

Mittheilungen.

490. H. Fritz: Ueber gegenseitige Beziehungen physikalischer Eigenschaften der Elemente.

(Eingegangen am 15. August.)

Die in der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich, Bd. XVI, 1871 und Bd. XXVI, 1881, besprochenen Untersuchungen des Verfassers über die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der technisch wichtigsten Metalle und einiger anderer Stoffe, wobei wesentlich das Verhalten der Festigkeit berücksichtigt wurde und wobei in die erste Linie das Gesetz $K = 100 \mathcal{A} \left(\frac{a}{\epsilon}\right)^2$, wenn K den Bruchmodul pro mm^2 und in kg, E den Elastizitätscoefficienten, \mathcal{A} die Dichtigkeit und a die lineare Ausdehnung durch Wärme zwischen 0 und 100° bezeichnet, zu stellen ist, führten zu mancherlei anderweitigen Resultaten, wovon in Nachfolgendem eines von allgemeinerem Interesse wiedergegeben sein soll.

Es stehen nämlich die Produkte aus Atomgewicht (A) und spezifischer Wärme (s) (Atomwärme), aus spezifischem Gewichte (\mathcal{A}) und spezifischer Wärme (relative Wärme) und aus Schmelztemperatur (t) und spezifischer Wärme in folgender einfacher Beziehung:

$$A s \cdot \mathcal{A} \cdot s = \sqrt[3]{t s}.$$

Der bequemen Uebersicht halber vereinfachen wir diesen Ausdruck nicht weiter.

Wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher für diejenigen Elemente, für welche die nothwendigen Werthe zusammengestellt werden konnten und worin in der letzten Spalte unter s_1 die für die spezifische Wärme berechneten Werthe eingetragen sind, bestätigt sich, dass das Produkt aus Atomwärme und relativer Wärme gleich der dritten Wurzel aus dem Produkte der Schmelz- und spezifischen Wärme ist. Die Schmelztemperaturen sind mit jeweiligem Abzuge von 200° vom natürlichen Nullpunkte aus gerechnet. Die in den einzelnen Spalten eingetragenen Werthe entsprechen den durch die oben angegebenen Bezeichnungen ausgedrückten Eigenschaften, sowohl in dieser Tabelle der Schwermetalle, wie in den folgenden Zusammenstellungen.

An die Stelle der Atomwärme ($A \cdot s$) eine Constante zu setzen, ist nicht statthaft, da alsdann vielfach grössere Abweichungen eintreten, als bei Einführung der beobachteten Werthe.

	t Grad	Δ	A	s Beobachtet	s _i Berechnet
Gallium	30	5.96	69.9	0.0790 (?)	0.0677
Zinn	235 (228)	7.2	117.7	0.0562 (0.0524)	0.0551
Wismuth	265 (250—267)	9.8	207.5	0.0308	0.0331
Thallium	290	11.86	203.7	0.0336	0.0304
Blei	332	11.4	207.0	0.0314 (0.0293)	0.0315
Cadmium	355 (315—400)	8.6	111.8	0.0362 (0.0514)	0.0530
Antimon	425 (432)	6.75	119.9	0.0508	0.0622
Zink	433 (360—450)	6.9 (6.7—7.3)	64.9	0.0956 (0.0927)	0.0891
Silber	954	10.5	107.7	0.0570	0.0587
Gold	1035 (1007)	19.3	196.2	0.0316 (0.0298)	0.0290
Kupfer	1054	8.8	63.2	0.0952 (0.0930)	0.0919
Palladium	1500	11.8 (11.4—12.5)	105.7	0.0593	0.0604
Eisen	1600	7.84	55.9	0.1135	0.1147
Mangan	1600	7.2 (8.0)	53.9	0.1217	0.1234
Nickel	1600	9.0 (8.3—9.3)	58.6	0.1092	0.1026
Wolfram	1700	16.8 (16.5—17.6)	183.6	0.0334 (0.0362)	0.0359
Platin	1780	21.4 (19.5—22.1)	194.4	0.0325 (0.0314)	0.0304
Iridium	1950	22.4 (21.8—22.8)	192.7	0.0317	0.0302
Kobalt	1400 (1500)	8.7	58.6	0.1067	0.1021
Molybdän	1500 (1600)	8.6	95.9	0.0722	0.0775
Chrom	1500 (1700)	6.8	52.4	0.1200	0.1314
Rhodium	1750	12.4	104.1	0.0580	0.0610
Titan	1800 (?)	5.3	50.0	0.1300	0.1585
Uran	1800 (1600)	18.8	119.3	0.0619 (?)	0.0441
Tellur	100	6.2	127.7	0.0474 (?)	0.0511
Arsen	{ 210 Verflüchtigungs- temperatur }	{ 5.6 }	74.9	0.0814	0.0826

Die Abweichungen der berechneten Werthe gegenüber den beobachteten für die specifische Wärme sind bei den Schwermetallen durchweg unbedeutend und könnten durch geringe Aenderung der eingeführten Werthe innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler (theilweise sind abweichende Angaben, namentlich die bedeutenderen, eingeklammert) noch weiter vermindert werden. Grössere Abweichungen zeigen Antimon, Chrom, Titan und Uran.

