

Es wäre von Interesse gewesen, die Untersuchung jeweilen bis zur kritischen Temperatur zu verfolgen und eine Vergleichung mit den Ergebnissen von Van der Waals, de Heen, Clausius, Avenarius, Grimaldi, Nadeschdin etc. anzustellen. Es mangeln mir aber augenblicklich die nötigen Daten und wird sich dies vielleicht später machen lassen. Uebrigens betrachte ich die Sache durchaus nicht als abgeschlossen. Gleichung 10 kann noch auf verschiedene Art interpretirt werden. Dann ist es auch nicht ganz sicher, dass in so kleinen Distanzen, wie es die Molekularabstände sind, die Schwerkkräfte mit der zweiten Potenz der Entfernung abnehmen. Das Hauptgewicht lege ich darauf, dass es gelungen ist, durch das Prinzip der Veränderlichkeit der Aethermolekülzahl im Innern eines Körpers einen Ausdruck zu erhalten, der dem Verhalten des Wassers vollständig gerecht wird, seine Ausnahmestellung beseitigt und zugleich ungezwungen zu den Gasgesetzen führt.

Beiträge zu den Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der Körper.

Von

Prof. H. Fritz.

In den Jahrgängen 16 und 26, 1871 und 1881, dieser Vierteljahrsschrift zeigte der Verfasser das Bestehen einer Anzahl gegenseitiger Beziehungen physikalischer Eigenschaften bei technisch-wichtigen Metallen und anderen Stoffen. Basis der Untersuchungen bildete die Formel

$$K = 100 \cdot \Delta \cdot \left(\frac{\alpha}{\varepsilon}\right)^2,$$

worin K die absolute Festigkeit ausgedrückt in Kg. pro mm^2 , Δ die Dichtigkeit, α die Ausdehnung durch Wärme pro ein Grad Celsius zwischen 0° und 100° und ε den Elastizitätscoefficienten für ein Kg. Belastung pro mm^2 Querschnitt bezeichnen. Die Zahl 100 ist theils Massstabszahl, theils enthält sie einen von der Energie der Anziehung der kleinsten Theilchen abhängigen Coefficientenwerth.

An gleichem Orte wurde gezeigt, wie man die absolute Festigkeit auch mit Hülfe der Atomvolumen, der spezifischen Wärme bezogen auf gleiche Volumen und der Schmelztemperatur zu bestimmen vermöge. Diese und verwandte Beziehungen fanden weitere Besprechung in «Naturwissenschaftliche Rundschau» 1886, No. 25. In weiterer Verfolgung der diesem Gebiete angehörigen Untersuchungen ergab sich, dass zwischen Atomvolumen, spezifischer Wärme und Schmelztemperatur die einfache Beziehung

$$As \cdot \Delta s \cdot \sqrt{\frac{A}{\Delta}} = \sqrt{\frac{T \cdot \Delta s}{1,28}}$$

besteht, wenn A das Atomgewicht, s die spezifische Wärme, Δ die Dichtigkeit und T die Schmelztemperatur, vom natürlichen Nullpunkte an gerechnet, bezeichnen. Um die Gliederung der Gleichung: $As =$ Atomwärme, $\Delta s =$ relative Wärme oder spezifische Wärme auf gleiche Volumen bezogen und $\frac{A}{\Delta} =$ Atomvolumen, übersehen zu lassen, vereinfachen wir, wie dies zu Berechnungen geschieht, hier die Gleichung nicht. Die Zahl 1,28 ist nur eine kleine Massstabskorrektur.

Für 48 Elemente, für welche die nothwendigen Werthbestimmungen von A , Δ , s und T vorliegen, sind, wenn

man die Werthe für die spezifische Wärme (s) berechnet, die Abweichungen von den beobachteten Werthen in weitaus den meisten Fällen nur sehr gering, namentlich in Anbetracht der mancherlei bestehenden Ungenauigkeiten und Abweichungen in den Angaben für die Werthe der einzelnen Faktoren, wobei namentlich die Schmelztemperaturen, wenn sie 1000 Grad überschreiten, noch vielfach und oft sehr unzuverlässig sind. Die grössten Abweichungen ergaben sich bei

	Spezifische Wärme	
	berechnet	beobachtet
Zink	0,0851	0,0933
Gallium	0,0701	0,0790
Lithium	0,7574	0,9408
Brom	0,0705	0,0843

