

II. Ueber Wechselzersetzung beim Mischen von Salzlösungen, und über die Dichtigkeits- und Brechungsverhältnisse einiger wässrigen Salzlösungen bei verschiedener Concentration; ¹⁾
von Dr. Karl Hofmann in Ofen.

(Vom Verf. mitgetheilte Uebersetzung einer der ungarischen Academie am 12. Febr. 1868 vorgelegten Abhandlung.)

Die Molecularkräfte bedingen wesentlich verschiedene Klassen von Erscheinungen, je nachdem sie in der gegenseitigen Reaction stofflich gleichartiger oder verschiedenartiger Theilchen ihren Ursprung nehmen. Auf der Wechselwirkung zwischen gleichartigen Theilchen beruhen die Verhältnisse des Aggregatzustandes der Materie; in den chemischen Vorgängen giebt sich die Thätigkeit zwischen ungleichartigen Theilchen kund. — Die Verhältnisse, welche die Körper in diesen Beziehungen wahrnehmen lassen, die Zustandsänderungen, wie sie eine homogene Materie in verschiedenen Stadien der Aggregation darbietet; anderseits die Bildung gleichartiger Körper aus ungleichartigen, und umgekehrt, die chemische Zerlegung zusammengesetzter Körper; alles dieses führt mit Nothwendigkeit zu der Annahme, dafs sowohl den gleichartigen als ungleichartigen Theilchen gegeneinander eine, von einer gewissen gegenseitigen Ferne an merkbar werdenden Tendenz zur Vereinigung, eine Anziehung zukomme, und ferner ebenso, dafs zwischen ihnen eine Abstofsung thätig sey, welche sich diesem Bestreben entgegenstellt.

Vermöge dieser beiden Tendenzen wirken in jedem Augenblicke in irgend einem physischen Zustande in der

1) Die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Messungen wurden sämmtlich noch in den ersten Monaten des Jahres 1863 zu Heidelberg im physikalischen Laboratorio des Hrn. Prof. Kirchhoff ausgeführt, der mir in liberalster und gütigster Weise die Benutzung der erforderlichen Messinstrumente gestattet hatte. Meine rasche Abreise von Heidelberg machte mir es unmöglich alle die nöthigen zeitraubenden Berechnungen und die schließliche Zusammenstellung der Resultate noch dort zu Ende zu führen; — erst jetzt konnte ich, inzwischen eingetretener Verhältnisse wegen, die hiezu erforderliche Zeit gewinnen.

Sphäre ihrer Aufeinanderwirkungsfähigkeit befindliche Stofftheilchen mit einer resultirenden Kraft aufeinander, und insofern dieselbe eine anziehende ist, welche die Theilchen zu mehr oder weniger stabilen Gleichgewichtslagen zu vereinigen, und in diesen festzuhalten bestrebt ist, wird diese als Cohäsionskraft und als chemische Kraft, chemische Affinität oder Verwandtschaft bezeichnet, je nachdem sie zwischen gleichartigen, oder stofflich verschiedenartigen Theilchen thätig ist.

Wie die Cohäsion zur Bildung fester oder tropfbar flüssiger Körper befähigt und in solchen, sofern sie eine gleichartige Materie darstellen, zunächst immer die nächsten Molecüle mit größerer oder geringerer Stärke aneinander gebunden erhält; so ist es die Affinität, welche das Entstehen substantiell zusammengesetzter Materien ermöglicht, und welche die entfernteren, ungleichartigen Theilchen in den näheren und gegeneinander gleichförmigen Theilchengruppen einer solchen zusammengesetzten homogenen Materie in fester Lage aneinander gebunden erhält.

Die allgemeine Gleichartigkeit, die sonst zwischen Cohäsion und Affinität herrscht, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dafs durch die nämliche Ursache, durch welche schliesslich bei allen Körpern die Cohäsionskräfte behoben werden können, durch Erwärmung, endlich auch die stabilste chemische Verbindung in ihre Bestandtheile zerlegt wird.

Wenn Materien von verschiedener Natur mit einander in Berührung gebracht werden, so ist die eintretende Wirkung eine Folge der Action der Theilchen der *verschiedenen* Materien aufeinander, und ist die Affinität zwischen ihnen im Stande sie aus ihren bisherigen Lagerungen loszureißen, so vereinigen sie sich, und es entsteht eine neue homogene Materie, deren moleculare Lagerungsform bedingt wird wieder durch das Kräfteverhältniß zwischen *allen* den Theilchen, welche die neue Substanz constituiren. Indem es uns gelingt solche Substanzen wieder zu zerfallen, haben wir aus den bei chemischen Vorgängen entstehenden Kör-

pern Aufschluß erhalten über die Arten der nach unseren heutigen Kenntnissen einfachsten Materien, und über die Vereinigungsformen nach gegenseitigen Mengenverhältnissen der Theilchen, deren solche fähig sind. —

In dieser Beziehung ergaben sich unter den chemisch zusammengesetzten Materien zwei wesentlich verschiedene Klassen zu erkennen, die wir in den Bezeichnungen *chemische Verbindungen* und *chemische Mischungen* unterscheiden. Die ersteren charakterisiren sich als homogene Materien, deren Gleichartigkeit nur in ganz bestimmten relativen Mengenverhältnissen der zusammensetzenden Stoffe zu bestehen vermag, während bei den Mischungen die letzteren allgemein innerhalb bestimmter Gränzen beliebig geändert werden können, ohne dafs das Gemenge aufhörte homogen zu bleiben.

Wenn nun solche Verbindungen durch Zusammenbringen verschiedenartiger Materien erzeugt werden, so sind wir im Stande durch Vergleichung der substantiellen Zusammensetzung der erzeugten Körper mit jener der ursprünglich angewendeten, auf die Lagerungsänderung zu schliessen, welche die Theilchen der mit einander in Berührung gebrachten Substanzen erfahren haben. Wir erhalten hierdurch Aufschluß über die *Art* der Metamorphose, als welche sich der chemische Vorgang hinsichtlich der Substanzen darstellt, und wir vermögen diesen als einen Act der Verwandtschaftsthätigkeit zu erkennen. Allein um ein Urtheil zu gewinnen, welchen Antheil an der sich vollziehenden Stoffumlagerung der Verwandtschaft gebührt, der gegenseitigen Einwirkung der Theilchen der verschiedenartigen mit einander zu Wechselwirkung gebrachten Substanzen, darüber fehlen uns derzeit bestimmte Anhaltspunkte; weil sich hinsichtlich der erzeugten *Körper*, welche allein unserer Beurtheilung vorliegen, der Vorgang nicht *nur* als ein Act der Verwandtschaft, sondern auch sich wesentlich *mit* vollzieht unter der Einwirkung der gegeneinander *gleichartigen* Theilchen oder Theilchengruppen, welche die angewendeten und die neu entstehenden Körper zusammensetzen, wobei wir dann

anderseits den Einfluss dieses Momentes nicht abzugränzen vermögen. — Die Vorgänge sog. wahlverwandtschaftlicher Zersetzung erlauben, nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen über die Resultate der eintretenden Stoffumlagerung, keinerlei Folgerungen auf die relative Gröfse der Verwandtschaft der in Conflict gerathenden Stoffarten zu machen; sie würden es gestatten, wenn uns die nähere Stoffgruppierung bekannt wäre, die eintritt, so lange sich die Theilchen der zu gegenseitiger Einwirkung gebrachten Substanzen noch alle in dem Gebiete ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden.

Derlei Vorgänge führen sich in den einfachsten Fällen zurück auf die Zerlegung einer Verbindung zweier elementarer Stoffe durch Zufuhr eines dritten, welcher mit einem dieser ersteren eine Verbindung eingeht. In der bei der Berührung zunächst eintretenden Umlagerung prägen sich die ungleichen Verwandtschaftsverhältnisse aus; allein über diese geben uns unsere derzeitigen Kenntnisse nur ganz unvollständigen Aufschluss. Denn wir kennen nur die neugebildeten *Körper*, insofern sich solche als höhere Moleculaggregate räumlich für sich gesondert haben; in dem Maafse aber als dies geschieht, als sie sich aus der innigen Mischung trennen, entziehen sich ihre Theilchen der Einwirkung der übrigen. Dieses Austreten ist aber auch wesentlich bedingt durch die Kräfteintensität, die zwischen den gegeneinander gleichartigen nächsten Theilchen der austretenden Körper herrscht. Anderseits läfst sich, selbst wenn wir in der Wärme, welche bei der Verbindung der Stoffe entsteht, ein allgemeines Maafs zur Vergleichung der verschiedenen Verwandtschaften besäfsen — was derzeit nicht der Fall ist, wie Schroeder van der Kolk ¹⁾ unlängst darlegte — dennoch aus der ungleichen Verwandtschaft durchaus nicht die unmittelbar eintretende Umlagerung *a priori* feststellen. Denn es ist diese eine *resultirende* Wirkung, die sich möglicher Weise auf sehr verschiedene Art aus ihren Componenten zusammensetzen kann, und wir sind keineswegs be-

1) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 439. Ueber die mechan. Energie der chem. Wirkungen.

reichtigt irgend eine bestimmte Weise, oder gar immer eine einfache Zusammensetzung aus denselben als die statthabende anzunehmen.

