

Sitzung vom 8. April 1872.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied
Hr. L. Windecker, Dr. phil., Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder
die Herren: \int ,

H. Abeljanz, Assistent, Zürich.

H. Harder, Dr. phil., Ohra bei Danzig.

W. Hempel, Heidelberg.

C. Moeslinger, Mühlhausen.

G. Schreiber, stud. chem., Göttingen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

D. Tommasi: *Sur un nouveau dissolvant de l'iodure plombique et de son application à la pharmacie* (vom Verf.).

Mittheilungen.

83. H. F. Weber: Die specifische Wärme des Kohlenstoffs.

(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 24. März; nach Vortrag in der physikal. Gesellschaft am 21. März.)

Dulong und Petit erschlossen 1819 aus den specifischen Wärmen von 12 untersuchten Metallen das Gesetz: das Produkt aus Atomgewicht und specifischer Wärme, die sogenannte Atomwärme, hat für alle Elemente denselben Werth, etwa 6.3. In zahlreichen, von 1840 bis 1862 fortgesetzten Untersuchungen hat später Hr. Regnault die Allgemeingültigkeit dieses Dulong-Petit'schen Gesetzes geprüft. Das Ergebniss war, dass dieses Gesetz für die meisten festen Elemente annähernde Gültigkeit hat, nur müssen die specifischen Wärmen dieser Elemente bei Temperaturen bestimmt werden, die hinreichend tief unter den Schmelzpunkten der betreffenden Elemente liegen. Für 32 feste Elemente ergibt sich im Mittel die Atomwärme

zu 6.3, mit den Extremen 6.76 für Natrium und 5.70 für Schwefel; Phosphor und Silicium haben beträchtlich kleinere Atomwärmen, nämlich 5.39 und 5.04, krystallisirtes Bor dagegen nur 2.67 und krystallisirter Kohlenstoff sogar nur 1.76. Bor und Kohlenstoff stehen also hiernach weit ausserhalb der Gültigkeitssphäre des Dulong-Petit'schen Gesetzes.

Diese merkwürdige Ausnahmestellung des Kohlenstoffs bewog Hrn. Regnault, die specifische Wärme der verschiedenen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs in umfassender Weise zu bestimmen. In seiner zweiten Abhandlung über specifische Wärme (1841) zeigte er, dass die verschiedenen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs ganz verschiedene specifische Wärmen besitzen, und dass keine dieser specifischen Wärmen das Dulong-Petit'sche Gesetz erfüllt. Es ergab sich nämlich die specifische Wärme für

Thierische Kohle zu . .	0.2608
Holzkohle	0.2415
Cokes	0.2017
Gaskohle	0.2036
Natürl. Graphit	0.2019
Hochofengraphit.	0.1970
Diamant	0.1469.

Eine zweite 1862 ausgeführte Versuchsreihe lieferte die Werthe

0.1987	} für 3 verschiedene Stücke Canadischen Graphits
0.2020	
0.1911	
0.1988	für sibirischen Graphit
0.2000	für reine Gaskohle.

Fast gleichzeitig mit Hrn. Regnault untersuchten die HH. De la Rive und Marcet die specifische Wärme des Kohlenstoffs nach der Methode der Erkaltung. Sie fanden für Kohle aus Terpentinöl 0.1801, für reine Zuckerkohle 0.140 bis 0.159 und für Diamant 0.119 als Werthe der specifischen Wärme. Diese Werthe sind aber zu gross, aus zwei Gründen: erstens wurde die specifische Wärme des Kupfers, die zur Vergleichung diente, um 4 pCt. zu hoch angesetzt, und zweitens liefert die Erkaltungsmethode für alle Substanzen, welche nicht sehr gute Wärmeleiter sind, immer zu grosse Werthe. Der Unterschied zwischen den Resultaten des Hrn. Regnault und der HH. De la Rive und Marcet wird also ganz ausserordentlich gross, so gross, dass er unmöglich aus den verschiedenen zur Bestimmung angewandten Methoden, aus Beobachtungsfehlern, aus unreiner Substanz u. s. w. erklärt werden kann.