Bei Lithium, Gallium und Brom fällt in Betracht, dass die Schmelzpunkte sehr tief liegen, die spezifische Wärme denselben nahe bestimmt wurde und somit deren Werthe hoch sind, während umgekehrt bei den schwer-schmelzenden Körpern, bei welchen die spezifischen Wärmewerthe weit von dem Schmelzpunkte entfernt gelten die berechneten Werthe die Tendenz haben, zu hoch zu sein, wesshalb die kleine Constante eingeführt wurde. Für Zink wird später gezeigt, dass die Formel bei Einführung der Siedetemperatur genügt; ähnlich bei Brom. Für andere Stoffe: Silicium, Tantal, Thorium, Kohlenstoff, Bor u. s. w., steht die Formel im Einklange, wenn man annimmt, dass für gewisse Temperaturen (entsprechend H. F. Weber's Untersuchungen) das annähernde Dulong'sche Gesetz gilt (vergl. u. s. Näheres in «Naturwissensch. Rundschau» 1887, No. 44).

Hat diese Formel eine naturgemässe Berechtigung,

dann darf sie nicht nur für die Elemente, sondern sie muss auch für Verbindungen gelten; oder doch ohne wesentliche Aenderungen sich denselben anpassen lassen.

Ausser einigen, an a. O. niedergelegten Angaben über Legirungen stehen dem Verfasser zur Zeit nur eine beschränkte Anzahl von Constanten für die einzelnen Eigenschaften von unorganischen Verbindungen zur Verfügung. Führt man in die Gleichung an der Stelle von A die mittlern Werthe derjenigen der einzelnen Bestandtheile ein, dann ergeben sich für

	Schmelz- temperatur	Dichtig- keit	Spezifische Wärme berechnet	Wärme beobachtet
Salpetersaures Natron	311 ^o	2,23	0,263	0,278
» Kali	339	2,06	0,240	0,240
Zinnober	360	Ver- dampfung	8,06	0,051
Bleichlorid	500		5,80	0,067
Bleibromid	499	6,61	0,052	0,053
Kaliumchlorid	734	1,98	0,183	0,173
Natriumchlorid	772	2,15	0,221	0,214
Calciumchlorid	720	2,22	0,179	0,164
Silberchlorid	453	5,55	0,090	0,091
Kaliumjodid	634	2,91	0,087	0,082
Silberjodid	527	5,03	0,058	0,062
Bleijodid	385	6,16	0,043	0,043
Quecksilberchlorid	290	5,42	0,066	{ 0,064 0,069
Chlorcalcium	285	2,04	0,228	{ 0,165 0,345
	Siedetemperatur			
Schwefelkohlenstoff	46,5	1,28	0,210	0,235

Zur Verwendung der Formel bei organischen Verbindungen kann man in vielen Fällen den Werth von A s (mittlere Atomwärme der Moleküle) gleich 5,32 setzen und,

wie bei den vorhergehenden Beispielen, die Constante 1,28 vernachlässigen; alsdann wird einfach $s = \frac{T}{800 \Delta}$ und man erhält beispielsweise für

	Siede- temperatur	Dichtig- keit	Spezifische Wärme	
			berechnet	beobachtet
Aceton	56°,4 C.	0,813	0,506	0,482—0,530
Aethylacetal	77	0,907	0,482	0,496
Alkohol	78,3	0,806	0,545	0,505—0,610
Essigsäure	118	1,070	0,458	0,459
Amylalkohol	131	0,820	0,616	0,564—0,694
Terpentinöl	161	0,875	0,618	0,510—0,612
Aethylchlorid	12	0,921	0,389	0,427
Chloroform	61	1,493	0,280	0,230
Methylalkohol	66,2	0,796	0,532	0,590
Aether	74	0,728	0,596	0,548
Benzol	80,4	0,900	0,490	0,436
Bernsteinsäure	235	1,552	0,410	0,313
Aethyljodid	72	1,976	0,212	0,172
Aethylenbromid	131,5	2,180	0,233	0,176
	Schmelztemperatur			
Weinsäure	135	1,764	0,270	0,288
Rohrzucker	170	1,600	0,362	0,342
Mannit	162	1,488	0,365	0,324
Bernsteinsäure	180	1,552	0,365	0,313
Aethylenbromid	9,5	2,180	0,162	0,176
Nitrobenzol	2	1,190	0,287	0,347
			berechnet	
			nach Formel	nach den Bestandtheilen
Naphtalin	86	1,145	0,385	0,346
Phenol	35	1,065	0,364	0,376
Kautschuk	120	0,925	0,531	0,562
Kampfer	175	0,985	0,580	0,497
Nitroglycerin	6	1,600	0,220	0,280 u. s. w.