Es war bekanntlich Bergmann, welcher zur Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen von der Annahme so ganz einfacher Zusammensetzung ausging. Wenn man zu den Substanzen *A* und *B*, welche mit einander sich nicht vereinigen, eine dritte *C* hinzubringt, zu der sie beide das Bestreben besitzen, eine constante Verbindung einzugehen, so vereinigt sich nach ihm *C* zunächst immer mit demjenigen Körper, welcher die gröfsere Verwandtschaft besitzt, und sättigt ihn ganz in einer Menge, wie solche die chöchiometrischen Gesetze bestimmen. Bleibt dann noch ein Rest, so kann damit erst die Verbindung mit der Substanz von schwächerer Verwandtschaft entstehen. — Berthollet fafste die Verwandtschaftsvorgänge von allgemeinerem Gesichtspunkte auf; nach ihm theilt sich *C* unter allen Umständen an *A* und *B*, und wie grofs auch der Unterschied ihrer Verwandtschaft zu *C* sey, immer bilden sich alle die möglichen Verbindungen, und zwar in Mengen, die er proportional setzt dem Producte aus den Mengen *A* und *B* in ihre Verwandtschaft zu *C*. Dieses Product nennt er die chemische Masse einer Substanz. Bleibt nun Alles im Gemenge, so herrscht chemisches Gleichgewicht; es wird dieses aber gestört, wenn entweder *AC* oder *BC* solche Verbindungen sind, dafs ihre ganze erzeugte Menge, oder ein Antheil davon, nicht in dem Aggregatzustande bestehen kann, wie das Gemenge; die austretenden Theile entziehen sich so der Action der übrigen, und in dem Maafse als Ausscheidung erfolgt, tritt auch fortwährend eine weitere Theilung nach der chemischen Masse ein. — Auch nach dieser Ansicht kann die totale Zerlegung einer Verbindung durch eine andere Substanz leicht eingesehen werden, wenn nur eines der Zersetzungsproducte oder Zersetzungseducte solcher Art ist, dafs es gar nicht in dem Aggregatzustande des Gemenges zu bestehen vermag, also in dem Maafse als es erzeugt wird, auch ganz austritt. Die Ausscheidung richtet

sich aber am wesentlichsten nach jenen Kräften, mit welchen die gleichartigen Molecüle der austretenden Körper aufeinander einwirken.

Aus den bekannten *Ausscheidungsresultaten* läßt sich sonach weder die eine noch die andere Ansicht erhärten, und es ist klar, dafs bei den Umlagerungsvorgängen bestimmende Schlüsse über die chemische Wirkung einer Substanz auf eine andere nur gewonnen werden können auf Grundlage der empirischen Kenntnisse der näheren Stoffgruppierung, die sich herstellt, so lange die Theilchen der Substanzen, welche man aufeinander einwirken läßt, sich noch völlig in dem Gebiete ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden. — Diefs findet statt, wenn und so lange diese Substanzen ein flüssiges homogenes Gemenge bilden, für alle Theilchen, welche dasselbe zusammensetzen. — Mit den Aufschlüssen, welche man dann bei verschiedenen Umsetzungsvorgängen über die nähere Verbindungsweise der Stoffe unter diesen Verhältnissen erhält, dürften die wichtigsten Grundlagen gewonnen werden, von denen aus es gestattet seyn wird, einheitliche Gesichtspunkte zur Erklärung der Verwandtschaftsvorgänge zu erlangen.

Dies ist längst erkannt worden, und man war seither auf verschiedene Weise bemüht Aufschluss über die nähere Stoffgruppierung zunächst in Mischungen zu erlangen, die durch Vereinigung zersetzbarer Salzlösungen bereitet wurden. Allein es bieten sich von vornherein grofse Schwierigkeiten dar und man ersieht kaum einen Anhalt, um in solchen homogenen Gemischen ein Urtheil über die nähere Vergesellschaftung der Bestandtheile zu gewinnen, zu entscheiden wie weit sie chemisch verbunden und wie weit dann bloß gemengt seyn. — Die gewöhnlichen chemischen Prüfungsmethoden, welche auf Ausscheidung von Körpern beruhen, schliessen sich von vornherein jeder Anwendung aus. Es bleibt sonach nur die Möglichkeit geboten, die Stoffassociation in der Mischung aus ihren physikalischen Verhältnissen zu eruiren. — Eine bloß qualitative Untersuchung von Erscheinungen, die sie darbietet, aus denen wir

sonst auf das Vorhandenseyn bestimmter Stoffe schliessen, überhaupt nur um beurtheilen zu können, ob die Umlagerungen im Sinne Berthollet's oder Bergmann's vor sich gegangen wären, könnte aber nur dann Aufschluss geben, wenn diese Erscheinungen in erkennbarer ganz specifisch eigenthümlicher Weise nur den einzelnen der ebenfalls vorhandenen näheren und blos gemischten Bestandtheilen zukämen. Derlei Fälle sind aber sehr selten, weil sich auch bei chemischen Verbindungen die Natur ihrer Bestandtheile meist mehr oder weniger geltend macht; abgesehen davon tritt aber dann noch die Schwierigkeit auf, dass es sich *a priori* nicht bestimmen lässt, in wie weit Eigenschaften, die gewisse Stoffcomplexe für sich hervorrufen, durch die Gegenwart anderer in der Mischung modificirt werden. — Derlei Versuche haben daher auch bis jetzt zu keinen stichhaltigen Ergebnissen in Bezug der Frage geführt.

Es giebt jedoch noch einen ganz allgemeinen Weg, auf welchem die Frage einer qualitativen und quantitativen Lösung fähig ist; nämlich mittelst der *Messung* physikalischer Eigenschaften.

Im Wesen beruht seine Möglichkeit auf dem Umstande, dass zwischen wahren chemischen Verbindungen, die nur in bestimmten Mengenverhältnissen eingegangen werden, und homogenen Mischungen, die sich, wenigstens innerhalb bestimmter Gränzen, nach allen möglichen Mengenverhältnissen vollziehen, eine wesentliche Verschiedenheit herrscht hinsichtlich des *Verhältnisses*, nach welchem physikalische Eigenschaften der Componenten auf den zusammengesetzten Körper übertragen werden.

Wenn man die Substanzen *A* und *B* in ihrem Atomgewichtsverhältnisse zusammenbringt, so wird, so lange man beide noch so weit getrennt hält, dass sie als selbstständige Körper bestehen, das Ganze die Summe aller Eigenschaften von *A* und *B*, also als gleichartig gedacht, irgend ein körperlicher Theil davon das arithmetische Mittel aus dem Maasse dieser Eigenschaften an den Componenten und den relativen Mengen derselben, zeigen. Sobald beide sich aber

wirklich zu einer gleichartigen Masse vereinigen, so wird dieß allgemein nicht mehr der Fall seyn können, weil neue Bedingungen durch die Wechselwirkung der verschiedenartigen Theilchen, jener von *A* auf *B*, und umgekehrt, entstehen. In Folge dessen können gewisse Eigenschaften der Mengtheile vernichtet werden, andere neu entstehen; die übrigen Eigenschaften, die auf den zusammengesetzten Körper übertragen werden, erleiden dann, wenn man ihr Maas mit dem eben genannten Mittelwerth vergleicht, eine mehr oder weniger merkliche Aenderung. Wurde keine weitere Arbeit von Außen zu- oder abgeführt, so findet die Stattgehabte chemische Action in dem Aenderungswerthe einer solchen Eigenschaft einen Ausdruck ihres Wirkungsmaasses, vorausgesetzt, daß der Cohäsionszustand des Gemenges und zwar der ursprünglichen Componenten der nämliche ist. — Die Erfahrung zeigt nun, daß hinsichtlich der Größe dieser Aenderung eine wesentliche Verschiedenheit zwischen wahren chemischen Verbindungen und homogenen Mischungen besteht. Während bei ersteren die Aufeinanderwirkung der ungleichen Substanzen eine energische, heftige, ist und immer einige solcher Eigenschaften eine jähe, sprungweise Aenderung vom Mittelwerthe erfahren, ein ganz neuer Körper entsteht, der mit den Componenten nur wenig Aehnliches hat, herrscht bei bloß homogener Mischung ein anderes Verhältniß. Hier erlangt die im Allgemeinen wohl auch eintretende Aenderung immer nur einen geringen Werth; dem zu Folge tritt auch in der Mischung die Natur ihrer Componenten, je nachdem eine oder die andere an Menge verwaltet, immer deutlich zu Tage; und weil das relative Mengenverhältniß der Componenten innerhalb gewisser Grenzen stetig geändert werden kann, ohne daß die Mischung den Charakter ihrer Gleichartigkeit verlöre, so erfährt auch der Aenderungswerth der Eigenschaften innerhalb dieser Grenzen eine stetige Abänderung, und es läßt sich bei solchen die Abhängigkeit desselben von den relativen Mengen der Componenten ermitteln.

