

werden müsse, als für dünnere; ebenso, dass der Werth des Coëfficienten a mit der Stabdicke innerhalb weiter Grenzen (5500 und 3500) variiren könne. Endlich habe ich in einem Zusatze noch eine Modification der Formel 7 (bezw. 16) angegeben, in welcher ich, abweichend von den Dub'schen Gesetzen, die Potenzen $l^{1.6}$ statt $l^{1.5}$ und $d^{0.7}$ statt $d^{0.5}$ eingeführt habe.

Wie man sieht, habe ich in der vorliegenden Abhandlung diese Annahmen, zu welchen mich die Ergebnisse von Versuchen mit einem sehr grossen Electromagnet veranlasst hatten, seither wieder fallen gelassen. Ich habe mich nämlich überzeugt, dass jene Versuche durch einen Umstand, welchen ich für ganz nebensächlich gehalten hatte, sehr erheblich beeinflusst waren, und habe in der That nach Beseitigung desselben auch bei den dicken Eisenstäben XIII und XIV Resultate erhalten, welche mit der Annahme constanter Werthe für k und a , sowie mit den beiden Dub'schen Gesetzen recht wohl vereinbar sind. Auf den Umstand selbst, welcher mich irregeführt hatte, werde ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen, wenn die zur näheren Erforschung desselben eingeleiteten Versuche durchgeführt sein werden.

VIII. Ueber das electrische Leitungsvermögen übersättigter Salzlösungen; von Carl Heim.

(Aus dem phys. Laborat. der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. V Fig. 8–10.)

In der grossen Reihe von Arbeiten über die galvanische Leitung der Electrolyte sind nur bei einer relativ geringen Anzahl Lösungen von hoher Concentration zur Untersuchung gekommen. Ueber Lösungen im Zustande der Uebersättigung liegen noch weniger Resultate vor. Ich habe nur zwei darauf bezügliche Angaben gefunden.

v. Beetz hat in seiner Untersuchung über das specifice Leitungsvermögen des Zinksulfats¹⁾ bei den drei letzten

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Versuchsreihen (mit Nr. 22, 23 und 24 bezeichnet) die Lösungen bis unter den Sättigungspunkt abgekühlt. Die Widerstandscurven zeigen jedoch keine Störung ihres continuirlichen Verlaufes, „und doch war die Flüssigkeit durch und durch erstarrt“, wie v. Beetz bemerkt. Auf die von ihm beobachtete Erscheinung soll an einer späteren Stelle eingegangen werden.

Ferner bestimmte F. Kohlrausch¹⁾ die Leitungsfähigkeit zweier übersättigter Lösungen (Salmiak und Natriumacetat) bei drei, resp. vier Temperaturgraden, fand einen stetigen Verlauf derselben und auch beim beginnenden Auskrystallisiren keine plötzliche Aenderung. Auch auf letzteres Resultat komme ich weiter unten zurück.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu ermitteln, wie das Leitungsvermögen wässriger Salzlösungen allgemein sich ändert an der Grenze der Sättigung beim Uebergang in den übersättigten Zustand. Die Untersuchung musste deswegen auf eine Anzahl von Salzen verschiedener Säureradiale ausgedehnt werden.

Es erschien als das Zweckmässigste, die betreffende Lösung, nachdem man sie bis zu einer Temperatur erwärmt hatte, bei der die vorhandene Salzmenge zur Sättigung nicht hinreichte, langsam abzukühlen und während der Abkühlung den Widerstand in kleinen Temperaturintervallen zu bestimmen. Damit sollte fortgefahren werden bis zur Sättigungstemperatur und noch thunlichst weit in den übersättigten Zustand hinein, um auf diese Weise vom Sättigungspunkt aus nach beiden Seiten je ein möglichst grosses Curvenstück zu erhalten.

Es ist klar, dass bei einem Electrolyten, dessen Temperatur sich stetig, wenn auch langsam ändert, von einer scharfen Widerstandsbestimmung nicht die Rede sein kann. Weiter lag es vorläufig nicht in meiner Absicht, die absoluten Werthe der Leitungsfähigkeit der untersuchten Lösungen festzustellen, wozu die verhältnissmässig kurze zur Verfügung stehende Zeit auch kaum ausgereicht haben würde. Nur die

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 28. 1879.

