petersaurem Silberoxyd. Das durch diesen Zusatz entstandene Jodsilber wird abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Aus dem erhaltenen Jodsilber läßt sich dann leicht die Menge des Jods berechnen.

XV. *Ueber Aggregatzustände;*
von M. L. Frankenheim.

1) **U**eber das Eintreten des starren und flüssigen Zustandes stellt man folgende Bedingungen auf:

a) die Temperatur des Schmelzpunktes ist für jeden Körper unter allen Umständen constant. Niemals kann er bei einer höheren starr seyn, oder wird er bei einer niedrigeren aus dem starren in dem flüssigen Zustand übergehen.

b) Die Körper können unterhalb ihres Schmelzpunktes flüssig seyn; aber ihre Erstarrung beginnt, wenn sie von einem gleichartigen, aber schon erstarrten Körper berührt werden, und pflanzt sich so lange fort, als noch ein Theil der Flüssigkeit unter dem Schmelzpunkt steht.

c) Aus einer übersättigten Auflösung, die von einem dem aufgelösten gleichartigen Stoffe berührt wird, schießt dieser so lange an, als noch ein Theil der Flüssigkeit übersättigt ist.

d) Ein Körper, der aus dem Gaszustande oder einer Auflösung ausgeschieden oder chemisch neu gebildet wird, wird fest oder flüssig, je nachdem die Temperatur unter oder über dem Schmelzpunkte ist.

2) Das erste Beispiel von einem flüssigen Zustande unterhalb des Schmelzpunktes — ich habe ihn der Kürze wegen a. e. a. O. *Ueberschmelzung* genannt — hat Fahrenheit am Wasser beobachtet. Nachher ist er auch am Schwefel und Phosphor, an der Essig- und Schwefelsäure, dem Benzoyl und mehreren Oelen, dem Quecksil-

ber und Zinn gefunden, und läßt sich wahrscheinlich bei allen erstarrbaren Flüssigkeiten hervorbringen. Es ist sogar wahrscheinlich oft nur eine Folge von Ueberschmelzung, wenn man einige Körper nicht zum Frieren gebracht hat.

Die Ueberschmelzung könnte bis auf einen gewissen Grad von der Cohäsion der flüssigen Theile gegen einander abhängen, indem sie um so stärker seyn kann, je schwächer diese Cohäsion (Synaphie) ist, oder, was damit fast gleichbedeutend ist, je leichter sie einen fremden Körper benetzen. Im Wasser z. B. ist die Cohäsion am stärksten unter allen bis jetzt beobachteten Flüssigkeiten, und die Ueberschmelzung am schwersten hervorzubringen. Die Flüssigkeiten, welche die Ueberschmelzung leichter zulassen, können auch, dem Anscheine nach, eine beträchtlichere Erhöhung des Siedpunktes ertragen. (Vergl. meine Cohäsionslehre, S. 143 ff.).

3) Weil die Ueberschmelzung der ganzen Masse durch die Erstarrung *eines* Punktes zerstört wird, so wird sie um so leichter hervorgebracht, je kleiner der Umfang des Körpers ist. Daher sieht man sie so oft unter dem Mikroskope. Mikroskopische *Schwefeltropfen* halten sich, der Luft und dem Staube ausgesetzt, Wochen lang flüssig, und mit geringer Vorsicht kann man auch gröfsere, dem blofsen Auge sichtbare Tropfen lange Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig erhalten. Sie würden niemals erstarren, wenn sie nicht früher oder später mit einem fremden, festen Körper in Berührung kommen. Man kann sie, wenn sie erkaltet sind, mit Wasser, und selbst mit Terpenthinöl begiefsen. Nur schwefelhaltiger Alkohol oder Aether bringt sie zum Erstarren, weil die zahllosen, kleinen Krystalle, welche durch ihre Verdampfung entstehen, und durch die heftigen, in schnell verdampfenden Flüssigkeiten nie fehlenden Bewegungen umhergeschleudert werden, mit den Tröpfchen in Berührung kommen. Ganz ähnliche Erscheinungen habe ich am

Phosphor und *Jod* beobachtet. Auch das *Selen* scheint sich so zu verhalten.

Den Phosphor kann man auch in gröfseren Quantitäten bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht flüssig erhalten. Auch den Schwefel hat man nach seiner Abkühlung zuweilen in einzelnen Tropfen gesehen. Mit dem Mikroskop mißlingt jedoch der Versuch niemals, wenn man sehr kleine Mengen Schwefelblumen auf einer Glasplatte zum Schmelzen bringt, oder mit dem stark erhitzten Schwefel u. s. w. eine Glasplatte beschlagen läßt. Die im Handel vorkommenden Schwefelblumen scheinen ganz aus überschmolzenen und nachher erstarrten Tröpfchen zu bestehen.

