IX. Ueber die Volumensveränderungen starrer Körper bei ihren chemischen Verbindungen;
von Hrn. P. Boullay.

(Ann. de chim. et de phys. T. XLIII. p. 266., welche diese als Dissertation für sich erschienene Arbeit im Auszuge mittheilen.)

Hr. Boullay hat in dieser Abhandlung zu bestimmen gesucht, welches Volumen eine Verbindung im Vergleich zu den Voluminibus ihrer Bestandtheile einnehme. Zu dem Ende hat er die bis jetzt bekannten specifischen Gewichte gesammelt und discutirt, die nicht ganz zuverlässigen Angaben wiederholt, und die vielen Lücken in unseren Tafeln durch neue Wägungen ausgefüllt. Wir führen in der folgenden Tafel nur die von ihm selbst bestimmten specifischen Gewichte auf.

Namen der Substanzen.	Formel.	Dichtigkeit.	Bemerkungen.
		Mittel der Wägungen.	
Antimonoxyd	Sb	5,778	In langen Nadeln.
Antimonige Säure	Sb	6,525	
Silberoxyd	Ag	7,250	Aus salpetersaurem, durch überschüssiges Kali.
Chlorsilber	Ag Cl	5,548	
Jodsilber	Ag J^2	5,614	Durch Glühen dessalpetersauren.
Quecksilberoxyd	Hg	11,000	
Quecksilberchlorid	Hg Cl	5,420	
Quecksilberchlorür	Hg Cl	7,140	
Quecksilberjodid	Hg J^2	6,320	
Quecksilberjodür	Hg J	7,750	
Schwefelquecksilber	Hg S	8,124	Natürl. Krystalle.
Kupferoxydul	Cu	5,300	
Kupferoxyd	Cu	6,130	Glühen d. salpetersaur.

Namen der Substanzen.	Formel.	Dichtigkeit.	Bemerkungen.
		Mittel der Wägungen	
Wismuthoxyd	$\ddot{B}$	8,968	Glühen des salpetersauren.
Zinnoxid	$\ddot{S}n$	6,900	
Einfach-Schwefelzinn	SnS	5,267	
Doppelt-Schwefelzinn	SnS^2	4,415	Geschmolzen.
Bleioxyd	Pb	9,500	
Bleisuperoxyd	$\ddot{P}b$	9,190	
Bleijodid	PbJ^2	6,110	Durch Wasserdampf.
Zinkoxyd	$\ddot{Z}n$	5,600	
Eisenoxyd	$\ddot{F}e$	5,225	
Eisenoxydul-Oxyd	$\ddot{F}e + 2\ddot{F}$	5,400	Hammerschlag.
Eisenoxydul-Oxyd	$2\ddot{F}e + \ddot{F}e$	5,480	
Kalk	$\ddot{C}a$	3,179	
Chlorcalcium	$CaCl^2$	2,269	
		2,214	
Chlorkalium	$BaCl^2$	3,860	
		4,156	
Jodkalium	KaJ^2	3,078	
		3,104	

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts gepülverter Körper bediente sich Hr. Boullay kleiner Flaschen, die durch eine eingeriebene Glasröhre verstöpselt waren. Die den Pulvern anhaftende Luft wurde durch einen mehr oder weniger langen Aufenthalt im Vacuo entfernt. Jeder Versuch wurde mehrmals wiederholt, sowohl bei krystallisirten, als gepülverten oder geschmolzenen Körpern. Da die Flaschen wenigstens zwölf Stunden im Vacuo bleiben mußten, so würde diese Arbeit sehr langweilig geworden seyn, wenn nicht Hr. Boullay die Wirkung der Luftpumpe mittelst beweglicher Teller, Glocken mit Hähnen und einer Verbindungsröhre vervielfäl-

tigt hätte: Diese Röhre kann aus zwei Stücken zusammengesetzt werden, von denen das eine bestimmt ist, Kalk oder Chlorcalcium aufzunehmen. Diese Anordnung macht den Teller der Luftpumpe ganz überflüssig; sie gewährt auch den Vortheil, daß die ledernen Stempel vor aller Feuchtigkeit geschützt werden, welche ohne diese Vorsicht so aufquellen, daß man, wegen der starken Reibung, die Luftpumpe kaum in Thätigkeit setzen kann. Diefes Verfahren erlaubt auch, die vielen Austrocknungen und Verdampfungen, welche man für gewöhnlich im Vacuo vornimmt, in's Unbestimmte zu vervielfältigen. Eben so braucht man dann auch die Schwefelsäure nicht mehr in die Nähe der Pumpen zu setzen, die nur zu oft in die Lufröhre spritzt, und von da unter die Stempel gelangt, zum großen Nachtheil derselben.