Art des Verlaufes der Widerstandcurve in der Nähe des in Rede stehenden Punktes sollte zunächst ermittelt werden. Dementsprechend wurde die Versuchsmethode so eingerichtet, dass sie eine rasche und bequeme Ablesung ermöglichte, und man aus den Resultaten ein zuverlässiges Bild der Aenderung der Leitungsfähigkeit beim Uebergang der Lösung in den übersättigten Zustand erhielt.

Die Lösungen zu verschiedenen Zeiten bei einzelnen constanten Temperaturen zu untersuchen, erschien mir nicht räthlich wegen der Schwierigkeit, eine Flüssigkeit viele Stunden lang im Zustande der Uebersättigung zu erhalten.

Die Widerstandsbestimmung zersetzbarer Leiter ist seit Veröffentlichung der Arbeiten, die F. Kohlrausch theils allein, theils im Verein mit Nippoldt und mit Grotrian ausgeführt hat, eine verhältnissmässig einfache Operation geworden. Für die vorliegende Untersuchung habe ich die von Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 653. 1880, beschriebene Einrichtung benutzt. Die „Brückenwalze“ gestattet ein rasches Arbeiten, zumal wenn als Stromanzeiger das Telephon dient, das ich der bequemen Handhabung wegen statt des Electrodynamometers anzuwenden genöthigt war. Es wurde so eine Genauigkeit von etwa 1 Proc. erzielt, was zur Erreichung des oben angedeuteten Zweckes ausreichend erschien.

Damit bei der stetig fortschreitenden Abkühlung die abgelesenen Temperaturen auch wirklich die der Lösung waren, und in der Flüssigkeit überall die nämliche Temperatur herrschte, erhielt dieselbe einen möglichst geringen, an allen Stellen gleich grossen Querschnitt. Dies hatte noch den Vortheil, dass die Lösung leicht einige Zeit im Zustande starker Uebersättigung erhalten werden konnte, was beim Arbeiten mit grösseren Flüssigkeitsmengen von beträchtlicher Oberfläche Schwierigkeiten bereitet.¹⁾

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in ein U-förmiges Glasrohr von 100 mm Schenkellänge und 11 mm lichter Weite gebracht. Fig. 8 zeigt dasselbe in $\frac{1}{2}$ der natürlichen

1) Vgl. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. 26. p. 523. 1877; 27. p. 121 u. 129. 1878; 29. p. 326. 1879.

Grösse. Die Axen der beiden Röhrenschenkel hatten 30 mm Abstand. Als Electroden dienten zwei Platinplatten von 10 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke, in die je ein 2 mm starker Platindraht von 50 mm Länge eingeschraubt war. Um diese solide Verbindung zu ermöglichen, waren Platten und Drähte so dick gewählt.

Die Electroden wurden mittelst sorgfältig bearbeiteter Korke in die U-Röhre eingesetzt und das Ganze mit Schellack gedichtet und isolirt. Das Widerstandsgefäss hing mittelst dreier daran befestigter Drahtarme in einem Glascyylinder *BB* (Fig. 9) von 150 mm Durchmesser und 160 mm Höhe. Letzterer stand wiederum in einer grösseren Wanne *MM* aus emailirtem Eisenblech; dieselbe war 160 mm hoch bei 250 mm Durchmesser. Das Glasgefäss *BB* stand nicht direct auf dem Boden von *MM* auf, sondern war durch ein aus Glasröhren gebildetes Dreieck davon getrennt. Jede der beiden Wannen war mit einer sehr vollkommen functionirenden Rührvorrichtung versehen, die in der Zeichnung weggelassen sind.

Bei der geringen Oberfläche der Electroden war der Einfluss der Polarisation, wie vorauszusehen, nicht unbedeutend. Trotz sorgfältiger Platinirung gelang es nicht, im Telephon ein scharfes Minimum der Tonstärke zu erhalten. Daher musste die Anzahl der Stromwechsel erhöht werden. Dieselbe betrug bei dem benutzten Kohlrausch'schen Inductorium 2×100 bis 2×105 pro Secunde (aus der Tonhöhe bestimmt). Nachdem in den primären Kreis eine selbstunterbrechende Stimmgabel geschaltet war, die den Ton \bar{c} gab, also 256 Unterbrechungen in der Secunde lieferte, bot die Einstellung keine Schwierigkeit mehr.

