von dunkeln begränzt seyn; ein weißer Bogen Papier im Sonnenschein lange betrachtet, giebt nur eine verworrene Blendung ohne stetigen Wechsel der Phasen.

6) Bei directem Ansehen heller Objecte entwickelt sich auf ihnen die complementäre Farbe, wonach das Goldblatt blau erscheint. Dunkle Objecte tragen die Färbung der hellen Umgebung, und nur wo sich das Auge von ihnen auf die letztere hinwendet, kommt die complementäre Farbe zum Vorschein; daher ist das Fensterkreuz, direct angesehen, röthlich und hat grüne Ränder, eben so der schwarze Streifen auf weißem Grunde (II, *A*, *a*).

XIV. *Ueber das verschiedene Verhalten der verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser in Bezug auf die Dichtigkeit;*
von Hermann Kopp.

In einer früheren, das specifische Gewicht von Mischungen in *bestimmten* (stöchiometrischen) Verhältnissen untersuchenden, Abhandlung, welche im Sommer 1838 geschrieben und im XXXXVII. Bande dieser Annalen veröffentlicht wurde, äußerte ich, nächstens auch auf die Regelmäßigkeit der Dichtigkeitsänderungen, welche Mischungen in *willkürlichen* Verhältnissen, besonders Verdünnungen, erleiden, zurückkommen zu wollen. Obgleich ich seit der gedachten Zeit fast stets damit beschäftigt war, der so eingegangenen Verpflichtung nachzukommen, so verursachte doch die Ausgedehntheit des Stoffs und die Erweiterung des Plans der Bearbeitung, statt mich auf eine Untersuchung der Dichtigkeitsänderungen zu beschränken, eine möglichst vollständige Dar-

legung der Eigenschaften überhaupt von Mischungen in willkürlichen Verhältnissen zu versuchen, daß erst jetzt diese Bearbeitung vollendet und als erster Theil meiner physikalisch-chemischen Beiträge unter dem Titel: » *Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile* « erschienen ist.

Die Untersuchung der Eigenschaften von Mischungen in willkürlichen Verhältnissen blieb von jeher hinter der von stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen zurück, und wurde überhaupt nur selten verfolgt; nur wenige dahin einschlagende einzelne Parthieen sind bearbeitet. — Am vollständigsten glaubt man die Eigenschaften der Mischungen aus Alkohol und Wasser untersucht, am genauesten unter diesen Eigenschaften die in Bezug auf die Dichtigkeit statthabenden Erscheinungen. Eine Nachweisung, wie selbst diesen Untersuchungen (obgleich sie für so weit gediehen angesehen werden, daß man sie beinahe als einen besonderen Zweig der Wissenschaft, die Alkoholometrie, unterscheidet) höchst wichtige und merkwürdige Erscheinungen entgangen sind, dient vielleicht am besten dazu, um zu zeigen, auf welchem unvollkommenen Standpunkt sich die Kenntniß der Eigenschaften von Mischungen in willkürlichen Verhältnissen noch befindet, um die Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen Publikums auf Arbeiten über diesen Gegenstand zu lenken, und um zu weiteren Nachforschungen zu veranlassen. Zu diesem Zweck erlaube ich mir hier einiges aus dem angeführten Werkchen Entlehnte zusammenzustellen.

Die Dichtigkeit der Mischungen aus Alkohol und Wasser in allen möglichen Mischungsverhältnissen und bei sehr verschiedenen Temperaturen ist experimentell so vielfach und genau untersucht, daß man diese Beobachtungen mit Zuversicht zu Grund legen kann, um zu erforschen, welche Erscheinungen bei Zusammenbringung

von Mischungen aus Alkohol und Wasser unter einander oder mit Alkohol oder mit Wasser eintreten.

In Beziehung hierauf zog bisher besonders der Umstand die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich, daß, während Alkohol mit Wasser gemischt immer Zusammenziehung ergibt, die Mischung eines sehr wässrigen Weingeists mit Wasser Ausdehnung hervorbringt. Rudberg und später Poggendorff gaben die allgemeinen Bedingungen für das Eintreten dieser auffallenden Erscheinung an.