In seiner umfassenden Untersuchung über die specifische Wärme fester Körper (1865) unterwarf Hr. Kopp die specifische Wärme des Kohlenstoffs einer neuen Bestimmung. Mittelst der von ihm etwas modificirten Mischungsmethode erhielt Hr. Kopp für die specifische Wärme der Gaskohle 0.185 des natürlichen Graphits 0.174 des Hochofengraphits 0.165, also Werthe, die um 9 pCt. bis 16 pCt. kleiner sind als die von Hrn. Regnault gefundenen. Diese bedeutend kleineren Werthe bestimmen Hrn. Kopp zu der Annahme, dass der Kohlenstoff in allen seinen Modificationen nur ein und dieselbe specifische Wärme, die des Diamanten 0.1469, besitze und dass der Kohlenstoff folglich eine unbestreitbare Ausnahme in Bezug auf das Dulong-Petit'sche Gesetz mache; in den von ihm für Gaskohle und Graphit gefundenen, etwas grösseren Zahlen als 0.1469 $\frac{1}{2}$ sieht er den Einfluss verdichteter Gase und Dämpfe und die noch grösseren Regnault'schen Zahlen erklärt er durch die Benetzungswärme, die auftritt, wenn die erwärmte poröse Substanz in das Wasser des Calorimeters gesenkt wird.

Um diese letztere Annahme des Hrn. Kopp zu prüfen, unternahmen die HH. Wüllner und Bettendorf in der Arbeit: „Einige Versuche über die specifische Wärme allotroper Modificationen“ neuerdings (1868) eine neue sorgfältige Bestimmung der specifischen Wärme des Kohlenstoffs. Ihr Verfahren war im Wesentlichen das des Hrn. Kopp, nur wurde dasselbe exacter ausgeführt und schloss jede Benetzungswärme aus. Es ergab sich die specifische Wärme

für Gaskohle	0.2040
für natürl. Graphit . .	0.1955
für Hochofengraphit .	0.1961
für Diamant	0.1483.

Dieses sind aber Werthe, die mit denen des Hrn. Regnault fast genau übereinstimmen. Die HH. Wüllner und Bettendorf schliessen daher, „dass in der That den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs wesentlich verschiedene specifische Wärmen zukommen, und dass nicht, wie Hr. Kopp annimmt, die Benetzungswärme der porösen Formen des Kohlenstoffs die specifische Wärme derselben zu gross erscheinen lasse.“

In die Berechnung der obigen Werthe ist aber durch folgenden Umstand ein kleiner Fehler eingeflossen. Die zu untersuchende Substanz (1—5 Gramm) wurde in einem Gläschen mit Wasser (1—5 Gramm) zusammen bis auf circa 70° erwärmt und im Calorimeter bis auf etwa 20° abgekühlt. Bei der Berechnung der specifischen Wärme wurde nun angenommen, dass die specifische Wärme dieses Wassers constant und zwar gleich 1 sei; die mittlere specifische Wärme des Wassers

zwischen 20° und 70° ist aber 1.004. Diese scheinbar kleine Aenderung bewirkt, dass die für Gaskohle und Graphit gefundenen Werthe um $1\frac{1}{2}$ bis 2 pCt. vermindert werden müssen*). Wie gross diese Correction für den Diamant ist, lässt sich aus den in der genannten Abhandlung für den Diamant gegebenen Daten nicht berechnen, da dieselben mit zahlreichen Druckfehlern behaftet zu sein scheinen. Höchst wahrscheinlich ist aber diese Correction von derselben Ordnung. — Damit fällt aber die oben erwähnte gute Uebereinstimmung zwischen den von den HH. Wüllner und Bettendorf und Hrn. Regnault gefundenen Werthen.

Um eine leichtere Uebersicht zu bieten, sind in folgender Tabelle die Ergebnisse der eben besprochenen vier Versuchsreihen zusammengestellt worden.