Die Platinirung der Electroden habe ich vor jedem Versuche erneuert. Wurde dies einmal unterlassen, so war die Einstellung schon merklich unsicher.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Abwägen der Bestandtheile in annähernd der gewünschten Concentration hergestellt und dann die gelöste Salzmenge durch Eindampfen im Platintiegel bestimmt, während ich die der gefundenen Concentration entsprechende Sättigungstemperatur

den Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnahm. In einigen Fällen habe ich dieselbe auch der Controle wegen direct durch den Versuch bestimmt.

Der Verlauf eines Versuches war folgender. Nachdem die Salzlösung bis etwa 10° über die Temperatur erwärmt war, bei der die Ablesungen beginnen sollten, wurde das ebenfalls erwärmte Widerstandsgefäß gefüllt und die Korke mit den zuvor mit der heissen Lösung benetzten Electroden aufgesetzt. Dabei blieb zwischen Kork und Flüssigkeit eine 1 cm hohe Luftschicht; die ebenfalls platinirten Platinstiele der Electroden tauchten je 15 mm in die Lösung ein. Unmittelbar darauf wurde in den Platintiegel eine entsprechende Menge der Lösung gegeben, der Tiegel bedeckt und sofort gewogen. Während der Wägung hing das Widerstandsrohr in einem Bade von warmem Wasser. Nachdem es alsdann mit Schellack verschlossen, auch die herausragenden Zuleitungsdrähte auf etwa 5 cm damit überzogen waren, wurde es in das innere Gefäß *BB* eingesetzt.

Das letztere war mit Kochsalzlösung gefüllt, während die äussere Wanne Wasser enthielt. Beide Bäder waren vorher $5-10^{\circ}$ über die Temperatur erwärmt, bei der der Versuch beginnen sollte. Das Gefäß *BB* wurde mit einem Filzdeckel geschlossen, der Oeffnungen für die Electroden, den Rührer und das Thermometer besass. Ich benutzte ein in Zehntelgrade getheiltes Geissler'sches Normalthermometer, dessen Gefäß zwischen die beiden Schenkel des U-Rohres in halber Höhe desselben zu stehen kam.

Das äussere Kühlgefäß *MM*, an seinem Umfange und am Boden ebenfalls mit Filz umkleidet, stand mit der Wasserleitung in Verbindung, derart, dass Zu- und Abfluss vom Platze des Beobachters aus regulirt werden konnten. Durch das langsam zuströmende kalte Wasser wurde die Temperatur des äusseren Bades allmählich erniedrigt, unter fortwährendem Rühren in beiden Gefässen.

Hatte die Salzlösung die Temperatur, bei der die Ablesungen beginnen sollten, fast erreicht, so wurde, während das Contactröllchen der Brückenwalze auf der Mitte des Messdrahtes stand, der eingeschaltete Rheostatenwiderstand

dem augenblicklichen Widerstand der Versuchsflüssigkeit bis auf etwa 1 S.-E. gleich gemacht und dann, wenn unter fortgesetztem Rühren die gewünschte Temperatur erreicht war, durch Drehen der Walze die feinere Einstellung bewerkstelligt. Ich erreichte so, dass die Widerstände der beiden Theile des Messdrahtes stets nahe gleich, die Einstellung also möglichst scharf war.

Der Widerstand wurde dann von 2 zu 2^o wieder bestimmt, und dabei immer nur während der kurzen Zeit der Einstellung mittelst des Telephons mit dem Rühren ausgesetzt. So hatte man in allen Theilen des Widerstandsgefässes zuverlässig die gleiche Temperatur, und bei der geringen Geschwindigkeit der Abkühlung und dem kleinen Querschnitt der Flüssigkeit konnte dieselbe von der am Thermometer abgelesenen nur sehr wenig verschieden sein. Ein Versuch, bei dem das ganze durchmessene Temperaturintervall 60^o betrug, dauerte durchschnittlich vier Stunden, sodass die Abkühlung in vier Minuten um 1^o fortschritt. Die jedesmalige Einstellung erforderte zehn Secunden.

Später erschien es jedoch zweckmässiger, nur von 5 zu 5^o abzulesen; durch passende Regulirung des Wasserzuflusses wurde erreicht, dass zwischen zwei Ablesungen raschere, in der Nähe einer Beobachtungstemperatur jedoch eine sehr langsame Abkühlung stattfand, damit der erhaltene Werth dem wirklichen Widerstand der Lösung bei dieser Temperatur möglichst nahe kam. Dieses Verfahren ist bei dem grösseren Theile der Versuche angewandt worden, nachdem einmal durch die Vorversuche das Hauptresultat der Untersuchung (s. p. 652) festgestellt war.