Es ist hierdurch die Möglichkeit geboten, die in Rede

stehende Frage zu lösen, wie dies nach folgender Betrachtung näher eingesehen werden kann.

Gesetzt, es werden nach bestimmten relativen Mengen mehrere Substanzen zusammengbracht, die sich nicht alle und ganz zu einer einzigen chemischen Verbindung vereinigen, sondern ein homogenes Gemische bilden. Dieses ist dann ein Gemenge der erzeugten Verbindungen und der allenfalls unverbunden gebliebenen Reste. Wir wissen welche Arten von Verbindungen möglicher Weise entstehen können und wir kennen somit für die gesammte Mischung einerseits das relative Mengenverhältniß ihrer *letzten* Bestandtheile, nach den ursprünglich angewendeten Substanzen, dann anderseits qualitativ ihre *möglichen näheren* Mengcomponenten. Um nun die *wirklichen* unter diesen zu ermitteln, dazu bedarf es, bei Berücksichtigung der Grundsätze der Stöchiometrie über die Verbindungsverhältnisse der Substanzen, der Vergleichung des Maafses von physikalischen Eigenschaften an der gesammten Mischung mit jenem, welches diese an den möglichen Mengcomponenten einzeln für sich genommen, zeigen, vorausgesetzt, daß wir die Abhängigkeit der Abänderung der Eigenschaften, welche sie durch die Gegenwart der anderen Substanzen in der Mischung erfahren, ermittelt haben. Denn für eine genügende Zahl von Eigenschaften giebt es nur *ein* Verhältniß der Mengglieder, nach Art und relativen Mengen, nach welchem sie in der gesammten Mischung die Eigenschaften in dem Maafse, als sie sich darbieten, erzeugen können. — Dies gilt in aller Strenge, sobald für die Eigenschaften nicht ein ganz bestimmtes Verhältniß statt hat, auf das ich später zurückkommen werde.

Dieser Weg ist schon mehrfältig versucht worden, bei Mischung von Salzlösungen, deren Salze sich wechselseitig zersetzen können, indem man die Löslichkeitsverhältnisse oder die Dichtigkeit als Eigenschaft zur Vergleichung benutzte. Allein die angestellten Versuche haben keine stichhaltigen Ergebnisse geliefert, weil die gezogenen Schlüsse auf der ganz unbewiesenen Voraussetzung basirten, daß in

dem Gemenge nachher das Maafs der Eigenschaft sich als das arithmetische Mittel zusammensetze aus den relativen Mengen der Verbindungen, welche das Gemenge bilden, und dem Maafse der Eigenschaft, das diesen einzeln, für sich genommen, zukommt. Eine so einfache Summirung der Eigenschaften findet allerdings bei Mischungen gasförmiger Substanzen statt; allein bei flüssigen Mischungen, auch wenn der Aggregatzustand der einzelnen Mengglieder der nämliche ist, wie jener des Gemisches, da hat sie in voller Schärfe wohl niemals Gültigkeit. Darnach würde folgen, dafs die Theilchen der verschiedenen Mengglieder keine Anziehung aufeinander ausübten, und doch zeigt der Umstand, dafs sich die Mengglieder zu einer homogenen Flüssigkeit vermengen, unzweifelhaft eine solche an; auch ersieht man unzweideutig, dafs dieselbe unter Umständen selbst bei blofsen Mischungen sehr merkliche Werthe besitzen müsse, schon z. B. aus den sehr auffälligen Contractionen, welche beim Verdünnen von Salzlösungen eintreten. — Andererseits fand man nicht die Mittel um die Werthe der Aenderungen der Eigenschaften zu bestimmen, welche in Folge eben dieser Aufeinanderwirkung eintreten.

Es hat in jüngster Zeit Prof. Than in den Mittheilungen der ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft ¹⁾ einschlägige Versuche mitgetheilt, aus welchen er, nach den Löslichkeitsverhältnissen, für die Salze KCl und $NaSO_4$, ferner KCl und $NaNO_3$, wahrscheinlich zu machen sucht, dafs weder diese Verbindungen, noch deren totalen Umsetzungsproducte in einem wässrigen Gemische unverändert nebeneinander bestehen können, sondern dafs sie in solchem eine partielle wechselseitige Zersetzung im Sinne Berthollet's erleiden. — Gegen die Stichhaltigkeit dieser Folgerung läfst sich der eben erhobene Einwand geltend machen.

Than wog von den im ersten Falle möglichen vier Salzen, KCl , $NaSO_4$, $NaCl$, KSO_4 , einander aequivalente Gewichtsmengen ein, und bestimmte die kleinsten Wassermengen, die bei einer bestimmten Temperatur nöthig sind,

1) *Magyar természettudományi társulat közlönye* 1865, Bd. 5, S. 29.

um diese *einzel*n gerade zu lösen; er vermengte hierauf die nämlichen absoluten Gewichtsmengen der ersten beiden Salze und ermittelte die Wassermenge, welche das Gemische zu seiner Lösung bei der vorigen Temperatur erforderte. Unter der Voraussetzung, daß die Löslichkeitsverhältnisse eines Salzes durch die Gegenwart eines anderen in der Mischung *nicht abgeändert* werden, wäre diese Wassermenge, falls die angewendeten Salze unverändert in der Lösung enthalten wären, oder sich darin total umsetzen, gleich der Summe der vorhin für die ersten, oder für die letzten beiden gefundenen Wassermengen, während, wenn sie sich partiell zersetzen, irgend eine zwischen diesen beiden Gränzmengen liegende Wassermenge erforderlich wäre. — Die beiden Gränzwerte ergaben sich in dem gegebenen Falle als ziemlich weit auseinanderliegend und jener der Salzcomplexion $KCl + NaSO_4$ entsprechende, als den kleinern. — Than fand nun in Wirklichkeit diese (hypothetisch) kleinste Wassermenge zur Lösung des Salz-Gemisches nicht hinreichend, während sich dasselbe, obwohl schwierig, nach einiger Zeit dennoch in einer Menge Wassers löste, welche die Mitte zwischen den beiden Gränzmengen einnimmt; er schließt hieraus, daß beim Lösen eine partielle Zersetzung erfolgt sey, so daß in der Mischung die vier Salze KCl , $NaSO_4$, $NaCl$, KSO_4 entstanden seyen, wobei, unter der gemachten Annahme, die gefundene Wassermenge dem Falle entspricht, daß alle diese Salze untereinander im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte stehen. — Dieser Fall ist ein ganz specieller unter den unendlich vielen, welche bei partieller Zersetzung möglicher Weise eintreten können.

Es ist indessen einzusehen, daß die gezogene Folgerung nur dann zulässig ist, wenn die Voraussetzung, auf die sie gestützt wird, bewiesenermaassen richtig ist. Nun ist aber jedenfalls zu berücksichtigen, daß Löslichkeit einer Substanz zu einer anderen, durch die Gegenwart einer dritten im Gemische, welche mit keiner dieser eine chemische Verbindung eingeht, oft sehr beträchtliche Abänderungen erleidet; und so lange daher nicht der Nachweis geliefert wird, daß in dem

gegebenen Falle der Einfluss dieses Momentes gleich Null sey, oder dessen Werth bestimmt, läßt sich aus der beobachteten Abweichung der Löslichkeit des Gemisches von jener der angewendeten beiden zersetzbaren Salze für sich oder jener ihrer totalen Umsetzungsproducte, auch nicht angeben, *ob überhaupt*, und in *wie weit* diese Aenderung einer theilweisen chemischen Zerlegung zu den möglichen vier Stoffverbindungen zuzuschreiben sey. Es ist immerhin möglich, daß das Gemisch einen der beiden Gränzfälle darstelle und die gefundene Abweichung von den hierfür vorausgesetzten Werthen *nur* eine Folge der gegenseitigen Einwirkung der dann vorhandenen und bloß gemischten Salze sey. Than hebt selbst diese Unsicherheit hervor, glaubt aber wegen der Gröfse und Art der gefundenen Abweichung, diesen letzten Fall ausschließen zu müssen und die Abweichung nicht anders, als durch das Statthaben partieller Zerlegung erklären zu können. — Es kann indessen nicht geläugnet werden, daß die Löslichkeit einer Substanz durch die Gegenwart fremder in Mischungen unter Umständen wesentliche Veränderungen erleidet. Alsdann sind aber Versuchswerthe über die Einflussnahme dieses Momentes unbedingt erforderlich.

