Anhänger derselben, bewundere. Ich würde mir diese Opposition nicht erlaubt und meine individuelle Auffassung der ihrigen untergeordnet haben, wenn nicht nackte Thatsachen damit in Widerspruch geriethen, welche nach einem sehr einfachen Verfahren, in möglichst einfachen Apparaten, durch analytische Bestimmungen gewonnen wurden, die häufig auf ein bloßes Abdampfen und Wägen hinauslaufen. Das Bedenken, daß dennoch diese Thatsachen unrichtig seyn können, suche ich durch die Erwägung zurückzudrängen, daß der Fehler alsdann bald und leicht von dem unbefangenen Prüfenden gefunden werden wird, und nur mir, nicht der Wissenschaft, Nachtheil bringen kann. Anders verhält es sich mit den Theorien ihrer Autoritäten. So segensreich sie wirken, wenn sie begründet, so verderblich hemmen sie den Fortschritt oft Jahrhunderte lang, wenn sie unrichtig waren.

Münster, den 16. Januar 1859.

II. *Ein Vergleich zwischen der Modification des mittleren Volums und der des mittleren Brechungsvermögens; von P. Kremers.*

Die Salzatome, deren wässrige Lösungen im Folgenden hinsichtlich der Modification zweier mittleren Eigenschaften mit einander verglichen werden, sind die siebenundzwanzig, welche entstehen, wenn von den conjugirten Triaden

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

jedes Glied sich nach und nach mit jedem Gliede der Triade

Cl, Br, J

verbindet. Die Modification des mittleren Volums dieser

Salzlösungen wurde bereits früher (Bd. 104, S. 133) untersucht und sind die weiter unten angeführten Zahlenwerthe bis auf einige wenige Ergänzungen ¹⁾ jener Arbeit entlehnt. Auch wurden bereits früher (Bd. 101, S. 133) die Brechungsexponenten mehrerer dieser Salzlösungen und daraus abgeleitete Werthe für deren Brechungsvermögen (Bd. 101, S. 459) angeführt. Zur Vervollständigung des Materials habe ich noch verschiedene Brechungsexponenten bestimmt, welche in der hiernächst folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die Exponenten beziehen sich auf dasselbe rothe Licht, dessen Exponenten für den Uebergang aus Luft in Wasser früher (a. a. O.) von Beer und mir gemeinschaftlich zu 1,3320 bei 16° C. gefunden wurde. Die Beobachtungen wurden überdies genau in der früheren Weise angestellt, mit demselben Goniometer, mit demselben Prisma, und finden sich in der nächstfolgenden Tabelle sechs mit einem Sternchen bezeichnete Exponenten, welche ich noch während meines Aufenthaltes in Bonn gemeinschaftlich mit A. Beer beobachtet habe. Diese sechs letzteren Lösungen wurden, wie die früheren, sogleich nach jedem Versuche auf die an verschiedenen Orten angegebene Weise analysirt ²⁾; bei den anderen Lösungen dage-

- 1) Die ergänzenden Beobachtungen sind hiernächst zusammengestellt. Die einzelnen Columnen entsprechen den früheren (Bd. 104, S. 155) und wurden auch die Lösungen in der früher angegebenen Weise analysirt.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Cd Cl	1,7266	114,2	124,8	124,06
Zn Br	1,3371	43,9	39,0	107,72
	1,7190	112,7	100,1	123,90
	2,1095	211,1	187,5	147,5
Ca J	2,0065	190,4	129,4	144,7
Mg J	1,9098	151,4	108,8	131,6
Zn J	1,9906	177,9	111,4	139,6

- 2) Der Gehalt der Lösungen von Brom- und Jodlithium wurde durch Bestimmung des Gehalts an Brom oder Jod ermittelt, da die so erhaltenen Werthe den wirklichen jedenfalls viel näher liegen, als die andern,

gen habe ich mir die zeitraubenden Analysen erspart und deren Gehalt an wasserfreien Salzatomen aus ihren specifischen Gewichten durch die graphische Methode abgeleitet; sie wurden daher auch unmittelbar vor der Bestimmung der specifischen Gewichte und Brechungsexponenten ausgekocht.

welche man durch Bestimmung des Gehalts an Lithium erhält, sofern nämlich der durch die Auflöslichkeit des kohlensauren Lithons in den Salzlösungen verursachte Fehler bei letzterer Bestimmungsweise verdoppelt oder verdreifacht, bei ersterer dagegen um ebensoviel vermindert wird. Dieser Fehler scheint in nicht geringerem Grade auch bei den Zinksalzen störend aufzutreten und wurde daher, da ich nicht wußte, ob die früher untersuchte Lösung von Bromzink auch, wie die sämtlichen übrigen Salzlösungen, einen geringen Ueberschuß an Basis enthielte, diese Lösung mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Zinkoxyd erwärmt. Die nicht unbedeutende Quantität von Zinkoxyd, welche hierbei in Lösung überging, wurde beim Erkalten, wahrscheinlich als basisches Salz, wieder abgeschieden und überdies auch noch, als die stark concentrirte Lösung so weit verdünnt wurde, daß sie einem Concentrationsgrade von 39 Atomen entsprach. Diese und die beiden anderen, aus ihr durch Concentriren erhaltenen Lösungen lieferten die in vorstehender Tabelle angeführten Resultate, die sich von den früheren so wenig unterscheiden, daß in beiden Lösungen das Verhältniß von Säure und Basis wohl als dasselbe angenommen werden kann. Daß diese Lösungen immer noch nicht vollständig neutral sind, davon überzeugte mich ein abermaliger Niederschlag, welcher entstand, als die Lösung von dem Concentrationsgrade 39 wieder bis auf die Hälfte verdünnt wurde. Es wird daher auch hier, wie bei den Lithiumsalzen, nöthig seyn, die Größe des constanten Fehlers zu bestimmen und ich werde daher nicht bloß bei den noch folgenden Untersuchungen das Verhältniß zwischen Säure und Basis möglichst genau zu bestimmen suchen, so oft die Lösungen basische Salze aufzulösen scheinen, sondern nachträglich auch noch bei den Lösungen, von denen ich früher (Bd. 104, S. 157) ausgegangen bin und welche ich zu diesem Zweck aufbewahrt habe. Die vielen Regelmäßigkeiten, welche bisher beobachtet wurden, lassen wohl vermuthen, daß es sich hierbei im Allgemeinen nur um kleine Unterschiede handeln wird. Sollten indess nichtsdestoweniger die Abweichungen von der Neutralität hin und wieder sich als erheblich herausstellen, so wäre die nächste Aufgabe alsdann, die Lösungen der reinen Säuren in derselben Weise zu untersuchen und aus diesen Resultaten die Werthe für die vollkommen neutralen Lösungen zu deduciren.