Das Leitungswasser hatte 7^o. Mit Hülfe desselben wurde das äussere Bad bis auf 10^o abgekühlt, dann wurde Eiswasser, darauf Eis zugesetzt und eventuell zuletzt eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz angewandt. Nachdem durch Vorversuche einige Uebung erlangt war, konnte die Geschwindigkeit der Abkühlung während der ganzen Versuchsdauer ohne Schwierigkeit annähernd constant erhalten werden.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode sind fünf

Salze untersucht worden: drei Sulfate, ein Carbonat und ein Chlorid. Es war beabsichtigt, die Versuche noch auf einige weitere Substanzen auszudehnen, allein anderweitige Umstände machten einen vorläufigen Abschluss nothwendig. Auch dürfte das vorliegende Material wohl genügen, um einen allgemeinen Schluss auf das Verhalten jeder übersättigten Lösung zu gestatten.

Ich habe in den unten folgenden Tabellen, um nicht zu viele Zahlen zu bringen, für jedes Salz nur die Beobachtungen je eines Versuches, und zwar — mit Ausnahme des Zinksulfats — nur bei einer Concentration mitgetheilt. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass fast jede einzelne Lösung mehrmals zur Untersuchung kam; die correspondirenden Versuche ergaben in den angeführten Genauigkeitsgrenzen gut übereinstimmende Resultate.

Unter den Curven Fig. 10 finden sich auch die wichtigeren Resultate der hier fehlenden Bestimmungen.

Es sind nur die beobachteten Widerstände (bezogen auf Quecksilber als Einheit) und nicht die Leitungsfähigkeiten angegeben, weil, wie schon bemerkt, die Versuchsmethode die absoluten Werthe nicht gut zu bestimmen gestattete, und es sich zunächst ja nur um die Ermittlung der relativen Aenderungen des specifischen Leitungsvermögen handelte. Und diese können aus den Widerstandscurven mit genügender Deutlichkeit erkannt werden.

Gleichwohl habe ich zur Controle meiner Versuche das benutzte Widerstandsgefäß mittelst Kohlrausch'scher Normal-Kochsalzlösung¹⁾ mehrmals geaicht, wobei die Electroden bis zu zwei auf den Schenkeln des Gefäßes eingeritzten Marken eingesenkt und in dieser Stellung durch die Schellackdichtung unverrückbar festgehalten wurden. Dies geschah in derselben Weise bei allen Versuchen, sodass es möglich war, die Resultate durch Vergleichung mit denen anderer Beobachter zu controliren.

Die für Zinkvitriol erhaltenen Werthe stimmten mit den nach der v. Beetz'schen Formel:

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 51. 1879.

$$l_{20^{\circ}} = 0,000\,000\,124 + 0,000\,000\,413\,1\,p - 0,000\,000\,007\,874\,p^2 \\ + 0,000\,000\,000\,050\,79\,p^3 \text{ } ^1)$$

berechneten innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen überein; ebenso die Resultate von den übrigen Salzen mit den theils aus Kohlrausch's Versuchen interpolirten, theils nach der Formel:

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechneten Zahlen (wo k_0 und k_t die Leitungsfähigkeit bei 0, resp. t° , α und β Constanten).

Die folgenden Tabellen enthalten in der mit t bezeichneten Columnne die Ablesungstemperaturen, unter W die zugehörigen, auf Quecksilber bezogenen Widerstände der Lösungen.

Zinksulfat

gesättigt bei 42,8°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 65,01).

t	W	t	W	t	W
60°	208,3	40°	322,0	20°	590,8
58	216,4	38	339,1	17	656,3
56	223,9	36	356,7	16	679,7
54	232,9	34	378,3	14	735,7
52	244,0	32	398,9	12	796,3
50	255,2	30	429,2	10	858,7
48	266,1	28	457,8	8	938,5
46	279,0	26	485,0	6	1005,1
44	292,2	24	516,4	5	1049,7
42	306,5	22	552,2		

Zinksulfat

gesättigt bei 8,6°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 47,65).

t	W	t	W	t	W
45°	215,7	12°	496,6	1°	716,3
40	237,9	10	530,3	0	744,7
35	263,6	9	548,3	-2	800,0
30	296,0	8	565,7	4	862,5
25	335,7	7	586,9	6	941,8
20	383,8	6	606,9	7	984,1
15	452,4	4	652,9		

1) wobei $l_{20^{\circ}}$ die Leitungsfähigkeit bei 20°, p den Salzgehalt auf 100 Theile Wasser bedeutet.

