die Exponenten r_1 , r_2 , also die beiden Leitungsfähigkeiten innerhalb gewisser Gränzen *willkürlich* angenommen werden könnten, wenn es nur darauf ankommt, vier Zahlen darzustellen.

(Schluß im nächsten Heft.)

V. Ueber sogenannte übersättigte Salzlösungen; von Hugo Schiff.

In einer Mittheilung »Ueber das Verhalten von Glaubersalzlösungen bei Temperaturerniedrigung«, im Bd. CXXVIII S. 157 dieser Annalen, findet Hr. Dr. Lindig in Schwerin es auffallend, daß Glaubersalzlösungen sich beim Abkühlen nicht mehr zusammenziehen, sondern sich ausdehnen, sobald Salz auszukrystallisiren beginnt, und er zieht hieraus den gewiß auffallenden Schluß: »daß die Dichtigkeit der sich bildenden Krystalle geringer sey als die Lösung (wohl als die Dichte der Lösung) aus der sie sich abscheiden«. Der Umstand, daß losgelöste Krystalle in der Flüssigkeit nicht schwimmen, sondern »zu Grunde gehen«, liefs es Hrn. Lindig nur »scheinen« als stehe sein Schluß mit den Thatsachen im Widerspruch.

Hr. Lindig hat hierbei einen wesentlichen Umstand übersehen, nämlich denjenigen, daß die anfangs beim Abkühlen beobachtete Contraction sich auf die, ihrer Zusammensetzung nach, unverändert gebliebene Salzlösung bezieht, während die Volumenzunahme für ein Gemenge von ausgeschiedenem Salz und verdünnterer Lösung beobachtet wurde. Hätte Hr. Lindig diesem Umstande Rechnung getragen, so würde er vielmehr geschlossen haben, daß auch nach dem Beginn der Krystallisation, Salz und Lösung bei weiterer Abkühlung eine Contraction zu erleiden haben, daß aber durch die Scheidung der ursprünglichen Lösung in Salz und verdünntere Lösung eine Ausdehnung bewirkt werde, welche bezüglich ihrer Ursachen von der

Temperaturveränderung unabhängig sey, und welche zugleich bedeutend mehr betrage als die durch die Abkühlung bedingte Contraction. Diese Betrachtung hätte Hrn. Lindig zugleich auf einen ganz anderen Schluß in Betreff der Dichte des ausgeschiedenen Salzes geführt. Er hätte dann gefunden, daß die nach der Krystallisation rückständige verdünntere und daher weniger dichte Lösung mit dem ausgeschiedenen Salze zusammen, eine Lösung von der größeren Dichte der ursprünglichen Lösung nur in demjenigen Falle bilden könne, wenn die Dichte des Salzes größer ist als diejenige der anfänglichen Lösung. Dieser Schluß besagt also gerade das Gegentheil von demjenigen des Hrn. Lindig und er wird durch folgende Betrachtung ganz allgemein bestätigt. Das specifische Gewicht der Salzlösungen wächst mit dem Salzgehalt und es kann also keine Salzlösung geben, welche ein so großes specifisches Gewicht hätte, als die hundertprocentige Lösung, d. h. als das Salz selbst im flüssigen (geschmolzenen) Zustande, wobei außerdem noch zu bemerken ist, daß das starre Salz stets eine größere Dichte besitzt als das geschmolzene. Zur Darlegung der eben besprochenen Verhältnisse lasse ich hier eine Berechnung folgen, für welche ich gerade aus früheren Untersuchungen die nöthigen Angaben besitze. Wird eine bei 20° bereitete 30 Proc. Glaubersalzlösung auf 0° abgekühlt, so erfolgt eine mehr als $\frac{1}{2}$ Proc. betragende Volumzunahme und die von dem auskrystallisirten Salz abgegossene Lösung enthält noch $11\frac{1}{3}$ Proc. Salz.