4) Die *Uebersättigung* hat Blagden zuerst beobachtet. Seine Versuche sind nachher auf viele Salzaufösungen ausgedehnt worden. Bei mehreren, besonders den wasserfreien, hat man keine Uebersättigung hervorbringen können. Mir ist es jedoch bei mikroskopischen Versuchen ohne Ausnahme gelungen, mochten die Lösungen in Wasser oder in Alkohol, und die aufgelösten Stoffe Hydrate oder wasserfrei seyn; auch bei der *Kochsalzlösung*, obgleich sie nach einer neuen Ansicht keine Auflösung, sondern ein flüssiges Hydrat seyn soll. Die Salztropfen blieben unter dem Mikroskope lange Zeit, ohne eine Veränderung zu erleiden, bis sie endlich plötzlich erstarrten und dabei verhältnißmäfsig nur wenig Wasser übrig liefsen.

Am meisten hat man sich mit dem *schwefelsauren Natron* beschäftigt, das sich zu den Versuchen sehr empfahl, weil es sich stark übersättigt, und wegen des Maximums seiner Auflöslichkeit bei 33° C. leicht in höherer Temperatur behandelt werden kann, ohne zu erstarren. An ihm fand man, dafs Zutritt von atmosphärischer Luft, Aufsteigen von Gas, dafs Schütteln, Hineinwerfen fester Körper, nur unter gewissen Umständen die Krystallisation bedingen, dafs aber ein gleichartiger Krystall die Ueber-

sättigung gänzlich verhindere, und wann sie vorhanden ist, wieder zerstöre. Zwar fand man, daß schwefelsaures Natron sich selbst bei der Anwesenheit von Krystallen übersättige, und glaube daraus ableiten zu müssen, daß selbst die Berührung eines gleichartigen Krystalls die Uebersättigung nicht verhindern könne: Allein jene Krystalle sind nicht gleichartig; sie sind zwar auch schwefelsaures Natron, aber entweder wasserfrei, oder ein intermediäres Hydrat, das nach einigen Angaben 8 Maafs Wasser, nach meinen Versuchen jedoch viel weniger Wasser enthält, während das gewöhnliche, beim Krystallisiren der übersättigten Lösung anschliessende Salz 10 Maafs Wasser enthält. Ich werde auf dieses Salz, das auch in anderen physischen Beziehungen merkwürdig ist, an einem a. O. zurückkommen. Auch der salpetersaure Strontian übersättigt sich zuweilen im Beiseyn des wasserärmeren Salzes.

5) Merkwürdiger sind zwei von mir am *Schwefel* gemachte Beobachtungen. Ein Schwefeltropfen, der mit der Glasplatte, auf der er erhitzt wurde, unter das Mikroskop gebracht wird, fängt nach einiger Zeit an zu erstarren. Die Erstarrung pflanzt sich mehr oder weniger schnell über den Tropfen hin fort, bleibt aber oft bei einer Linie stehen, wo der Tropfen, ohne unterbrochen zu seyn, eine etwas andere Färbung annimmt. Dieser Theil bleibt dann noch eine Zeit lang flüssig. Fängt dagegen die Erstarrung in dem letzten Theile zuerst an, so greift sie auch in den andern ein, und der ganze Tropfen erstarrt fast gleichzeitig.

Die andere Erscheinung wird nur in stark erhitztem Schwefel gesehen. In diesem finden sich immer einige dunkelbraune, unter dem Mikroskop schwarz erscheinende Körner, die mitten in dem übrigen flüssigen Schwefel starr bleiben, ohne die geringste Wirkung auf ihn hervorzubringen.

In beiden Fällen liegen in dem Tropfen verschie-

dene isomere Modificationen des Schwefels neben einander. In dem ersten Fall sind wahrscheinlich nur die beiden von Mitscherlich unterschiedenen Schwefelarten im Spiele, aber so, daß durch Ueberschmelzung beide flüssig sind. Das Erstarren der einen, der höheren Temperatur entsprechenden Schwefelart, hat nicht nothwendig auch das Erstarren des andern, sonst nur im festen Zustande vorkommenden Schwefels zur Folge. Bei dem zweiten Falle tritt eine dritte Schwefelart auf, die sich erst in höherer Temperatur bildet, dann aber auch in einer niedrigeren Temperatur nicht zerstört wird, und in einer weit höheren schwieriger schmilzt als der gewöhnliche Schwefel. Diese feuerfestere Schwefelart ist es wahrscheinlich auch, welche durch ihre Vermengung mit dem flüssig gebliebenen Schwefel die innerhalb gewisser Temperaturen eintretende Klebrigkeit verursacht.