Columnne *A* enthält die chemischen Zeichen der gelösten Salze;

B die beobachteten specifischen Gewichte der luftfreien Lösungen bei 19°5 C., das des luftfreien Wassers bei derselben Temperatur als Einheit gesetzt;

C die Gewichtstheile des in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthaltenen wasserfreien Salzes, wie sie die Analyse ergeben;

D die Anzahl der in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthaltenen wasserfreien Salzatome, theils aus den Gewichtstheilen der Columnne *C* berechnet, größtentheils abgeleitet aus den specifischen Gewichten der Columnne *B*;

E die Temperaturen;

F das doppelte Minimum der Ablenkung und

G die Brechungsexponenten.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
Li Br		24,4	28,2	17° C.	52° 48'	1,3645*
		60,2	69,6	16	58 53	1,4022*
	1,5363		125,5	17	65 16	1,4407
Li J		58,9	44,1	17	59 50	1,4080*
		138,0	103,3	18	72 37	1,4836*
Ca J	1,1883		16,7	16	53 42	1,3701
	1,4128		39,4	16	61 3	1,4154
	1,7570		83,0	17	72 46	1,4845
	2,0065	190,4	129,4	17	81 30	1,5334
Sr J		73,5	43,0	18	62 16	1,4227*
		161,3	94,4	17	75 57,5	1,5026*
Mg Cl	1,1224		34,0	15	53 25	1,3683
	1,2096		63,6	17	57 29	1,3936
	1,3408		115,5	16	63 40	1,4311
Zn Cl	1,2006		39,6	15	54 10	1,3730
	1,3690		83,0	15	59 7,5	1,4037
	1,5521		141,5	15	64 28	1,4359

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
Cd Cl	1,2192		30,6	15	53 40	1,3699
	1,4164		62,6	15	58 57	1,4026
	1,7102		121,3	15	66 55	1,4504
Mg Br	1,2333		33,8	17	55 10	1,3793
	1,5031		82,5	17	63 51	1,4322
Zn Br	1,3371	43,9	39,0	16	56 35,5	1,3881
	1,7190	112,7	100,1	13	65 56	1,4446
	2,1095	211,1	187,5	18	75 32	1,5002
Cd Br	1,3310		32,0	14	55 31	1,3814
	1,5951		62,5	16	61 48	1,4199
Mg J	1,3254		31,6	16	58 7	1,3975
	1,6333		68,4	16	68 26,5	1,4594
	1,9098	151,4	108,8	16	77 56,5	1,5138
Zn J	1,4033		34,2	17	59 20	1,4049
	1,5563		50,6	16	63 37	1,4308
	2,0286		117,8	17	77 5,5	1,5090
Cd J	1,2934		21,2	16	55 9	1,3792
	1,5983		47,0	16	63 22	1,4293

Wie früher, so wurde auch jetzt wieder der Verlauf des Brechungsexponenten bei wachsendem Concentrationsgrade der Salzlösungen durch eine Parabel zweiten Grades dargestellt. Dafs diese Parabel, wenigstens in einzelnen Fällen, den Verlauf des Brechungsexponenten nicht ganz so genau angiebt, als es wohl wünschenswerth wäre, davon kann man sich mittelst der vorstehenden Zahlen leicht überzeugen. Bei Cd Cl z. B. berechnet sich aus den Concentrationsgraden von 0 und 62,6 und 121,3 Atomen für den Concentrationsgrad 30,6 Atome der Brechungsexponent 1,3690, welcher sich also von dem gefundenen 1,3699 um nicht weniger als 0,0009 unterscheidet, ein Fehler, welcher gröfser ist als der, womit die Ablesungen am Goniometer behaftet sind. Wenn nichtsdestoweniger die frühere Interpolationsweise beibehalten wurde, so wurden die ihr anhaf-

tenden Fehler doch wenigstens theilweise dadurch beseitigt, dafs die beobachteten Concentrationsgrade nicht allzuweit auseinander lagen.

Wenn nun wieder, wie früher, der Ueberschufs des Brechungsexponenten über den des Wassers oder eines anderen näher angegebenen Concentrationsgrades in dem Falle, wo die Abscisse den Gehalt an Atomen darstellt, durch $a'x - b'x^2$ dargestellt wird, so berechnen sich die Constanten a' und b' wie folgt:

	Log. $a' + 10$.	Log. $b' + 10$.	
Li Br	7,09688	4,54026	28,2 — 69,6 ¹⁾
	7,00218	4,35804	28,2 — 69,6 — 125,5
Li J	7,28209	4,63606	
Ca J	7,38068	4,86064	16,7 — 39,4
	7,26531	4,77084	39,4 — 83,0 — 129,4
Sr J	7,37314	4,76824	
Mg Cl	7,07242	4,52478	34,0 — 63,6
	6,95556	4,21003	34,0 — 63,6 — 115,5
Zn Cl	7,07622	4,59675	39,6 — 83,0
	6,86886	4,18757	39,6 — 83,0 — 141,5
Cd Cl	7,12856	4,53923	30,6 — 62,6
	7,03946	4,35957	30,6 — 62,6 — 121,3
Mg Br	7,18404	4,57931	
Zn Br	7,21448	4,71031	39,0 — 100,1
Cd Br	7,22734	4,65353	
Mg J	7,35282	4,75681	31,6 — 68,4
	7,26529	4,63811	31,6 — 68,4 — 108,8
Zn J	7,39879	5,03803	34,2 — 50,6
	7,36011	4,82586	50,6 — 117,8
Cd J	7,37195	4,78206	

Mittelst der vorstehenden Formel und den angegebenen Werthen berechnen sich für die folgenden Concentrationsgrade die beistehenden Brechungsexponenten.

- 1) So oft von den drei Concentrationsgraden, welche bei Berechnung der Parabeln zu Grunde gelegt wurden, nur zwei angegeben sind, ist der dritte immer 0, d. h. reines Wasser.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	1,3472	1,3499	1,3488	1,3556	1,3576	1,3568	1,3686	1,3689	1,3693
30,9	1,3550	1,3586	1,3570	1,3673	1,3701	1,3683	1,3870	1,3878	1,3871
41,5	1,3622	1,3664	1,3646	1,3779	1,3813	1,3783	1,4040	1,4054	1,4028
60	1,3741	1,3783		1,3945	1,3988		1,4313	1,4342	1,4263
80	1,3859			1,4104	1,4144		1,4575	1,4627	1,4460
100	1,3965			1,4249			1,4802		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	1,3543	1,3543	1,3575	1,3610	1,3627	1,3640	1,3748	1,3777	1,3767
30,9	1,3653	1,3651	1,3702	1,3756	1,3777	1,3799	1,3962	1,3990	1,3990
41,5	1,3753	1,3747	1,3818	1,3889	1,3912	1,3943	1,4157	1,4172	1,4193
60	1,3908	1,3893	1,4002	1,4100	1,4118	1,4171	1,4466	1,4454	
80	1,4064	1,4021	1,4184	1,4299	1,4302		1,4765	1,4725	
100	1,4208	1,4141	1,4349		1,4445		1,5032	1,4942	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	1,3552	1,3581	1,3610	1,3622	1,3644	1,3662	1,3772	1,3769	1,3815
30,9	1,3669	1,3709	1,3738	1,3775	1,3806	1,3831	1,3993	1,3994	1,4059
41,5	1,3776	1,3826		1,3917	1,3955	1,3984	1,4192	1,4199	1,4280
60	1,3948	1,4008		1,4145	1,4191	1,4222	1,4509	1,4526	1,4625
80	1,4113			1,4366	1,4414		1,4805	1,4834	
100	1,4256			1,4560			1,5054		