Than fand die nämliche Wassermenge zur Lösung erforderlich, wenn er ursprünglich die den vorigen äquivalenten Gewichtsmengen Na Cl und K SO_4 vermengte; woraus hervorgeht, daß sich in der Lösung immer die nämliche Salzcomplexion herstellt, mögen die nämlichen Stoffe ursprünglich in was immer für einer Verbindungsweise angewendet werden. Dieses Resultat, *a priori* wahrscheinlich, steht in völligem Einklange mit jenem aus den Graham'schen Diffusionsversuchen folgenden, wonach sich hinsichtlich der Diffusionsverhältnisse die Lösung der in äquivalenten Mengen gemischten Salze Na Cl und K SO_4 ganz so verhält, wie jene, welche aus einer Mischung äquivalenter Gewichtsmengen K Cl und Na SO_4 hergestellt wird. Das Nämliche ergibt sich auch aus den Versuchen von Ger-

land¹⁾, der zeigte, daß die Dämpfe aequivalenter Mischungen der Lösungen eben der vorigen Substanzen, so wie ferner einerseits von Na Cl- und KNO₆-Lösung, und andererseits K Cl- und NaNO₆-, und ebenso von NaSO₄- und KNO₆-Lösung und ihrer totalen Umsetzungsproducte, unter gleichen äußeren Verhältnissen, gleiche Spannkkräfte besitzen.

Die nämlichen Versuche über die Löslichkeit, wie bei den erstgenannten beiden Salzen, stellte Than auch mit K Cl und NaNO₆ an. Hier fand er aber, daß sich das Gemische schon an einer Wassermenge löste, welche etwas kleiner war, als der Mittelwerth zwischen den beiden hypothetischen Gränzmengen.

Auch aus den Dichtigkeitsverhältnissen suchte Than, nach analoger Methode, näheres über den chemischen Vorgang beim Vermischen von K Cl- und NaSO₄-Lösung zu erfahren. Indessen hält er selbst die hiernach gewonnenen Werthe in Hinsicht der fraglichen Verhältnisse nicht für Aufschluß gebend. Die Mischung zeigte merklich *größere* Dichtigkeit, als sie der gemachten Voraussetzung nach der *größere* unter den beiden Gränzwerten besitzen könnte; — woraus eben unzweideutig hervorgeht, daß, wie immer sich auch die Stoffe in der Mischung zu Salzen gruppieren mögen, jedenfalls die gebildeten ungleichen Salztheilchen selber eine merkliche gegenseitige Anziehung ausüben.

Einwände anderer Art, als die eben erhobenen, treffen die sehr sinnreichen Versuche, welche J. H. Gladstone²⁾ vornahm, um mit Hülfe der ungleichen Diffusionsfähigkeit, über die Zersetzungsergebnisse beim Vermischen zersetzbarer Salzlösungen Aufschluß zu erhalten. Er löste aequivalente Gewichtsmengen zweier solcher Salze, AB und A'B', in Wasser auf, und fügte über das Gemisch eine Schicht reinen Wassers. Hatten sich die Salze nicht, oder total umgesetzt, so mußten, wenn die ungleiche Diffusionsgeschwindigkeit der Stoffe selbst keine weitere Spaltung bewirkte,

1) Pogg. Ann. d. Physik und Chem. Bd. 124, S. 179.

2) Chem. News. Bd. 11, S. 97.

jedenfalls nach einiger Zeit in den einzelnen Wasserlagen immer je *zwei* Stoffe im Aequivalentverhältnisse zu einander stehen: im ersten Falle A und B , dann A' und B' , im letzten, wenn sich nämlich die Salze zu jenen AB' und $A'B$ umgesetzt hätten, A und B' , sowie A' und B . Er analysirte die überstehende Flüssigkeitsschichten, fand jedoch dieses Verhältniß nicht herrschend, indem da keine einzige der vier Substanzen zu den anderen mehr in dem geforderten Gewichtsverhältnisse stand. Daraus schloß er, daß beim Mengen partielle Zersetzung erfolgt sey und sich, der Berthollet'schen Ansicht gemäß, die vier möglichen Salze AB , $A'B'$, $A'B$, AB' gebildet hätten, die mit verschiedener Geschwindigkeit in das Diffusionsmedium gewandert seyen. — Ausgehend von den Diffusionscoefficienten, welche diesen Salzen *einzel*n gegen Wasser zukommen, versuchte Gladstone das relative Mengenverhältniß, in dem sie in der ursprünglichen Mischung gemengt seyn mußten, damit das in den überstehenden Lagen nach einiger Zeit angetroffene Verhältniß der einzelnen Stoffe sich herstellen konnte, zu berechnen. — Diese Berechnung ist aber gewiß unstatthaft, weil der Diffusionscoefficient jedes Salzes durch die Gegenwart der anderen Verbindungen sicherlich abgeändert wird. Die Voraussetzung würde sonst zu der Folgerung führen, daß die Molecüle der verschiedenen Salze gar keine Anziehung aufeinander ausübten.

Aber selbst in qualitativer Beziehung lassen Gladstone's Versuche, wie mir scheint, die Frage ganz unentschieden, weil die Erklärung, die er von der gefundenen Thatsache giebt, keineswegs die *einzig*e ist, die zulässig ist. — Ist es mit ausreichender Genauigkeit festgestellt, daß in der That während der Diffusion in den einzelnen Schichten der Flüssigkeit die Componenten A , B , A' , B' , untereinander nicht im Aequivalentverhältnisse vorhanden sind, so ist das der unmittelbare Ausdruck einer chemischen Zersetzung, welche innerhalb der ursprünglich angewendeten Salze in der Weise statt gefunden haben muß, so daß während der Diffusion in den einzelnen Lagen die Stoffe weder in der,

den ursprünglich angewendeten Salzen, noch deren totalen Umsetzung entsprechenden Gruppierung enthalten seyn konnten. Allein dieses Zersetzungsergebnis kann eben so gut erst in Folge der Einwirkung jener Kräfte eingetreten seyn, welche die Diffusion veranlassen, d. h. der Anziehung, welche an den Gränzlagen beider Medien von den Wassertheilchen auf jene der verschiedenen Componenten der Mischung, und umgekehrt, in *sehr verschiedenem* Maasse ausgeübt wird. Es ist da, allen Verhältnissen nach, sehr leicht möglich, — und der Gegenbeweis wird sich kaum führen lassen — das jene von Gladstone zur Erklärung vorausgesetzte Stoff-Gruppierung zu den möglichen vier Salzen, ganz wesentlich erst unter dem Einflusse jener ganz eigenthümlichen, unsymmetrischen Anziehungsverhältnisse eingetreten sey, die jedenfalls innerhalb der diffundirenden Medien so lange herrschen, als die Ausgleichung noch nicht erfolgt ist. — Auch wäre es keineswegs undenkbar, das durch die Diffusion nicht nur eine Trennung der ungleichen und blofs gemischten Salzmoecüle bewirkt, sondern diese selber weiter in ihre Componenten zerlegt würden, welche letztere dann mit ungleicher Geschwindigkeit weiter wanderten.¹⁾ Der Umstand, das bei den *einzelnen* Salzen keine Zerlegung der Salzmoecüle durch die Diffusion erfolge, vermag den Einwand noch keineswegs zu entkräften, da in dem *Gemische* von Salzen die ungleichen Theilchen in den einzelnen Verbindungen jedenfalls mit anderer, und unter bestimmten Umständen mit *geringerer* Stabilität aneinander gehalten werden, als für sich. Es kann da der Fall ganz leicht eintreten, das die Anziehungsdifferenz der Theilchen des Diffusionsmediums auf diese grösser wird, als die in Folge des Vorhandenseyns der übrigen Theilchen des Salzgemisches verringerte Kraft, mit der sie aneinander

1) Das in der That nicht nur Mischungen, sondern auch wahre chemische Verbindungen, deren Theilchen mit lockerer Verwandtschaft aneinander gebunden sind, durch Diffusion zerlegt werden können, dies haben Graham's Versuche an Alaunlösungen auf das Unzweideutigste dargethan.

gehalten werden, wobei dann nothwendig Spaltung erfolgen muß.