Hr. Boullay geht hierauf zur Discussion seiner Resultate über. Bei allen chemischen Verbindungen können zwei Fälle eintreten:

1) Entweder ist das specifische Gewicht einer Verbindung der Summe der specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile gleich.

2) Oder von ihr verschieden, d. h. es findet eine Zusammenziehung oder Ausdehnung statt.

Aus folgender Tafel kann man sich überzeugen, daß bei den meisten binären Verbindungen das specifische Gewicht derselben nicht gleich ist der Summe der specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile.

Schwefelmetall.	Formel.	Specifisches Gewicht		Unterschied.		Condensat. in Theilen.	Dilatation der Einheit.
		gefunden.	berechnet.	Condensation.	Dilatation.		
Schwefelquecksilber	HgS	8,124	7,737	-0,387		0,952	
Schwefelblei	PbS	7,580	7,107	-0,473		0,937	
Schwefelarsenik	AsS_3	3,650	3,377	-0,273		0,928	
Schwefelantimon	SbS_3	4,334	3,978	-0,356		0,918	
Schwefelzinn	SnS	5,267	4,750	-0,517		0,902	
Schwefelzinn	SnS_2	4,425	3,875	-0,540		0,877	
Schwefeleisen	FeS_2	4,803	3,090	-1,713		0,643	
Jodmetalle.							
Jodsilber	Ag_2J_2	5,614	6,555		+0,941		1,167
Jodquecksilber	Hg_2J_2	6,320	6,912		+0,592		1,093
Jodblei	PbJ_2	6,110	6,634		+0,524		1,085
Jodquecksilber	HgJ_2	7,750	8,149		+0,399		1,051
Jodkalium	KJ_2	3,104	2,333	-0,771		0,752	

»Die Tafel, welche ich hier vorlege, sagt der Verfasser, ist nur klein. Es war mein Wunsch, ihr eine grössere Ausdehnung zu geben, nicht blofs eine grössere Zahl von Klassen, sondern auch von den beiden Klassen, die in ihr aufgeführt sind, eine grössere Zahl von Arten in sie aufzunehmen; allein man sieht, durch welche Schwierigkeit ich davon abgehalten bin. Es durften nur solche starre Körper genommen werden, deren Bestandtheile im starren Zustande bekannt waren, und man sieht hieraus, auf welch engen Kreis ich beschränkt wurde.«

»Wie dem auch sey, sind doch die Angaben, welche ich saumeln konnte, nicht ohne Interesse; untersuchen wir sie ein wenig näher.«

»Zunächst sieht man, dafs die Schwefelmetalle mir immer eine Contraction, die Jodmetalle im Allgemeinen eine Dilatation gezeigt haben.«

»Als ich darauf untersuchte, ob die Contraction gleich sey bei Körpern, deren atomistische Zusammensetzung eine gleiche Formel darbietet, fand ich keine Analogie. Man kann demnach aus den obigen Angaben keinen Schlufs ziehen in Bezug auf die Schwefel- oder Jodmetalle, welche nicht untersucht wurden. Die geringe Zahl von Thatsachen, welche ich habe discutiren können, hat mir nicht erlaubt zu ermitteln, ob die bei den Schwefelmetallen beobachtete Contraction diesen Verbindungen eigenthümlich sey, was auch um so unwahrscheinlicher ist, als die beobachteten Jodmetalle zweierlei Resultate darboten.«

»Dafs die Schwefel- und Jodmetalle eine Contraction oder Dilatation zeigen *), schien mir auszumachen wich-

*) Die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, werden übrigens durch die sonderbaren Resultate bestätigt, welche Hr. Kupffer über das specifische Gewicht der Legirungen erhalten hat (*Ann. de chim. et de phys. T. XL. p. 285.*). Es geht aus seinen Versuchen hervor, dafs im Allgemeinen zwei Metalle sich nicht ohne Verringerung oder Vergrößerung ihres Volumens verbinden können.

tig, sowohl weil diese Thatsache unsere bisherigen Kenntnisse vermehrt, als auch weil sie einen Fehler nachweist und

[Die Resultate der Versuche des Hrn. Prof. Kupffer sind kürzlich folgende:

Legirungen aus Zinn und Blei.

