IV. *Ein Vergleich zwischen der Modification der mittlern specifischen Wärme und der des mittlern Volums; von P. Kremers.*

Ueber die specifische Wärme der Körper liegen bereits so viele Angaben vor, daß ein Versuch, zwischen dem Gewichte und der Intensität, welche diese Eigenschaft bei den Gliedern verschiedener Triaden zeigt, einen ähnlichen Zusammenhang aufzufinden, wie er bereits (Bd. 99, S. 435) bei einigen andern physikalischen Eigenschaften sich herausgestellt hat, wohl nicht ganz unlohnend seyn wird.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung solcher Triaden, bei denen die specifische Wärme für wenigstens zwei Glieder bekannt ist. Die Zahlenwerthe bezeichnen die specifische Wärme der Atome, wie sie sich aus den vorliegenden Beobachtungen ¹⁾ mit Zugrundelegung der neuesten Atomgewichte ²⁾ berechnen.

P = 5,8497	S = 3,242	Mo = 3,321
As = 6,1050	Se = 3,3061	Va =
Sb = 6,1112 _	Te = 3,3063	WVo = 3,349 •
Mg =	Hg =	PO ₃ =
Zn = 3,113	Pb = 3,256	AsO ₃ = 12,66
Cd = 3,175 _	Ag = 6,162 _	SbO ₃ = 13,00 •
MoO ₃ = 9,268	MgO = 4,878	HgO = 5,594
VaO ₃ =	ZnO = 5,067 _	PbO = 5,686 _
WVoO ₃ = 9,257	CdO =	AgO =

1) Sämmtliche nicht weiter bezeichnete Zahlenwerthe sind die aus den Beobachtungen von Regnault abgeleiteten, einzelne andere aus den Beobachtungen von Hermann und Neumann abgeleitete sind durch Hm und Nm bezeichnet. Die Beobachtungen sind zusammengestellt im ersten Bande von Gmelin's Handbuch der Chemie. 4te Aufl.

2) Es wurden die im letzten (1855) Jahresbericht von Liebig und Kopp angeführten Atomgewichte in Rechnung gebracht, nur mit der Ausnahme daß Sb = 120,3 angenommen wurde.