Es ist kaum zu erwarten, daß durch die Diffusionsversuche in der angeregten Frage Aufschluß erlangt werde, weil durch den Vorgang selber die Lagerungsverhältnisse der Theilchen in dem zu untersuchenden Medium geändert werden, ohne daß es abzusehen wäre, wie man das Maafs dieses Einflusses bestimmen könnte.

Es existiren meines Wissens keine Untersuchungen, welche der Beantwortung der Frage nach der näheren Verbindungsweise der Stoffe in flüssigen Gemischen solcher Substanzen, welche unter Umständen zerlegend aufeinander einwirken, näher gerückt wären, als die eben besprochenen; denn auch die citirten Versuche von Graham und jene von Gerland, welche man als Bestätigung der Ansichten Berthollet's über Wechselzersetzungsvorgänge angesehen hat, beweisen, wie mir scheint, doch nur, daß sich die nämliche Stoffverbindung erzeugt, wenn Mischungen, wie die untersuchten, aus gleichen Mengen der nämlichen Elementarbestandtheile hergestellt werden, mag man dazu diese Substanzen *ursprünglich* in irgend einer ihrer Verbindungsweisen anwenden; sie geben aber keinen Aufschluß, welche die entstehende Verbindungsform ist, unter den unendlich vielen möglichen. — Die Beantwortung dieser Fragen möglichst frei von hypothetischen Voraussetzungen zu versuchen, dies war der Vorwurf, den ich mir in gegenwärtiger Arbeit gestellt habe. — Es soll zunächst die Methode, welche hierfür gewonnen wurde, entwickelt, und dann die Versuche mitgetheilt werden, die nach ihr an einem bestimmten Beispiele durchgeführt wurden.

Es ist vorhin allgemein die Möglichkeit angedeutet worden, daß durch physikalische Beobachtung die in Rede stehende Frage beantwortet werde könne. Nachdem die gegenseitiger Einwirkung fähigen Substanzen vermengt wurden, ist die entstehende Mischung jedenfalls ein Gemische der erzeugten oder unverändert gebliebenen Verbindungen oder einfachen Stoffe, und es handelt sich nun darum, einen

Ausdruck zu finden für die Relation, in welcher das Maafs einer Eigenschaft der Mischung zu den relativen Mengen der näheren Mengtheile steht. In einer Mischung nun ändern sich die Eigenschaften stetig, wenn die Mengen der Mengglieder variirt werden; es ist also jedenfalls das Maafs einer physikalischen Eigenschaft derselben abhängig von den relativen Mengen der Mengtheile; — wie immer auch die Function, welche diese Abhängigkeit ausdrückt, beschaffen seyn mag, nothwendig muß sie in der allgemeinen Form:

$$\begin{aligned}
 M = f(x, y, \dots) = & a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \\
 & + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3 + \dots \\
 & + \alpha_2 xy + \alpha_3 x^2 y + \dots \\
 & + \beta_3 xy^2 + \dots \\
 & + \dots \dots \dots
 \end{aligned}$$

enthalten seyn, worin $x, y \dots$ die relativen Mengen z. B. Gewichtsmengen der Mengtheile; M den nach irgend einer Einheit gemessenen Betrag einer Eigenschaft an der Mischung; $a_0, a_1, a_2, a_3 \dots, b_1, b_2, b_3 \dots, \alpha_2, \alpha_3, \beta_3 \dots$ Constante sind, welche je von der Natur der Mengtheile und der vorliegenden physikalischen Eigenschaft abhängen. — Bei gemessenem M kann, wenn die weiteren Coëfficienten bekannt sind, $x, y \dots$ ermittelt werden, sobald man allgemein so viele Eigenschaften als Unbekannte sind, untersucht.

Aber bei der zu untersuchenden Frage reicht die Beobachtung einer einzigen physikalischen Eigenschaft schon aus, weil aus der Natur des Falles Beziehungen resultiren, welche immer alle die Unbekannten durch eine einzige auszudrücken erlauben. Es soll nun die weitere Durchführung an einem präcisirten Falle entwickelt werden, und zwar lege ich der Betrachtung den Fall zu Grunde, wobei zwei Verbindungen, die sich wechselseitig umsetzen können, gemischt werden mögen. Die Methode läßt sich dann von diesem allgemeineren Falle leicht auf die einfacheren Verwandtschaftsvorgänge übertragen.

Gesetzt man habe eine Mischung hergestellt, indem die wäsrigen Lösungen zweier Salze z. B. von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, mit einander vermischt wurden, und

es habe sich hierbei Nichts ausgeschieden. Unter den bestehenden Verhältnissen darf angenommen werden, dafs die Mischung nur ein Gemenge folgender chemischen Verbindungen sey:



da Doppelverbindungen dieser oder verschiedener Hydrate, für sich wenigstens, bei den gewöhnlichen äufseren Verhältnissen unter denen der Versuch ausgeführt werden soll, nicht bekannt sind. Sey nun x die Gewichtsmenge Na Cl, die in 100 Gew. Th. der Mischung enthalten ist, y , z und u jene von Na SO₄, K Cl und K SO₄, so besteht die Aufgabe darin, diese vier Gröfsen ihrem Zahlenwerthe nach zu finden. Diese vier Unbekannten lassen sich aber auf eine einzige unter ihnen zurückführen, durch nachstehende Relationen, die man der Sachlage nach aufzustellen im Stande ist.

Wenn beim Mischen der Lösungen von K Cl und Na SO₄ eine Zersetzung eintritt, so müssen nothwendig die gebildeten Na Cl und K SO₄ Mengen zu einander im Verhältnisse ihrer Atomgewichte stehen, also:

$$u = x \cdot \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1).$$

Bezeichnet man ferner die auf 100 Th. Mischung reducirte Gewichtsmenge des ursprünglich angewendeten Na SO₄ mit p_1 und jene des ursprünglich angewendeten K Cl mit p_2 , so folgt, da Nichts ausgeschieden wurde:

$$y = p_1 - x \cdot \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2).$$

und

$$z = p_2 - x \cdot \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (3).$$

Da nun p_1 und p_2 aus dem Gewichtsverhältnisse bekannt sind, in dem die beiden Lösungen von bekanntem Salz-Gehalte gemischt wurden, so reducirt sich die Lösung der Frage auf die Ermittlung einer *einzigen* dieser Unbekannten, zu deren Bestimmung eine *einzige* physikalische Eigenschaft hinreicht.

Gesetzt nun, man hätte für die Mischung den nach einer

gewissen Einheit gemessenen Werth einer solchen Eigenschaft = M gefunden; es ist dann dieser nach dem Vorigen:

$$M = f(x, y, z, u) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots \left. \begin{array}{l} + b_1 y + b_2 y^2 + \dots \\ + c_1 z + c_2 z^2 + \dots \\ + d_1 u + d_2 u^2 + \dots \\ + \alpha_2 xy + \dots \\ + \beta_2 xz + \dots \\ + \gamma_2 xu + \dots \\ + \delta_2 yz + \dots \\ + \varepsilon_2 yu + \dots \\ + \zeta_2 uz + \dots \end{array} \right\} (4).$$

Hieraus bestimmen sich die Werthe von x , y , z und u mit Hülfe der Gleichung (1), (2), (3), sobald die Constanten der Reihe, deren Glieder bei nicht zu grossem Salz-Gehalte jedenfalls sehr bald unmerklich werden, ihrem Zahlenwerthe nach ermittelt sind. Zunächst ergeben sich die an die Potenzen der einzelnen Variablen gebundenen Coëfficienten durch Beobachtung derselben Eigenschaft für die Mischung von Wasser mit je einem der vier Salze Na Cl, Na SO₄, K Cl, K SO₄, bei variirtem bekannten Procent-Gehalt. Die obige Reihe gilt nämlich für alle beliebigen Werthe der Variablen, also offenbar auch dann noch, wenn $y = 0$, $z = 0$, $u = 0$ d. h. Wasser mit Chlornatrium gemengt wird; dann fallen in (4) alle Glieder bis auf die in der obersten Reihe stehenden weg, und der Werth den die physikalische Eigenschaft der Mischung dann zeigt, M_a ist gleich

$$M_a = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots:$$

indem nun bei verschiedenem bekannten x der Werth von M_a ausgemittelt wird, findet man aus den Beobachtungszahlen auf bekannte Weise die Zahlenwerthe von a_0 , a_1 , a_2 ... — Ganz das Nämliche gilt auch für die übrigen Salze K Cl, K SO₄, Na SO₄. Aus der Mischung jedes einzelnen mit Wasser ergeben sich dann die weiteren Coëfficienten b_1 , b_2 , b_3 , c_1 , c_2 ... d_1 , d_2 ... a_0 ist der Werth endlich, den M annimmt, wenn $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, $u = 0$

wird, d. h. der Werth der betreffenden Eigenschaft an reinem Wasser.

