II. Ueber den Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit einiger Salze;¹⁾ von Karl Möller.

I. Einleitung.

In einer doppelten Absicht unternahm ich die vorliegende Arbeit. Einestheils hoffte ich eine Lücke in unserem *chemisch-physikalischen Wissen* auszufüllen, anderentheils wollte ich einen Beitrag zur experimentellen Begründung der *chemischen Geologie* liefern.

Durch eine lange Kette von Hypothesen war ich zu der Ansicht gekommen, dass der Druck einen Einfluss auf die Löslichkeit der Salze übe. Ich hoffte nicht allein, dass meine Arbeit zu der großen Zahl vereinzelter Thatsachen eine neue hinzufügen würde, sondern ich hoffte auch, dass sie zur Ausfüllung der großen Kluft zwischen Mechanik und Chemie beitragen könnte. Wenn es gelingt, die mechanische Kraft in eine chemische umzusetzen, dann darf man hoffen, es werde auch gelingen, beide mit einander zu vergleichen, und die eine durch die andere zu messen.

Gleichzeitig wollte ich einen Baustein zum *Fundamente der chemischen Geologie* liefern. Ich will nur dann daran erinnern, dass — *Meeresablagerungen* in einer Tiefe von 30000 Fufs bei einer Pressung von etwa 1000 Atmosphären erfolgen, ferner daran, dass ohne Zweifel viele *Gänge* unter dem Einfluss eines hohen Drucks gebildet sind, endlich daran, dass auch manche *Mineralquellen* aus sehr großen Tiefen stammen — ich will an alle die Thatsachen nur erinnern, um die Ansicht zu rechtfertigen, dass es noch sehr vieler Versuche über den Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit bedarf, wenn die chemische Geologie jene solide Grundlage erhalten soll, welche die vollendete Wissenschaft auszeichnet.

1) Als Doctordissertation unter dem Titel: *Quantum vim ad solvendo quosdam sales pressio habeat, disquiritur. Berolini 1862.*

Wenn man (wie Daubrée ¹⁾) bei seinen interessanten Versuchen) den Druck durch die Spannung des gleichzeitig erzeugten Wasserdampfs hervorbringt, so kann man die Wirkung von *Druck* und *Wärme nicht gehörig trennen*: und doch wäre diese Trennung offenbar von dem größten Interesse, wenn der Druck in der That einen wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit ausübte; denn bei der Bildung der Mineralien haben Druck und Wärme gewiss selten gerade in dem Verhältniss zu einander gestanden, wie es stets in den Apparaten Daubrée's stattfinden muss.

II. Literatur.

Es existiren meines Wissens über die Löslichkeit unter hohem Druck *so wenige Versuche, dass von einer Literatur kaum die Rede seyn kann.*

In dem Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp und Zammerer S. 106 (Braunschweig 1857) finde ich folgende kurze Bemerkung:

»Einzelne Angaben, wonach auch starke Veränderungen im Druck auf die Löslichkeit von Einfluss seyn sollten, sind zu vereinzelt und nicht hinlänglich constatirt, um daraus Schlüsse ziehen zu können.«

Ich habe jene »einzelnen Angaben« in den wissenschaftlichen Zeitschriften nicht aufgefunden.

In der allerneuesten Zeit machte Favre ²⁾ bekannt, er habe gefunden, *dass der Druck nur insofern von Einfluss auf die Löslichkeit der Salze sey, als er die Temperatur des Lösungs-Wassers erhöhe.* Er verspricht, später eine Beschreibung seiner Versuche zu geben. Er will dadurch gleichzeitig auch eine frühere Angabe rechtfertigen. Er berichtete nämlich *Compt. rend. LI, p. 287, 1860*, dass sich bei 15° C. unter einem Drucke von 30 Atmosphären in einer concentrirten Lösung von NaO SO^3 noch eine erhebliche Menge von demselben Salz gelöst habe.

1) *Ann. des mines Ser. V, T. 12, p. 289.*

2) *Notice sur les travaux scientifiques de M. P—A. Favre. Paris 1862.*

Ueber die *Löslichkeit der Salze bei gewöhnlichem Druck* sind zahlreiche Versuchsergebnisse veröffentlicht worden: ich will nur einige hervorheben.

Die größte zusammenhängende Arbeit ist wohl die von Poggiale ¹⁾.

Gerlach ²⁾ hat den Salzgehalt bei 15° C. für mehrere Salze aus den specifischen Gewichten der gesättigten Lösungen berechnet.

Kremers ³⁾ hat eine Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen gemacht, um deren Resultate zur Vergleichung mit anderen Eigenschaften der betreffenden Salze zu benutzen. Sie brauchten zu diesem Zweck auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch zu machen.

In den »Tabellen für Chemiker« von Hofmann finden sich außer den Angaben der hier erwähnten Autoren noch eine Anzahl anderer Löslichkeitsbestimmungen von ungenannten Urhebern.

Die Resultate der verschiedenen Autoren weichen so weit von einander ab, daß ich schon deshalb gezwungen war, auch bei gewöhnlichem Druck *selbst* Löslichkeitsbestimmungen zu machen. Ich mußte mich dieser Mühe auch häufig deshalb unterziehen; weil die Angaben für die Temperatur fehlten, bei welchem ich meine Löslichkeitsbestimmung unter höherem Druck anstellen wollte.

III. Allgemeines über die Versuche.

A. Löslichkeitsbestimmungen bei einer Atmosphäre.

Für die Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlichem Druck benutzte ich ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel.

Ich glaube, daß man *nie* genaue Resultate erzielen kann, wenn die Lösung sich nicht in einem *geschlossenen Gefäß*

1) *Ann. de Chim. et Phys. Ser. III, Tome VIII.*

2) Specifische Gewichte der Salzlösungen von Dr. Gerlach, Freiberg 1859.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 97 S. 1. Bd. 99 S. 25. Bd. 103 S. 57. Bd. 104 S. 133.

befindet. So lange die Spannung des gesättigten Wasserdampfs aus einer Salzsolution größer ist wie die Spannkraft des Wasserdampfs der umgebenden Luft, so lange muß stets Lösungswasser verdunsten. Es ist nun aber stets eine längere Zeit erforderlich, bis das Salz sich ausscheidet, welches in verdampftem Wasser gelöst war. *Wenn also eine Lösung in einem offenen Gefäß bei 15° C. an der Luft steht, so wird sie sich in der Regel in einem dauernden Zustand der Uebersättigung befinden.* Dieser Fehler wird um so größer werden, je höher die Temperatur, welche die Lösung besitzt, und je trockener die Luft, die sie umgiebt. Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugt, indem ich ein offenes Gefäß mit gesättigter Kochsalzlösung unter die Glocke eines *Exsiccators* stellte. Gleichzeitig brachte ich ein anderes Gefäß mit derselben Lösung in ein großes *Becherglas*, dessen Boden mit *destillirtem Wasser* bedeckt war. Dieses *Becherglas* wurde zugedeckt, so daß ich annehmen durfte, daß dasselbe mit *gesättigtem Dampf von destillirtem Wasser* gefüllt war. Ich muß noch bemerken, daß sich in beiden Fällen etwas festes Salz auf dem Boden des offenen Tiegels befand, welcher die Lösung enthielt. Es liefs sich voraussehen, daß die Lösung in gesättigtem Dampf *Wasser anziehen* würde. Wenn sich nun das Salz nicht so rasch lösen konnte, wie der Wasserdampf absorbiert wurde, so mußte sich die Lösung stets *unter dem wahren Sättigungspunkte* befinden. Der Versuch *bestätigte* diese Voraussetzung ebenfalls.

Ich fand die Löslichkeit des NaCl bei 15° C. unter dem *Exsiccator* zu 26,42 Proc., in dem mit *gesättigtem Wasserdampf* gefüllten *Becherglase* zu 26,20 Proc., während sie im *geschlossenen Stöpselglase* 26,30 Proc. beträgt.

