die Anwendung der Thermometrie in der analytischen Chemie.

Kennt man die specifische Wärme einer binären Verbindung und die ihrer beiden Glieder; so lassen sich die Procente der letzteren leicht berechnen.

Nennt man nämlich die specifische Wärme der Glieder r und s und die der Verbindung v, die Procente der Glieder aber x und y; so ist:

$$100 = x + y$$
,
folglich: $x = 100 - y$.
Es ist ferner: $xr + ys = v$,
 100
folgl. $(100 - y) r + ys = 100 v$
und hieraus: $y = 100 \left(\frac{v - r}{s - r}\right)$
 $x = 100 - \left(100 \left(\frac{v - r}{s - r}\right)\right)$

Die Procente des einen Bestandtheils sind also gleich: den Quotienten der Differenz der specifischen Wärme der Verbindung und der specifischen Wärme des andern Bestandtheils, durch die Differenz der specifischen Wärme beyder Bestandtheile, mal hundert.

Beispiel:

Die theoretische specifische Wärme der Schwefelsäure beträgt 0,4870, die des Kalis, 02243 und die des schwefelsauren Kalis 0,2055; wie viel Schwefelsäure und Kali enthalten 400 Theile schwefels. Kali?

Man nenne die Procente des Kalis y und die der Schwefelsäure x; so ist:

$$y = 100 \left(\frac{0.2055 - 0.1870}{0.1870 - 0.2215} \right) = 53.97.$$

100 Theile schwefelsaures Kali enthalten demnach: 53,97 Kali; folglich auch 100 – 53,97 = 46,03 Schwefelsaure.

Die Tabellen von Berzelius geben: 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure. Es wird demnach einleuchten, dass die Thermometrie auch für die analytische Chemie wichtig zu werden verspricht; denn es ist in den meisten Fällen unvergleichlich leichter die specifische VVärme von Verbindungen zu bestimmen, als sie zu analysiren. Zu einer grossen Anzahl quantitativer Bestimmungen, bedarf man keiner anderen Hülfsmittel mehr, als Uhr und Thermometer.

Hierzu Tab. XII.