Es blieben noch die an die binären, terären und weiteren Combinationen der Variablen gebundenen Coëfficienten zu bestimmen übrig. Diese könnten, da nur einige Salzcombinationen mit bekanntem Gehalte herstellbar sind, nur zum Theile, und auch dann nur durch äußerst zahlreiche Versuche ermittelt werden. Allein es läßt sich auch ohne sie eine Relation zwischen den Unbekannten gewinnen, die nur auf bestimmbar Elementen fußt, welche durch einige wenige Beobachtungen gefunden werden können.

Wenn nämlich, wie es sehr wahrscheinlich ist, bei Verminderung der Concentration chemische Umsetzungen zwischen den Salzen nicht stattfinden, so ändert sich, sobald man die Mischung mit Wasser verdünnt, nur der Gesamtprocentgehalt, während das Verhältniß zwischen x , y , z und u dabei das nämliche bleibt. Die Aenderung der physikalischen Eigenschaft bei sich ändernder Verdünnung ist dann nur abhängig von der Summe dieser Gröfsen und die Abhängigkeit kann wieder ausgedrückt werden durch die Reihe

$$f(x + y + z + u) = a_0 + m_1(x + y + z + u) + m_2(x + y + z + u)^2 + \dots$$

Diese Function ist, da ja die Eigenschaft die nämliche ist, nur ein specieller Fall der vorhin aufgestellten allgemeinen (4); sie muß in ihr enthalten seyn, und daraus folgt:

$$a_0 = a_0$$

$$m_2(x + y + z + u) = a_1 x + b_1 y + c_1 z + d_1 u \quad \dots \quad (5)$$

$$m_2(x + y + z + u)^2 = a_2 x^2 + b_2 y^2 + c_2 z^2 + d_2 u^2 + \alpha_2 xy + \beta_2 xz + \gamma_2 xu + \delta_2 yz + \epsilon_2 yu + \zeta_2 uz$$

.....

Die Relation (5) enthält nun, aufser den zu suchenden Unbekannten, lauter bestimmbar Elemente und bietet die Lösung der erstrebten Aufgabe. Der Coëfficient m_1 ergibt sich durch Beobachtung des Werthes der physikalischen Eigenschaft bei bekanntem Verdünnungsverhältnisse der ursprünglichen Mischung, deren Gesamtprocentgehalt $= p_1 + p_2$ gleichfalls bekannt ist.

Es ist $a_0 + m_1(x + y + z + u)$ der Ausdruck der geometrischen Tangente am Anfangspunkte der ebenen krummen Linie, welche bei dem bestimmten Salzverhältnisse geometrisch die Abhängigkeit der in Rede stehenden physikalischen Eigenschaft mit sich änderndem Gesamtsalzgehalte ausdrückt; es wird m_1 dem wahren Werthe um so näher stehen, bei je kleinerem Salzgehalte, oder Abscisse, wenn man den Werth der zugehörigen Ordinate mißt; andererseits gestaltet sich aber dann der Einfluß der unvermeidlichen Beobachtungsfehler immer ungünstiger, so daß durch diesen Factor ein gewisser, nur empirisch feststellbarer, kleinster Salzgehalt bestimmt wird, unterhalb welchem Bestimmungen der Genauigkeit nur Eintrag thäten. Das Nämliche gilt hinsichtlich der practischen Bestimmung der Coëfficienten a_1, b_1, c_1, d_1 .

Substituirt man in Gleichung (5) die Werthe von y, z und u aus den früheren, so erhält man

$$m_1(p_1 + p_2) - (p_1 b_1 + p_2 c_1) \\ = \left(a_1 - b_1 \cdot \frac{\text{NaSO}_4}{\text{NaCl}} + d_1 \cdot \frac{\text{KSO}_4}{\text{NaCl}} - c_1 \cdot \frac{\text{KCl}}{\text{NaCl}} \right) x \quad (6).$$

woraus unmittelbar die entstandenen Na Cl Mengen x , und mit Hülfe der Gleichungen (1), (2), (3) die Mengen der übrigen Salze y, z und u nach einfacher Substitution gefunden werden können.

Aus der vorstehenden Gleichung ist ersichtlich, daß für die Bedingung

$$a_1 - b_1 \cdot \frac{\text{NaSO}_4}{\text{NaCl}} + d_1 \cdot \frac{\text{KSO}_4}{\text{NaCl}} - c_1 \cdot \frac{\text{KCl}}{\text{NaCl}} = 0,$$

wobei, wenn die Constanten richtig ermittelt wurden, nothwendig auch der in Gleichung (6) jenseits des Gleichheitszeichens stehende Werth $= 0$ werden muß, die Methode resultatlos bleibt. Es beruht dieselbe lediglich darauf, daß das Maass einer Eigenschaft der Mischung nicht nur von dem relativen Mengenverhältnisse und der Art ihrer *letzten* Bestandtheile, sondern wesentlich noch von der *Gruppierungsweise* dieser zu näheren Verbindungen abhängt. Erfolgt hier beim Mengen ein chemischer Vorgang, so besteht derselbe in Umlagerungen von Substanzen im Verhältnisse ihrer

Aequivalentgewichte, und sobald nun aequivalenten Gewichtsmengen der ausgetauschten Bestandtheile die nämliche Wirkung hinsichtlich der Eigenschaft zukommt, mögen sie an den einen oder den anderen entfernteren Bestandtheil gebunden seyn, so ist das Maafs der Eigenschaft der Mischung immer das nämliche, es mag gar keine oder totale oder partielle Zersetzung nach irgend einem Verhältnisse stattfinden. Für diese Bedingung mufs die obige Relation herrschen; aus dieser *allein* darf aber freilich das Umgekehrte noch nicht gefolgert werden.

Nach der eben entwickelten Methode habe ich für eine Mischung derselben beiden Salzlösungen, welche der vorstehenden Ableitung zu Grunde gelegt wurden, die erforderlichen Beobachtungsreihen durchgeführt; dieselben sollen im Nachstehenden mitgetheilt werden. — Die Gründe, welche von vorne herein die Wahl der genannten Substanzen empfahlen, lagen einerseits in dem Umstande gegeben, dafs die Atongewichte ihrer Componenten, auf die es bei der Berechnung sehr wesentlich ankommt, nach den überaus sorgfältigen Bestimmungen von Staffs mit sehr grofser Annäherung festgestellt sind; — anderseits darin, dafs die Zahl der Verbindungen, die in der Mischung möglicher Weise gelöst enthalten seyn können, auf die angegebenen vier beschränkt ist, weil Doppel-Verbindungen zwischen ihnen, oder verschiedene Hydrationsstufen unter den bei dem Versuche herrschenden äufseren Verhältnissen, für sich wenigstens, nicht bestehen können, oder doch nicht bekänt sind; wobei dann endlich diese vier möglichen Salze sämmtlich solche sind, die sehr leicht in grofser Reinheit gewonnen werden können.

Die Aufgabe erfordert sonach die Bestimmung der Coëfficienten a_1 , b_1 , c_1 , d_1 für eine scharfer Messung fähige physikalische Eigenschaft; die Kenntniß des Mengenverhältnisses p_1 und p_2 in Gewichtsprocenten, nach welchem die Mischung aus den beiden sich möglicher Weise zersetzenden Salzen hergestellt wird; endlich die Bestimmung

des ersten Verdünnungscoefficienten m , der Mischung, für die nämliche Eigenschaft.

Zur Ermittlung dieser Verhältnisse wurden zunächst die vier Salze Na Cl , Na SO_4 , K Cl , K SO_4 in möglichster Reinheit dargestellt. Die ersteren beiden aus doppelt kohlen-saurem Natron, welches mit reiner Salzsäure, resp. Schwefelsäure gesättigt, eingedampft, worauf dann die erhaltenen Salze mehrmaliger Umkrystallisirung unterworfen wurden. K Cl stellte ich aus vorher durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen gereinigten chlorsaurem Kali dar, welches zunächst scharf getrocknet und hierauf durch Schmelzung in einem Platintiegel in ersteres verwandelt wurde. Für die letzte Substanz, K SO_4 , erhielt ich ein im Laboratorio des Hrn. Geh.-Rath Bunsen dargestelltes sehr reines Präparat.