In allen drei Fällen sind die Procentangaben auf 100 Gewichtstheile der Lösung bezogen. Dasselbe gilt beiläufig auch für die späteren Angaben.

Anscheinend hat man diese Vorsicht, die Lösung in einem geschlossenen Gefäß vorzunehmen, häufig versäumt, wenigstens wird sie weder von Poggiale noch von Ger-

lach erwähnt. Auch Kremers bemerkt meines Wissens nichts darüber.

Der *Ueberschufs des festen Salzes* betrug bei allen meinen Löslichkeitsbestimmungen nur etwa $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{10}$ der überstehenden Flüssigkeitsmenge. Wenn das *umgekehrte Verhältniß* zwischen festem Salz und Lösung stattgefunden hätte, so würde ich *unrichtige Resultate* erhalten haben. Ich habe nämlich beim $\text{NaO} \cdot \text{SO}^3 + 10\text{aq}$ und beim NaCl die interessante Thatsache gefunden, *dafs die Lösung in der unmittelbaren Umgebung der Krystalle mehr Salz enthält, wie die überstehende Solution in der Nähe ihrer Oberfläche*. Durch das Schütteln wird nun ohne Zweifel jene übersättigte Lösung, welche die Krystalle umgiebt, losgerissen und in der übrigen Flüssigkeit vertheilt. Es ist klar, dafs man deshalb die Löslichkeit etwas *zu hoch* findet, wenn sich sehr viel Krystalle in einer Solution befinden. Wenn dagegen der Ueberschufs des Salzes klein ist, wird die Richtigkeit des Resultats kaum beeinträchtigt werden.

Es ist ferner klar, dafs dieser Fehler *unmittelbar nach dem Umschütteln am gröfsten ist*. Ich habe deshalb nach dem letzten Umschütteln wenigstens eine Stunde gewartet, bis ich die Probe nahm.

Aus den folgenden Angaben wird die *Massenwirkung der Krystalle* erhellen.

Beim $\text{NaO} \cdot \text{SO}^3$ ist für 15°C . die *normale Löslichkeit* 11,32 Proc. War dagegen das Stöpselglas zu $\frac{9}{10}$ mit Krystallen gefüllt, so zeigte die Flüssigkeitsschicht über dem festen Salz eine Löslichkeit von 11,42 Proc. Zwei Proben im Zwischenraum von 12 Stunden aus der Mitte des Krystallhaufens ergaben 11,58 Proc. und 11,60 Proc. Da die Krystalle ziemlich grofs waren, so konnte ich die Proben mit der Pipette nehmen. Die *wahre Löslichkeit* des NaCl bei 15°C . beträgt 26,30 Proc. Die Massenwirkung des festen Salzes steigert die Löslichkeit in einem mit Wasser durchzogenen Krystallbrei auf 26,41 Proc. Die Lösung wurde durch Filtriren von den Krystallen getrennt. Es

wurde die größte Sorgfalt angewandt, um bei dieser Gelegenheit jede Verdunstung zu vermeiden. Die Temperatur der umgebenden Luft betrug $15^{\circ},2$ C., während ich die Lösung filtrirte.

Das Stöpselglas, in welchem sich die Lösung befand, hing bei allen Versuchen bis zu 20° C. in einem *mit Wasser gefüllten Holzkübel*, bei höheren Temperaturen befand sich dasselbe in einem Zinkeimer, der durch eine Spirituslampe erwärmt wurde. Ich nahm an, *dafs die Temperatur im Glase dieselbe war, wie die des umgebenden Wassers*. Die Temperatur des Letzteren wurde mit einem Thermometer bestimmt, welches direct in $\frac{1}{3}$ Centesimalgrade getheilt war. Der Nullpunkt war beim Beginn der Versuche genau bestimmt, und ich überzeugte mich wiederholt, dafs er unverändert geblieben war. Die Temperaturangaben beziehen sich auf den mittleren Thermometerstand während der Versuchsdauer. Das Zeitraubende bei meinen Löslichkeitsbestimmungen bestand nun hauptsächlich darin, *dafs ich die Temperatur während etwa 18 Stunden constant erhalten mußte*, um eine Löslichkeitsbestimmung zu machen. Die Gränze, innerhalb deren man die Temperaturabweichungen vernachlässigen kann, ist für die verschiedenen Salze und die verschiedenen Temperaturen leicht zu berechnen, wenn man die Löslichkeitscurven kennt, und wenn man eine bestimmte Genauigkeit erreichen will. Wenn die Abweichungen des Temperaturdurchschnitts z. B. beim Na Cl weniger wie $0^{\circ},5$ C. betragen, so konnte ich sie unberücksichtigt lassen, beim Na O SO₃ mußte dagegen diese Abweichung weniger wie $0^{\circ},1$ C. betragen, wenn eine gleiche Genauigkeit erzielt werden sollte. Das Maximum der Temperaturschwankungen, zwischen denen meine Angaben das Mittel bilden, betrug das Doppelte: also z. B. beim Na Cl 1° C., während sie beim Na O SO₃ höchstens $0^{\circ},2$ C. betrug. Wegen der Langsamkeit, mit der die Löslichkeitsänderungen geringen Temperaturwechseln folgen, konnten die Temperaturschwankungen das Resultat *nicht wesentlich* verändern. *Kamen gröfsere Abweichungen vor, so sah ich den Versuch als unterbrochen an.*

Ich nahm alle Proben mit einer kalibrierten Pipette; ich hatte bei diesem Verfahren die Gewissheit, nur eine völlig klare Lösung zu untersuchen. Ich brauche wohl hier die Gründe nicht zu erörtern, weshalb ein Filtriren meist mit Fehlern verknüpft seyn dürfte, wenn man die Krystalle aufs Filter bringt.

Ich liess die Lösung aus der Pipette in einen Platintiegel auslaufen und legte dann den gut schliessenden Deckel rasch auf, um die Verdunstung möglichst zu verhüten. Bei aufgelegtem Deckel war die Verdunstung so langsam, dass sie in 20 Minuten kaum 1 Mgr. betrug.

Ich führte die Wägungen mit einer kleinen sehr empfindlichen Wage aus, wie man sie zu den quantitativen Löhrohranalysen gebraucht. Ich verminderte die Empfindlichkeit so weit, dass die Wage bei einer Belastung von 30 Grm. noch 0,1 Mgr. anzeigte.

Die von mir in Bezug auf ihre Löslichkeit untersuchten Salze waren sämmtlich *beständig und schwer flüchtig*; ich konnte deshalb ihre Lösungen im Wasserbad eindampfen, um den geglühten Rückstand direct zu wägen, nachdem derselbe unter einem Exsiccator erkaltet war. Das Wasserbad hat einen Glasring, um jede Verunreinigung des Tiegels zu verhüten. Nachdem ich das Gewicht des Rückstandes *einmal* bestimmt hatte, glühte und wog ich zum *zweiten* Mal, um mich zu überzeugen, dass alles Wasser bei der ersten Wägung fortgewesen war. Ich will noch bemerken, dass ich beim Kochsalz nach längerem Erhitzen auf 300° C. für eine sehr kurze Zeit eine ganz dunkle Röthgluth anwandte, um das Salz völlig zu trocknen. Da dieses Salz schon beim Eindampfen Verlust erleidet — man kann sich davon durch Geruch und Geschmack überzeugen —, so befürchtete ich, *dass die Gesamtverflüchtigung* so groß seyn könnte, um die Umwandlung in NaOSO_3 nöthig zu machen. Ich überzeugte mich aber durch directe Versuche, dass man bei der nöthigen Vorsicht die entstehenden Verluste unberücksichtigt lassen kann.

Um den *Sättigungspunkt* einer Lösung zu bestimmen, giebt es *zwei Wege*.

1) Man stellt gleichzeitig zwei Lösungen bei derselben Temperatur her. In dem einen Glase löst man Salz, während sich in dem anderen eine übersättigte Lösung befindet, aus der sich das Salz ausscheidet, man nimmt gleichzeitige Proben, bis die Resultate aus beiden Gläsern übereinstimmen. Ich habe diesen Weg nur angewandt, um mich beim NaCl für 0° C. und für 15° C. zu überzeugen, daß in der That eine solche Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrößen zu erzielen ist.