Trotz der Vereinfachung, welche nur eine Annäherung gestatten kann, sind die berechneten von den beobachteten Werthen nur ausnahmsweise bedeutend abweichend; im Ganzen erfolgen die Abweichungen bald positiv, bald negativ, und stimmen selbst annähernd für die letzten Verbindungen, für welche dem Verfasser beobachtete Werthe für die spezifische Wärme nicht vorliegen. Sie mussten aus den Bestandtheilen berechnet werden. Deutlich machen sich die Einflüsse der Bestimmungen der spezifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen geltend; so ist bei Bernsteinsäure der Werth weit unterhalb des Schmelzpunktes, bei Aethylenbromid und Nytrobenzol etwas über dem Schmelzpunkte bestimmt. Bei den letzteren weichen Rechnung und Beobachtung im gleichen, bei der ersteren der drei Verbindungen im umgekehrten Sinne von einander ab.

Nach S. Wroblewski erstarrt Stickstoff bei -203° , hat dabei die Dichte 0,9, ein Atomvolumen von 15,5, woraus sich nach der unverkürzten Formel berechnet $s = 0,2892$; es erstarrt Sauerstoff bei -200° , wobei $A = 1,24$, $\frac{A}{J} = 12,9$, so dass sich berechnet $s = 0,2336$.

Nach Delaroche und Bérard betragen die Werthe: s bei Stickstoff 0,2754, bei Sauerstoff 0,2361.

Berechnet man die Werthe der spezifischen Wärme unter Zugrundelegung der Siedepunkt-Temperaturen, soweit dieselben für die Elemente genauer bestimmt sind, dann erhält man:

	Siede- temperatur	Dichtig- keit	Spezifische Wärme		
			berechnet	beobachtet flüssig	fest
Antimon	1300° (V. Meyer)	6,7	0,064	—	0,052
Brom	60	2,97	0,077	0,105	0,084
Cadmium	860	8,6	0,062	0,064	0,056
Jod	200	4,95	0,052	—	0,054
Phosphor	290	1,83	0,202	0,205	0,190
Quecksilber	357	13,54	0,031	0,033	0,032
Schwefel	440	2,05	0,202	0,234	0,203
Selen	670	4,80	0,087	—	0,076
Zink	940	7,15	0,090	—	0,096

Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass die Formel nicht nur den Elementen entspricht, sondern sich den verschiedenartigsten Verhältnissen fügt. Die Abweichungen sind wohl bald nach einer, bald nach der andern Seite hin vorhanden; im Ganzen aber sind sie, in Anbetracht der bestehenden, nur durch eingehende Versuche zu überwindenden Verhältnisse nicht gross und niemals ergibt sich ein direkt widersprechendes Resultat. In den meisten Fällen liessen sich durch geringe Aenderungen des einen oder andern der eingeführten Werthe die Differenzen der berechneten Zahlen gegenüber den beobachteten zum Verschwinden bringen, was absichtlich vermieden wurde, um Willkürlichkeiten zu verhüten. In vereinzelt Fällen, z. B. bei Borax, gibt die Formel $s = 0,332$, die Beobachtung $0,229$, bei Phosphortrichlorid $s = 0,166$ gegenüber $0,209$, wobei sich im ersten Falle der berechnete zu dem beobachteten Werthe wie 3 : 2, im zweiten wie 4 : 5 verhält. Derartige Abweichungen dürfen der unrichtigen Bestimmung der in die Gleichung für A eingeführten Werthe zugeschrieben werden.

Eine vollständige Uebereinstimmung kann mit Hilfe des jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterials, ohne gewisse Willkürlichkeiten dabei zu hegen, nicht erreicht werden, da namentlich die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperaturänderung eingehender oder deren Gesetzmässigkeit bekannt sein müsste und die Werthe der Schmelz- und Siedetemperatur, namentlich bei strengflüssigen Körpern, wie sogar in vielen Fällen die Dichtigkeiten genauer bestimmt sein müssten.

Die Uebereinstimmung der hier angeführten, mit Hilfe der Formel wie mit den Stammformeln, aus welchen sie abgeleitet ist, erhaltenen Werthen mit den beobachteten ist so gross, dass die Annahme gestattet scheint, dass in der That ähnliche Beziehungen zwischen den physikalischen und damit auch den chemischen Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Körper bestehen und dass die denselben zu Grunde liegenden Gesetze keine complicirten zu sein scheinen.