Nachdem die Salze auf gewöhnlichem analytischen Wege und vor dem Spectralapparate geprüft, sich als chemisch rein erwiesen hatten, stellte ich mir aus jedem von ihnen größere Mengen ziemlich concentrirter Normallösungen her, deren Salzgehalt durch analytische Bestimmung ermittelt ward. Aus jeder der Normallösungen fertigte ich sodann je drei Verdünnungsstufen durch Vermischen genau gewogener Mengen Lösung und Wasser an; ungefähr 60 bis 90^{grm.} Flüssigkeit von jeder, ausreichend zu mehreren Bestimmungen. (Diese Flüssigkeiten wurden bis zu ihrer Verwendung in vollkommen dicht geschlossenen Glasgefäßen vermehrt. Dieselben hatten eingeriebene Glaspfropfen, worüber noch ein dicht anpassender Kautschuckverschluss befestigt war; ich hatte mehrfach Gelegenheit zu erproben, daß sich bei dem Verschlusse die Concentration der Flüssigkeit, selbst nach monatelangem Stehen, nicht um ein Hunderttheil eines Procentes geändert haben konnte). — Nur bei Herstellung der Lösungen der K SO_4 war das beobachtete Verfahren etwas abweichend, indem da die Concentrationsgrade direct durch Zusammenbringen gewogener Mengen des kurz vorher geschmolzenen Salzes und von Wasser hergestellt wurden. Es hätte dies vielleicht auch zweckmäßiger bei den anderen Salzen geschehen können, wenigstens bei den Haupt-

lösungen; allein ich fürchtete dann größeren Fehlern, durch Feuchtigkeitsanziehung beim Abwiegen der Salze, ausgesetzt zu seyn, als bei analytischer Bestimmung. Die analyt. Bestimmung ergab für die Normallösung

des Na Cl den Gehalt an wasser-	24,77	} Mittel 24,75 G.-Th.
freiem Salz in 100 G.-Th. Lösung	24,73	
des K Cl den Gehalt an wasser-	23,30	} Mittel 23,31 G.-Th.
freiem Salz in 100 G.-Th. Lösung	23,32	
des Na SO ₄ den Gehalt an wasser-	7,27	} Mittel 7,30 G.-Th.
freiem Salz in 100 G.-Th. Lösung	7,33	

Die ersteren beiden Salzmenzen wurden aus der Chlor-Menge (als Ag Cl gefällt) ermittelt, die letzteren aus der Schwefelsäure-Menge (als Ba SO₄ gefällt).

Es wurden ferner genau abgewogene Mengen K Cl- und Na SO₄-Lösung von bekanntem Gehalte, mit einander gemischt, und von dieser Mischung ebenfalls 3 Verdünnungsstufen hergestellt. Indem die eine der Salzlösungen sehr verdünnt angewendet ward, konnte durch vorsichtiges Zufügen derselben K Cl und Na SO₄ in einem Verhältnisse zur Mischung vereinigt werden, welches von jenem ihrer Aequivalentgewichte nur um Unmerkliches abwich.

Die Flüssigkeiten wurden immer in bedeckt gehaltenem Glaskölbchen gewogen, und beim Verdünnen oder Mischen die zugefügte Wasser- resp. Lösungsmenge durch die Zunahme des Gewichtes bestimmt. — Zu den Wägungen diente eine genaue Staudinger'sche Waage, die bei 50^{grm} Belastung auf 0,2^{mgr} noch sehr deutlichen Ausschlag gab. Die Wägungen selber sind alle auf luftleeren Raum corrigirt worden.

An diesen verschiedenen Salzlösungen bestimmte ich einerseits die Dichtigkeit, anderseits die Brechungsindices für die Strahlengattungen Li_α, Na_α, Ba_γ, der Bunsen-Kirchhoff'schen Bezeichnungsweise.

Was die Dichtigkeitsbestimmungen betrifft, deren gewonnene Zahlenwerthe ich zunächst mittheilen will, so wurden dieselben mit möglichster Sorgfalt mittelst eines Geißler'schen Pycnometers, an dem ein als Pfropfen dienendes

empfindliches Thermometer die Temperatur im Innern des Gefäßes angab, ausgeführt. Das Apparätchen faßte, bis zur Marke gefüllt, 28,0912^{grm.} Wasser von 15° C. Bei der Abgränzung gleicher Flüssigkeitsvolumen stand das Pyknometer in einem großen Wasserbade, in welchem die Temperatur von 15° C. erhalten wurde; — auf Wasser von dieser Temperatur sind die in der nachstehenden Tabelle angeführten Dichtigkeiten bezogen. — Bei den Wägungen wurde die Lufttemperatur im Waageraum und der Barometerstand beobachtet und darnach die Gewichte auf luftleeren Raum corrigirt. — Ich habe bei mehreren der Salzlösungen die Bestimmungen wiederholt, und dabei keine größeren Unterschiede in den berechneten Dichtigkeitswerthen gefunden als 3 in der 5ten Decimalstelle.

Columnne *A* der nachstehenden Tabelle enthält die Angabe des Gehaltes an wasserfreiem Salze in 100 Gew. Th. Lösung; *D* die entsprechenden Dichtigkeiten bei obengenannter Temperatur von 15° C. und Wasser von der nämlichen Temperatur als Einheit.

Concentrations-grad	Na Cl - Lösung		Na SO ₄ - Lösung		K Cl - Lösung		K SO ₄ - Lösung		Mischung von K Cl - und Na SO ₄ - Lösung im Verhältnifs der Aequivalent-Gew. der gelösten Salze ¹⁾			
	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>p</i> ₁ K Cl	<i>A</i> <i>p</i> ₂ Na SO ₄	<i>D</i>	
I	2,740	1,01986	2,193	1,02008	1,567	1,01004	1,829	1,01481	0,696	0,664	1,01050	
II	4,244	1,03083	4,424	1,04068	3,219	1,02079	3,861	1,03159	1,604	1,529	1,02432	
III	5,907	1,04327	7,300	1,06760	6,151	1,04005	6,306	1,05185	3,657	3,485	1,05603	

Daraus sind die folgenden Interpolationsformeln berechnet:

für die NaCl-Lösung $M_a = 1 + 0,007314 x - 0,0000473 x^2 + 0,00000834 x^3$

» » NaSO₄ » $M_b = 1 + 0,009121 y + 0,0000137 y^2 + 0,00000073 y^3$

» » KCl » $M_c = 1 + 0,006343 z + 0,0000448 z^2 - 0,00000285 z^3$

» » KSO₄ » $M_d = 1 + 0,007995 u + 0,0000723 u^2 - 0,00000550 u^3$;

endlich für die obige Mischung

$$M_m = 1 + 0,007685(p_1 + p_2) + 0,0000263(p_1 + p_2)^2 - 0,00000056(p_1 + p_2)^3.$$

1) Das wirkliche Mischungsverhältnifs in der Normallösung war 3,6573 : 3,4854; nach den Stafs'schen Aequivalentgewichten berechnet, sollte es seyn 3,6573 : 3,4856.

Es ist demnach

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 0,007314 \\
 b_1 &= 0,009121 \\
 c_1 &= 0,006343 \\
 d_1 &= 0,007995 \\
 m_1 &= 0,007685
 \end{aligned}$$

Geht man nun von dem Concentrationsgrade I der Mischung aus, wo $p_1 = 0,664$ und $p_2 = 0,696$ ist, und substituirt man alle diese Werthe in Gl. 6, so erhält man, nach Einsetzung der Stafs'schen Atomgewichtszahlen für Na Cl = 58,51, NaSO₄ = 71,087, KCl = 74,59 und KSO₄ = 8,7167

$$- 0,00002 = 0,00005x;$$

legt man die concentrirteste der untersuchten Mischungsstufen zu Grunde, so findet man

$$- 0,00009 = 0,00005x.$$

Der Umstand, dafs sowohl der Coëfficient von x , als auch der auf der jenseitigen Seite des Gleichheitszeichens stehende Werth, *beide nahezu gleich Null* sich ergeben, beweist einerseits, dafs meine Versuche mit gleichem Grade der Genauigkeit durchgeführt wurden, anderseits aber auch dafs die *möglichen Unterschiede*, welche die Dichtigkeit der Mischung bei den verschiedenen zulässigen Gruppierungen ihrer letzten Bestandtheile darbieten kann, immer nur äufserst kleine Werthe erlangen können, Werthe, die jedenfalls noch innerhalb der Gränzen der Schwankungen fallen, welche die bei der Genauigkeit meiner Versuche möglichen Fehler bedingen; so dafs somit aus meinen Dichtigkeitsbestimmungen *keine Beantwortung der in Rede stehenden Frage* erschlossen werden kann. Folgerungen, die sich sonst aus ihnen ergeben, will ich nachher anfügen.