100 Gr. 30 Proc. Glaubersalzlösung (spec. Gew. 1,1225 bei 20°) erfüllen ein Volum von 89,17 CC. bei 20°. Dieselben scheiden sich in:

78,95 Gr. 11,34 Proc. Lösung (spec. Gew. 1,0478 bei 0°)

Volum 75,35 CC.

21,05 Gr. Salz (1,465)

„ 14,37 „

89,72 CC. bei 0°.

Die Volumzunahme steht also im Verhältniß

$$\frac{89,19}{89,72} \text{ oder } \frac{100}{100,62}.$$

Bekanntlich findet bei der Lösung von Salzen in Wasser, bei dem Verdünnen der Lösungen oder bei dem Auflösen weiterer Salzmenigen in letzteren, stets eine Contraction statt und es wird also immer, wenn aufs Neue Scheidung in die erwähnten Componenten stattfindet, eine der erlittenen Contraction gleiche Volumzunahme eintreten. Der Salmiak bildet bis jetzt die einzige bestimmt nachgewiesene Ausnahme.

Wenn nun Hrn. Lindig die Volumzunahme bei nicht gesättigten Lösungen schon so auffallend erschien, um wieviel auffallender mußten ihm diese Verhältnisse bei übersättigten Lösungen vorkommen. Er schreibt hierüber:

» Wenn eine solche vorsichtig bis auf 0° abgekühlt und dann die Krystallisation eingeleitet wird, so zeigt der gebildete Krystallkuchen, der eine solide compacte Masse vorstellt, eine außerordentliche Volumzunahme und zeigt außerdem bei weiterer Abkühlung bis gegen -10° zunehmende Ausdehnung. Da bei diesem Zustande der ursprünglichen Lösung von einer Krystallausscheidung, wie vorhin, nicht die Rede seyn kann, so scheint dieselbe (ähnlich wie Wasser unter 4°) jenes Gesetz nicht zu befolgen, nach welchem sich sonst die Körper bei Temperaturerniedrigung zusammenziehen.«

Hr. Lindig begeht hier wiederum den Irrthum, bezüglich der »ursprünglichen« Lösungen von einem Zustande zu sprechen, welcher für diese nicht existirt; ein weiterer Irrthum ist ferner die Annahme, daß bei Abkühlung unter 0° von einer Krystallausscheidung nicht mehr die Rede seyn könne. Die bei 0° zur Krystallisation gebrachte Lösung stellt nämlich keineswegs eine »solide, compacte« Masse dar, sondern sie läßt eine sehr dichte, mit verdünnterer Lösung getränkte Krystallmasse entstehen; bei weiterer Abkühlung bis zum Gefrierpunkt erfolgt weitere Abscheidung von Salz.

Es ist sehr wohl möglich, daß Salzlösungen, ebenso wie Wasser bei 4° , verschiedenen Temperaturen entsprechende Dichtigkeitsmaxima besitzen, aber es ist gewiß, daß

Hrn. Lindig's Beobachtungen nichts enthalten, was mit demselben im Zusammenhang stände, oder auf dieselben zu schliessen berechtigte. Der die Volumvermehrung bedingende Vorgang ist bei den übersättigten Lösungen derselbe wie für nicht gesättigte, und die absolut grössere Volumzunahme kann nicht auffallen, wenn man bedenkt, dass es sich hier um viel grössere Mengen auskrystallisierenden Salzes handelt; aber auffallend ist ohne Zweifel der Umstand, dass hier die Volumzunahme relativ viel geringer ist, als man dieselbe nach den Beobachtungen an nicht gesättigten Lösungen erwarten sollte, ja dass sie sich für einige Salze geradezu in Volumverminderung umwandelt, und für solche Lösungen hätte man sich also gerade darüber zu verwundern, dass ungeachtet der Temperaturerniedrigung (wenn nämlich durch eine solche die Krystallabscheidung bewirkt wird) dennoch Volumverminderung eintritt. Die hier am nächsten liegende berechtigte Folgerung wäre, dass hier noch ein der Ausdehnung entgegenwirkender Umstand mit ins Spiel kommt. Dieser Umstand ist nicht die Temperaturerniedrigung, wie dies zur Genüge daraus hervorgeht, dass man die besagten Phänomene bei gleichbleibender und sogar bei etwas erhöhter Temperatur beobachten kann; es muss endlich dieser Umstand mit der Constitution der sogenannten übersättigten Lösungen in einiger Beziehung stehen. Ich erlaube mir hier auszugsweise die Resultate einer Reihe von Beobachtungen wiederzugeben, welche ich ausführlicher in einer von den Physikern wohl weniger gelesenen Zeitschrift veröffentlicht habe¹⁾). Bezüglich speciellerer Angaben verweise ich auf jene ausführlichere Abhandlung.