Um die Zahlen der vorstehenden Tabelle besser übersehen zu können, sind dieselben in Fig. 4 Taf. VII graphisch dargestellt. Von allen in dieser Figur dargestellten Curven verlaufen unstreitig keine regelmäßiger als die der dritten Triade Ca, Sr, Ba; denn sowohl mit Cl als auch mit Br oder J verbunden, liegen die einzelnen Curven gerade so übereinander, wie die Gewichte der Atome Ca, Sr, Ba aufeinander folgen. Dafs von den beiden Seitentriaden gerade die schwerste die am meisten regelmäßigen Verhältnisse darbietet, dieser Umstand verdient insofern wohl einige Beachtung, als er geeignet scheint, auf die richtige Deutung anderer, anscheinend weniger regelmäßiger Verhältnisse hinzuleiten. Sofern nämlich die Glieder einer Triade einander so ähnlich sind, dafs sie gleichsam fast als ein und dieselbe Masse und hauptsächlich nur durch die Masse wirken, können die Atome Ca, Sr, Ba, in Verbindung mit ein und derselben Masse ¹⁾, hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften Regelmäßigkeiten darbieten, welche die leichteren Atome Mg, Zn, Cd, in Verbindung mit denselben

1) Cl + 100 Wasser oder Br + 100 Wasser oder J + 100 Wasser.

Massen, nicht in gleicher Weise zeigen, und die bei den drei leichtesten Atomen Li, Na, K noch mehr zurücktreten. Es ist daher wohl erklärlich, daß bei der Mitteltriade Mg, Zn, Cd nur die beiden Seitenglieder Mg und Cd die Regelmäßigkeit darbieten, welche bei der schwersten Triade Ca, Sr, Ba für alle Glieder hervorgehoben wurde, und daß ferner bei der leichtesten Triade Li, Na, K selbst die für die Mitteltriade hervorgehobene Regelmäßigkeit nur in dem Falle eintritt, wo die Atome Li, Na, K mit der relativ kleinsten Masse ($\text{Cl} + 100$ Wasser) verbunden sind, in den beiden anderen Fällen ($\text{Br} + 100$ Wasser und $\text{J} + 100$ Wasser) dagegen gänzlich verschwindet. Daß die beiden leichteren Triaden Mg, Zn, Cd und Li, Na, K bei nur hinreichend gesteigerter Concentration die Regelmäßigkeiten der schwersten Triade Ca, Sr, Ba in gleichem Umfange wie diese zeigen werden, ist eine Vermuthung, welche schon dem Vorangehenden zufolge nicht mehr ganz ungegründet ist und für welche überdies auch noch der Umstand spricht, daß die Triade Cl, Br, J, wo die Gewichtsunterschiede der einzelnen Atome so sehr bedeutend sind, sich in allen Fällen so äußerst regelmäßig verhält, gleichgültig, welche Massen mit ihr verbunden sind.

Wenn man nicht mehr die Glieder ein und derselben Triade mit einander vergleicht, wenn man vielmehr zu den homologen Gliedern der conjugirten Triaden übergeht, so sind hier wohl nicht so sehr in Folge der Gewichtsunterschiede, als vielmehr in Folge der weit geringeren Aehnlichkeit dieser Atome die Intensitäten ihrer Eigenschaften weit verschiedener und, verbinden sich diese Atome mit anderen constanten Massen, so müssen diese schon bedeutend seyn, ehe dadurch die regelmäßige Aufeinanderfolge der Intensitäten, welche die homologen Atome in ihrem isolirten Zustande zeigen würden, gestört wird. Die vorstehende Ansicht wird durch die Curven der Fig. 4 Taf. VII unterstützt, denn erstlich verlaufen dieselben so weit von einander, daß, wie aus den vorstehenden Zahlen zu ersehen ist, eine Kreuzung nirgendwo stattfindet; ferner ist die Aufein-

anderfolge der Curven in allen Fällen ganz regelmäfsig, und zwar die der Gewichte der homologen Atome, so dafs also

die Curve	Li	unter	Mg	und	diese	unter	Ca,
"	"	Na	"	Zn	"	"	Sr,
"	"	K	"	Cd	"	"	Ba

verläuft, und dies ebensowohl, wenn die genannten neun Atome mit Cl, als auch wenn sie mit Br oder mit J verbunden sind; endlich betrifft der einzige Fall, wo die Curven zweier homologer Atome aller Wahrscheinlichkeit nach sich kreuzen werden, auch wieder zwei der leichtesten, nämlich Mg und Ca, und selbst diese erst dann, wenn sie mit der schwersten der drei Massen Cl, Br, J (+100 Wasser) verbunden sind ¹⁾.

Die hiernächst zusammengestellten specifischen Gewichte, welche bei der Berechnung des Brechungsvermögens zu Grunde gelegt wurden, sind, mit Ausnahme von Zn Br, aus den früheren Beobachtungen mittelst graphischer Interpolation abgeleitet ²⁾. Wenn demnach die Temperaturen, bei denen die Intensitäten der specifischen Gewichte und der Brechungsexponenten gemessen wurden (19°,5 C. und 16° C.), nicht genau dieselben sind, so sind sie doch wenigstens so genähert, dafs der Vergleich wohl zulässig ist, und dies um so mehr, da die Intensität einer dieser Eigenschaften durch Aenderungen der Temperatur nur sehr geringe Aenderungen zu erleiden scheint.

1) Die Curven MgJ und CaJ kreuzen sich vielleicht bei einem Concentrationsgrade von 120 Atomen.