Bei den Metallen mit hohen Schmelztemperaturen sind die Angaben noch viel zu unbestimmt, um zuverlässige Resultate erwarten zu dürfen; — stimmen doch selbst bei den am besten bekannten Metallen: Gold, Silber, Kupfer u. s. w., trotz der weit niedrigeren Schmelztemperaturen die Angaben darüber in verschiedenen Quellen oft noch auffallend wenig überein. Hinsichtlich der specifischen Wärme ist bekannt, dass, und warum die darüber veröffentlichten Angaben oft nicht wenig von einander abweichen. Bei Antimon beträgt beispielsweise dieselbe zwischen 0 bis 100°: 0.0507, zwischen 0 bis 300°: 0.0550; ähnlich verhält sich Quecksilber. Ob bei Gallium der angeführte Werth auf wiederholten Versuchen beruht, ist unbekannt. Der Nullpunkt für die Schmelztemperatur wurde empirisch bestimmt, er dürfte für einzelne Metalle einer Verschiebung bedürfen, wie wir gleich sehen werden. Ihn unter den gewöhnlichen Nullpunkt zu legen; war derjenigen Elemente halber geboten, deren Schmelzpunkt unter Null liegt. Für Quecksilber mit $t = -39.5^\circ$, $A = 13,6$ und $A = 199.7$ berechnet sich s_1 zu 0.0175, wenn t von $+200^\circ$ über dem natürlichen Nullpunkte genommen wird; rechnet man aber von letzteren aus, dann haben wir $s_1 = 0.02595$ oder sehr nahe dem dafür in der Nähe des Schmelzpunktes gefundenen Werthe von 0.0282, während derselbe von 0 bis 100° zu 0.0333 angegeben wird. Für Temperaturen unter dem Schmelzpunkte liegt uns kein Beobachtungswerth für Quecksilber vor, während bekannt ist, dass die specifische Wärme bei Eis ungefähr die Hälfte derjenigen des Wassers beträgt. In der That berechnet sich bei Eis nach obiger Formel und gleichem Nullpunkte der Werth von $s_1 = 0.4380$. Für Legirungen erhält man:

	t Grad	Δ	s Berechnet	s_1 Beobachtet
Messing (70 Cu, 30 Zn) . .	1015	8.4	0.0931	0.0939 — 0.1100
Bronze (80 Cu, 20 St) . .	900	8.6	0.0820	0.0862]
1 Wismuth, 2 Zinn	167.7	8.1	0.0412	0.0450
1 Blei, 1 Zinn	241	9.4	0.0387	0.0407
1 Blei, 2 Zinn	196	8.8	0.0419	0.0451

Für Steinsalz wird angegeben, dass es in Glühhitze schmelze. Setzt man $\mathcal{A} = 2.1$ bis 2.2 , $A = 58.5$, $s = 0.2190$, dann wird $t = 1056 - 1073^\circ$.

Unsere Formel giebt somit auch für diese, wie für andere zusammengesetzte Stoffe günstige Resultate.

Aehnlich wie bei den Atomvolumen $\left(\frac{A}{\mathcal{A}}\right)$ die Schwermetalle durchweg gruppenweise sich zusammenordnen — die stark magnetischen Eisen, Cobalt, Nickel zwischen $6.6-7.1$, die schwach magnetischen Mangan, Chrom, Kupfer zwischen $7.1-7.6$, die Platinmetalle Rhodium, Osmium, Iridium, Platin, Ruthenium, Palladium zwischen $8.6-9.4$, Gold, Silber zwischen $10.1-10.2$, Vanadium, Niobium 14 und 15 u. s. w. —, so besteht auch nach obiger Formel eine Zusammengehörigkeit, und während bei den Leichtmetallen, die ihren Eigenschaften nach sich nahestehenden hinsichtlich der Atomvolumen ein abweichendes Verhalten zeigen, wenn z. B. Lithium $11.9 = 2 \cdot 5.9$, Natrium $23.7 = 4 \cdot 5.9$, Kalium $45.4 = 8 \cdot 5.7$ oder Beryllium 4.3 , Magnesium $13.7 = 3 \cdot 4.4$, Calcium $25.6 = 6 \cdot 4.3$, Baryum und Strontium 34 und $35 = 8 \cdot 4.3$ dafür aufweisen, so zeigen auch sie nicht das ganz einfache Verhalten. Der Nullpunkt erfordert hier Verschiebungen, wie folgende Zusammenstellungen zeigen:

	t Grad	\mathcal{A}	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet
Lithium . .	180	0.59	7.0	0.9408	0.9411
Natrium . .	95.6 (90—98)	0.97	23.0	0.2934 (?)	0.2779
Kalium . . .	62.5 (55—63)	0.86	39.0	0.1655 (0.1696)	0.1676

Hierbei tritt an die Stelle von t (vom gewöhnlichen Nullpunkte gerechnet) der Werth $\frac{t+50}{2.50}$; bei

	t Grad	\mathcal{A}	A	s Beobachtet	s_1 Berechnet
Magnesium .	500 (420—1050)	1.74	24.0	0.2499	0.2522
Aluminium .	700 (600—1300)	2.56	27.0	0.2143 (0.2253)	0.1967

wenn an die Stelle von t der Werth $\frac{t+50}{7.4}$ tritt und bei

	t	A	A	s	
				Beobachtet	s ₁ Berechnet
Strontium	1800 (?)	2.50	87.4	0.0740	0.0664
Baryum	1800 (?)	4.00	136.8	0.0470	0.0519

wenn an die Stelle von t der Werth $\frac{t+50}{30}$ gesetzt wird.