$\text{PS}_3 =$	$\text{HgS} = 5,939$	$\text{P Cl}_3 = 28,765$
$\text{AsS}_3 = 13,924 \text{ Nm}$	$\text{PbS} = 6,093$	$\text{As Cl}_3 = 31,944 \cdot$
$\text{SbS}_3 = 15,265 \cdot \text{ Nm}$	$\text{AgS} = 9,258 \cdot$	$\text{Sb Cl}_3 =$
$\text{Li Cl} = 11,130$	$\text{Li Br} =$	$\text{Li J} =$
$\text{Na Cl} = 12,519$	$\text{Na Br} = 14,255$	$\text{Na J} = 13,029$
$\text{K Cl} = 12,916 \cdot$	$\text{K Br} = 13,493 \cdot ^1)$	$\text{K J} = 13,620 \cdot \cdot$
$\text{Mg Cl} = 9,243$	$\text{Ca Cl} = 9,113$	$\text{Ca Cl} = 6,116 \text{ Hm}$
$\text{Zn Cl} = 9,275 \cdot$	$\text{Sr Cl} = 9,515$	$\text{Sr Cl} = 7,708 \text{ Hm}$
$\text{Cd Cl} =$	$\text{Ba Cl} = 3,318$	$\text{Ba Cl} = 8,112 \text{ Hm}$
$\text{Hg Cl} = 9,336$	$\text{Hg Br} =$	$\text{Hg J} =$
$\text{Pb Cl} = 9,243$	$\text{Pb Br} = 9,791$	$\text{Pb J} = 9,855 \cdot$
$\text{Ag Cl} = 13,082$	$\text{Ag Br} = 13,901 \cdot$	$\text{Ag J} = 14,488 \cdot \cdot$
$\text{Cu}_2 \text{ Cl} = 13,678$	$\text{Hg}_2 \text{ Cl} = 12,246$	$\text{Li O, CO}_2 =$
$\text{Cu}_2 \text{ Br} =$	$\text{Hg}_2 \text{ Br} =$	$\text{Na O, CO}_2 = 14,453$
$\text{Cu}_2 \text{ J} = 13,087$	$\text{Hg}_2 \text{ J} = 12,920 \cdot$	$\text{KO, CO}_2 = 14,961 \cdot$
$\text{Ca O, CO}_2 = 10,430$	$\text{Li O, BO}_3 =$	$\text{Li O, 2BO}_3 =$
$\text{Sr O, CO}_2 = 10,686$	$\text{Na O, BO}_3 = 16,943$	$\text{Na O, 2BO}_3 = 24,010$
$\text{Ba O, CO}_2 = 10,874 \cdot$	$\text{KO, BO}_3 = 16,822$	$\text{KO, 2BO}_3 = 25,705 \cdot$
$\text{Li O, SO}_3 =$	$\text{KO, SO}_3 = 16,576$	$\text{Ca O, SO}_3 = 13,369$
$\text{Na O, SO}_3 = 16,408$	$\text{KO, Cr O}_3 = 18,112 \cdot$	$\text{Sr O, SO}_3 = 13,109$
$\text{KO, SO}_3 = 16,576 \cdot$	$\text{KO, Se O}_3 =$	$\text{Ba O, SO}_3 = 13,141$
$\text{Ca O, SO}_3 = 12,607 \text{ Nm}$	$2\text{Li O, PO}_3 =$	$\text{Li O, NO}_3 =$
$\text{Sr O, SO}_3 = 12,448 \text{ Nm}$	$2\text{Na O, PO}_3 = 30,364$	$\text{Na O, NO}_3 = 23,647$
$\text{Ba O, SO}_3 = 12,675 \text{ Nm}$	$2\text{KO, PO}_3 = 31,591 \cdot$	$\text{KO, NO}_3 = 24,156 \cdot$
$\text{Ca O, NO}_3 =$		
$\text{Sr O, NO}_3 = 17,806 \text{ Hm}$		
$\text{Ba O, NO}_3 = 17,409 \text{ Hm}$	$\text{Ba O, NO}_3 = 19,875.$	

1) Daß die Bromverbindungen zwischen den entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen liegen, hebt bereits Regnault hervor (*Ann. chim. phys.* (3.) 1. 198.)

Die vorstehende Tabelle enthält im Ganzen 36 verschiedene Triaden. Von diesen liegen 4 in horizontaler Linie und bilden Theile zweier Nonaden (Li, Na, K) (Cl, Br, J) und (Hg, Pb, Ag) (Cl, Br, J). In allen sind wenigstens zwei Glieder untersucht. In 26 Triaden (durch * bezeichnet) wächst die specifische Wärme mit dem Gewichte, bei zweien (S, Se, Te und Ca Cl, Sr Cl, Ba Cl) bleibt es unentschieden, die übrigen 8 verhalten sich unregelmäßig, da bisher noch keine einzige von ihnen eine regelmäßige Abnahme der specifischen Wärme bei zunehmendem Gewichte gezeigt hat, sobald drei Glieder bekannt sind.

Dafs bei Triaden auch die Räume mit dem Gewichte wachsen, hat sich bereits früher als ziemlich allgemein herausgestellt. Von den 26 vorgenannten Triaden sind die räumlichen Verhältnisse bekannt bei 20 und zwar für wenigstens zwei Glieder. Unter diesen 20, durch — bezeichneten, Triaden sind nur drei, bei welchen die Zunahme des Gewichts *nicht* von einer Zunahme des Volums begleitet ist, nämlich P, As, Sb, dann Mg, Zn, Cd und Hg Br, Pb Br, Ag Br. Der Uebersicht wegen mögen die Volumina, wie sie sich bei Zugrundelegung der neuesten Atomgewichte ¹⁾ berechnen, hier angeführt werden:

1) Die obigen Werthe.