6) Die drei ersten Bedingungen (§. I) bewähren sich also. Die Ausnahmen sind nur scheinbar, und rühren von Stoffen her, die entweder anders zusammengesetzt sind, als der übersättigte oder überschmolzene Körper, oder ihm bloß isomer, nicht gleich sind. Mit der vierten Bedingung stehen jedoch meine Beobachtungen im Widerspruch.

Wenn man eine Auflösung von *Phosphor* in Aether auf einer Glasplatte oder einer Wasserschicht bei gewöhnlicher Temperatur abdampfen läßt, so bleibt der Phosphor, ungeachtet der großen, durch die Verdampfung des Aethers bewirkten Abkühlung, in Tropfen flüssig, zurück. Dasselbe ist auch bei einer alkoholischen Auflösung der Fall, obgleich wegen der geringeren Auflöslichkeit des Phosphors in Alkohol, und der Veränderungen, die er während des langsameren Abdampfens erleidet, auf eine weniger ausgezeichnete Weise. Krystalle bilden sich nur sehr selten, und die schwarzen Flecken, die sich hin und wieder vorfinden, rühren nur von einer unzureichenden Vergrößerung her, indem sie sich bei

stärkerer Vergrößerung meistens zu einem Aggregat kleiner Tropfen auflösen.

Ganz dieselben Resultate ergeben sich, wenn man eine alkoholische Phosphorlösung mit Wasser, oder einem Salze, z. B. essigsaurem Blei, zersetzt. Der Phosphor fällt nieder, die Tropfen rollen im Grunde des Wassers hin und her, vereinigen sich auch mit einander und werden dadurch zuweilen dem bloßen Auge sichtbar.

Auch der *Schwefel* schlägt sich unter ähnlichen Umständen, wie der Phosphor, flüssig nieder, jedoch seltener, und man sieht viele Krystalle. Bei einer etwas höheren Temperatur kann man auch den Schwefel, theils durch Abdampfung, theils durch Abkühlung in großen Tropfen erlangen, obgleich er in keinem Momente des Processes 70° bis 80° C. überschritt. Diese Tropfen erhalten sich alsdann bei jeder Temperatur, so lange sie nicht mit festem Schwefel oder anderen die Krystallisation bedingenden Körpern in Berührung kommen. Man hat schon früher beobachtet, daß sich der Schwefel aus einer warmen Verbindung von Schwefel und Phosphor flüssig abscheidet; aber dieser Schwefel ist nie rein, sondern phosphorhaltig, und daher viel schmelzbarer als der reine Schwefel. Es ist daher möglich, daß er sich in einer seinem Schmelzpunkte nicht nachstehenden Temperatur ausgeschieden hat, und dann, wie alle Körper dieser Art, auch in einer niedrigeren Temperatur flüssig geblieben ist.

7) *Schwerer, als aus Auflösungen, kann ein Körper aus dem Dampfe flüssig niedergeschlagen werden, wenn die Temperatur unter dem Schmelzpunkte steht. Jod*, welches sehr leicht, auch in gewöhnlicher Temperatur sublimirt, habe ich nur in Krystallen erlangen können. Der Schwefel verdampft schon unterhalb seines Schmelzpunktes, aber der dünne Anflug, den das Sublimat bildet, besteht aus so kleinen Theilen, daß ich ihre Gestalt nicht zu erkennen vermochte. Bei einer, den

Schmelzpunkt etwas überschreitenden Temperatur schlug er sich auf kälteres Glas deutlich in Tropfen nieder, und diese Tropfen wurden immer größer, je höher die Temperatur stieg. Obgleich ich mich, vermittelt eines sehr zarten, aus einem dünnen Tropfen schwefelhaltigen Aethers gebildeten krystallinischen Anfluges, überzeugte, daß die Temperatur der Glasfläche, an welche sich die Schwefeltropfen legten, 110° niemals erreichte, so waren die Versuche dennoch nicht entscheidend; denn es war, wenn auch bei dem mässig erwärmten Schwefel nicht wahrscheinlich, doch möglich, daß sich der heisse, vom geschmolzenen Schwefel aufsteigende Dampf mit der umgebenden kälteren Luft gemischt hatte, und dadurch zu Dunst geworden war, der, in einer zum Schmelzen hinlänglichen Temperatur entstanden, sich an das kältere Glas anlegen und da erkalten konnte.

Bei dem *Phosphor* war jedoch das Resultat entscheidend. Ich brachte ihn auf ein etwas hohl geschliffenes Glas, legte eine dünne Glasplatte darauf und hielt diese durch verdampfenden Aether auf einer niedrigen Temperatur. Der Phosphordampf, er mochte sich schon in der Luft oder erst am Glase niederschlagen, hatte daher nirgends eine höhere Temperatur als die des Zimmers, etwa $20^{\circ},5$ C., erlangt, und dennoch bildete er zwar kleine, aber deutliche Tropfen an der Oberfläche der Glasplatte.