2) Da die specifischen Gewichte direct aus den gefundenen Werthen und nicht aus den früher angegebenen Interpolationswerthen der Volumina abgeleitet wurden, so können wohl die Werthe beider, der specifischen Gewichte und der Volumina, mitunter nicht ganz genau übereinstimmen. Die etwaigen Fehler der Interpolation sind übrigens hier nicht so sehr störend, da ein Fehler von Eins in der letzten Decimale der specifischen Gewichte in der Regel auch einem Fehler von Eins in der letzten Stelle der unten folgenden Werthe des Brechungsvermögens entspricht, und daher mögen die Werthe der specifischen Gewichte so lange beibehalten werden, bis sich andere Fragen doch wohl bestimmen werden, die Curven genauer zu berechnen.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	1,044	1,076	1,084	1,112	1,146	1,152	1,182	1,211	1,217
30,9	1,066	1,113	1,125	1,166	1,218	1,224	1,271	1,314	1,322
41,5	1,086	1,145	1,160	1,217	1,282	1,288	1,351	1,404	1,407
60	1,118	1,198		1,298	1,386		1,479	1,547	1,546
80	1,149			1,378	1,486		1,603	1,685	1,672
100	1,178			1,451			1,715		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	1,074	1,110	1,146	1,143	1,182	1,215	1,214	1,250	1,278
30,9	1,112	1,163	1,221	1,214	1,273	1,321	1,319	1,371	1,413
41,5	1,145	1,208	1,288	1,279	1,356	1,416	1,415	1,473	1,536
60	1,199	1,282	1,400	1,385	1,489	1,575	1,569	1,635	
80	1,254	1,357	1,510	1,491	1,613		1,717	1,788	
100	1,305	1,428	1,612		1,719		1,851	1,922	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	1,084	1,131	1,173	1,156	1,200	1,233	1,222	1,265	1,307
30,9	1,128	1,197	1,260	1,234	1,300	1,349	1,332	1,394	1,454
41,5	1,166	1,255		1,306	1,391	1,455	1,432	1,511	1,591
60	1,230	1,355		1,423	1,539	1,624	1,588	1,700	1,804
80	1,290			1,537			1,737	1,878	
100	1,346			1,639			1,861		

Die vorstehenden Zahlen wurden bereits früher (a. a. O.) graphisch dargestellt, und wurden auch schon dort die vielen Regelmäßigkeiten, welche hier herrschen, hervorgehoben. Es wurde auch schon bemerkt, daß diese Regelmäßigkeiten bei irgend einer bestimmten Temperatur nur innerhalb bestimmter Concentrationsgrade gelten, und mag hier als Ergänzung des Früheren noch hervorgehoben werden, daß die einzige damals beobachtete Störung der regelmässigen Aufeinanderfolge der Curven, bedingt durch die bei dem Concentrationsgrade 50 eintretende Kreuzung der Curven Na J und K J mit den so eben (S. 592 u. f.) entwickelten Ansichten ganz gut vereinbar ist.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnen sich nun mittelst der schon früher (Bd. 101, S. 462) besprochenen Formel $\frac{r}{d}$ für das Brechungsvermögen der Salzlösungen folgende Werthe, wobei indess zu bemerken ist, daß dieselben, der gröfseren Einfachheit wegen, mit der Zahl 1000 multiplicirt sind, das Brechungsvermögen des reinen Wassers also als 1000 angenommen ist.

Wasser = 1000.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	969	942	934	915	889	884	869	849	845
30,9	954	917	906	880	845	839	819	793	788
41,5	942	896	883	850	809	803	780	752	749
60	923	864		807	758	754	727	696	693
80	906			768			683	652	649
100	890			737			648		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	947	916	889	894	866	843	850	827	809
30,9	922	881	843	851	812	784	795	766	743
41,5	902	854	805	815	770	739	751	722	694
60	871	814	751	764	712	675	692	664	
80	842	776	705	720	666		646	618	
100	817	743	668		631		610	584	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	939	901	871	885	854	832	846	817	794
30,9	910	860	819	838	798	770	789	754	726
41,5	887	827		800	753	722	744	705	674
60	851	776		746	692	657	686	641	609
80	821			702	642		640	593	
100	795			667			607		

Wenn man die vorstehenden Werthe in derselben Weise graphisch darstellt, wie früher die Werthe der Volumina und der specifischen Gewichte dargestellt wurden, so daß nämlich die wachsenden Concentrationsgrade durch Abscissen und das diesen entsprechende Brechungsvermögen durch Ordinaten ausgedrückt ist, so erhält man Curven, welche sich von denen der specifischen Gewichte hauptsächlich nur dadurch unterscheiden, daß Verlauf und Aufeinanderfolge im Wesentlichen in allen Fällen den früheren gerade entgegengesetzt sind, so daß sie, gleichsam nur als umgekehrtes Spiegelbild von jenen erscheinend, alles das wieder auffinden lassen, was früher (Bd. 104, S. 133 u. f.) hinsichtlich der Curven der specifischen Gewichte hervorgehoben wurde. Es mag daher, um Wiederholungen zu vermeiden, hier ebensowohl auf die frühere Figur als auch auf die zugehörige Beschreibung verwiesen und letzterer als Ergänzung nur noch beigefügt werden, daß die einzige damals hervorgehobene wesentliche Kreuzung zweier Curven, die der Curven NaJ und KJ bei dem Concentrationsgrade 50

nämlich, in dem vorliegenden Falle erst bei einem höheren Concentrationsgrade eintreten kann, so dafs also dasselbe, was bei der Temperatur 19°,5 C. für die Curven des specifischen Gewichtes in seiner Allgemeinheit nur innerhalb der Concentrationsgrade 0 und 50 gilt, auf die Curven des Brechungsvermögens noch bei höheren, ja selbst bei den höchsten bisher beobachteten Concentrationsgraden volle Anwendung findet.

Um nun die Curven des Brechungsvermögens mit denen des Volums zu vergleichen, welche letztere auch bereits früher graphisch dargestellt wurden, so sind beide das Resultat zweier ganz genau entsprechender Quotienten. Der Nenner beider Quotienten ist d , d. h. das specifische Gewicht. Der Zähler ist für die Werthe des Volums $100 + \pi$, d. h. das relative, das auf 100 Lösungswasser bezogene Gewicht der Salzlösungen; für die Werthe des Brechungsvermögens ist der Zähler $\frac{n}{n'}$, d. h. der Quotient aus dem Brechungsexponenten der Salzlösung (n) und dem des Wassers (n'), ein Quotient, der auch weiter nichts ist, als $100 + \nu$, d. h. der relative, der auf 100 Lösungswasser bezogene Brechungsexponent der Salzlösungen. In den beiden Quotienten $\frac{100 + \pi}{d}$ und $\frac{100 + \nu}{d}$ ist die Zunahme der Gröfsen π und ν bei zunehmender Concentration sehr verschieden und zwar so, dafs, wenn die Concentration, resp. die Anzahl der Salzatome um eine constante Gröfse wächst, auch π immer um eine constante Gröfse zunimmt, ν dagegen um eine immer kleiner werdende Gröfse, mit anderen Worten, dafs, wenn in einem rechtwinkligen Coordinatensystem die Anzahl der in 100 Gewichtstheilen Wasser gelösten wasserfreien Salzatome durch Abscissen dargestellt wird und die entsprechenden Gröfsen π und ν durch Ordinaten, dafs alsdann die Curve, welche die Endpunkte der Ordinaten π verbindet, eine gerade Linie ist, die Curve dagegen, welche die Endpunkte der Ordinaten ν verbindet, eine stetig gekrümmte Linie, welche ihre concave Seite der Abscissen-

axe zuwendet und zwischen dieser und der Curve π verläuft. Es ist klar, dafs, je näher die Curven π und ν bei der Abscissenaxe verlaufen, um so mehr auch die Intensitäten der physikalischen Eigenschaften sich den reciproken Werthen der specifischen Gewichte nähern, und dafs ferner, da auch d zerlegt werden kann in $100 + \delta$, es lediglich durch das Verhältnifs der Gröfsen π und ν zu δ bestimmt wird, ob die Intensität der physikalischen Eigenschaften bei Wasser am kleinsten ist und mit wachsender Concentration zunimmt, wie die des Volums, oder ob sie bei Wasser am gröfsten ist und mit wachsender Concentration abnimmt, wie die des Brechungsvermögens.