2) Man stellt die gesättigte Lösung entweder nur durch Lösen oder nur durch Ausscheidung dar. Man wartet nach der ersten Probe mehrere Stunden und erhält auch während dieser Zeit die betreffende Temperatur, für die man die Löslichkeit bestimmen will. Wenn alsdann die zweite Probe mit der ersten übereinstimmt, oder wenn die Differenz zwischen beiden innerhalb der Fehlergrößen liegt, so kann man annehmen, daß das Mittel aus beiden Beobachtungen die wahre Löslichkeit ergibt. — Betrug die Abweichung zwischen den Resultaten von zwei aufeinanderfolgenden Versuchen mehr wie

0,05 Proc. (die Lösungsmenge = 100)

so hielt ich das erste Resultat für werthlos und wartete von Neuem mehrere Stunden, bis ich eine neue Probe nahm. Ich setzte dieß so lange fort, bis zwei aufeinanderfolgende Resultate die gewünschte Uebereinstimmung zeigten. Ich durfte selbstverständlich nur aus den beiden zuletzt erhaltenen Zahlenwerthen das Mittel ziehen. Ich habe dieß Verfahren bei allen Löslichkeitsbestimmungen gewählt, weil es das bequemere war. Diese Resultate müssen denselben Werth haben, wie die durch die erste Methode erhaltenen, wenn es bloß einen Sättigungspunkt giebt, wenn man also stets dasselbe Resultat erhält, mag die gesättigte Lösung durch Ausscheiden, oder mag sie durch Lösen gebildet seyn.

Gay-Lussac hat bekanntlich diesen Satz als einen allgemein gültigen hingestellt, und da meines Wissens diese Behauptung jenes berühmten Chemikers noch nie angefochten ist, so glaubte ich voraussetzen zu dürfen, daß sie richtig wäre.

Ehe ich jedoch mich für die zweite Methode entschied, überzeugte ich mich, wie erwähnt, wenigstens in zwei Fällen, daß ich jene Voraussetzung innerhalb der Fehlergrößen machen durfte.

Poggiale und Gerlach erwähnen nicht, daß sie sich des einen oder des anderen von diesen Verfahren bedient haben, ich weiß deshalb nicht, wie sie sich die Gewißheit verschafft haben, *daß der Sättigungspunkt wirklich eingetreten war, als sie die Löslichkeit bestimmten*. Gerlach nennt eine concentrirte Lösung von 15° C. eine solche, »aus der sich bei dieser Temperatur schon Krystalle ausgeschieden haben« (durch freiwillige Verdunstung?). Man kann diese Definition offenbar nicht für genügend halten, wie das aus dem oben Gesagten hervorgehen wird. Poggiale sagt bloß, daß er die Lösungen etwa 3 Stunden bei derselben Temperatur erhalten habe, weil man leicht Fehler begeht, wenn man die Operation zu früh beendet. Er sagt zwar, daß die von ihm gegebenen Zahlenangaben das *Mittel* aus wenigstens drei Versuchsergebnissen seyen; er sagt aber nicht, daß diese drei Versuche *eine zusammenhängende Reihe* gebildet hätten, er giebt auch *die Resultate nicht selbst*, sondern eben nur das Mittel. Es ist deshalb schwer zu beurtheilen, auf welchen Grad von Genauigkeit seine Angaben Anspruch machen dürfen.

Ich will noch bemerken, daß, so weit meine Erfahrung reicht, der Sättigungspunkt *nach 3 Stunden*, selbst bei gepulvertem Salz und häufigem Umschütteln, *niemals* eingetreten ist. Doch hängt die Zeit, welche für das Lösen oder Ausscheiden erforderlich ist, von so vielen Umständen ab, daß sich schwer allgemeine Angaben darüber machen lassen. Ich verweise übrigens auf die Zeitangaben, welche sich in den Tabellen finden:

Kremers drückt den Salzgehalt in Atomen aus, da er jedoch nur dreistellige Zahlen anführt, so können sie schon aus diesem Grunde nicht auf eine so große Genauigkeit berechnet seyn, wie die meinigen.

Die *Uebereinstimmung* der von mir erhaltenen Resultate

unter einander läßt mich hoffen, daß sich meine Zahlenangaben sehr der Wahrheit nähern. Ich habe mich durch die *gewöhnlichen Reagentien* überzeugt, daß die Salze, welche zu meinen Löslichkeitsbestimmungen dienten, auf einen ziemlich hohen Grad von *Reinheit* Anspruch machen dürfen; — ich werde übrigens unten die Einzelheiten darüber bringen.

Spectralanalytisch rein waren dieselben freilich jedenfalls *nicht*, und ich darf meinen Resultaten deshalb keinen absoluten Werth beimessen; dieß war auch für meinen *nächsten Zweck* nicht nöthig.

B. Löslichkeitsbestimmungen bei hohem Druck.

Auf der Taf. V ist der Apparat dargestellt, den ich für meine Versuche benutzte. Fig. 1 dieser Tafel giebt ein *Bild* des *zusammengefügten* Apparats, wie er für den Versuch vorbereitet ist. Die Fig. 2, 3, 4 enthalten die *einzelnen Theile* des Apparats im Durchschnitt gezeichnet. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus *zwei* Theilen, die ich kurz als *Zersetzungsrohr* (Fig. 3 und Fig. 4) und als *Lösungsrohr* (Fig. 2) bezeichnen will.

Der Druck wird durch das Knallgas bewirkt, welches in dem Zersetzungsrohr durch einen galvanischen Strom erzeugt wird. Das Lösungsrohr, welches die zu prüfende Solution enthält, ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr, auf dessen Enden Messingfassungen aufgekittet sind, die oben in einen durchbohrten Kegel (a) auslaufen. Auf diesen Kegel paßt jederseits ein Hohlkegel (b), der sich an dem Hahn resp. an dem Zersetzungsrohr befindet. Durch eine Ueberschraube ist es möglich, jene beiden Kegel so stark auf einander zu pressen, daß eine sehr dünne Schicht von sog. Pumpenschmiere (aus Knochenöl und Wachs) den Verschluss vollständig macht.

Das Lösungsrohr (von etwa 20 Ccm. Inhalt) ist aus *zwei* weiteren Glasröhren und einer engeren zusammengesetzt. *Das engere Rohr sollte das Springen an der Biegungsstelle*

verhüten. Doch dieß genügte hierzu noch nicht: ich mußte auch die Röhre an der Biegungsstelle mit *Siegellack* umkleiden (welches im Durchschnitt fortgelassen ist, während es in Fig. 1 durch dunklere Schraffur hervortritt).

Die Glasheilchen befinden sich offenbar an der Biegungsstelle in einem solchen Zustand der Spannung, daß die kleinste Ritzung hinreicht, um ein Springen zu bewirken: das *Siegellack* sollte die unmittelbare Berührung mit harten Körpern hindern.

Der *Hahn* und die *Fassung* sind von Messing. Auf den Hahn ist ein gläsernes *Spritzrohr* aufgeschraubt, welches in eine feine Spitze ausläuft. Die Fig. 3 Taf. V stellt die *ursprüngliche Form des Zersetzungsrohrs* dar. Diese Einrichtung habe ich auch für *niederen Druck* bis zu 30 Atmosphären beibehalten. Für *höheren Druck* sah ich mich genöthigt, dem Apparat die in Fig. 4 dargestellte Einrichtung zu geben.