P = 185 B ¹⁾	Mg = 86 Kn	Hg = 92 Kn	MgO = 78 Kn	HgO = 121 Kn
As = 167 Kn	Zn = 59 Kn	Pb = 114 Kn	ZnO = 88 Kn	PbO = 152 Kn
Sb = 241 Kn	Cd = 81 Kn	Ag = 130 Kn	CdO = 115 Kn	AgO = 176 Kn
PS ₃ =	HgS = 180 Kn	LiCl = 263 Ks	LiBr =	LiJ =
As ₂ S ₃ = 444 Kn	PbS = 199 Kn	NaCl = 340 Kp	NaBr = 418 Ks	NaJ = 544 F
Sb ₂ S ₃ = 466 Kn	AgS = 226 Kn	KCl = 481 Kp	KBr = 617 Kn	KJ = 714 Kn
HgCl = 313 Kn	HgBr = 380 Kn	HgJ = 458 Kn	Hg ₂ Cl = 421 Kn	
PbCl = 300 Kn	PbBr = 316 Kn	PbJ = 479 Kn	Hg ₂ Br = 479 Kn	
AgCl = 326 Kn	AgBr = 370 Kn	AgJ = 585 Kn	Hg ₂ J = 535 Kn	
LiO, CO ₂ = 216 Ks	CaO, CO ₂ = 230 Kp	LiO, SO ₃ = 308 Ks	KO, SO ₃ = 409 Kp	
NaO, CO ₂ = 269 Kn	SrO, CO ₂ = 255 Kn	NaO, SO ₃ = 337 Kn	KO, CrO ₃ = 452 Kp	
KO, CO ₂ = 382 Kn	BaO, CO ₂ = 287 Kn	KO, SO ₃ = 409 Kp	KO, SeO ₃ =	
LiO, NO ₃ = 367 Ks	S = 98 M.S	CaO, SO ₃ = 290 Kn	CaCl = 340 Kn	
NaO, NO ₃ = 483 Kp	Se = 115 Bz	SrO, SO ₃ = 320 Kn	SrCl = 354 Kn	
KO, NO ₃ = 602 Kn	Te = 131 Mg	BaO, SO ₃ = 322 R	BaCl = 352 Kn	

1) In diesem Verzeichniß bedeutet: B = Böttger; Bn = Bunsen; Bz = Berzelius; F = Filhol; Kn = Karsten; Kp = Kopp; Mg = Magnus; M, S = Marchand und Scheerer; R. = G. Rose und Ks eigene Beobachtung.

Es fragt sich nun zunächst, *wie* die spezifische Wärme und *wie* die Räume der Atome mit dem zunehmenden Gewichte wachsen, mit andern Worten, welche Modification die Intensitäten der Mittelglieder zeigen.

Diese Modificationen sind hiernächst für die Mittelglieder der vorstehenden Triaden angegeben und zwar zuerst die Modification der specifischen Wärme und unmittelbar darunter die des Volums. Die Modificationen $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ sind berechnet genau in der früher angegebenen Weise.

As = - 0,02	Se = - 0,01
+ 0,22	- 0,004
Pb S = + 0,20	Na Cl = - 0,04
+ 0,01	+ 0,09
Na <u>Br</u> = - 0,11 ¹⁾	K Br = - 0,02
+ 0,05	- 0,03
Sr Cl = - 0,03 und - 0,08	
- 0,02	
Pb Cl = + 0,17	Pb <u>Br</u> = - 0,03
+ 0,06	+ 0,11
Ag Br = - 0,01	Sr O, CO ₂ = - 0,003
+ 0,19	- 0,03 u. + 0,01
Sr O, SO ₃ = + 0,01 und + 0,01	
- 0,05	

Die vorstehende Tabelle enthält nicht blofs die Modificationen solcher Mittelglieder, deren Intensität zwischen denen der beiden Endglieder liegt, sondern auch noch die andern, wo diefs nicht der Fall ist. Wenn ich weiter oben auf die erstern Triaden hauptsächlich aufmerksam gemacht habe, so war ich doch weit entfernt davon, die andern als etwa mit Fehlern behaftet hinzustellen; denn

1) So oft ein Atom unterstrichen ist, soll damit angedeutet werden, daß gerade dieses als aus den beiden Endgliedern seiner Triade zusammengesetzt berechnet wurde. NaBr z. B. wurde berechnet aus NaJ und NaCl. Eine solche Unterscheidung ist natürlich nur da nöthig, wo das Salzatom aus zwei Mittelgliedern besteht, da in allen den Fällen, wo das Salzatom nur ein Mittelglied enthält, über die beiden Endglieder, woraus es berechnet wurde, kein Zweifel bleiben kann.

wenn überhaupt bei der Vereinigung zweier Endglieder einer Triade zu deren Mittelglieder Modificationen auftreten, so hängt es ja doch lediglich von deren Gröfse ab, ob die Intensität der physikalischen Eigenschaften des Mittelgliedes zwischen denen der beiden Endglieder liegt, oder ob sie diese Gränzen nach der einen oder andern Seite überschreitet.