Beachtet man den Umstand, dass aus sogenannten übersättigten Lösungen Salze mit geringerem Wassergehalt auskrystallisiren, so kann man das Beharren der Lösung im übersättigten Zustande durch die Annahme erklären, die Lösung enthalte ein Salz von geringerem Wassergehalt,

1) Zur Theorie der sogenannten übersättigten Lösungen. Ann. d. Chem. u. Phys. Bd. CXI, S. 68.

aber größerer Löslichkeit als das gewöhnliche krystallisirte Salz. Tritt eine Salzlösung in den übersättigten Zustand ein, so geht hiernach Wasser, welches vorher als Krystallwasser mit dem Salze nach festem Verhältniß verbunden war, in das Lösungsmittel über, und da das Erstere eine größere Condensation erleidet, als das Letztere¹⁾, so muß dieser Uebergang von einer Volumveränderung begleitet seyn. Man kann eine übersättigte Lösung dadurch entstanden denken, daß eine gesättigte Lösung noch eine weitere Salzmenge aufnimmt; hierbei findet Contraction statt und man beobachtet eine dieser letzteren gleichen Volumzunahme, sobald sich das überschüssig gelöste Salz wieder abscheidet. Diese Volumzunahme läßt sich berechnen, sobald man das spec. Gewicht der Lösung vor und nach der Salzabscheidung, sowie das specifische Gewicht des Salzes kennt. Hat eine Lösung beim Eintritt der Uebersättigung eine Volumzunahme bereits dadurch erlitten, daß Krystallwasser in das Lösungsmittel übergegangen ist, so wird die mit der Krystallisation verbundene Volumzunahme geringer ausfallen, als man diese für den Fall erwarten sollte, daß die Lösung noch das normale Salz enthielte. Die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung wird um so größer seyn, je mehr Krystallwasser in das Lösungsmittel übergegangen ist. War die hierdurch bedingte Ausdehnung größer als die für den Act der Krystallisation sich berechnende, so muß während des letzteren eine Volumverminderung eintreten.

Bezüglich der Apparate und des Versuchsverfahrens verweise ich auf die Originalabhandlung; ich mache hier nur auf den übrigens bekannten Umstand aufmerksam, daß die plötzliche Krystallabscheidung aus übersättigten Lösungen mit einer nicht unbedeutenden Temperaturerhöhung verbunden ist. Hatte also Hr. Lindig in einer auf 0° oder darunter abgekühlten Lösung die Krystallisation eingeleitet,

1) Ueber Volumveränderung bei Lösung von Salzen. Dasselbst Bd. CIX, S. 325 und Bd. CXIII S. 349.

so hatte er in der That eine Lösung von höherer Temperatur vor sich.

Meine Versuche bezogen sich auf nachfolgende drei Salze, für welche ich die beigesetzten specifischen Gewichte fand:

Natriumsulfat $S Na^2 O^4 + 10 H^2 O$ $D = 1,465$

Magnesiumsulfat $SMg^2 O^4 + 7 H^2 O$ $D = 1,685$

Natriumcarbonat $C Na^2 O^3 + 10 H^2 O$ $D = 1,460$.