Betrachten wir zunächst den Apparat Fig. 3 Taf. V. Derselbe besteht aus *zwei sehr starken Thermometerrohren*, die in der Mitte durch ein *weiteres Rohr* verbunden sind. Unten am weiten Rohr sind *zwei Platindrähte* eingeschmolzen, welche mit den Poldrähften einer *galvanischen Batterie* von 4 *Zink-Platinelementen* verbunden werden können. Es sind zu diesem Zweck *Kupferdrähte* an die dünnen Platindrähte gelöthet. Damit die letzteren nicht abreißen, sind die Kupferdrähte um das Lösungsrohr geschlungen und mit *Siegellack* befestigt. Dieß tritt in der Fig. 1 Taf. V hervor, während es in Fig. 3 fortgelassen ist. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, ist an die *kürzere Thermometerrohre* der *Hohlkegel* angekittet, der, wie oben bemerkt, die luftdichte Verbindung zwischen Lösungsrohr und Zersetzungsrohr möglich macht. Das *lange Thermometerrohr* dient als *Manometer*. Es ist oben zugeschmolzen, so daß in demselben eine Luftsäule durch die verdünnte Salzlösung abgesperrt wird, welche im weiten Rohr zersetzt wird. Die Manometerrohre kalibrierte ich, um die nöthigen Correctionen anbringen zu können. Um den *Endpunkt des Rohres* zu bestimmen, nahm ich an, daß es oben in einen *regelmäßigen*

geraden Kegel auslief. Ich bestimmte sowohl den Punkt wo das Rohr anfängt sich zu *verengen*, wie auch die *äußerste Spitze* des Kegels, und nahm an, daß der *korrigirte Endpunkt* des Rohrs auf $\frac{1}{3}$ *dieser Höhe* zu setzen sei. Da ich als Sperrflüssigkeit kein Quecksilber, sondern eine Salzlösung anwandte, so entstand ein *kleiner Fehler* durch die *Absorption der Luft*. Ich notirte deshalb den Stand der Flüssigkeitssäule *vor und nach der Compression und nahm für die Berechnung daraus das Mittel*. Wenn ich nämlich den Apparat schnell öffnete, so bewegte sich das Wasser so schnell aus dem Manometerschenkel in das weite Rohr, daß die absorbirte Luft keine Zeit hatte zu entweichen; ich fand den Manometerstand deshalb nach dem Versuch stets höher wie vor demselben. Ich fand aus der Differenz zwischen beiden Manometerständen annähernd die *Correction*, die ich anzubringen hatte. An dem Manometer befand sich eine *in Millimeter getheilte käufliche Papierscale*. Ich begnügte mich mit Hülfe einer Lupe abzulesen. Ich hielt nämlich bei den *Druckbestimmungen* eine *übergroße Genauigkeit* überhaupt für *überflüssig*, da die erhaltenen Zahlen doch stets mit so *großen Fehlern* verknüpft waren, daß es auf ein um $\frac{1}{10}^{\text{mm}}$ falsches Ablesen gar nicht ankam. *Ich begnügte mich bei 20 Atm. sogar mit der Ablesung von $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$* ; ich konnte diess mit gutem Gewissen thun, da bei einer Länge der Luftsäule von 240^{mm} (gewöhnlich betrug sie mehr) $0,5^{\text{mm}}$ Fehler noch *keiner Druckdifferenz* von 1 Atm. entspricht. Eine Differenz von 1 Atm. ist aber von *keinem merkbaren Einfluß* auf die Löslichkeit der von mir untersuchten Salze.

Dieser ganz aus Glas gefertigte Zersetzungsapparat hielt *sehr gut*, wenn der Druck nicht höher wie 30 Atm. stieg; bei 40 oder gar bei 50 Atm. sprangen mir alle Rohre; und was noch schlimmer war: wenn ich sie bis zu 50 Atm. auf ihre Haltbarkeit geprüft hatte, sprangen sie ein andres Mal ohne erkennbare Ursache schon bei 40 Atmosphären. Die *Spannung*, in die das Glas durch die *Platin-drähte* versetzt wird, ist ohne Zweifel die Ursache, daß die *Lösungsröhren* bei derselben Pressung Stand hielten, wo

die gleich dicken *Zersetzungsröhren* sprangen. So weit meine Erfahrungen reichen, wird die Spannung, welche die Platindrähte hervorrufen, um so *größer, je dicker* die Glasröhren sind. Ich glaubte deshalb auch durch sehr dicke Glasröhren *nicht* die für mein Gesicht und die Fensterscheiben wünschenswerthe Sicherheit erzielen zu können. *Ich entschloß mich also, den in Fig. 4 dargestellten Apparat aus Messing construiren zu lassen.* Von unten her wurde eine *Glasröhre (c)* eingeschoben, in welche zwei isolirte Platindrähte eingeschmolzen waren, um oben zwei kleine *Platinbleche* zu tragen, die als *Elektroden* dienten. Diese Glasröhre wurde mit Siegellack sehr sorgfältig eingekittet. Das *Manometerrohr* wurde vermittelt einer *Stopfbüchsendichtung* eingesetzt. Eine Anzahl von *vulkanisirten Kautschukringen* wurde durch den Stopfbüchsendeckel vermittelt dreier Stahlschrauben stark *zusammengepreßt* und gewährte einen äußerst *bequemen* und *völlig dichten Verschluss*. Die Manometeröhre hat unten einen verdickten und abgeschliffenen Rand, der sich auf eine mit Talg getränkte Lederscheibe an dem Boden der Stopfbüchse fest aufdrückt. Dieser Rand verhindert es, daß die Röhre durch den Druck des Gases gehoben wird. Die Verbindung dieser Zersetzungsröhre mit dem Lösungsrohr unterscheidet sich nicht von der oben beschriebenen.

Das *Knallgas* wurde in *beiden* Apparaten aus *verdünnten Lösungen von einfach schwefelsaurem NaO oder KaO* (beide chemisch rein) entwickelt. Ich nahm *keine* verdünnte Schwefelsäure, um das Messing nicht anzugreifen. Das Zersetzungsrohr wurde höchstens *zur Hälfte* gefüllt, damit nichts von den Flüssigkeitstheilchen durch das Gas mit hinübergerissen würde.

Ueber das Arbeiten bleibt nur wenig zu sagen übrig. Das Lösungsrohr wurde *durch Saugen mit einer gesättigten Lösung gefüllt*. In die Oeffnung des Conus (*a*) paßte nämlich luftdicht die Glasröhre (*d*) der Fig. 5 Taf. V; diese war mit einem Gummischlauch verbunden, in welchem noch eine andere Glasröhre (*e*) steckte, die ich beim Saugen in

den Mund nahm. *In beide Schenkel wurde festes Salz in Pulverform (3 bis 4 Grm.) gebracht.* Nachdem der Hahn geschlossen und das Zersetzungsrohr aufgeschraubt war, verband ich die Pohldrähte mit der Batterie.

Der Druck stieg in 1 Minute etwa 1 Atm. Die Flüssigkeitssäule stieg also im Manometer so langsam, daß ich den Strom *genau in dem Moment unterbrechen konnte*, in welchem der gewünschte Druck erreicht war. Nöthigenfalls konnte ich einen Theil des Gases durch den Kegelschluß *entweichen* lassen. Wenn die Siegelackkittungen gut waren, so blieb der Druck in 12 Stunden meist unverändert, sonst mußte ich natürlich von Zeit zu Zeit aufs Neue Gas entwickeln. Die in den Tabellen enthaltenen Druckangaben sind *das Mittel aus dem Druck, welcher während der Versuchsdauer geherrscht hat.* — Wollte ich eine Probe nehmen, so schraubte ich zunächst das Spritzrohr ab, um die darin befindliche Lösung entfernen zu können. Zugleich trocknete ich den Kanal aus, der zur Hahnspindel führte. Die Bohrung im Hahn war von sehr kleinem Durchmesser, so daß sich nur wenig Lösung in derselben befand. Ich durfte deshalb annehmen, daß die Lösung völlig verdrängt war, wenn ich vor dem Probenehmen etwa die zehnfache Menge hatte ausfließen lassen.

Das Lösungsrohr befand sich, ebenso wie das Stöpselglas *in einem Gefäß mit Wasser*, dessen Temperatur constant erhalten wurde.