	Specifisches Gewicht		Unterschied.		Specif. Gewicht		Unterschied.
	beobachtet.	berechnet.			beobachtet.	berechnet.	
Blei	11,3303			Sn ² Pb	8,7454	8,7518	0,0064
SnPb ¹	10,5551	10,6002	0,0431	Sn ³ Pb	8,3914	8,3983	0,0069
SnPb ³	10,3868	10,4122	0,0254	Sn ⁴ Pb	8,1730	8,1826	0,0096
SnPb ²	10,0782	10,0936	0,0154	Sn ⁵ Pb	8,0279	8,0372	0,0093
SnPb	9,4263	9,4366	0,0103	Sn ⁶ Pb	7,9210	7,9326	0,0116
				Zinn	7,2911		

Zwischen Sn²Pb und Sn³Pb scheint eine Legirung zu liegen, für welche die Zusammenziehung Null ist, und wirklich fand sich, daß ein Gemisch aus einem Volume Blei und zwei Volumen Zinn, welches nahe in die Mitte zwischen Sn²Pb und Sn³Pb fällt, der Beobachtung nach ein specifisches Gewicht = 8,6371 besitzt, welches mit dem berechneten = 8,6375 so gut wie identisch ist.

(Bemerkenswerth ist es, daß diese Legirung beinahe zusammenfällt mit der, welche Hr. Prof. Rudberg in seinem Aufsatze, S. 245. des vorigen Bandes des. *Annalen, chemische Legirung* nennt, weil sie, ohne daß sich etwas von einem ihrer Bestandtheile abscheidet, aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, und deshalb bei ihrem Erkalten nur eine *einmalige* Verzögerung des Thermometers zeigt. Es verdiente wohl untersucht zu werden, ob diese Legirung, welche nach Prof. Rudberg nahe an Sn³Pb liegt, wirklich dieselbe sey, welche ihre Bestandtheile unverdichtet enthält. Es darf aber nicht übersehen werden, daß der letztere Umstand, sobald die Bestandtheile einer Legirung, wie hier das Zinn und das Blei, eine ungleiche Ausdehnung erleiden, nur bei einer gewissen Temperatur eintreten kann, so wie denn überhaupt, selbst wenn die Bestandtheile ein gleiches Ausdehnungsvermögen haben, dennoch die Größe der beim Acte der Verbindung stattfindenden Dilation oder Condensation von der Temperatur abhängig bleibt. Bei Hrn. Prof. Kupffer's Versuchen schwankte die Temperatur von 15 bis 21° C. P.)

und berichtigt, in den mehrere Physiker, die sich mit dieser Aufgabe beschäftigten, gerathen sind. Sie hatten die Absicht, das specifische Gewicht der auf einen gleichen Zustand, auf den Zustand der Starrheit, zurückgeführten Körper zu bestimmen; allein da ihnen die Körper, welche nicht in diesem Zustande zu erhalten sind, dabei im

Amalgame aus Zinn und Quecksilber.

Atomen- gewichte	Spec. Gewicht bei 26° C.		Verhält- nifs bei- der.	Volu- mina.	Spec. Gewicht bei 17° C.		Ver- hältnifs beider.
	beob- achtet.	berech- net.			beob- achtet.	berech- net.	
$\text{Sn}^3 \text{Hg}$	8,8218	8,7635	1,006632	Sn Hg	10,4729	10,4240	1,00469
$\text{Sn}^2 \text{Hg}$	9,3185	9,2658	1,005685	Sn Hg^2	11,4646	11,4603	
Sn Hg	10,3447	10,2946	1,004865	Sn Hg^3	12,0257	11,9905	1,00294
Sn Hg^2	11,3816	11,3480	1,002960				

Bei 17° C. ist das specifische Gewicht des Zinns 7,2911, das des Quecksilbers 13,5569. Die Contraction ist Null für die Legirung aus 1 Vol. Sn und 2 Vol. Hg.

Amalgame aus Blei und Quecksilber

bei 17° C.		Specifisch. Gewicht.		Verhältn' beider.
		benbacht.	berechnet.	
1 Vol. Blei und 4 Vol. Quecksilber		13,1581	13,1116	1,00355
1 - - - 3 - - -		13,0397	13,0003	1,00303
1 - - - 2 - - -		12,8648	12,8147	1,00392

Die geringste Contraction erleidet das Amalgam aus einem Volumen Blei und drei Vol. Quecksilber.