Bevor ich zur Modification der mittleren Eigenschaft übergehe, mögen hier noch die Producte angeführt werden, welche man erhält, wenn die Werthe des relativen Volums mit den entsprechenden des relativen Brechungsvermögens multiplicirt werden. Die Einrichtung der folgenden Tabelle, welche eine Zusammenstellung dieser Werthe für einzelne höhere Concentrationsgrade liefert, ist genau die der drei vorangehenden Tabellen, und ist auch wieder für das reine Wasser als Einheit der Werth 1000 angenommen.

Wasser = 1000.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
60	1034	973		944	885	933	885	834	895
80	1053			944	878		881	851	904
100	1073			948			883		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
60	933	893	831	856	806	778	809	795	
80	927	882	809	838	789		795	787	
100	925	876	794		782		787	788	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
60	923	845		839	784	766	813	765	734
80	919			822	758		801	748	
100	918			814			806		

Die vorstehenden Werthe zeigen, wenn man von denen der leichtesten Triade Li, Na, K absieht, genau dieselbe regelmässige Aufeinanderfolge, wie sie bei denen der vorangehenden Tabelle überhaupt beobachtet wurde. Dafs

gerade die leichteste Triade hier eine Ausnahme bildet, wird wenigstens theilweise bedingt durch die dieser Triade eigenthümliche, auch schon öfter erwähnte (Bd. 105, S. 383) größere Modification der mittleren Eigenschaft.

In den hiernächst folgenden drei Tabellen sind die Werthe, welche sich bei Zugrundlegung der vorstehenden Zahlen für die Modification des mittleren Brechungsvermögens $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ berechnen, zusammengestellt.

I.

Atome	$h = \text{Li} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$		$h = \text{Na} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$		$h = \text{K} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	
	$m = \text{Li Br}$	Diff.	$m = \text{Na Br}$	Diff.	$m = \text{K Br}$	Diff.
20	+0,0044		+0,0073		+0,0062	
30,9	73	84	117	109	94	97
41,5	128	90	182	100	159	
60	218	116	282			
80	334					
100	416	82				

Atome	$h = \text{Mg} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$		$h = \text{Zn} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$		$h = \text{Cd} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	
	$m = \text{Mg Br}$	Diff.	$m = \text{Zn Br}$	Diff.	$m = \text{Cd Br}$	Diff.
20	+0,0050		+0,0063		+0,0071	
30,9	87	89	140	165	113	69
41,5	139	85	228	137	140	
60	224	99	365			
80	323		445	80		
100			490	45		

Atome	$h = \text{Ca} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$		$h = \text{Sr} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$		$h = \text{Ba} \left(\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	
	$m = \text{Ca Br}$	Diff.	$m = \text{Sr Br}$	Diff.	$m = \text{Ba Br}$	Diff.
20	+0,0084		+0,0058		+0,0006	
30,9	135	106	112	112	32	
41,5	190	103	170	63		
60	293	97	233			
80	390					
100	485	95				

II.

	$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{J}$		$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{Br}$		$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{Cl}$	
Atome	$m = \text{Na J}$	Diff.	$m = \text{Na Br}$	Diff.	$m = \text{Na Cl}$	Diff.
20	+0,0093		+0,0117		+0,0100	
30,9	131	71	169	95	140	81
41,5	164	33	212		181	
60	197	13				
80	210					

	$h = \left(\frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2}\right) \text{J}$		$h = \left(\frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2}\right) \text{Br}$		$h = \left(\frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2}\right) \text{Cl}$	
Atome	$m = \text{Zn J}$	Diff.	$m = \text{Zn Br}$	Diff.	$m = \text{Zn Cl}$	Diff.
20	+0,0030		+0,0029		+0,0022	
30,9	39	-23	67	61	17	-28
41,5	7		90	14	—	6
60			104			37
80						32
100						20

	$h = \left(\frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2}\right) \text{J}$		$h = \left(\frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2}\right) \text{Br}$		$h = \left(\frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2}\right) \text{Cl}$	
Atome	$m = \text{Sr J}$	Diff.	$m = \text{Sr Br}$	Diff.	$m = \text{Sr Cl}$	Diff.
20	+0,0037		+0,0052		+0,0044	
30,9	46	19	75	53	52	
41,5	56	44	105	30		
60	100		135			

III.

	$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{J}$		$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{Br}$		$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{Cl}$	
Atome	$m = \text{Mg J}$	Diff.	$m = \text{Mg Br}$	Diff.	$m = \text{Mg Cl}$	Diff.
20	+0,0087		+0,0067		+0,0073	
30,9	112	57	93	54	107	64
41,5	144	61	121	40	137	43
60	205	29	161	43	180	69
80	234		204		249	
100	279	45			303	54

	$h = \left(\frac{Na + Sr}{2} \right) J$		$h = \left(\frac{Na + Sr}{2} \right) Br$		$h = \left(\frac{Na + Sr}{2} \right) Cl$	
Atome	$m = \underline{Zn} J$	Diff.	$m = \underline{Zn} Br$	Diff.	$m = \underline{Zn} Cl$	Diff.
20	+0,0072		+0,0063		+0,0060	
30,9	97	17	116	78	84	27
41,5	89	-22	141	38	87	-14
60	67		179		73	
80	72	+5	184	5		

	$h = \left(\frac{K + Ba}{2} \right) J$		$h = \left(\frac{K + Ba}{2} \right) Br$		$h = \left(\frac{K + Ba}{2} \right) Cl$	
Atome	$m = \underline{Cd} J$	Diff.	$m = \underline{Cd} Br$	Diff.	$m = \underline{Cd} Cl$	
20	+0,0128		+0,0175		+0,0150	
30,9	185	118	255	133	226	
41,5	246		308			

Die Zahlen der vorstehenden drei Tabellen sind in den entsprechenden Fig. 1, 2 und 3 Taf. VII graphisch dargestellt, und damit man mit den Aenderungen, welche bei constanter Temperatur die Modification des mittleren Brechungsvermögens durch Aenderungen der Concentration erleidet, auch die Aenderungen vergleichen kann, welche unter denselben Verhältnissen die Modification des mittleren Volums erleidet, so sind auch die für diese Modification schon früher (Bd. 104, S. 141) angeführten Werthe in denselben Figuren dargestellt, und zwar so, daß die feingezogenen Curven den Verlauf der Modification des mittleren Brechungsvermögens, die starkgezogenen Curven dagegen den der Modification des mittleren Volums darstellen. Die Curven sind der Uebersichtlichkeit wegen mitunter über die Beobachtungen hinaus verlängert und sind sie, um dies anzudeuten, alsdann nur punktirt.