Ein *eigentliches Schütteln* konnte hier *nichts nützen*, ich mußte mir dadurch helfen, daß ich das Lösungsrohr so weit umkehrte, daß es etwa einen Winkel von 60° mit der Horizontalen machte. *Das heruntergleitende Salz* brachte das Wasser in wirbelnde Bewegung. Dieses Kippen war möglich, ohne daß die Lösung im Zersetzungsrohr an die Verbindungsröhre kam. Nach jeder Probe wurde der Druck wieder möglichst rasch nach dem vorigen Stand zurückgebracht. Ich muß bemerken, daß ich die Lösung tropfenweise austreten ließ, indem ich den Hahn nur sehr wenig öffnete. Ich mußte dies deshalb thun, damit das feste

Salz unten im Rohr liegen blieb und *nicht durch die bewegte Flüssigkeit mitgerissen wurde*. Hatte ich den Hahn zu weit geöffnet, und war deshalb etwas von dem festen Salze herübergerissen worden, *so nahm ich natürlich eine neue Probe*. Im Uebrigen verweise ich auf das, was ich über die *Löslichkeitsbestimmungen bei 1 Atm.* gesagt habe.

Ich muß noch zwei Bedenken erörtern, die man gegen das von mir befolgte Verfahren erörtern könnte.

1) *Löst sich nicht etwas von der Messingfassung in den Salzsolutionen auf?* Ich habe mich durch wiederholte Versuche mit Schwefelammonium überzeugt, daß dies nicht der Fall ist.

2) *Beeinflusst das Knallgas und die atmosphärische Luft, welche absorbirt werden, die Löslichkeit der Salze nicht?* Ich muß zunächst bemerken, daß die absorbirten Gasmen-
gen *viel bedeutender* waren, als ich erwartete, namentlich das NaS absorbirt so viel Gas, daß der Strahl schon bei 15°C. und 20 Atm. milchweifs aus dem Spritzrohr austritt. Quecksilber konnte ich bei meinem Apparat *nicht anwenden*. Ich versuchte deshalb durch eine Schicht von Olivenöl die Berührung zwischen Gas und Lösung zu hindern. Wenn auf diese Weise auch *weniger Gas* absorbirt wird, so hindert das Oel die Absorption doch *keineswegs vollständig*. Nur wenn das Olivenöl bei 0° *erstarrt*, dann *hindert* es die Absorption *fast völlig*. Dieselben Dienste thut bei höherer Temperatur ein Gemisch aus Wachs und Knochenöl, welches ich mir zu dem Zweck gemacht hatte. Aber es ist dann schwierig, die Lösung so langsam ausfließen zu lassen, daß das erstarrte Oel wie ein Kolben nachgeschoben wird. Gewöhnlich zerrifs die schützende Decke und half dann nichts mehr; *ich gab dies Verfahren deshalb um so eher auf*, als es stets die größte Mühe kostete, *das mit Fett beschmutzte Rohr wieder zu reinigen*. Aber durch einzelne Versuche, wo es mir auf diese Weise gelang, die *Absorption zu verhindern*, konnte ich mich überzeugen, daß sie *keinen bemerkbaren Einfluß hat*. — *Zu demselben Resultat kam ich durch die Uebereinstimmung der*

ersten Probe mit der zweiten und dritten. Es geschah nämlich die *Diffusion* des gelösten Gases *so langsam*, daß die erste Probe fast gar kein Gas enthielt, während dieß bei den folgenden Versuchen in steigendem Maasse der Fall war. Aber in anderer Weise wirkte das Gas anscheinend *sehr störend*; es verdichtete sich nämlich in so bedeutender Menge an der Oberfläche der Krystalle, daß diese wie mit einer Firnissschicht überzogen waren. Die *Ausscheidung* des Salzes aus der übersättigten Lösung wurde deshalb im einen Falle ebenso *erschwert*, wie die *völlige Sättigung* im anderen.

IV. Die Einzelheiten und Ergebnisse der Versuche.

Ich habe bereits oben den freilich etwas willkürlichen Grundsatz aufgestellt, daß nur solche Löslichkeitsbestimmungen eine *gewisse Garantie* böten, bei denen zwei aufeinanderfolgende Versuche derselben Reihe höchstens eine Differenz von 0,05 Proc. ergäben. Die Tabellen (s. S. 411 ff.) enthalten *alle Angaben*, um beurtheilen zu können, *ob die gestellten Bedingungen erfüllt sind oder nicht*. Deshalb habe ich mir erlaubt, auch eine Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen in dieselben aufzunehmen, *die jene strengen Kriterien nicht haben*. Ich möchte die Letzteren nur als *Näherungswerthe* angesehen wissen. *Meine Zeit erlaubte mir leider nicht*, in allen Fällen die Versuche zu *wiederholen*, wenn jene Uebereinstimmung *nicht* erzielt war.

Zur *Erläuterung der Tabellen diene Folgendes*: Es sind bekanntlich *zwei Methoden* üblich, die Löslichkeit auszudrücken.

1) *Man setzt die Menge der Lösung = 100*, man drückt also den Salzgehalt in Procenten der Lösung aus. Die mit »Lösungsmenge = 100« bezeichneten Tabellen enthalten die Angaben nach dieser Ausdrucksweise berechnet.

2) *Man setzt die Menge des in der Lösung enthaltenen Wassers = 100*. Es ist dieß die üblichere Bezeichnungsweise. Ich habe auch Tabellen nach dieser Methode berechnet, wie aus den Ueberschriften ersichtlich.

Die Anordnung der Tabellen ergibt sich am besten aus den *Ueberschriften* der betreffenden Reihen, und aus den *Anmerkungen am Anfang der Tabelle I*. Ich will nur noch bemerken, daß die *horizontalen Striche die Versuchsreihen von einander trennen*: sind zwei Horizontalreihen also *nicht* durch einen solchen Strich getrennt, so sind das die Resultate zweier Versuche, *die ohne Unterbrechung bei gleicher Temperatur und gleichem Druck angestellt sind*. Die Verticalreihe, welche an ihrem Kopf ein lateinisches Z trägt, enthält (in Stunden) die Zeit, welche vom Beginn des Versuches bis zum ersten Probenehmen verflossen ist, beziehungsweise die Zeit, welche zwischen der ersten, zweiten usw. Probe liegt. Die mit *M* überschriebene Colonne enthält *nicht bloß die Mittelwerthe*, sondern ich habe auch in den Fällen, *wo ich überhaupt nur annähernde Resultate erzielt habe*, das Resultat in diese Colonne aufgenommen, welches ich *für das wahrscheinlichste* hielt.

Die Taf. VI enthält die Resultate dieser Tabellen *in der übersichtlichen Form von Curven*. Die Ordinateneinheit beim Kochsalz ist 0,1 Theile Salz (bezogen auf 100 Th. Lösungswasser) während diese Einheit beim NaO, SO³ und beim KO, SO³ 0,5 Theilen Salz entspricht. Die Abscisseneinheit ist bei allen drei Salzen = 1° C.

Ich habe außerdem eine zweite Reihe von Tabellen beigefügt, welche die Wägungsergebnisse enthalten, aus denen die Löslichkeit berechnet ist (s. S. 414 ff.).

Chlornatrium.

Das Salz, welches ich als *chemisch rein gekauft* hatte, wurde in der *Siedehitze* umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz wurde mit einer concentrirten Lösung des ursprünglichen Salzes ausgewaschen. Darauf prüfte ich es auf seine Reinheit mit folgenden Reagentien:

Chlorbarium: längere Zeit gekocht, *völlig klar*.

Phosphorsaures Ammoniak und Salmiak: gekocht, nach 24 Stunden *keine Trübung*.

Kohlensaures Ammoniak: gekocht, *keine Trübung*.

Schwefelammonium: *keine Trübung*.

Platinchlorid: concentrirte Na Cl-Lösung mit Alkohol und Aether, *kein Niederschlag*.