Wie schon die veränderlichen Nenner (Vielfache der Zahl 2.5) andeuten, lässt sich für die 7 Leichtmetalle eine gemeinschaftliche Formel, welche sämtliche Werthe leidlich darstellt, aufstellen. Da bei den letzten 4 Metallen aber die Schmelztemperaturen unzuverlässig erscheinen und die Formel von der einfachen Form bedeutend abweicht, so verzichten wir auf die Mittheilung.

Wie sich die Metalloide hinsichtlich des Atomvolumens wieder näher an einanderschliessen, als die Leichtmetalle — Jod 25.6, Chlor 26, Brom 27.4, Schwefel 15.6, Phosphor 17.0, Selen 18.4 mit den Differenzen 1.4 und nicht zu vergessen Kohlenstoff mit 3.4 und Bor mit 4.3 (den niedersten Werthen) — so schliessen sich auch die nach unserer Formel berechneten Werthe wieder besser an, als bei den Leichtmetallen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	t Grad	A	A	s		
				Beobachtet	s ₁ Berechnet	
Brom . .	22.5 (—7.3)	2.97	79.8	0.0843	0.0824	—
Phosphor	44.2	1.83	31.0	0.1895	0.2299	0.1890
Jod	113.6 (104—115)	4.95	126.6	0.0541	0.0603	0.0541
Schwefel .	114.5 (108—115)	2.05	32.0	0.2026	0.2315	0.2099
Selen . . .	217 (150—250)	4.30	78.8	0.0762 (0.8370)	0.0934	0.0889

Die ersten der berechneten Werthe wurden unter der Einführung der Schmelztemperatur von 200°, wie bei den Schwermetallen, über dem natürlichen Nullpunkte, die zweiten unter Einführung des gewöhnlichen Nullpunktes bei der Schmelztemperatur erhalten. Diese Zahlen stimmen fast ganz genau mit den beobachteten, wie dies bei den meisten Schwermetallen auch der Fall ist, da bei hohen Werthen der Schmelztemperatur der Zuschlag von 73° nur wenig in Betracht kommt. Würde bei Selen der von Berzelius gegebene Werth für t, 102°, eingeführt, dann wird s₁ = 0.0765 oder genau dem von Regnault gegebenen Werthe für s gleich.

Sehr zu bedauern ist, dass für eine ganze Reihe von Elementen die Schmelztemperaturen und die Werthe der specifischen Wärme theils

nicht ermittelt, theils kaum annähernd bestimmt oder in Publikationen aufzufinden sind, wodurch eine vollständige Untersuchung nicht möglich und ein abschliessendes Urtheil über das Bestehen des angedeuteten Gesetzes noch zu verschieben ist. Immerhin liefert das Vorliegende einen Beitrag zu den Beweisen der Richtigkeit der Ansicht, dass viele scheinbar complicirte Erscheinungen in ihrem Zusammenhange auf einfache Gesetze zurückführbar sind.

Stellt man die bei der Verbindung der Metalle mit Sauerstoff und Chlor freiwerdende Wärmemenge nach den Versuchen von Dulong, Thomson u. s. w. der Leistungsfähigkeit der Metalle für Wärme oder Elektrizität gegenüber, dann findet man für beide Reihen den umgekehrten Gang, wie folgende Zahlen zeigen. In beiden Reihen sind die betreffenden Werthe für Eisen als die Einheit angenommen.

Metalle	Leistungsfähigkeit	Wärmeentwicklung
Silber	8.3	0.10
Kupfer	6.2	0.60
Cadmium	1.7	0.94
Eisen	1	1.00
Zinn	1.2	1.04
Zink	[1.5]	1.10

Zürich, den 11. August 1884.

491. F. Urech: Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem Referat (diese Berichte XVII, 272) einer Abhandlung Menschutkin's über die durch die Temperatur bedingten Veränderungen in der Geschwindigkeit einiger Reaktionen ist bemerkt, dass über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur bis jetzt so gut wie gar keine Arbeiten vorhanden seien. Dies veranlasst mich, auf meine vor zwei Jahren in diesen Berichten XV, 2130 publicirten »Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose« zurückzukommen und die Ergebnisse in ihren Hauptzügen durch graphische und tabellarische Darstellung und gedrängte Besprechung deutlicher hervorzuheben. In Curvennetz I