Für die Beziehung zwischen der Dichte der Lösungen und dem Procentgehalt an gewässertem Salz bestimmte ich die folgenden Formeln, geordnet nach den Potenzen des Procentgehaltes an Salz:

Für Natriumsulfat $t = 20^\circ$:

$$A = 1 + 0,00393p + 0,0000053p^2.$$

Für Natriumcarbonat $t = 23^\circ$:

$$A = 1 + 0,0038p + 0,00000811p^2 - 0,0000000464p^3.$$

Für Magnesiumsulfat $t = 23^\circ$:

$$A = 1 + 0,004776p + 0,00000846p^2 + 0,000000098p^3.$$

Aus den bei den Versuchen erhaltenen Grundwerthen berechnet sich die folgende Tabelle, in welcher bedeutet:

P die Gewichtsprocente an normalem Salz.

V die Volumveränderung bei der Krystallisation in Volumprocenten. Die negativen Werthe bedeuten Contractionen.

V_1 die berechnete Volumveränderung für den Fall, daß die Lösung noch das normale Salz enthielte.

$V_1 - V$ die Volumzunahme, welche die Lösung bei dem Eintritt der Uebersättigung erleidet.

	P	V	V_1	$V_1 - V$
Natriumsulfat	40	0,50	0,65	0,15
	50	0,65	1,01	0,36
	60	1,03	1,37	0,34
	70	1,35	1,76	0,41
	80	1,44	2,10	0,66
Magnesiumsulfat	60	0,00	0,04	0,04
	70	- 0,42	- 0,05	0,37

	<i>P</i>	<i>V</i>	<i>V</i> ₁	<i>V</i> ₁ - <i>V</i>
Natriumcarbonat	60	0,00	0,15	0,15
	70	— 0,21	— 0,15	0,06
	80	— 0,82	— 0,82	0,00

Um aus diesen Bestimmungen genau die Menge des in das Lösungsmittel übergegangenen Krystallwassers entnehmen zu können, müßte man bei den einzelnen Salzen die Dichtigkeit der verschiedenen Hydrate und die Dichte der Lösungen von diesen letzteren genau kennen. Die Dichte des so leicht veränderlichen Salzes $\text{SNa}^2\text{O}^1 + 7\text{H}^2\text{O}$ habe ich annähernd zu 1,57 bis 1,59 gefunden; die Dichte der normalen Lösungen der weniger gewässerten Salze wird man vielleicht niemals zu bestimmen im Stande seyn, da diese Salze sich sogleich in die Salze von höherem Wassergehalt verwandeln, sobald sie mit Wasser in Berührung kommen. Aus diesem Grunde können auch die Schlüsse aus meinen Bestimmungen nur als annähernd richtig betrachtet werden.

Der Umstand, dafs aus übersättigten Glaubersalzlösungen sehr häufig ein Salz mit nur $7\text{H}^2\text{O}$ auskrystallisirt, führte Loewel zu der Annahme, es sey in denselben ein solches Salz auch wirklich enthalten. Meine Bestimmungen scheinen diese Annahme wenigstens für die Lösung mit 50 bis 70 Proc. Salzgehalt zu bestätigen; zwischen 40 und 50 Proc. scheint noch Salz mit $10\text{H}^2\text{O}$ vorhanden zu seyn, zwischen 70 und 80 Proc. aber ein Salz mit weniger als $7\text{H}^2\text{O}$, sehr wahrscheinlich wasserfreies Salz, wie denn auch diese Salze aus den besagten Lösungen wirklich auskrystallisiren können.