Was die in der Tabelle befindlichen Resultate betrifft, so will ich zunächst auf die interessante Thatsache aufmerksam machen, dass für 1 Atm. bei 12° C. die Löslichkeit gröfser ist, wie bei 15° C. In allen ähnlichen Fällen, z. B. beim NaO SO³ nimmt man an, dass an dem Punkt der Löslichkeitscurve ein Salz mit anderem Wassergehalt in Lösung kommt, wo die Curve aus einer aufsteigenden eine absteigende wird. Es könnte zweifelhaft erscheinen, ob man zu demselben Schluss auch beim Na Cl berechtigt ist, da alle Lehrbücher die Bemerkung enthalten, dass es nur ein Hydrat des Na Cl gebe, und dass diefs schon unter dem Gefrierpunkt zerfalle. Aber Frankenheim ¹⁾ theilt in seinen mikroskopischen Beobachtungen über die Krystallbildung mit, dass das Kochsalz bei 15° C. und darüber in nicht würfelförmig gestalteten Krystallen anschiefsse, die jedoch beim Berühren zerfallen. Diese Beobachtung macht es wahrscheinlich, dass es diese Krystalle (ein zweites Hydrat?) sind, welche sich bis 12° in Lösung befinden. Dann entsteht vielleicht ein anderes Salz, welches die Abnahme der Löslichkeit bis 15° veranlafst.

Ich will noch erwähnen, dass auch folgender Umstand für dieselbe Annahme spricht. Ich habe aus der Tabelle ²⁾ über die specifischen Gewichte einer Kochsalzlösung von 25 Proc. folgende Differenzen gezogen:

Cels.	Specifische Gewichte	Δ^1	Δ^2
0°	1,19897		
		0,00216	
5°	1,19681		+ 0,00011
		0,00227	
10°	1,19454		— 0,00001
		0,00226	
15°	1,19228		+ 0,00046
		0,00272	
20°	1,18956		

1) Pogg. Ann. Bd. III S. 16.

2) Gerlach a. a. O.

Dieses *sprungweise Wachsen der Ausdehnung*, welches die *zweiten Differenzen* beweisen, scheint mir ohne die Annahme schwer erklärlich, daß die *Atome* sich plötzlich *anders gruppieren*. Es braucht sich freilich hierbei kein krystallisirbares Hydrat zu bilden, welches eine andere Löslichkeit hat, wie das wasserfreie Salz. Es können ja auch feste Verbindungen des Salzes mit HO existiren, die bei der betreffenden Temperatur flüssig bleiben. Diefes *sprungweise Wachsen der Ausdehnung* bekommt also *nur in Verbindung mit den andern Argumenten* einiges Gewicht. Meine Versuche über die Löslichkeit unter einem *Druck von 20 Atmosphären* zeigen nun, daß eine für diesen Druck construirte *Löslichkeitscurve zwischen 15° und 20° noch etwas fällt*. Vielleicht darf man daraus folgern, daß *jene Umwandlung des gelösten Salzes* (die bei 1 Atm. zwischen 12° und 15° erfolgt) unter einem Druck von 20 Atm. erst *bei etwa 20° C.* stattfindet.

Die wenigen Versuche die ich über die Löslichkeit unter einem Druck von 40 Atm. angestellt habe, scheinen zu zeigen, daß die Aenderung der Löslichkeit bei 0° dem Druck *proportional* ist: während diefes Verhältnifs für 15° nicht stattfindet.

Neutrales schwefelsaures Natron. (Hydrat mit 10 Atomen Wasser.)

Das käufliche chemisch reine Salz wurde bei etwa + 10° C. umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wurden auf folgende Weise geprüft:

Schwefelammonium: Nichts.

Kohlensaures Ammoniak: nach langem Kochen Nichts.

Blaues Lackmuspapier: Neutral.

Platinchlorid: Nichts.

Chlorammonium und phosphorsaures Ammoniak: nach 24 Stunden Nichts.

Salpetersaures Silberoxyd: äußerst schwache Trübung.

Die Tabelle enthält nur für den gewöhnlichen Luftdruck Zahlen, welche den Anforderungen entsprechen, die man an die Löslichkeitsbestimmungen stellen kann.

Die Schwerflüchtigkeit des Salzes begünstigt sehr genaue Resultate: es muß deshalb um so auffallender erscheinen, daß ich für *höheren Druck* trotz meiner hier besonders großen Sorgfalt, *keine übereinstimmende Resultate* habe erzielen können. Da ich das Lösungsrohr bei 1 Atm. mit gesättigter Lösung füllte, so habe ich angenommen, daß die Resultate die *größte Wahrscheinlichkeit* für sich hätten, die am *meisten* von den Werthen bei 1 Atm. *abweichen*.

Ich habe schon oben die Art und Weise angedeutet, wie ich mir die großen Sprünge in der Löslichkeit des Na $\ddot{\text{S}}$ erklärt habe. Die Salzkryrstalle, welche sich in der Röhre befanden, condensirten rasch eine große Menge Gas an ihrer Oberfläche, welches die unmittelbare Berührung zwischen Lösung und festen Salz aufhob. Bekanntlich hat das Na $\ddot{\text{S}}$ eine große Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden; es wurde deshalb die Ausscheidung gehemmt, bis etwa ein Krystall zerbrach, und nun erfolgte die Ausscheidung mit einem Male. Es konnte auch sehr gut der Fall eintreten, daß sich im absteigenden Schenkel des Lösungsrohrs noch weniger Salz ausgeschieden hatte, als die Krystallisation durch die Gasschicht gehemmt wurde, alsdann konnte gegen die Regel ein zweiter Versuch eine größere Löslichkeit ergeben, wie der erste. Diese massenhafte Verdichtung des Gases trat jedesmal zu Tage, sobald ich den Apparat öffnete; es entwickelte sich alsdann eine sehr große Menge Gas von der Oberfläche der Krystalle, während sich von dem Glas nur äußerst wenige Bläschen löslösten.

Ich will darauf aufmerksam machen, daß bei 0° die Löslichkeit durch den Druck vermehrt wird, während sie bei 15° C. bedeutend vermindert wird. Mehrere Gründe veranlassen mich zu der Vermuthung, daß für alle Salze ein Punkt existirt, wo bei steigender Temperatur der Druck die Löslichkeit vermindert.

Neutrales schwefelsaures Kall.

Ich kaufte chemisch reines Salz und liefs es unter Umrühren bei einer Temperatur von etwa 90° umkrystallisiren. Ich prüfte das schwefelsaure Kali durch folgende Reagentien:

Lackmuspapier: Neutral.

Salpetersaures Silberoxyd: völlig klar.

Schwefelammonium: völlig klar.

Phosphorsaures Ammoniak und Salmiak: unwägbarer Niederschlag.

Nach dem Glühen löste sich das Salz *ohne Rückstand* vollkommen auf. Ich hebe hervor, dafs die Löslichkeitszunahme für 20 Atm. bei 0° gröfser ist wie bei 15° . Diefs scheint darauf hinzudeuten, dafs auch für das schwefelsaure Kali mit steigender Temperatur ein Punkt eintritt, *wo die Wirkung des Drucks = 0 ist*. Bei 0° findet der merkwürdige Umstand statt, dafs eine Vermehrung des Drucks von 20 auf 30 Atm. *keine Vermehrung* der Löslichkeit bewirkt, während von 1 bis 20 Atm. die Löslichkeit *bedeutend zugenommen hat*. Ich will bemerken, dafs ich für die Versuche unter einem Druck von 30 Atm. das Lösungsrohr mit einer Lösung gefüllt hatte, die längere Zeit einer Temperatur von 0° ausgesetzt gewesen war: für den Versuch bei 20 Atm. hatte ich dagegen das Lösungsrohr mit einer verdünnten Lösung gefüllt, die bei 15° dargestellt war. Ich wage nicht zu entscheiden, ob hierin der Grund jenes sonderbaren Resultats liegen kann.

Schwefelsaurer Kalk. (Mit 2 Atomen Wasser.)

