

Arbeitsgebiet des Hrn. Saytzeff, welches im Journ. f. prakt. Chem. 33, 318 klar bezeichnet ist, nicht berühren werde. Ich würde das übrigens auch schon deshalb nicht gethan haben, weil Oelsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. dergl. für meine Zwecke keine geeigneten Versuchsobjecte sind.

Strassburg, den 1. Juni 1888.

342. Hermann Kopp: Zur Kenntniss der Moleculargewichts-Wärmen starrer Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor neun Jahren hatte ich in einer Besprechung der Anhaltspunkte für Atomgewichts-Feststellungen (diese Berichte XII, 868 ff.) bei der Erörterung, was hierfür das Dulong-Petit'sche, das Neumann'sche und das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem leisten, daran zu erinnern, dass einzelne Elemente (namentlich C, B, Si) Ausnahmen von dem ersten, viele Verbindungen Ausnahmen von den beiden letzteren Theoremen abgeben, wenn man die specifischen Wärmen so in Betracht nimmt, wie sie den betreffenden Körpern in der starren Aggregatform für eine von der gewöhnlichen nur wenig abweichende Temperatur zukommen. — Für das — allgemein genommen — Das aussprechende Neumann'sche Theorem, dass für Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung die Formelgewichts-Wärmen ($F.G.-W. = F.G. \times sp. W.$) annähernd gleich seien, sind die Ausnahmen in der That zahlreich und beträchtlich. Während es z. B. zutrifft für eine grössere Anzahl von Verbindungen X_2O_3 (wo X ein mit dem Dulong-Petit'schen Theorem in Einklang stehendes Element bedeutet): für Fe_2O_3 , $FeTiO_3$, $AsKO_3$ u. a. ($F.G.-W. = 25$ ungefähr), stehen — verglichen mit diesen Verbindungen und unter einander — im Widerspruche zu ihm die Carbonate XC_3 (20 ungefähr) und B_2O_3 (16.6); während es zutrifft für viele Verbindungen XCl_2 , XBr_2 , XJ_2 ($F.G.-W. = 18.5-19.5$ etwa), ist Dies nicht der Fall für Verbindungen XO_2 (14.4 ungefähr) und noch weniger für SiO_2 (11.3). — Was eben angeführt wurde, lässt auch ersehen, wie oft das für einzelne Gruppen von Verbindungen zutreffende Garnier-Cannizzaro'sche Theorem sich nicht bestätigt findet: für eine Verbindung, in deren Formel n elementare Atome stehen, sei $\frac{F.G.-W.}{n} =$ der Atomgewichts-Wärme der dem Dulong-Petit'schen Gesetz folgenden Elemente, ungefähr 6.4.

Im Zusammenhang mit der Darlegung meiner Ansichten über die Beziehungen zwischen den Formelgewichts-Wärmen starrer Verbindungen und den Atomgewichts-Wärmen der in denselben enthaltenen Elemente, und nach der Erinnerung daran, dass auch für solche Elemente wie C, B, Si das Dulong-Petit'sche Theorem sich als gültig erweist, wenn man für sie diejenigen specif. Wärmen in Betracht nimmt, welche als annähernd constante ihnen bei höheren Temperaturen zukommen, äusserte ich damals (a. a. O. S. 896): »Die Vermuthung liegt nahe, dass es ebenso wie für einige Elemente, welche bei niedrigen Temperaturen sich bezüglich ihrer Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht fügen, aber Dies doch bei angemessen erhöhten Temperaturen thun, auch für Verbindungen sein möge, für welche bei niedrigen Temperaturen das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem nicht zutrifft und die da bei Vergleichung mit anderen atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen das Neumann'sche Theorem nicht bestätigen; solche Verbindungen, Elemente der vorbezeichneten Art enthaltend, bekämen erst bei angemessen höheren Temperaturen ihre constanten specifischen und die entsprechenden Formelgewichts-Wärmen und würden dann die bisher vermisste Unterordnung unter die genannten Theoreme ergeben.«