Natriumsulfat.

gesättigt bei 19,7°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 19,07).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
45°	105,3	19°	178,4	0°	308,2
40	114,9	18	183,1	- 2	326,0
35	125,8	16	193,0	4	356,8
30	138,7	14	203,8	7	399,0
25	154,7	10	227,5	8	414,5
22	165,7	7	248,0	9,5	438,8
20	174,3	3	280,0	9,8	Kryst.

Magnesiumsulfat

gesättigt bei 40,6°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 45,87).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
60°	223,2	35°	381,5	14,5	735,0
55	243,6	30	442,5	10	877,0
50	268,4	25	514,4	5	1087,6
45	299,4	20	605,7	4	1136,7
40	336,3				

Natriumcarbonat

gesättigt bei 21,1°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 27,05).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
50°	88,0	35°	123,0	15°	218,6
48	91,3	30	139,6	10	260,2
44,5	98,2	25	160,2	5	316,4
40	109,8	20	186,1		

Calciumchlorid

gesättigt bei 18,2°.

(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 71,50).

<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>t</i>	<i>W</i>
40°	111,6	15°	203,4	- 1,5°	342,5
35	124,0	10	234,8	2,5	356,4
30	138,4	5	272,6	3,5	369,7
25	155,6	3,5	286,1	4,5	383,6
20	176,5	- 0,5	330,3	4,9	Kryst.

In den beigegebenen Widerstandscurven ist der Punkt der Sättigung durch eine punktirte verticale Linie markirt.

Die mitgetheilten Beobachtungszahlen und die daraus construirten Curven lassen klar erkennen, dass bei keiner der untersuchten Salzlösungen, während sie in den übersättigten Zustand übergeht, eine plötzliche Aenderung des specifischen Leitungsvermögens eintritt. Die Widerstandscurven verlaufen durchaus continuirlich. Es ist nicht möglich, aus dem blossen Aussehen der Curve darauf zu schliessen, ob und von welcher Stelle an die Lösung übersättigt war. Die Werthe der Leitungsfähigkeit der übersättigten Lösung lassen sich mit genügender Annäherung mittelst der Kohlrausch'schen Formel (vgl. p. 650):

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechnen bei Benutzung der gleichen Werthe der Coëfficienten, wie man sie für die ungesättigte Lösung erhielt.

Bei den geringen Flüssigkeitsmengen, mit denen gearbeitet wurde, und der kleinen Oberfläche der Lösung bot es keine Schwierigkeit, die Beobachtungen bis weit in den übersättigten Zustand hinein fortzusetzen. Spontane Krystallisation trat nur selten ein, und zwar meist bei Temperaturen unter 0°. Dieselbe zeigte sich durch ein plötzliches starkes Ansteigen des Widerstandes an, der in einigen Fällen innerhalb einer Minute sich verdreifachte.

Wie schon p. 643 bemerkt, hat v. Beetz einige seiner Zinksulfatlösungen auch bei Temperaturen unterhalb des Sättigungspunktes untersucht. Seine Versuchsreihen 23 und 24 sind mit Lösungen von 53,9, resp. 60,8 Theilen Salz in 100 Theilen Wasser angestellt, Concentrationen, welche mit denen von zweien meiner Lösungen zufällig nahe übereinstimmen. Vergleicht man die Widerstandscurven, insbesondere die der Beetz'schen Lösung 23, die er bis 0° abkühlte, so zeigen dieselben genau den gleichen Verlauf, wie meine Curven für die entsprechenden Salzgehalte. Allein v. Beetz bemerkt (p. 18), seine Lösungen 23 und 24 seien erstarrt gewesen. Dagegen stieg bei meiner Lösung von 54,79 Proc. Salzgehalt der Widerstand, als Krystallisation eintrat, rasch

auf mehr als das Doppelte, während im übrigen die Curve mit der Beetz'schen Curve Nr. 23 übereinstimmt.