Rudberg bestimmte außerdem noch genauer die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die stärkste Zusammenziehung eintritt. Er bestimmte sie nur für Eine (für mittlere) Temperatur, ohne Rücksicht auf die Frage, ob vielleicht diese Mischung bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene sey; aber er fand, daß die Zusammenziehung, welche bei Bereitung der von ihm bestimmten Mischung eintritt, bei niedriger Temperatur größer ist als bei höherer, daß sie mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Diefes ist auch vollkommen richtig; aber Rudberg ging weiter, und glaubte, was sich ihm bei dieser Einen Mischung ergeben hatte, auf alle Mischungen aus Alkohol und Wasser ausdehnen zu können. Er sagt: der Umstand, daß für dieselbe Mischung aus Alkohol und Wasser die Contraction bei höherer Temperatur kleiner ist als bei niedrigerer, liefs sich voraussehen. Denn da bei einer niedrigeren Temperatur die Partikeln der Flüssigkeiten näher an einander liegen, als bei einer höheren, so ist auch ihre gegenseitige Anziehung, d. i. die Contraction, größer.

Wir haben hier ein Beispiel, daß einer der vorzüglichsten und ausgezeichnetsten Physiker sich verleiten liefs, eine, wenn gleich wahrscheinliche, Voraussetzung zu machen, welche sich ihm bei näherer Prüfung an den Versuchen als nicht allgemein gültig erwiesen hätte.

Das Statthaben der Zusammenziehung oder Con-

traction giebt sich dadurch zu erkennen, daß E , das wirkliche specifische Gewicht einer Mischung, größer ist als e , das für diese Mischung aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniß berechnete. Das Verhältniß beider specifischen Gewichte zu einander giebt uns den *Contractionscoefficienten* $\frac{E}{e} = 1 + Z$, und

Z ist die *Contraction* als quantitative Bestimmung, nämlich der Raum, um welchen sich die Summe der Volume zweier Bestandtheile von dem Volum unterscheidet, welches die Mischung aus ihnen einnimmt, dieses letztere $= 1$ gesetzt. Könnte man also ein Maafs einer Mischung, für welche der Contractionscoefficient $1 + Z$ gilt, plötzlich in seine Bestandtheile zerlegen, so würden diese zusammen Z Maafse mehr erfüllen, als die vorher bestandene Mischung.

Wie für die Mischung mit der größten Contraction (diejenige, welche 1 Atom, 46,25 Gewichtsprocente, Alkohol auf 6 Atome, 53,75 Gewichtsprocente, Wasser enthält) der Contractionscoefficient mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, zeigt folgende Zusammenstellung.

Nach meiner Berechnung der Angaben von Traill's hat diese Mischung den Contractionscoefficienten:

für 30° F.:	$1 + Z = 1,04115$
- 60	1,03721
- 100	1,03317

Dieselbe Mischung hat nach meiner Berechnung der D e l e z e n n e s'schen Versuche den Contractionscoefficienten:

für 0° C.:	$1 + Z = 1,03838$
- 18	1,03545
- 36	1,03255
- 54	1,03086

Für diese Mischung nimmt also unzweifelhaft die Contraction mit der Zunahme der Temperatur ab; aber

es giebt auch Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche sich in Bezug hierauf gerade umgekehrt verhalten.

Die Berechnung der Tralles'schen Angaben zeigt z. B., dafs eine Mischung aus Alkohol und Wasser, welche 8,054 Gewichtsprocente des ersteren auf 91,946 Gewichtsprocente des letzteren enthält, den Contractscoefficienten hat:

für 30° F.:	$1 + Z = 1,00626$
- 60	1,00709
- 80	1,00765
- 100	1,00805.

Diese Mischung zeigt also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur.

Eben so ergeben die Versuche von Delezennes als den Contractionscoefficienten einer Mischung aus 10 Gewichtstheilen Alkohol auf 90 Gewichtstheile Wasser:

für 0° C.:	$1 + Z = 1,00784$
- 18	1,00911
- 36	1,01007
- 54	1,00921.

Auch in diesem Falle finden wir also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur. Für 54° C. ergibt sich zwar der Contractionscoefficient aus Delezennes Beobachtungen kleiner als für 36°; die Versuche bei der ersteren, schon ziemlich hohen, Temperatur sind indess zu grossen Schwierigkeiten ausgesetzt, als dafs sie die eben bemerkte, aus den weit zuverlässigeren Versuchen von 0° bis 36° folgende, Thatsachen widerlegen könnten.

Die Mischungen aus Alkohol und Wasser zerfallen nämlich in zwei Gruppen, welche sich in Beziehung auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur ganz entgegengesetzt verhalten. Während bei den alkoholreicheren Mischungen die Contraction mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst sie bei den sehr alkoholarmen mit der Zunahme der Temperatur. Dieser Ge-

gensatz zeigt sich besonders deutlich in folgender Zusammenstellung, welche ganz aus den Angaben von Tralles hergeleitet ist.