Wie die Tabelle ausweist, sind die Modificationen der specifischen Gewichte vorherrschend negativ, die des Volums dagegen vorherrschend positiv. In Folge dessen kommen mehrere Fälle vor, wo bei einem und demselben Mittelgliede die beiden Modificationen verschiedenes Vorzeichen haben und wo überdies einzelne so bedeutend sind, dafs an deren wirklicher Verschiedenheit wohl nicht gezweifelt werden kann. Wenn in fünf dieser Fälle die negative Modification die der specifischen Wärme ist, so ist im sechsten Falle die negative Modification die des Volums.

Dieses so auffällige Zusammentreffen entgegengesetzter Modificationen bei physikalischen Eigenschaften, wo man es am wenigsten erwarten sollte, hat mich veranlafst, auf die Modification derselben beiden Eigenschaften bei solchen Verbindungen näher einzugehen, welche in ihre Componenten wieder zerlegt werden können.

Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Modificationen des mittleren Volums solcher Atome, wie sie sich aus den vorliegenden Beobachtungen berechnen ¹⁾.

1) Die Atomvolumen, welche bei diesen Berechnungen benutzt und in dem vorangehenden Verzeichnifs noch nicht angeführt wurden, mögen hier- nächst folgen:

Ni = 43 Br	Na O = 138 Kn	Pb Se = 263 H R
Ni As = 194 Rb	KO = 222 Kn	Pb Te = 257 G R
Ni ₂ As = 221 Bz	Mg O, SO ₃ = 288 Kn	Ag Se = 228 G R
Ni ₄ As = 302 Bt	Zn O, SO ₃ = 296 Kn	Ag Te = 254 G R
Sn = 99 Kn	Na = 295 G. T	Mo O ₃ = 253 Bg
Sn S = 186 S	K = 565 G. T	VV O ₃ = 203 Kn
Sn S ₂ = 245 Kn	Na S = 197 F	Pb O, Mo O ₃ = 336 M
As S ₂ = 377 Kn	KS = 323 F	Pb O, VV O ₃ = 356
SO ₃ = 254 B	J = 321 G L	Pb O, SO ₃ = 307 Kn
Ca O = 111 Kn	Al ₂ O ₃ = 155 R D	Ag O, SO ₃ = 365 Kn
Sr O = 165 Kn	Mg O, Al ₂ O ₃ = 251 Bt	Zn S = 155 Kn
Ba O = 202 Kn	Zn O, Al ₂ O ₃ = 271	Cd S = 195 Kn

Ni As = + 0,08	Sn S = + 0,06	As S ₂ = - 0,04
Ni ₂ As = + 0,13	Sn S ₂ = + 0,17	As S ₃ = + 0,04
Ni ₄ As = + 0,11		Sb S ₃ = + 0,13
Ca O, SO ₃ = + 0,20		Mg O, SO ₃ = + 0,13
Sr O, SO ₃ = + 0,24	Na O, SO ₃ = + 0,140	Zn O, SO ₃ = + 0,14
Ba O, SO ₃ = + 0,29	K O, SO ₃ = + 0,141	
Na S = + 0,50	Na J = + 0,12	Mg O, Al ₂ O ₃ = - 0,08
KS = + 0,51	K J = + 0,19	Zn O, Al ₂ O ₃ = - 0,12
Hg S = + 0,05		
Pb S = + 0,06	Pb Se = - 0,15	Pb Te = - 0,05
Ag S = + 0,03	Ag Se = + 0,07	Ag Te = + 0,03
Pb O, Mo O ₃ = + 0,17	Pb O, Va O ₃ =	Pb O, W O ₃ = - 0,01
Hg O, SO ₃ =		Hg J = - 0,11
Pb O, SO ₃ = + 0,24	Zn S = + 0,01	Pb J = - 0,10
Ag O, SO ₃ = + 0,15	Cd S = - 0,09	Ag J = - 0,30