Die beiderseitigen Resultate enthalten somit einen Widerspruch. Thatsächlich habe ich mich überzeugt durch wiederholtes Lüften des Filzdeckels und Beleuchten des Widerstandsgefäßes, dass die Lösung bis zur letzten Ablesung (bei $+1^{\circ}$) flüssig blieb; die Krystallisation, die sich rasch durch die ganze Flüssigkeit verbreitete und dieselbe in einen Brei von seifenartiger Consistenz verwandelte, fand erst bei 0° statt. Es ist wohl anzunehmen, dass die Beetz'sche Lösung erst am Ende seines Versuches, nach der letzten Ablesung krystallisirt ist.

Andererseits sei erwähnt, dass W. Kohlrausch¹⁾ beim Erstarren des geschmolzenen Jodsilbers keine plötzliche Widerstandszunahme beobachtet hat.

F. Kohlrausch fand bei übersättigten Lösungen von Salmiak und essigsauerm Natron (p. 644) ebenfalls stetigen Verlauf der Leitungsfähigkeit an der Grenze des übersättigten Zustandes. Dass er selbst bei Beginn der Krystallisation keine sehr auffallende Aenderung beobachtete, hat einmal darin seinen Grund, dass seine Lösungen erst relativ wenig übersättigt waren, dann aber in der Art und Weise, wie die Krystallbildung erfolgt. Denn da dieselbe stets von einem einzigen Punkte aus, dem Punkt, an dem die erste regelmässige Aggregirung von Salzmoecülen zu festen Krystallindividuen beginnt, durch die ganze Masse sich verbreitet, so kann von einer sprungartigen Widerstandszunahme gewöhnlich nicht die Rede sein. Höchstens in dem Fall, dass eine sehr stark gesättigte Lösung krystallisirt, bei welcher die Krystallisation so rasch fortschreitet, dass während dessen die Temperatur nicht sinkt, oder gar trotz der Wärmeabgabe nach aussen etwas ansteigt.

Im allgemeinen wird jedoch nur die Leitungsfähigkeit rascher abnehmen, als in dem Fall, wo die Lösung flüssig bleibt, um so rascher, je weiter unter den Sättigungspunkt sie abgekühlt ist, sodass sie sich in ihrem Verlauf dem Gesetz der Formel:

$$k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad \text{nicht mehr fügt.}$$

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 647. 1882.

Das durch die mitgetheilten Versuche festgestellte Verhalten übersättigter Salzlösungen bezüglich der Leitungsfähigkeit, das, wie erwähnt, für einige wenige Substanzen in der Hauptsache schon bekannt war und hier bei einer grösseren Anzahl von Salzen nachgewiesen worden ist, bietet nichts Ueberraschendes. Es war im Gegentheil vor auszusehen, wenn man sich die sonstigen Eigenschaften einer übersättigten Lösung vergegenwärtigte. Dieselbe unterscheidet sich in ihrem Aussehen bekanntlich in nichts von der ungesättigten. Selbst unter dem Mikroskop können ausgeschiedene feste Theilchen nicht wahrgenommen werden; Dichte und Viscosität ändern sich stetig beim Ueberschreiten des Sättigungspunktes; man hat also keinen Grund zu der Vermuthung, dass der Leitungswiderstand eine plötzliche rasche Zunahme erfahren soll.

Gay-Lussac¹⁾ nahm an, dass eine übersättigte Lösung sich in einem Zustande labilen Gleichgewichtes befinde, der bestehen bleibt infolge einer gewissen Trägheit der Molecüle. eines passiven Widerstandes, den sie jeder Aenderung ihres Zustandes entgegensetzen.

Diese Hypothese würde zur Erklärung unseres obigen Resultates ausreichen; weit ungezwungener jedoch lässt sich damit die Ansicht von Loewel²⁾ in Einklang bringen, zu der derselbe bei seinen eingehenden Untersuchungen übersättigter Lösungen des Natriumsulfats gelangt ist. Loewel fand, dass die drei Modificationen, in denen dieses Salz krystallisirt: mit 10 Molecülen Wasser, mit 7 Molecülen und als wasserfreies Salz, verschiedene Löslichkeit besitzen. Entgegen der Meinung Gay-Lussac's, dass beim Auflösen des krystallisirten Salzes die einzelnen Molecüle ihr Krystallwasser behalten, also auch noch im flüssigen Zustande in der Form $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ vorhanden sind, schliesst Loewel aus seinen Versuchen, dass beim Uebergang in den flüssigen Zustand unter allen Umständen die wasserhaltigen Molecüle zerfallen, man also stets wasserfreies Salz in Lösung hat.

1) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. 11. p. 304. 1819.

2) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) 49. p. 32. 1857.