Gleich wie das Volumen durch den Act der Verbindung vergrößert oder verringert wird, so erleidet auch dabei die Ausdehnbarkeit durch die Wärme eine Aenderung. Namentlich ist sie, wie Prof. Kupffer gefunden, bei den Legirungen aus Blei und Quecksilber kleiner, als sie, wenn die Ausdehnbarkeit dieser Metalle ungeändert geblieben wäre, seyn würde.

Was den Schmelzpunkt der Legirungen betrifft, so war er:

beim Blei	334° C.	$\text{Sn}^3 \text{Pb}$	186° C.
- Zinn	230	$\text{Sn}^2 \text{Pb}$	196
- $\text{Sn}^3 \text{Pb}$	194	Sn Pb	241
- $\text{Sn}^1 \text{Pb}$	189	Sn Pb^3	289

Die Legirung aus 1 Vol. Blei und 2 Vol. Zinn schmolz bei 194° C. P.]

Wege standen, so nahmen sie die Hypothese zu Hülfe, *dafs bei der Vereinigung zweier starren Körper weder Dilatation noch Contraction stattfindet, oder dafs nur der negative Bestandtheil eine solche erleide*, und darnach glaubten sie sich berechtigt, aus den bekannten Dichtigkeiten einer Verbindung und eines ihrer Bestandtheile die Dichtigkeit des anderen Bestandtheils herzuleiten. So leiteten sie die Dichtigkeit des Sauerstoffs im starren Zustande aus der Dichtigkeit eines Metalls und der seines Oxyds ab, die des Chlors auf gleiche Weise, und so fort *).

»Die obigen Beobachtungen über die Schwefel- und Jodmetalle beweisen nun, dafs man durch eine solche Rechnung nur zu fehlerhaften Resultaten gelangen kann. Da man indess wegen ihrer geringen Zahl einige Einwürfe gegen die angeführten Beispiele erheben könnte, so habe ich es für zweckmäfsig gehalten, sie auf eine andere Weise zu bestätigen.«

»Zu dem Ende nahm ich das Gesetz, um dessen Bestätigung es hier sich handelt, als wahr an, und suchte zu bestimmen, welche Dichtigkeit für den Sauerstoff und das Chlor sich hienach aus einer grossen Zahl von Oxyden und Chloriden ergeben würde.«

Die Resultate hievon sind in einer Tafel zusammengestellt, welche zeigt, dafs sich für die Dichtigkeit des Sauerstoffs ungemein verschiedene Zahlen ergeben, die zwischen 1,25 und 5,88 schwanken. Diefs deutet nothwendig auf grosse Dichtigkeitsänderungen, auf Contractionen oder Dilatationen.

Die Chloride geben noch auffallendere Resultate. Es folgt nämlich aus der Dichtigkeit des Chlorkaliums, dafs das Volumen desselben geringer ist als das Volumen des darin

*) Der Verfasser meint damit unstreitig die Versuche von Herapath in den *Philosoph. Magaz. T. LXIV. p. 321.*, von denen man in Berzelius Jahresbericht, No. 5. S. 52., einen Auszug findet. P.

enthaltenen Kaliums; ein Resultat, welches eine enorme Contraction anzeigt, ohne Zweifel in Folge der großen Verwandtschaft des Chlors zum Kalium.

Man muß demnach aus diesen Thatsachen schließen, daß der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse noch nicht gestattet sich eine Idee, selbst nur eine annähernd richtige, von der Dichtigkeit derjenigen Körper, im Zustande der Starrheit, zu bilden, die, wie der Sauerstoff und der Chlor, noch nicht in diesen Zustand versetzt worden sind.

X. *Ueber die theoretische Bestimmung der Geschwindigkeit des Schalls, berichtigt nach Hrn. Dulong's neueren Versuchen, und verglichen mit den Resultaten der Beobachtungen der HH. Moll und v. Beek; von Dr. Simons, Assistenten an der Sternwarte zu Utrecht.*

(*Philosoph. Transact. f. 1830, pt. 1. p. 209.*)

Es ist durch den unvergeßlichen Laplace bewiesen worden *), daß, um durch Rechnung die Geschwindigkeit des Schalls zu erhalten, Newton's ursprünglicher Ausdruck **):

$$V = \sqrt{\frac{g \cdot p}{D}}$$

multiplicirt werden müsse mit dem Verhältniß zwischen den beiden specifischen Wärmen der Luft unter constantem Druck und unter constantem Volumen. In dieser

*) *Ann. de chim. et de phys. T. III. p. 238. T. XXIII. p. 1. Mécan. céleste, T. V. p. 119.*

**) *Princip. L. II. prop. 48.*