Außerhalb den Beobachtungsgränzen sind wesentliche Kreuzungspunkte nur in den Fällen angedeutet, wo sie mit ziemlicher Bestimmtheit aus den Beobachtungen gefolgert werden können, wogegen in allen zweifelhaften Fällen dies vermieden und die beobachtete Aueinanderfolge beibehal-

ten wurde. Jede Curve ist blofs durch das Mittelglied *m* der vorstehenden Tabellen bezeichnet, welches erhalten wird, wenn das am Ende einer jeden Curve stehende Atom sich mit dem unterstrichenen, in derselben verticalen Columnne befindlichen und dieser gemeinschaftlichen Atome verbindet.

Was nun zunächst allen drei Figuren gemeinschaftlich ist und sogleich auffällt, ist wohl das so häufige Auftreten der Inflexionspunkte. Was ferner den beiden Figuren 2 und 3 gemeinsam ist und wodurch sich diese von Figur 1 unterscheiden ist wohl der Umstand, dafs in jenen beiden Figuren die Curven der Modification des mittleren Volums ziemlich nahe bei den entsprechenden der Modification des mittleren Brechungsvermögens verlaufen, so dafs beide Curvensysteme sich überlagern, wogegen in Fig. 1, Taf. VII beide Curvensysteme schon in geringer Entfernung vom Coordinatenanfangspunkte getrennt nebeneinander verlaufen und gilt daher für den in den beiden Tabellen I durchgeführten Vergleich der Satz, dafs die Modification des mittleren Brechungsvermögens gröfser ist als die entsprechende des mittlern Volums innerhalb der Beobachtungsgränzen ganz allgemein ¹⁾, theilweise dagegen nur bei Vergleichen, wie sie in den Tabellen II oder III durchgeführt sind. Die Figuren 2 und 3 nähern sich einander auch dadurch wieder, dafs man in jeder derselben drei nebeneinander verlaufende Gruppen unterscheiden kann, von denen die Gruppe der mittlern verticalen Columnne in beiden Figuren zu unterst verläuft.

Um nun die Einzelheiten einer jeden Figur, soweit dieselben wesentlich sind, hervorzuheben, so vertheilt sich zunächst in Fig. 1, Taf. VII die Modification des mittleren Volums und des mittleren Brechungsvermögens, welche die Bildung des Atoms Br aus den halbirtten Atomen Cl und J begleitet, auf drei Massen Ca, Sr und Ba, welche chemisch einander äufserst ähnlich sind, sich aber durch ihre relativen

1) Für Zn nur von dem Concentrationsgrade 20 an.

Gewichte bedeutend unterscheiden. Diesem entsprechend erscheint die Modification beider mittleren Eigenschaften dort am grössten, wo die Masse, worauf sie sich vertheilt, am kleinsten ist und nimmt gleichzeitig ab, während jene Massen zunehmen. Hier sind also die Verhältnisse am regelmässigsten. Weit weniger einfach werden die Erscheinungen, wenn die Modification sich auf Massen vertheilt, die hinsichtlich ihrer relativen Gewichte sich weniger unterscheiden, übrigens aber chemisch auch wieder äusserst ähnlich sind, wie z. B. die Massen Mg, Zn, Cd oder gar die Massen Li, Na, K. In diesen beiden Fällen erscheint die Modification des mittleren Brechungsvermögens immer noch weit regelmässiger als die des mittleren Volums, denn erstlich ist jene Modification auch wieder grösser bei Mg als bei Cd, wogegen die des Volums sich gerade umgekehrt verhält und überdies tritt auch das Mittelglied Zn, wie es wenigstens scheint, bei jener Modification zwischen seine beiden Seitenglieder Mg und Cd schon bei einem Concentrationsgrade von etwas mehr als 100 Atomen, nicht aber bei der Modification des mittleren Volums. Ferner zeigen erst die Curven Li, Na, K der Modification des mittleren Brechungsvermögens eine Aufeinanderfolge, wie sie bei der Modification des mittleren Volums schon für die Curven Mg, Zn, Cd und auch für die Curven Li, Na, K beobachtet wird. Jene Curven liegen indess schon so nahe beisammen, dass bei etwas bedeutenderer Concentration auch sie wohl die regelmässige Aufeinanderfolge zeigen werden. Ueberhaupt scheint es also, dass die Curven der Modification des mittlern Volums erst bei höhern Concentrationsgraden die regelmässige Aufeinanderfolge darbieten werden, welche die Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens schon bei niederen Concentrationsgraden darbieten, wie es denn auch ganz den Anschein hat, als ob die ersteren Curven nur die vergrösserten Anfänge der letzteren wären.

Wenn man nun zu den Curven der homologen Glieder übergeht, so wird man auch bei diesen hinsichtlich der Auf-

einanderfolge so ziemlich das so eben für die Curven der Glieder ein und derselben Triade Beobachtete wiederfinden. Die regelmäfsigste Aufeinanderfolge ist auch hier wieder bei den drei schwersten homologen Gliedern K, Cd, Ba, bei denen die Gewichtsunterschiede am gröfsten sind und ist sie hier auch wieder so, dafs die Gröfse der Modification im umgekehrten Verhältnisse steht zu dem Gewichte der drei Atome. Hinsichtlich der Modification des mittleren Brechungsvermögens gilt diese regelmäfsige Aufeinanderfolge von dem Concentrationsgrade 37 an, wo die Curven K und Cd sich kreuzen, hinsichtlich der Modification des mittleren Volums dagegen erst bei einem höheren, zwar noch nicht bestimmten, aber doch wohl nicht weit über 60 liegenden Concentrationsgrade, dem Früheren also auch wieder entsprechend. Von den homologen Gliedern Na, Zn, Sr zeigen die Seitenglieder Na und Sr noch die regelmäfsige Aufeinanderfolge bei allen Concentrationsgraden, allein die Mittelglieder Zn treten zwischen ihre Seitenglieder erst bei höheren Concentrationsgraden und wird diefs auch wieder, allem Anscheine nach, bei der Modification des mittleren Brechungsvermögens früher stattfinden, als bei der des mittleren Volums. Bei den homologen Gliedern Li, Mg, Ca ist die regelmäfsige Aufeinanderfolge schon gänzlich wieder verschwunden und zwar, dem Vorangehenden entsprechend, für die Modification des mittleren Volums bei allen bisher bekannten Concentrationsgraden, für die des mittleren Brechungsvermögens dagegen erst bei Concentrationsgraden, welche unter dem Concentrationsgrade 63 liegen. Die frühere Annahme, dafs die Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens schon bei niederen, die der Modification des mittleren Volums dagegen erst bei höheren Concentrationsgraden eine ganz gleiche und regelmäfsige Aufeinanderfolge zeigen werden, wird also auch durch diese zweite Vergleichsweise sehr wahrscheinlich gemacht.