Ich zerkleinerte für meinen Zweck einen *völlig klaren Gypskrystall* von Reinhardsbrunn in Thüringen. Die Lösung hatte bereits 3 Tage gestanden, ehe ich sie genau der Temperatur von 15° aussetzte. Ich nahm gröfsere Mengen, um die dritte Decimale mit einiger Sicherheit berechnen zu können. Die Zeit erlaubte mir leider nicht über dieses für die Geologie so wichtige Salz weitere Un-

tersuchungen anzustellen. Ich will auf den *verhältnißmäßigen großen Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit des Gypses aufmerksam machen*. Die Löslichkeit bei 1 Atm. verhält sich nämlich zu der bei 20 Atm. wie 10:11.

Schlussbetrachtungen.

Ich hoffe die Thatsache durch meine Versuche unzweifelhaft festgestellt zu haben, daß der Druck einen Einfluß auf die Löslichkeit der von mir untersuchten Salze übt.

Wenn Hr. Favre behauptet, daß dieser Einfluß *nur durch die Erwärmung* bedingt werde, *welche das Lösungswasser durch den Druck erfährt*, so wird dieß schon *dadurch widerlegt*, daß der Druck bei dem Na⁺ S⁻ für 15° eine bedeutende *Verminderung* bewirkt. Aber es ist jene Erklärung auch für die anderen Salze, wie ich glaube, *unstatthaft*. Der Druck stieg bei meinen Versuchen so langsam, daß bei der großen Oberfläche, die das Lösungsrohr dem Wärmeverlust darbot, eine *merkliche Erwärmung nicht stattfand*.

Die Löslichkeitszunahme, welche die Salze durch den Druck erfahren, ist meistens so bedeutend, daß dieselbe nur durch *eine große Temperaturerhöhung* erklärt werden könnte. Beispielsweise müßte man beim Na Cl für 0° eine Temperaturerhöhung von etwa 30° C. annehmen, um die Löslichkeitszunahme zu erklären, die ein Druck von 40 Atm. hervorbringt. Aber wenn man auch hiervon absehen wollte, so müßte Hr. Favre auch noch die Annahme machen, daß alles Salz, was sich durch die Erwärmung gelöst hätte, während der Versuchsdauer *nicht ausgeschieden* worden wäre. Ich glaube, daß eine solche Voraussetzung um so ungegründeter ist, als der *spätere Versuch* fast stets eine etwas *höhere Löslichkeit* ergeben hat wie der frühere.

Meine Versuche haben *nicht* den nöthigen Umfang, um, wie ich wünschte, aus ihnen weitgehende Schlüsse auf die *Bildung der Salzlager* folgern zu können. Vorläufig darf man aus meinen Versuchen wohl nur das Eine schließen,

dafs mit zunehmender Tiefe der Salzgehalt des Meeres zunimmt.

Es ist, wie ich glaube, schon früher nachgewiesen, und ich habe mich beim $\text{Na}\ddot{\text{S}}$ selbst davon überzeugt, dafs eine gleichmäfsige Salzlösung eine ungleichmäfsige Vertheilung des Salzgehalts erfährt, wenn man den einen Theil derselben mehr erwärmt wie den andern. Und zwar vermehrt sich der Salzgehalt des erwärmten Theils, während der des kälteren abnimmt. Es rührt diefs offenbar daher, dafs das Wasser in dem mehr erwärmten Theil eine gröfsere Verwandtschaft zum Salze hat, wie das Wasser im kälteren Theil.

Wenn man nun aus analogen Ursachen auf analoge Wirkungen schliessen darf, so mufs der Salzgehalt des Meeres nach unten zunehmen, weil die Löslichkeit des Na Cl durch den Druck in ähnlicher Weise erhöht wird, wie diefs sonst durch die Wärme geschieht. Natürlich kann man noch keine bestimmten Schlüsse auf die Gröfse der Zunahme machen. Hierzu bieten die Versuche auch nicht annähernd das nöthige Material.

Ich habe es oben als eine Hypothese hingestellt, die sich auf meine Versuche stütze, dafs der Salzgehalt unserer Meere mit der Tiefe zunimmt. *Es ist aber keine Hypothese, sondern es ist eine mehrfach bewiesene Thatsache* ¹⁾.

Als ich es versuchte, mir diese Thatsache zu erklären, kam ich zu der Vermuthung, dafs die Löslichkeit des Kochsalzes durch den Druck vermehrt würde, und diefs war die erste Veranlassung zu den Versuchen, die in dieser Arbeit niedergelegt sind.

Berlin, Mai 1862.

Nachtrag.

Der Hr. Geheimerath Prof. Mitscherlich forderte mich auf, es auf irgend eine Weise *direct zur Anschauung* zu bringen, dafs der Druck einen Einflufs auf die Löslichkeit übe.

1) Unter Anderen durch Fremy *Compt. rend. T. 6 p. 616.*

Ich führte den zu diesem Zweck angestellten Versuch in dem Apparat aus, welchen Fig. 6 Taf. V im Durchschnitt darstellt. Dieser Apparat besteht aus zwei Theilen: dem Glas und dem messingenen Kopf. Das Erstere unterscheidet sich von einer Reagensröhre nur durch die grössere Dicke des Randes und der Wand. Der Kopf läuft oben in einen durchbohrten Kegel aus, auf den der Hohlconus des Zersetzungsrohrs Fig. 4 paßt. Die luftdichte Verbindung des Glases mit dem messingenen Kopf wird durch eine Stopfbüchsendichtung bewirkt, indem durch den Stopfbüchsendeckel mehrere Ringe von vulkanisirtem Kautschuck etwa auf die Hälfte ihres Volumens zusammengepreßt werden. Das Glas darf nicht direct gegen den Boden der Stopfbüchse gedrückt werden, weil sonst der Rand desselben abspringt, ich legte deshalb eine in der Mitte durchlochte Lederscheibe zwischen Glas und Messing. Es ist zweckmässig, das Glas mit einer schützenden Schicht von Firniß zu überziehen, weil dasselbe leicht Ritzungen mit dem Stopfbüchsendeckel erfährt, wenn man diese Vorsicht nicht gebraucht. Der in Fig. 6 dargestellte Apparat hält (beiläufig bemerkt) einen Druck von 60 Atm. sehr gut aus.

Was den Versuch selbst betrifft, so stellte ich ihn mit *einfach schwefelsaurem Kali bei 0° C. an*. Nachdem ich den Inhalt des Glases zu $2\frac{1}{2}$ Grm. Wasser gefunden hatte, wog ich 0,0095 Grm. festes Salz ab, d. h. die Menge, die sich nach meinen Versuchen in $2\frac{1}{2}$ Grm. Wasser bei 30 Atm. lösen mußte, wenn die Lösung bereits bei 1 Atm. gesättigt worden war. Ich stellte mir nun eine *bei 1 Atm. und 0° C. gesättigte Lösung* in einem Stöpselglas her, das ich während 12 Stunden in schmelzendes Eis stellte, füllte dann das Glas des Druckapparats bis zum Rande mit dieser Lösung, warf die beiden abgewogenen Stückchen festes Salz hinein und drückte schliesslich ein Stück von einer passenden vulkanisirten Kautschuckschnur in die Oeffnung des Glases. Der Kautschuck sollte als ein luftdichter Kolben dienen, der einerseits den Druck des Gases auf die Flüssigkeit übertrüge und andererseits Gas und Flüssigkeit trennte. *Es gelang mir übr-*

gens auch auf diese Weise nicht, die Absorption des Gases völlig zu hindern. — Das Glas des Druckapparats mit den $2\frac{1}{2}$ Grm.-Lösung und den 0,0095 Grm. festen Salzes stellte ich darauf noch einmal 8 Stunden in schmelzendes Eis, um sicher zu sein, dafs meine Lösung eine bei 0° und bei 1 Atm. völlig gesättigte war. Jetzt schlofs ich den Apparat und steigerte den Druck bis auf 40 Atm. — Das feste Salz löste sich (während der Apparat natürlich fortwährend in schmelzendem Eis blieb) *zwar sehr langsam, aber doch sehr merklich; nach 40 Stunden (wo der Druck bis auf 30 Atm. gesunken war) war nur noch ein kleiner Rest von einem der beiden Stückchen festen Salzes vorhanden, das andere schien sich völlig gelöst zu haben.* Nun öffnete ich den Apparat für einen Augenblick, um das Knallgas austreten zu lassen, und schlofs denselben wieder, als der Druck auf 1 Atm. gesunken war. Nach einigen Stunden hatte sich der Rest des festen schwefelsauren Kali *sehr merklich vergrößert, indem sich das formlose Stückchen Salz in einen Krystall verwandelte, der schön spiegelnde Flächen zeigte.* Da ich jetzt meine Absicht erreicht hatte, so unterbrach ich den Versuch, ohne die völlige Ausscheidung des durch den Druck gelösten Salzes abzuwarten. Das Gewicht des so erhaltenen Krystalls betrug gegen 5 Mgrm.