Mischt man 10 Maafs Wasser mit 90 Maafs Alkohol bei 30° F., so erhält man 98,34 Maafs Mischung

- 60	-	-	-	-	98,43	-	-
- 80	-	-	-	-	98,50	-	-
- 100	-	-	-	-	98,54	-	-

nämlich die Contraction wird kleiner, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Mischt man aber 10 Maafs Alkohol mit 90 Maafs Wasser

bei 30° F., so erhält man 99,37 Maafs Mischung

- 60	-	-	-	-	99,30	-	-
- 80	-	-	-	-	99,25	-	-
- 100	-	-	-	-	99,21	-	-

nämlich die Contraction wird gröfser, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Dieser vollkommene Gegensatz in dem Verhalten sonst für ähnlich anzusehender Mischungen scheint mir die Aufmerksamkeit der Naturforscher im hohen Grade zu verdienen.

Wenn ein Theil der Mischungen aus Alkohol und Wasser bei höherer Temperatur eine geringere Contraction zeigt als bei niederer, ein anderer Theil aber ein entgegengesetztes Verhalten befolgt, so mufs es Eine Mischung geben, welche bei *allen* Temperaturen *gleiche* Contraction erleidet.

Diese Mischung habe ich, sowohl nach Delezenes Versuchen als nach Tralles Angaben, bestimmt. Es ist die von 16,5 Gewichtsprocenten Alkohol, und sie kann als eine Verbindung von 1 Atom Alkohol mit 26 Atomen Wasser angesehen werden.

Die Contraction ist nicht die einzige Eigenschaft, hinsichtlich welcher die Mischungen aus Alkohol und Wasser in zwei entgegengesetzte Gruppen zerfallen. Auch

die Ausdehnungsfähigkeit durch die Wärme begründet einen solchen Gegensatz. Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche weniger als 16,5 Gewichtsprocente des ersteren enthalten, dehnen sich weniger aus, als man nach den Ausdehnungsfähigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniß erwarten sollte; Mischungen hingegen, welche mehr als 16,5 Gewichtsprocent enthalten, dehnen sich stärker aus.

Diese Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Ausdehnungsfähigkeit, steht mit der Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur, in nothwendigem Zusammenhang; beide bedingen sich gegenseitig. In dem angeführten Schriftchen habe ich die Abhängigkeit beider Eigenthümlichkeiten unter sich auseinandergesetzt.

Ich will hier noch einige Resultate kurz anführen, welche sich mir in Bezug auf die Dichtigkeitsänderung bei Mischungen aus Alkohol und Wasser ergaben.

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die größte Contraction eintritt, ist bei allen Temperaturen dieselbe (sie ist, wie schon Rudberg fand, die von 1 Atom Alkohol auf 6 Atome Wasser).

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die größte Differenz zwischen dem wirklichen specifischen Gewicht und dem aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniß berechneten statt hat, ist gleichfalls bei allen Temperaturen dieselbe; sie ist die von 1 Atom Alkohol auf 7 Atome Wasser.

Zwei Mischungen, deren jede weniger als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in *jedem* Verhältniß zu einander gemischt, *Ausdehnung*; zwei Mischungen, deren jede mehr als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in *jedem* Verhältniß zu einander gemischt, *Zusammenziehung*.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von weniger als

23,87 Gewichtsprocent Alkohol in *jedem* Verhältniß gemischt, *Ausdehnung*.

Wasser *kann*; zu einer Mischung von mehr als 23,87 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, *Zusammenziehung* zeigen.

Wasser *kann*; zu einer Mischung von weniger als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, *Ausdehnung* zeigen.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von mehr als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol in *jedem* Verhältniß gemischt, *Zusammenziehung*.

Wasser, zu einer Mischung von 23,87 bis 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, zeigt, je nach dem Verhältniß der Zumischung, *bald Zusammenziehung, bald Ausdehnung*.

Eine solche Bestimmung der hier mitgetheilten Gränzen mangelte bisher, obgleich die Thatsachen im Allgemeinen bekannt waren. Die Methode, vermittelt welcher diese Gränzen gefunden wurden, beruht auf zu allgemeinen Betrachtungen, und ihre Mittheilung würde zu weit führen, als daß sie hier Platz finden könnte; ich muß vielmehr betreffs ihrer wieder auf das im Eingang erwähnte Schriftchen zurückverweisen.

XV. Ueber einige Elektro-Nitrogurete.

Hrn. R. Grove ist es nach vielen Versuchen geglückt, das Ammonium-Amalgam mittelst starrer Kohlensäure zum Gefrieren zu bringen und dadurch permanent zu machen. Hierauf versuchte er eine permanente Verbindung darzustellen, indem er eine Lösung von Salmiak mit einer ungemein schmelzbaren Legirung an der Kathode elektrolysirte; allein der Versuch war ganz erfolglos. Nun dachte