In Fig. 2, Taf. VII ist die Gröfse der Modification, welche sich auf die verschiedenen Massen vertheilt, nicht mehr stets ein und dieselbe, wie in der vorangehenden Figur.

Bald ist es die Modification, welche die Bildung des Atoms Na aus den halbirtten Atomen Li + K begleitet, bald die, welche die Bildung des Atoms Zn aus den halbirtten Atomen Mg + Cd, bald auch die, welche die Bildung des Atoms Sr aus den halbirtten Atomen Ca + Ba begleitet. Es wurde früher (Bd. 101, S. 275) für den Fall, daß die halbirtten Atome Li + K sich zu Na vereinigen, eine Volumverminderung von 0,16 des ursprünglichen Volums berechnet und für den Fall, daß die halbirtten Atome Mg + Cd sich zu einem Atom Zn vereinigen, eine noch grössere, nämlich 0,29. Wie gross dieselbe im dritten Falle ist, mußte wegen mangelnden Materials noch unentschieden bleiben und gilt ein Gleiches auch von der Modification des mittleren Brechungsvermögens. Welche nun auch diese Grössen seyn mögen, so ist es jedenfalls merkwürdig, daß eine jede dieser Grössen, auf die Massen Cl, Br, J vertheilt, stets in gleicher Weise abnimmt, so daß die Aufeinanderfolge der Curven Cl, Br, J bei nur hinreichender Concentration immer ein und dieselbe ist. Daß die Curven J immer unter den zugehörigen Curven Cl verlaufen, entspricht, da das Atom Cl das leichtere und das Atom J das schwerere ist, vollständig den weiter oben entwickelten Ansichten, und möchte auch wohl der Umstand, daß die Curven Br immer über den zugehörigen Curven Cl und J verlaufen, in dem Vorangehenden eine genügende Erklärung finden.

Bei der bisher erörterten Vergleichsweise vertheilte sich eine und dieselbe Modification, wie z. B. die Modification, welche die Bildung des Atoms Na aus den halbirtten Atomen Li + K begleitet, auf drei verschiedene Massen Cl, Br, J. Bei der hier noch zu behandelnden zweiten Vergleichsweise dagegen vertheilen sich die drei verschiedenen Modificationen Na, Zn, Sr ¹⁾ auf ein und dieselbe Masse, wie etwa auf die Masse Cl, oder Br, oder J. Die hierbei zu beobachtenden Erscheinungen sind ganz einfach und unter allen Umständen dieselben; denn nicht bloß zeigen die

1) Dieser kürzeren und leichtverständlichen Bezeichnungsweise werde ich mich in Folge noch öfter bedienen, um Wiederholungen zu vermeiden.

ungleich großen Modificationen Na, Zn, Sr, auf die Massen Cl, oder Br, oder J vertheilt, stets ein und dieselbe Aufeinanderfolge, sondern sind auch die Unterschiede überhaupt so bedeutend, daß in gewisser Entfernung von dem Coordinatenanfangspunkte die ganzen Curvensysteme Na, Zn, Sr getrennt neben einander verlaufen. Daß hier das Curvensystem Na über dem Curvensystem Sr verläuft, spricht für eine bei der Vertheilung auf gleiche Massen auch gleichmäßige Abnahme der beiden Modificationen Na und Sr, da, wie es schon früher (Bd. 99, S. 436 und Bd. 101, S. 275) hervorgehoben wurde, die Modification Sr, wenn nicht sogar schon negativ ¹⁾, so doch wenigstens kleiner seyn wird, als die Modification Na.

In Fig. 3 Taf. VII sind die Massen, auf welche die Modificationen sich vertheilen, dieselben, wie in Fig. 2 Taf. VII; allein die Modificationen selbst sind weit größer, da hier die sich vereinigenden Atome weit verschiedener sind, als in Fig. 2. Für den Fall z. B., daß die halbirtten Atome Li + Ca sich zu einem Atom Mg vereinigen, wurde früher (a. a. O.) aus den vorliegenden Beobachtungen eine Volumverminderung von 0,42 und für den Fall, daß die halbirtten Atome Na + Sr sich zu einem Atom Zn vereinigen, sogar eine von 0,77 berechnet. Daß dieselbe für den Fall, daß die halbirtten Atome K + Ba sich zu einem Atom Cd vereinigen, noch größer als 0,77 seyn wird, kann man, auch ohne das relative Volum des Atoms Ba zu kennen, mit Bestimmtheit behaupten, da eine Volumverminderung von 0,77 einem relativen Volum des Atoms Ba von nur 111 entspricht und dieses jedenfalls größer wird gefunden werden. Es entspricht also auch in Fig. 3 Taf. VII die Aufeinanderfolge der beiden Curvensysteme Mg und Cd der Größe der Modification, welche die Bildung der Atome Mg und Cd begleitet.

1) Eine negative Modification bezeichnet eine Volumvermehrung.

Dadurch, daß die Aufeinanderfolge dieser beiden Curvensysteme eine andere ist wie die der entsprechenden Curvensysteme Na und Sr in Fig. 2 Taf. VII, unterscheiden sich die Fig. 2 und 3 hauptsächlich, zwei Figuren, die im Uebrigen einander so ähnlich sind, daß in jedem der drei Curvensysteme der Fig. 3 die Aufeinanderfolge der einzelnen Curven wesentlich dieselbe ist, welche für die entsprechenden drei Curvensysteme der Fig. 2 soeben hervorgehoben wurde. Die beiden Fig. 2 und 3 sind ferner einander äußerst ähnlich, wenn man in jedem der drei Systeme die entsprechenden Curven der beiden hier behandelten Modificationen mit einander vergleicht. In den Systemen der beiden Figuren, wo die gemeinschaftlichen Glieder die relativ leichtesten sind, also in dem System Na der Fig. 2 und in dem System Mg der Fig. 3, verlaufen die Curven der Modification des mittleren Volums über den entsprechenden der Modification des mittleren Brechungsvermögens; in den Systemen dagegen, wo die gemeinschaftlichen Glieder die relativ schwersten sind, also in dem System Sr der Fig. 2 und dem System Cd der Fig. 3, wird der entgegengesetzte Fall beobachtet, und endlich in den beiden Systemen, wo die gemeinschaftlichen Glieder die mittleren sind, also in dem System Zn der Fig. 2 und dem System Zn der Fig. 3, werden die meisten der Uebergangspunkte beobachtet. Diese beiden letzteren Curvensysteme sind namentlich insofern ganz besonders bemerkenswerth, als sie, im Allgemeinen so ähnlich, doch im Einzelnen die mehr untergeordneten Verschiedenheiten im Verlaufe der beiden Modificationen so deutlich erkennen lassen, Verschiedenheiten, die nur dadurch bedingt sind, daß ein und dasselbe Atom Zn einmal als aus den halbirtten Seitenatomen seiner Triade, das andere Mal als aus den halbirtten homologen Atomen der conjugirten Triaden zusammengesetzt betrachtet wird. In einem dieser beiden Curvensysteme, dem System Zn der Fig. 3, kreuzen sich die Curven Cl und J, und zwar, dem