Berlin, im Juli 1862.

Lösungsmenge = 100.

<i>A</i>	<i>R</i> 0,0°	<i>M</i>	<i>Z</i>	<i>R</i> 15,0°	<i>M</i>	<i>Z</i>	<i>R</i> 15,4°	<i>M</i>	<i>Z</i>
1	4,42 4,38	4,40	12 10	11,34 11,30	11,32	14 4	11,43 11,45	11,44	9½ 3
20	4,41 4,53	4,53	12 6	11,50 10,78 11,23 10,41	10,78 10,41	12 5 12 11	10,77 10,71	10,74	5 9
30				10,26 10,05	10,05	10 8			
40				10,33 10,57 10,73	10,33	7 12 12			

Wassermenge = 100.

<i>A</i>	0,0°		<i>Z</i>	15,0°		<i>Z</i>	15,4°		<i>Z</i>
1	<u>4,62</u> 4,58	4,60	12 10	<u>12,79</u> 12,73	12,76	14 4	<u>12,92</u> 12,96	12,94	9½ 3
20	<u>4,61</u> 4,74	4,74	12 6	<u>12,99</u> 12,14 <u>12,60</u> 11,61	12,14 11,61	12 5 12 11	<u>12,07</u> 12,00	12,04	5 9
30				<u>11,45</u> 11,17	11,17	10 8			
40				<u>11,53</u> 11,81 12,02	11,53	7 12 12			

KO SO³.

Lösungsmenge = 100.

A	R 0,0°	M	Z	R 15,0°	M	Z	R 15,5°	M	Z	R 16,2°	M	Z
1	6,82 6,80	6,81	12 10	9,15 9,13	9,14	11 12	9,24	9,24	6	9,30 9,39	9,35	5 3
20	7,13 7,14	7,14	13 9				9,36 9,44	9,44	6 9	9,43 9,54	9,54	5 5
30	7,00 7,02 7,17 7,11	7,14	11 8 14 12									

Wassermenge = 100.

A	0,0°		Z	15,0°		Z	15,5°		Z	16,2°		Z
1	<u>7,32</u> <u>7,30</u>	7,31	<u>12</u> <u>10</u>	<u>10,07</u> <u>10,05</u>	10,06	<u>11</u> <u>12</u>	<u>10,19</u>	10,19	6	<u>10,25</u> <u>10,36</u>	10,32	<u>5</u> <u>3</u>
20	<u>7,67</u> <u>7,68</u>	7,68	<u>13</u> <u>9</u>				<u>10,33</u> <u>10,43</u>	10,43	6 9	<u>10,41</u> <u>10,54</u>	10,54	<u>5</u> <u>5</u>
30	<u>7,53</u> <u>7,55</u> <u>7,72</u> <u>7,66</u>	7,69	<u>11</u> <u>8</u> <u>14</u> <u>12</u>									

Ca O SO³ + 2 aq.

Lösungsmenge = 100.

Wassermenge = 100.

A	15,0°			Z	16,2°			Z	15,0°			Z	16,2°			Z
1	0,205 0,207	0,206	15 12	0,213 0,213	0,213	11 12	0,206 0,207	0,207	15 12	0,214 0,213	0,214	11 12				
20	0,186 0,229	0,229	11 14				0,187 0,230	0,230	11 14							
	0,227 0,225	0,226	24 24				0,228 0,226	0,227	24 24							

Tabelle II.
Wägungstabelle (in Grammen).

Die erste Spalte jeder Columnne enthält das Gewicht der untersuchten Lösung. Die zweite Spalte jeder Columnne enthält das Gewicht der Rückstände in festem Salz.

Na Cl.								
Temperatur								
Atmo- sphären	0,0° C.	9,0° C.	12,0° C.	15,0° C.	20,0° C.	25,0° C.	30,0° C.	
1	1,7015	1,6930	1,8735	2,1750	2,1598	2,0955	1,8062	0,4782
			0,4935	0,5725				0,4782
			0,4934	0,5725				0,4782
	1,9016	1,8683	1,7417	1,7355	2,1772	1,5743	1,9191	0,5081
			0,4590	0,4560				0,5081
			0,4590	0,4560				0,5080
				1,1061	0,2915			
				0,2914				
				0,5563				
20	0,6104	1,4672	0,3870	2,1173				
			0,3872	0,5563				
			0,3870					
	1,5627	0,4116		0,3687	1,6397	1,2704	1,6514	0,4381
				0,3685				0,4381
				0,2180				0,4380
40	0,7053	0,1863		0,2180	1,0705	1,2023	0,3185	
		0,1861		0,2180			0,3185	
		0,2689		0,3660			0,3184	
	1,0150	0,2687	1,2728	0,3359				

Na O SO + 10 aq.

Atmo- sphären	Temperatur					
	0,0° C.		15,0° C.		15,4° C.	
1	1,9558	0,0864	1,7156	0,1945	1,4595	0,1670
		0,0864				0,1669
	1,9743	0,0864	2,0124	0,2273	1,4733	0,1691
20		0,0864		0,2273		0,1691
	1,0152	0,0448	0,5122	0,0589	1,5690	0,1690
		0,0447		0,0589		0,1690
		0,0402	0,4580	0,0494	0,7095	0,0761
	0,8884	0,0402		0,0494		0,0760
			0,7602	0,0856		
				0,0854		
			0,5669	0,0590		
				0,0590		
			0,9053	0,0929		
30				0,0929		
			1,5220	0,1531		
				0,1530		
40			0,6278	0,0649		
			0,6133	0,0648		
			0,5730	0,0615		

Ca O SO³ + 2 aq.

Atmo- sphären	Temperatur			
	15,0° C.		16,2 C.	
1	3,6020	0,0075	3,4219	0,0074
		0,0074		0,0073
	3,7182	0,0077	3,3373	0,0071
		0,0077		0,0070
20	2,5331	0,0046		
		0,0048		
	2,0748	0,0048		
		0,0046		
	2,1132	0,0048		
		0,0048		
	1,7308	0,0039		
		0,0039		

Atmo- sphären	Temperatur							
	0,0° C.		15,0° C.		15,5° C.		16,2° C.	
1	1,7734	0,1210	1,6988	0,1555	1,8499	0,1711	1,7000	0,1581
		0,1209		0,1555		0,1709		0,1581
		0,1157		0,1661				0,1513
		0,1157		0,1661				0,1512
20	0,8942	0,0638			1,0670	0,0999	0,8592	0,0811
		0,0637				0,0998		0,0809
		0,0566				0,0776		0,1027
		0,0565				0,0774		0,1027
30	1,1169	0,0783						
		0,0782						
		0,0700						
		0,0700						
		0,0362						
		0,0363						
	0,5048	0,0426						
		0,0427						
	0,6001

Fig. 1. NaCl Fig. 2. $\text{NaOSO}_3 + 10 \text{ aq}$ Fig. 3. KOSO_3