Wenn concentrirte Salzlösungen mit einer steigenden Wassermenge vermischt werden, so steigert sich bekanntlich die Modification, erreicht ein Maximum und nimmt darauf wieder ab. Einen ähnlichen Verlauf wird gewiss auch wohl die Modification bei den Mischungen fester Körper haben. Sie läßt sich nicht mehr stetig verfolgen, sobald die Mischung nach Atomgewichten fortschreitet. Die vorstehende Tabelle enthält Beispiele (Ni As; Sn S; As S₂), deren verschiedene Modificationen bei Annahme eines Maximums der Modification sich auch aneinander reihen lassen.

Wenn man, anstatt das Gewicht eines Körpers anwachsen zu lassen, sich der wachsenden Glieder einer Triade bedient, so ist die Erscheinung wesentlich dieselbe. Die Tabelle zeigt vorherrschend solche Fälle, wo die Modification wächst bei zunehmendem Gewichte der substituirten

B = Bussy; Bg = Bergmann; Br = Brunner; Bt = Breithaupt; Bz = Berzelius; F = Filhol; GL = Gay-Lussac; GR = G. Rose; GT = Gay-Lussac und Thenard; HR = H. Rose; Kn = Karsten; M = Mohs; Rb = Rammelsberg; RD = Royer und Dumas; S = Schneider.

Bis auf einzelne wenige sind die specifischen Gewichte in Gmelin's Handbuch angeführt.

Atome (CaO , SO_3 ; NaJ u. a.); der entgegengesetzte Fall scheint seltener zu seyn.

Auch fehlen nicht solche Fälle, wo eine positive Modification mit dem wachsenden Gewichte der substituirtten Atome negativ wird. In dieser Hinsicht kann namentlich das Blei hervorgehoben werden. Mit dem Anfangsgliede der Triade S, Se, Te verbunden zeigt es eine positive, mit dem Endgliede eine negative Modification. In gleicher Weise zeigt auch sein Oxyd wieder eine positive Modification mit dem Anfangsgliede der Triade MoO_3 , VO_3 , W_2O_3 und wieder eine negative mit deren Endgliede. Endlich zeigt dasselbe Blei mit Jod, dem Endgliede einer dritten Triade, verbunden auch wieder eine negative Modification. Merkwürdig ist, daß auch die beiden andern Atome Hg und Ag mit dem Atome J verbunden wieder eine negative Modification zeigen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der beiden Modificationen, wie sie sich für einzelne Verbindungen berechnen. Auch hier ist die Modification der mittlern specifischen Wärme zuerst angeführt und unmittelbar darunter die des mittlern Volums ¹⁾.

- 1) Die Volume und die spec. Wärme der Atome, welche bei diesen Rechnungen benutzt und bisher noch nicht angeführt wurden, mögen hiernächst folgen:

Fe = 45 Kn	ZnS = 5,978	J = 6,876
FeS ₂ = 160 Kn	Sn = 3,260	AsS ₂ = 11,888
Mo = 67 B	SnS = 6,194	SnS ₂ = 10,737
MoS ₂ = 212	Fe = 3,186	Cu = 3,015
Cu = 44 M. S.	FeS ₂ = 7,806	Cu ₂ S = 9,623
Cu ₂ S = 173 M	MoS ₂ = 9,617	K = 6,488

B = Bucholz, die andern Abkürzungen sind bereits angegeben. Die Werte für die specifische Wärme sind sämtlich Beobachtungen von Regnault. Bei den Legirungen wurden die von Regnault adoptirten Atomgewichte zu Grunde gelegt. Es mag hier bemerkt werden, daß nach Regnault's Angabe bei der Verbindung von Pb und Sn₂ eine Contraction sich berechnet, wogegen doch nach Kupffer bei sämtlichen Verbindungen von Pb und Sn eine Expansion beobachtet wird (Gmelin).