Der flüssige Aggregatzustand greift daher weit in den festen hinein. Während dieser die Temperatur des Schmelzpunktes nie überschreiten kann, *bleibt* der Körper nicht nur in niedrigerer Temperatur flüssig, sondern er *wird* es auch, wenn er durch Abkühlung des Dampfes, oder einer Auflösung, oder durch chemisch wirkende Mittel ausgeschieden wird.

8) Der *Wasserdunst* besteht aus Kügelchen, welche entstehen, wenn eine feuchte Luft sich mit einer kälteren vermischt. Man nimmt zwar gewöhnlich an, daß der Dunst aus Bläschen bestehe, aber ohne genügenden

Grund. Wenn man mit einer einfachen Handlupe einige Bläschen in dem Dunste sehen kann, so sind diese nicht mit der Hauptmasse des Dunstes zu verwechseln. Dieser besteht aus Theilchen, die man mit der Lupe kaum erkennen kann, und sich dem größten Theile nach wahrscheinlich auch den Mikroskopen entziehen würden. Die Bläschen aber sind weit größer, haben eine von der Dunstmasse ganz verschiedene Bewegung, und senken sich bald wieder herab, so daß man sie auf dem Wasser schwimmen sehen kann. Sie rühren von den Luftbläschen her, welche durch das Wasser aufsteigen, etwas Wasser mit sich fortreißen und dabei Bläschen bilden *müssen*. Die Hypothese der Bläschen ist sehr alt, sie ist schon im siebenzehnten Jahrhunderte von De la Hire und Anderen vertheidigt worden, und verdankt ihren Ursprung wahrscheinlich dem Wunsche, das Aufsteigen des Dunstes und das Schweben der Wolken zu erklären. Hierbei hat man sich, wie gar nicht selten in der Physik, um eine kleine Schwierigkeit zu vermeiden, in eine größere gestürzt, und die Frage, wie denn Bläschen entstehen können, ganz ignorirt. Mit demselben Rechte, wie im Wasser, müßte man auch in den übrigen Dünsten, z. B. dem von Jod, Schwefel etc. Bläschen annehmen. In der That bietet aber das Schweben der Dünste, oder vielmehr die Leichtigkeit, mit der sie den von warmen Flüssigkeiten immer aufsteigenden und den seitwärts gehenden Luftströmungen folgen, und die Langsamkeit, mit der sie sich senken, bei ihrem sehr geringen Umfange gar keine Schwierigkeiten dar; wenigstens keine größeren, als die ganz damit identischen Bewegungen bei den Sonnenstäubchen oder dem Kohlenrauche, deren Theilchen wir gar keine Ursache haben für kleiner zu halten, als die Dunstkügelchen, die aber gewiß specifisch schwerer sind als Wasser. Ausführlicher sind diese Ansichten entwickelt in meiner Cohäsionslehre, S. 107 ff.

9) Der Wasserdunst bildet sich gewöhnlich in Tem-

peraturen über 0° C. Aber wenn wir die, §. 7, am Phosphor gemachten Beobachtungen auf das Wasser übertragen dürfen, so müssen wir es für möglich halten, daß sich der Wasserdampf auch mehrere Grade unter 0° in Kügelchen verwandelt. Wie dem auch sey, so wird man nicht bestreiten können, daß, wenn man größere Wassermassen, bloß indem man störende Ursachen fern hält, bis auf 10° C. abkühlen kann, die mikroskopischen Tropfen, aus denen der Dunst besteht, diese, und selbst tiefere Temperaturen, mindestens eben so leicht müssen erlangen können, weil hier ebenfalls jede Ursache, die ihr Erstarren bewirken könnte, fehlt. Unsere in höherer Temperatur gebildeten Wolken- und Nebeltheile bleiben daher auch in Temperaturen unter 0° C. flüssig. Erst wenn die Tropfen größer werden, und die Luftschichten, in denen sie bisher fast in relativer Ruhe waren, durchbrechend, eine Menge kleiner Localströmungen erzeugen, und mit den zahllosen, in der Luft schwebenden trocknen Theilen in Berührung kommen, würden sie erstarren und Schnee bilden, wenn ihr Umfang noch klein ist, oder Hagel, wenn ein großer Tropfen, stark überschmolzen, plötzlich erstarrt. Ich kann diese Sätze nicht weiter auf das Gebiet der Meteorologie hin verfolgen, aber man wird, das Entstehen und das Beharren von flüssigem Wasser unterhalb des Frostpunktes gehörig berücksichtigend, die Theorien, welche man zur Erklärung des Schnees, des Hagels und des Eises aufgestellt hat, etwas modificiren müssen.