Nehmen wir die Gewichtsprocente Salz als Abscissen, die Volumprocente an beobachteter Volumveränderung als Ordinaten, so finden wir für den Werth von *V* zwischen 50 und 70 Proc. die Formel

$$V = 0,035p - 1,1$$

oder

$$V = 1 + [0,035(p - 60)]$$

wodurch der Fortschritt der Uebersättigung zwischen 50

und 70 Proc. ziemlich genau ausgedrückt wird. Aus dieser Formel erschen wir aber, daß die Werthe von V denjenigen von p proportional sind; die Kreuzungspunkte der Abscissen und Ordinaten bilden also keine Curve, sondern eine gerade Linie, oder mit andern Worten: es wird sich bei der plötzlichen Krystallisation der übersättigten Lösungen zwischen 50 und 70 Proc. quantitativ jedesmal der gleiche Proceß wiederholen. Hätten wir also die Gewißheit, daß die 50 Proc. Lösung nur Salz mit $7\text{H}^2\text{O}$ enthalte, wie dieß sehr wahrscheinlich ist, so würden wir berechtigt seyn, dasselbe für alle Lösungen bis 70 Proc. zu schliessen.

Wie aus den in der Originalabhandlung gegebenen Berechnungen hervorgeht, würde man in den übersättigten Bittersalzlösungen von höherer Concentration ein Salz $\text{SMg}^2\text{O}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$ anzunehmen haben, wie dieß bereits von Loewel vermuthet wurde. Bezüglich des Natriumcarbonats führen mich meine Beobachtungen zu dem Schlusse, daß in denselben entweder normales Salz mit $10\text{H}^2\text{O}$ enthalten sey oder vielleicht ein Gemenge dieses Salzes mit einem nur wenig wasserärmeren Salze. Es stimmt dieß mit Loewel's Annahmen nicht überein, welcher in den übersättigten Sodalösungen Salze mit $7\text{H}^2\text{O}$ und $1\text{H}^2\text{O}$ enthalten glaubt.

Zur Erklärung der Erscheinung, daß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrte übersättigte Lösungen oft plötzlich krystallisiren, wenn das Gefäß geöffnet wird, hat man im letzten Jahre in Frankreich versucht, einige in Deutschland längst überwundene vitalistische Anschauungen auf unorganische Körper zu übertragen; ja man hat sich nicht gescheut, die plötzliche Krystallisation als »unorganische Gährung« zu betrachten und im Schosse der *Académie des sciences* von in der Luft enthaltenen »Glaubersalzkeimen« zu sprechen. Es ist wahr, daß übersättigte Glaubersalzlösungen, in welchen eingebrachte Fremdkörper keine Krystallausscheidung bewirken, durch ein Glaubersalzpartikelchen stets zur Krystallisation gebracht werden können,

aber es ist ebenso wahr, daß sehr häufig Krystallisation hervorgerufen werden kann, ohne daß die Lösung mit anderen Körpern oder gar mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Das Beharren im übersättigten Zustand gehört in dieselbe Reihe von Erscheinungen wie die Phänomene, daß geschmolzene Körper unterhalb des Schmelzpunktes und Flüssigkeiten unterhalb des Gefrierpunktes flüssig bleiben können. Das plötzliche Erstarren dieser Körper, sowie auch die plötzliche Krystallisation übersättigter Salzlösungen, kann bei Luftabschluß ohne Zutritt irgend eines fremden Körpers erfolgen. Es sind diese Phänomene als Folgen der Störung eines labilen Gleichgewichts zu betrachten und diese Störung kann durch gewisse mechanische Effecte hervorgebracht werden.

Florenz, im August 1866.

VI. *Die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen unter $+4^{\circ}$ R.;* *von Dr. Weidner,*

Assistent am chemischen Laboratorium zu Rostock.

Unter den vorhandenen Tabellen über die Ausdehnungsverhältnisse des Wassers enthalten nur zwei, nämlich die von Despretz aufgestellte und die nach den Versuchen Pierre's von Frankenheim berechnete, auch Zahlen für dieselben unter Null Grad.

Die Verschiedenheit in den Zahlenangaben dieser Tabellen waren, weil die Wichtigkeit des Gegenstandes wohl eine Bestätigung durch möglichst zahlreiche directe Beobachtungen verlangen dürfte, die Veranlassung, daß ich auf Wunsch meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Professor Dr. Fr. Schulze, als Dissertationsthema eine Reihe von Versuchen, die dahin gerichtet waren, die Ausdehnung des