Vorangehenden entsprechend, die der Modification des mittleren Brechungsvermögens schon bei dem Concentrationsgrade 41, die der Modification des mittleren Volums dagegen erst bei dem Concentrationsgrade 60, und scheinen die Curven des Systems Zn der Fig. 2 genau dieselben Erscheinungen bei nur höheren Concentrationsgraden darzubieten. Es schneiden sich weiter von den gleichbenannten Curven der beiden Modificationen in dem System Zn der Fig. 3 die Curven J bei dem Concentrationsgrade 80 und die Curven Br bei dem Concentrationsgrade 44, und zwar in derselben Weise, so daß über jene Concentrationsgrade hinaus die Modification des mittleren Brechungsvermögens größer ist, als die des mittleren Volums. Die Curven Cl können diesen Kreuzungspunkt erst bei einem Concentrationsgrade haben, welcher über 100 liegt. In dem System Zn der Fig. 2 dagegen liegen diese Kreuzungspunkte sämtlich schon bei niedrigeren Concentrationsgraden.

Wenn demnach, wie in Fig. 1, Taf. VII, so auch in den Fig. 2 u. 3 die Curven der Modification des mittleren Volums und die der Modification des mittleren Brechungsvermögens, beide für sich betrachtet, bei verschiedenen Concentrationsgraden, und zwar, wie es bisher ziemlich allgemein beobachtet wurde, jene bei den höheren, diese bei den niederen, ganz ähnliche Erscheinungen darbieten, so beobachtet man also auch ferner wieder dieselbe regelmässige Aufeinanderfolge ganz ähnlicher Erscheinungen bei nur verschiedenen Concentrationsgraden, wenn man beide Modificationen mit einander combinirt und die relative Lage je zweier gleichbenannter Curven beider Modificationen mit einander vergleicht. Es verlaufen in dem System Mg der Fig. 3 die drei Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens noch ganz getrennt unter den entsprechenden der Modification des mittleren Volums; in dem entsprechenden System Na der Fig. 2 haben dieselben Curven sich einander schon so genähert, daß, obwohl die Aufeinanderfolge

noch dieselbe geblieben ist, doch die Curven beider Modificationen nicht mehr getrennt unter einander verlaufen. Ganz ebenso verlaufen auch in dem System $\underline{\text{Zn}}$ der Fig. 3 die Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens noch unter denen der Modification des mittleren Volums, oder schneiden sie bei Concentrationsgraden, bei welchen in dem System $\underline{\text{Zn}}$ der Fig. 2 jene Curven die letzteren schon längst gekreuzt haben und über denselben verlaufen; wie denn auch endlich in dem System $\underline{\text{Cd}}$ der Fig. 3 die Curven beider Modificationen noch nicht so weit von einander verlaufen, wie es in dem entsprechenden System $\underline{\text{Sr}}$ der Fig. 2 beobachtet wird. Von den Fig. 2 und 3 wird also die eine aus der anderen erhalten, gleichsam durch eine einfache und gleichmässige Verschiebung der Curven beider Modificationen gegen einander, eine Verschiebung, welche durch Aenderungen der Concentration bedingt wird. Wenn es hiernach wohl wahrscheinlich ist, dafs Fig. 3 bei steigender Concentration der Fig. 2 mehr und mehr ähnlich wird, so ist es andererseits auch wieder ebenso wahrscheinlich, dafs beide Fig. 2 und 3 bei nur hinreichend gesteigerter Concentration das Ansehen der Fig. 1 erlangen können, wo allgemein die Modification des mittleren Brechungsvermögens gröfser ist, als die des mittleren Volums.

Das beständige Kreuzen sowohl einzelner Curven als auch ganzer Curvensysteme, wie es in den Fig. 1, 2 und 3 so deutlich ausgesprochen ist, veranschaulicht ebensowohl die so grofse Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche die Modification der mittleren physikalischen Eigenschaft bei stets gleichbleibenden äufseren Verhältnissen darbieten kann, als es andererseits auch wieder die Möglichkeit in Aussicht stellt, für die einzelnen Atome die äufseren Verhältnisse aufzufinden, unter denen sie, mit einander combinirt, keine Modification der mittleren Eigenschaft auffinden lassen. Unter diesen äufseren Verhältnissen ist neben der Concentration namentlich die Temperatur hervorzuheben,

welche letztere, die durch erstere bedingten Erscheinungen bald steigernd, bald compensirend, hier insofern ganz besonders zu beachten ist, als beide, Concentration und Temperatur mit einander combinirt, den Verlauf und die relative Lage der Curven des arithmetischen Mittels, wie sie schon früher (Bd. 105, S. 395) bezeichnet wurden, auffinden lassen.

III. Ueber das elektrische Spectrum; von V. S. M. van der Willigen.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Verlagen en Mededeelingen d. Akad. van Wetenschpp. VII. Deel. 1858*).

I. Das elektrische Spectrum in verschiedenen Gasarten und unter verschiedenem Druck.

Die holländische Gesellschaft der Wissenschaften hat in den letzten Jahren zwei Preisfragen ausgeschrieben, die zusammen ein Ganzes bilden, und eine vollständige Kenntniß über das eigentliche Wesen des durch Elektricität hervorgebrachten Lichtes verlangen. Die erste Frage über den eigentlichen Funken wurde beantwortet durch Masson, der sich schon geraume Zeit mit der Untersuchung des Spectrums und der Licht-Intensität dieser Funken beschäftigt und die Untersuchungen von Fraunhofer und Wheatstone fortgesetzt hatte. Die zweite Frage verlangte eine Untersuchung des Wesens der dunklen Schichten, die in dem bekannten Büschellicht, welches im luftverdünnten Raum hervorgebracht werden kann, unter bestimmten Umständen auftreten. Diese Frage wartet, so viel mir bekannt, noch auf eine Antwort. Meiner Auffassung zufolge soll jedoch der Beantwortung dieser Frage eine vollständige