Bis vor Kurzem konnte ich keine für eine starre Verbindung ausgeführte Experimentaluntersuchung, welche die Zulässigkeit dieser Vermuthung zu prüfen gestatte. Jetzt (Compt. rend. v. 7. Mai d. J.; CVI, p. 1344 ss.) hat Pionchon eine Untersuchung der specifischen Wärme des Quarzes bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht; er hat dieselbe bei bis gegen 400° steigender Temperatur beträchtlich wachsend gefunden. Bisher war die mittlere specifische Wärme des Quarzes zwischen gewöhnlicher Temperatur und nahezu 100° von Neumann = 0.1883, von Regnault = 0.1913, von mir zwischen etwa 20° und 52° = 0.186 bestimmt; Pionchon leitet sie aus seinen Bestimmungen (mit Zuziehung der Regnault'schen) = 0.1737 bei 0° und 0.2786 bei 350° ab und für höhere Temperaturen noch grösser, aber für etwa 400° bis zu 1200° constant = 0.305.

Pionchon ist auf die Beziehung dieser constanten specifischen Wärme des Quarzes zu dem Formelgewicht der Kieselsäure nicht eingegangen, aber was sich hierfür ergibt, scheint mir doch Beachtung zu verdienen. Die constante Formelgewichts-Wärme für SiO_2 , nach seiner Bestimmung $60 \times 0.305 = 18.3$, ist sehr annähernd dieselbe wie die der Verbindungen XCl_2 , XBr_2 , XJ_2 nach den Bestimmungen der denselben zwischen niedrigen Temperaturen zukommenden mittleren specifischen Wärmen, fällt namentlich zusammen mit den Formelgewichts-Wärmen atomistisch analog zusammengesetzter Metallchloride (nach den Bestimmungen verschiedener Beobachter ist die F.G.-W.

f. BaCl_2 18.6-18.8, f. CaCl_2 18.2, f. HgCl_2 17.3-18.7, f. MgCl_2 18.2-18.5, f. PbCl_2 18.5-19.2, f. SrCl_2 19.0). Mit dieser constanten Formelgewichts-Wärme ordnet sich den letzteren Verbindungen gegenüber die Kieselsäure SiO_2 dem Neumann'schen Theorem unter, und auch dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem: $\frac{18.3}{3} = 6.1$.

Heidelberg, 2. Juni 1888.

343. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. II.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im 1. Heft dieser Berichte (1888, S. 4) habe ich einige Diffusionsversuche mit Lösungen von Doppelsalzen mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass die Ansicht »Doppelsalze existiren in Lösungen nicht«, in vielen Fällen nicht zutreffend ist, sondern dass gewisse Doppelsalze als moleculare Verbindungen diffundiren, während andere in ihre Einzelsalze zerlegt in der Lösung zur Diffusion gelangen. Hiernach zerfallen also die früher erwähnten Salze in 2 Gruppen, von denen die der einen Gruppe unzersetzt, die der andren in die Einzelsalze zerlegt in der Lösung enthalten sind.

Eine fortgesetzte Untersuchung, welche Doppelsalze der einen oder andern Gruppe angehören, dürfte nicht ohne Interesse sein, zumal wie ich später berichten werde, die Glieder der beiden Gruppen auch in anderer Beziehung, z. B. in Bezug auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer Lösungen sich als verschieden zeigen.

6. Was zunächst diejenigen Doppelsalze betrifft, welche durch ihre Diffusionsverhältnisse zeigen, dass sie durch Auflösen in die Einzelsalze zerlegt werden, so haben sich die bisherigen Versuche auf Lösungen von einer bestimmten Concentration beschränkt. Es liegt aber die Frage nahe, ob der Grad der Zersetzung der Doppelsalze nicht mit der Concentration der Lösungen im Zusammenhange steht, ob etwa die Grösse der Zersetzung mit zunehmender Concentration abnimmt. Versuche, welche zur Entscheidung dieser Frage angestellt werden, bieten nicht geringe Schwierigkeiten. In der früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dass einmal die aus den Diffusionsversuchen zu schliessende Grösse der Zersetzung der Doppelsalze mit der Zeitdauer der Versuche abnimmt. Ich habe bereits die Gründe für diese allerdings nur scheinbare Verschiedenheit in der Grösse der Zersetzung angegeben. Dann aber ergaben die Versuche mit verschie-