Die erste Formel zeigt sich der Newton'schen Attractionformel ähnlich, da an die Stelle der Massen die Dichtigkeiten, an die Stelle der Entfernungen die Verhältnisse der Elastizitäts- und Wärme-Ausdehnungs-Coefficienten $\left(\frac{\alpha}{\epsilon}\right)$ treten. Während bei der Bewegung der Weltkörper nach Newton's Gesetz vorausgesetzt wird, dass der Anziehung die Centrifugalkraft entgegen wirkt, um jene in ihrer Bahn zu erhalten, macht sich in unserer Formel schon die zweite Kraft geltend, indem auf den Einfluss der Wärme Rückseht genommen werden muss. In den körperlichen Gebilden stehen sich die Cohäsions- und Warmewirkungen entgegen, wie bei der Bewegung der

Weltkörper die Central- und Centrifugalkraft. Von dem Ueberschusse der Anziehung der kleinsten Theilchen über die Wärmewirkung, von dem Gleichgewichtszustande beider Wirkungen oder von dem Ueberschusse der Wärmewirkung über die Anziehung können wir uns den festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand der Körper abhängig vorstellen. Geben wir der zweiten Formel die Form

$$A^3 s^3 \cdot \frac{A}{J} = \frac{T}{J^2 s^2},$$

dann würde: das Produkt aus dem Atomvolumen mal der dritten Potenz der Atomwärme gleich dem Quotienten der Schmelztemperatur durch das Quadrat der spezifischen Wärme bei gleichem Volumen.

Da ferner (a. a. O. 1881) auch

$$K = \frac{J}{A} \cdot \frac{T \cdot J s}{5},$$

wobei 5 wieder eine Massstabszahl ist, so lassen sich schon aus den drei angeführten Gleichungen, wovon allerdings die zweite mit Hülfe einer vierten, hier nicht angeführten, die Beziehung der Elastizitäts- und Wärmeausdehnungscoefficienten zu den Werthen der Schmelztemperaturen, spezifische Wärme und Atomvolumen darstellenden Gleichung abgeleitet wurde, eine Reihe von Combinationen von oft sehr einfacher Form herstellen und Beziehungen zwischen den einzelnen Eigenschaften darstellen. Die verschiedenen, auf diesem Wege erhaltbaren Formeln legen dar, dass die Atongewichte oder die Atomwärmewerthe u. dgl. allein nicht genügen, um eine allgemein gültige Gesetzmässigkeit zu ergründen. Nothwendig erscheint dazu die Combination von mindestens vier Elementen der Eigenschaften, wenn man sich nicht mit allgemeiner An-

näherung begnügen will. Behufs genauer Darstellung der Werthe irgend einer Eigenschaft wird, aus den oben, bezüglich der spezifischen Wärme schon angeführten Gründen eine jede Formel weit complicirter, wie dies entsprechend auch bei der Anwendung der einfachen Bewegungs- und Anziehungsgesetze Keppler's und Newton's hinsichtlich der Einführung der Massen der Fall ist und wie dies jeder Versuch, um zu grösserer Annäherung zu gelangen, bekundet.

Drei neue Spondylus

aus dem unteren Parisian der Schweiz.

Von

Prof. **Mayer-Eymar.**

Juni 1888.

1. Spondylus alpinus, May.-Eym.

Sp. testa subrotunda, vel subtriangulari, leviter obliqua, parum inaequilaterali; valva dextra regulariter convexa, altera minus convexa; costis radiantibus numerosis, angustis, planoconvexis, subaequalibus, quarum duae, vel tres, vel quatuor paulo majores, omnibus transversim tenuistriatis; intersticiis costis paulo angustioribus, subcanaliformibus, planis, transversim striatis, non raro costula impletis. — Long. et lat. 60 millim.

Dieser Spondylus steht dem Sp. Tallavignesi, Archiac (dessen Sp. geniculatus offenbar nur eine Varietät davon ist), sehr nahe und ich habe ihn auch seinerzeit (Verzeichniss der Versteinerungen des untern Parisian der Umgegend von Einsiedeln) damit identifizirt. Bei neuer Betrachtung und besserer Erwägung seiner Eigen thümlichkeiten, halte ich es nunmehr für nothwendig ihn