Was die Constitution dieser Salzmoecüle in der Lösung betrifft, so gelangt Loewel zu der Annahme, dass dieselbe sich von der des Salzes mit $10\text{H}_2\text{O}$ sowohl, als der mit $7\text{H}_2\text{O}$. als auch von der des wasserfrei krystallisirenden Salzes unterscheide. Sie lasse sich nicht näher bestimmen, und er schlägt daher vor, sie „moleculare Constitution des Natriumsulfats in Lösung“ zu nennen. Je nach den Bedingungen, unter denen man eine heiss gesättigte Lösung erkalten lässt: ob unter Luftabschluss oder bei Luftzutritt, ob unter Erschütterung oder bei ruhigem Stehen, ob man endlich Krystalle der einen oder anderen Modification damit in Berührung bringt, scheidet sich das Salz in einer der verschiedenen Formen ab.

Kühlt man in verschlossenen, ruhig stehenden Gefässen ab, so kann die Lösung bis zu Temperaturen unter 0° flüssig bleiben; man hat es jedoch dann nicht mit einer übersättigten Lösung im eigentlichen Sinn des Wortes zu thun; eine solche gibt es, nach Loewel's Annahme, streng genommen nicht. Sondern die Salzmoecüle besitzen die „Constitution des Natriumsulfats in Lösung“, und es scheidet sich das Salz, wenn die Temperatur genügend erniedrigt wird, in der Form aus, die bei niederen Temperaturen die grösste Löslichkeit besitzt.

Ueberträgt man diese Annahme, die durch Loewel's Versuchsergebnisse grosse Wahrscheinlichkeit gewinnt, auch auf andere Salze, so erklärt sich damit die Stetigkeit in der Aenderung des Leitungsvermögens auf einfache Weise. Die Constitution der in Lösung befindlichen Moecüle bleibt stets die gleiche, solange alles Salz sich noch im flüssigen Zustande befindet, einerlei, ob man es mit einer verdünnten, concentrirten oder sogenannten übersättigten Lösung zu thun hat. Eine Ursache zu irgend welcher Unregelmässigkeit im Fortschreiten der Widerstandsänderung ist nirgend vorhanden, und das Leitungsvermögen bei irgend einer Temperatur, im Gebiete des ungesättigten sowohl als des übersättigten Zustandes lässt sich mit Hülfe der gleichen empirischen Formel ermitteln.

Dass dies der Fall ist, haben die oben mitgetheilten Ver-

suche für eine kleine Anzahl von Salzen dargethan; doch der Schluss erscheint berechtigt, dass alle Salze, die wasserhaltige Krystalle bilden, sich analog verhalten. Eine Ausdehnung der Versuche auf weitere Substanzen, speciell auch auf organische Salze, dürfte sich verlohnen.

Anmerkung. Bei einem der Versuche mit Natriumsulfat, bei dem eine Lösung von 47,3 Theilen (wasserfreiem) Salz in 100 Theilen Wasser untersucht wurde, fand in dem Temperaturintervall von $+10$ bis 4° Krystallbildung statt, die ich erst am Schlusse des Versuchs bemerkte. In der Biegung des Widerstandsgefässes fanden sich einige wenige Krystalle von zusammen etwa $1\frac{1}{2}$ ccm Volum. Dieselben hatten sich ganz allmählich gebildet, und ohne Zweifel ist die stärkere Krümmung an der betreffenden Stelle der zugehörigen Curve (s. Fig. 10) auf diese Ursache zurückzuführen. Die Krystallform war die des Salzes mit 7 Molecülen Wasser. Als ich dann nach dem Oeffnen der Widerstandsröhre ein Kryställchen des Salzes mit 10 Wasser hineinwarf, erstarrte rasch die ganze übrige Masse in dieser letzteren Modification. Die hier beobachtete Art der Bildung der Form mit $7\text{H}_2\text{O}$ stimmt aber vollständig überein mit den Angaben von Loewel über die Bedingungen, unter denen man diese Modification des Natriumsulfats erhält.¹⁾

Die vorstehende Untersuchung wurde vor Jahresfrist im physikalischen Institut der technischen Hochschule zu München ausgeführt, dessen Vorsteher, der leider in diesen Tagen dahingeschiedene Prof. Dr. W. von Beetz, mich durch die Anregung zu dieser Arbeit und die Liberalität, mit der er mir die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet hat.

1) Vgl. die citirte Abhandlung l. c. p. 53.