$\text{Pb S} = + 0,06$ + 0,06	$\text{Ag S} = + 0,02$ + 0,03	$\text{Zn S} = + 0,06$ + 0,01
$\text{Sn S} = + 0,05$ + 0,06	$\text{Fe S}_2 = + 0,19$ + 0,34	$\text{Mo S}_2 = + 0,02$ + 0,19
$\text{As S}_3 = + 0,12$ + 0,04	$\text{Sb S}_3 = + 0,04$ + 0,13	$\text{Ag J} = - 0,11$ - 0,30
$\text{Pb Sn} = - 0,008$ - 0,005	$\text{Pb Sn}_2 = - 0,01$ —	$\text{Bi Sn} = + 0,04$ + 0,01
$\text{Bi Sn}_2 = + 0,01$ - 0,02	$\text{Pb J} = + 0,03$ - 0,10	$\text{As S}_2 = + 0,06$ - 0,04
$\text{Sn S}_2 = - 0,10$ + 0,17	$\text{Cu}_2 \text{ S} = - 0,04$ + 0,07	$\text{K J} = - 0,02$ + 0,19

Bei zwölf der vorstehenden Fälle haben also die beiden Modificationen gleiches und bei nur sechs ungleiches Vorzeichen.

Mögen nun auch die vorstehenden Vergleiche nicht so ganz entscheidend seyn, weil die ganze Untersuchung sich auf Angaben verschiedener Beobachter stützt, die beobachteten Körper also möglicher Weise nicht streng vergleichbar sind, so ist doch jedenfalls der Umstand bemerkenswerth, daß bei solchen Verbindungen, welche in ihre Componenten wieder zerlegt werden können, die beiden Modificationen vorherrschend gleiches Vorzeichen haben, wie es auch am natürlichsten erscheint ¹⁾; daß dagegen von solchen Verbindungen, welche in ihre Componenten *nicht* wieder zerlegt werden können, gar viele, wenn nicht die meisten, dieselben Modificationen mit verschiedenem Vorzeichen darbieten. Es liegt vielleicht in diesem Umstande ein zweiter charakteristischer Unterschied der beiden wohl zu unterscheidenden Verbindungsweisen ²⁾, und

1) Ein und dasselbe Atom zeigt innerhalb gewisser Gränzen bei zunehmender Temperatur ein größeres Volum und damit zugleich eine größere spezifische Wärme.

2) Den ersten Unterschied bildete der verschiedene Grad der bei Verbindung gelöster Salzatome beobachteten Contraction.

verdient daher dieser Punkt wohl eine mehr ausführliche Untersuchung. Eine solche wird jedenfalls auf ein entscheidendes Resultat hinführen, sobald man, wie es bereits für die räumlichen Verhältnisse geschehen, so auch bei der specifischen Wärme, nicht mehr von den festen, sondern von den aufgelösten Atomen ausgeht, da es wohl nicht zu bezweifeln ist, daß die Modificationen der mittlern specifischen Wärme gelöster Salzatome ein ebenso einfaches Verhältniß darbieten werden, wie die des mittlern Volums.

V. *Eigenthümliches Schattenphänomen.*

Dasselbe zeigt sich, nach einer Mittheilung des Hrn. Serge de Birkiné an die Pariser Akademie, an dem Schatten, den ein 2,5 bis 3 Centimet. dicker, horizontal gehaltener Stock im Sonnenschein auf den Boden wirft, sobald man den Stock ungefähr winkelrecht gegen seine Länge hin und herführt. Man bemerkt dann in der Axe des Schattens eine helle Linie, welche so lange als die Bewegung dauert und mit dieser aufhört. Hat der Stock an seinem Ende einen Knopf, so ist im Schatten desselben die Lichtlinie breiter, die übrigens desto besser sichtbar, je rascher die Bewegung ist. Hr. S. fügt hinzu, er habe diese Beobachtung im letzten Junimonat zu St. Petersburg gemacht und bereits Hrn. Akademiker Lenz daselbst mitgetheilt, wisse aber nicht, ob von Diesem etwas darüber zur Oefentlichkeit gebracht worden sey (*Compt. rend. XLIII.* 986).