Beobachter.	Holz- kohle.	Gas- kohle.	Nat. Graphit.	Hochofen- graphit.	Diamant.	Temperatur- Intervall.
Regnault	0.2415	0.2036	0.2019	0.1970	0.1469	8° bis 98°
De la Rive } u. Marcet }	0.2009	—	—	—	0.1146	8° bis 14°
Kopp	—	0.185	0.174	0.166	—	22° bis 52°
Wüllner u. } Bettendorf }	—	0.2006	0.1919	0.1921	0.1452	22° bis 70°

Vorstehende Tabelle zeigt, dass sämtliche 4 Versuchsreihen darin übereinstimmen, dass der Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropen Modificationen ganz verschiedene specifische Wärmen besitzt und dass keine dieser specifischen Wärmen das Dulong-Petit'sche Gesetz zu erfüllen vermag, dass aber die von den verschiedenen Beobachtern für dieselbe Modification gefundenen Werthe der specifischen Wärme weit aus einander gehen. Die Abweichungen sind so gross und so allgemein, dass sie weder durch die verschiedenen Beobachtungsmethoden, noch durch unreine Substanz erklärt werden können. Da jedoch in diesen 4 Versuchsreihen die specifische Wärme des Kohlenstoffs innerhalb ganz verschiedener Temperatur-Intervalle untersucht wurde (wie die letzte Verticalspalte der obigen Tabelle zeigt) und da für jede der oben stehenden Modificationen des Kohlenstoffs die gefundenen Werthe der specifischen Wärme mit der oberen Grenze des angewandten Temperatur-Intervalls in ganz regelmässiger Weise steigen und fallen, schien es mir höchst wahrscheinlich, dass die totale Nichtübereinstimmung der bisher erlangten Resultate

*) Dagegen um circa 15 pCt., wenn der von Jamin und Amaury (1871) für die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 20° und 70° gefundene Werth 1.052 der Berechnung zu Grunde gelegt wird.

darin ihre Ursache haben könnte, dass die specifische Wärme des Kohlenstoffs, in allen seinen allotropen Modificationen, mit der Temperatur in erheblichem Maasse variire.

Eine nähere Untersuchung hat nun in der That diese Vermuthung vollkommen bestätigt: Die specifische Wärme des Kohlenstoffs nimmt mit der Temperatur zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner andern Substanz; es verdreifacht sich die specifische Wärme des Diamants, wenn die Temperatur von 0° auf 200° steigt!

Als Apparat für die Untersuchung wurde das von Hrn. Prof. Bunsen erfundene Eis-calorimeter angewendet. Um sicher zu sein, reine Substanz zu haben und um jede Gasverdichtung und Benetzungswärme auszuschliessen, unterwarf ich zunächst den Diamant einer eingehenden Untersuchung. Hr. Geh.-Rath G. Rose hatte die Güte, mir die zwei grössten und reinsten Diamanten (mit dem Gewichte von 447 und 634 Milligramm) der hiesigen Mineraliensammlung zu leihen. In einer Voruntersuchung wurden zunächst beide Diamanten gesondert auf ihre mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° untersucht; für den grösseren ergab sich aus 3 Versuchen:

0.1431

0.1439

0.1432

im Mittel: 0.1434

für den kleineren aus 3 Versuchen:

0.1436

0.1439

0.1441

im Mittel: 0.1439.

Die kleine Differenz in diesen beiden Mittelwerthen gestattete, bei allen folgenden Untersuchungen beide Diamanten zusammen anzuwenden, so dass mit einer Masse von 1081 Milligramm operirt werden konnte. Die Diamanten wurden auf t° erwärmt, im Eis-calorimeter auf 0° abgekühlt und aus dem Betrage der im Calorimeter abgegebenen Wärme Q , dem Gewicht der Substanz G und dem Temperatur-Intervall $t - 0 = t$ nach

$$Q = G \cdot t \cdot c_{0-t}$$

die mittlere specifische Wärme c_{0-t} zwischen 0° und t° berechnet.

Für 12 verschiedene Temperaturen, welche in dem Intervall 0° bis 200° fast gleichmässig vertheilt waren, wurden 33 Bestimmungen ausgeführt. Diese 33 Bestimmungen ergaben die Abhängigkeit der

mittleren specifischen Wärme c_{0-t} zwischen 0° und t° von der Temperatur t in folgender, schwach parabolischer Form:

$$c_{0-t} = 0.0947 + 0.000497t - 0.00000012t^2 \dots \dots (I)$$

Bei einer so starken Veränderlichkeit mit der Temperatur hat die mittlere specifische Wärme nur eine formelle, höchst selten verwerthbare Bedeutung. Es muss in einem solchen Falle aus der mittleren die wirkliche specifische Wärme für die Temperatur t abgeleitet werden, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit bei t° braucht, um ihre Temperatur um 1° zu erhöhen. Diese wirkliche specifische Wärme, γ_t , lässt sich aus c_{0-t} in folgender Weise ableiten:

$$t \cdot c_{0-t} = \int_0^t \gamma_t \cdot dt.$$

Es ergibt sich:

$$\gamma_t = 0.0947 + 0.000994t - 0.00000036t^2 \dots \dots (II)$$

Hiernach ist z. B. für 0°	$\gamma = 0.0947$
50°	$\gamma = 0.1435$
100°	$\gamma = 0.1905$
150°	$\gamma = 0.2357$
200°	$\gamma = 0.2791.$

Schneemangel verhinderte mich, die übrigen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs in gleich umfassender Weise zu untersuchen. Nur mit einem Stück sehr reinen natürlichen Graphits von 951 Milligramm habe ich mit dem Reste meines Schneevorraths noch 2 Bestimmungen ausgeführt. Der Graphit wurde auf 34° erwärmt und ergab

$$c_{0-34} = 0.1439,$$

bis auf 100° erwärmt lieferte er

$$c_{0-100} = 0.1967.$$

Aus diesen beiden Bestimmungen würde folgen:

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} c_{0-t} = 0.1167 + 0.0008t \\ \gamma_t = 0.1167 + 0.0016t \end{array} \right\}$$

Wenn auch die Constanten dieser Gleichungen nicht äusserst genau sein mögen, so ergibt sich doch aus diesen zwei Versuchen in ganz evidentere Weise, dass auch die specifische Wärme des Graphits mit steigender Temperatur bedeutend zunimmt. Die bisher für den Graphit gefundenen, von einander so weit abweichenden Zahlen werden dadurch in fast vollkommene Uebereinstimmung gebracht.

Berücksichtigt man endlich, dass für Holzkohle die HH De la Rive und Marcet $c_{0-100} = 0.2009$ fanden, Hr. Regnault

dagegen $c_{800} - c_{200} = 0.2415$ erhielt, so erscheint es kaum zweifelhaft, dass auch die porösen Formen des Kohlenstoffs in Bezug auf specifische Wärme dasselbe Verhalten zeigen, wie Graphit und Diamant.

Diese grosse Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Kohlenstoffs mit der Temperatur macht nun das bisher beobachtete anomale Verhalten des Kohlenstoffs gegenüber dem Dulong-Petit'schen Gesetze vollkommen erklärlich. Dürfte man annehmen, dass die Gültigkeit der Relation (II) sich noch bis 500° erstreckte (was natürlich höchst wahrscheinlich nicht streng der Fall ist), so würde die specifische Wärme des Diamants bei circa 525° den Werth 0.52, d. h. den Werth $\frac{6.3}{12}$ haben, welchen das Dulong-Petit'sche Gesetz fordert. Dieses Verhalten des Kohlenstoffs hätte man aber bei der äusserst hoch liegenden, bis jetzt noch nicht erreichten Schmelztemperatur des Kohlenstoffs auf Grund der an andern Substanzen gemachten Erfahrungen längst nach Analogie erschliessen können.

Man könnte das Ergebniss dieser Untersuchung für eine neue glänzende Bestätigung der Allgemeingültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes halten; besser aber dürfte es sein, das Gefundene als ein starkes Argument gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes zu betrachten. Denn dieses Gesetz verliert jeden physikalischen und chemischen Werth, sobald seine Gültigkeit wesentlich von der Temperatur abhängig ist.

Da die gefundene grosse Veränderlichkeit der spec. Wärme des Kohlenstoffs in ausgezeichneter Weise gestattet, mehrere in der mechanischen Wärmetheorie höchst wichtige Fragen in Bezug auf wahre Wärmecapacität und innere Arbeit einer näheren Untersuchung zu unterziehen (wofür das oben gegebene Beobachtungsmaterial nicht ganz ausreicht), so werde ich, sobald die meteorologischen Zustände die Anwendung des Eiscalorimeters wieder möglich machen, weitere Untersuchungen vornehmen, vor Allem das Verhalten der specifischen Wärme des Diamants bei Temperaturen zwischen -100° und 0° zu ermitteln suchen.

Berlin, Laborat. des Hrn. Geh.-Rath Helmholtz,
31. März 1872.