Zu den nämlichen, hinsichtlich der gedachten Frage *negativen* Resultaten führen auch die Beobachtungen, welche ich über die Brechungsverhältnisse derselben Salzlösungen anstellte. — Ein vorzügliches Mefsinstrument, welches ich zu Folge der besonderen Güte des Hrn. Prof. Kirchhoff hierzu benutzen konnte, bot die Möglichkeit zu scharfen Bestimmungen, und sonst empfahl sich schon diese physikalische Eigenschaft zu Untersuchungen meiner Zwecke um

so mehr, als durch Beobachtung der Brechungsverhältnisse mehrerer Lichtarten, was nicht viel mehr Zeit als die einer einzigen erfordert, ebenso viele Controllgleichungen zur Berechnung der gesuchten Unbekannten resultiren, von denen wenigstens zwei von Bedingungen ausgehen, die von einander ganz unabhängig sind.

Es diente zu den Messungen ein vorzügliches Spectrometer von Steinheil, von bekannter Einrichtung, dessen Fernrohr-Axen als vollkommen vertical auf der Axe des Theilkreises stehend, befunden wurden, und dessen Theilkreis mittelst der Nonien directe Ablesungen von $10''$ gestattete. Das Hohlprisma, im Besitze des Hrn. Geheimenrath Bunsen, der mir dessen Benutzung gütig gestattete, war ebenfalls ein von Steinheil angefertigtes, mit vollkommen plan-parallelen Deckplatten, die durch Adhäsion am Prismenkörper festhingen. Der Planparallelismus der Platten wurde einfach dadurch constatirt, daß das auf den Spalt direct eingestellte Fadenkreuz des Visirfernrohres seine Einstellung unverrückt beibehielt, sobald zwischen diesen und Beleuchtungsfernrohr das nur mit Luft erfüllte Prisma eingeschoben ward. Der brechende Winkel des Prisma betrug $60^{\circ} 0' 45''$. — Die Einstellung geschah nur nahezu auf das Minimum der Ablenkung, und es wurde der Winkel gemessen, den der einfallende Strahl mit der, dem Spalte zugekehrten Prismenfläche einschloß. Diese Beobachtungsart läßt rascheres und zuversichtlich auch genaueres Messen zu, allein die Berechnung der Messungen wird auch zu einer ungleich langwierigeren Arbeit, als bei der sonst gebräuchlichen Methode. — Um die von der wechselnden Temperatur des äußeren Beobachtungsraumes abhängigen Messungen alle für den nämlichen Temperatursgrad erhalten zu können, sind mit jeder Salzlösung mindestens zwei Beobachtungsreihen angestellt worden; eine unterhalb, die andere über 12° C. Hierbei wurde allemal die Temperatur der untersuchten Flüssigkeit an einem empfindlichen Thermometer abgelesen, welches durch die Füllöffnung des Hohlprisma, dieses luftdicht schließend, unten in die Flüssigkeit ein-

tauchte. Aus den gefundenen Werthen sind dann die der Temperatur von 12° C. entsprechenden berechnet, welche sich in der zweiten Hauptcolumnne der nächstfolgenden Tabelle II verzeichnet finden. — Als Lichtquelle wurde die Flamme eines Bunsen'schen Brenners benutzt, in welche mittelst eines Platindrahtes, je nach Bedarf, Perlen von Na Cl, Li Cl, Ba Cl, eingetaucht wurden. Um einerseits die Silbertheilung des Meßinstrumentes vor den verdampfenden Chlorverbindungen zu schützen, anderseits auch um eine lebhaftere Verbrennung in der Flamme zu erzielen, stand der Brenner in einer Blechröhre, die mit dem Kamin des Gebäudes in Verbindung gesetzt war; und um dann die Ausstrahlung der rasch sich erwärmenden Metallröhre unwirksam zu machen, war diese wieder in der Nähe des Instrumentes von einer weiten Papprolle umgeben, die nur vor dem Spalte des Fernrohrs einen Ausschnitt besaß, welcher die Flamme frei liefs. Trotz dieser Maßnahme konnte indessen eine gelinde Erwärmung das Prisma während der Dauer einer Beobachtungsreihe nicht gänzlich verhindert werden; dieselbe betrug jedoch immer nur sehr wenig, und die größte Fehlerquelle die hieraus hätte erwachsen können, durch Krümmung der Prismenplatten in Folge einseitiger Erwärmung, erwies sich dadurch als unmerklich, indem das von der meistbestrahlten äußeren Prismenfläche reflectirte Spaltbild auch in den extremsten Fällen keine wahrnehmbare Verrückung erkennen liefs. Es ist indessen bei jedem einzelnen Strahle sofort nach der Einstellung die Temperatur, welche die Flüssigkeit in dem Momente zeigte, abgelesen worden. — Zu jeder neuen Füllung wurde zunächst der frühere Inhalt des Prisma's mittelst einer Pipette ausgezogen, hierauf wurde das Prisma mittelst Wasser, und dann reinem Alkohol gut gereinigt und darnach bis zur völligen Trockniß, trockene Luft durch dasselbe geleitet. — Es wäre in manchen Beziehungen sehr wünschenswerth gewesen, die Beobachtungen an Strahlen von möglichst verschiedener Brechbarkeit vollziehen zu können, es standen mir indessen damals für die seitlichen Theile des Spectrum's

nur Kalium- und Strontium-Licht zu Gebote, deren Linien K_{α} und Sr_{γ} allerdings sehr verschiedene Brechbarkeit besitzen; allein selbst bei Anwendung der am meisten flüchtigen Chlorverbindungen konnte ich diese Lichtlinien nicht in genügender Helligkeit herstellen, um auf sie ganz sichere Einstellungen machen zu können; ich mußte mich somit auf den helleren Theil des Spectrums beschränken, und untersuchte für die obengenannten Salzlösungen, die Brechungsindices der hellsten Li, Na und Ba Linie. — Nachstehend sind zuerst die bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Brechungsindices der Salzlösungen angeführt; in der zweiten Hauptcolumnne stehen dann die daraus berechneten, und der Temperatur von 12° C. entsprechenden Mittelwerthe; die Spalte ganz vorne enthält die Angabe des Salzgehaltes der Concentrationsgrade, deren Brechungscoefficienten nebenan stehen. Die Concentrationsgrade sind die nämlichen, welche zu den Dichtigkeitsbestimmungen dienten, mit Ausnahme der mit * bezeichneten, die hierfür besonders hergestellt werden mußten. In der obersten Reihe sind die an reinem destillirten Wasser gemessenen Brechungscoefficienten oben erwähnter Lichtarten verzeichnet. Das Wasser war vor den Versuchen *nicht* ausgekocht worden ¹⁾.

1) Fraunhofer fand den Brechungsexponenten der Linien D bei reinem Wasser von $18,75^{\circ}$ C. = 1,333577, und van der Willigen (Pogg. Ann. Bd. 122, S. 191) bei nicht ausgekochtem Wasser von $16,58^{\circ}$ C. = 1,33332, was mit dem von mir gefundenen Werth für Na_{α} in bester Uebereinstimmung steht; denn berechnet man nach dem am angegebenen Orte von van der Willigen mitgetheilten Beobachtungen über die Aenderung der Brechungscoefficienten von obiger Temperatur bis zu $22,37^{\circ}$ C. den Werth, den derselbe bei 12° C. einnehmen würde, so gelangt man auf eine Zahl, welche von meiner Bestimmung nur unmerklich verschieden ist, nämlich auf 1,33372, während ich hierfür 1,33373 finde.

Tabelle II.

	Gehalt an was- serfreiem Salz in 100 G. Th. Lösung	Li _α	° C.	Na _α	° C.	Ba _γ	° C.	Mittel bei 12° C.		
								Li _α	Na _α	Ba _γ
HO	—	1,33162 1,33149	9,6 13,6	1,33382 1,33367	9,5 13,6	1,33504 1,33491	9,8 13,5	1,33154	1,33373	1,33496
Na Cl - Lösung	I. 2,740	1,33641 1,33635 1,33619	9,6 13,0 15,2	1,33870 1,33862 1,33844	9,6 12,9 14,9	1,33992 1,33984 1,33966	9,8 13,2 15,2	1,33633	1,33860	1,33983
»	II.* 5,368	1,34102 1,34083	11,0 13,2	1,34331 1,34327	10,9 13,0	1,34456 1,34448	11,6 13,3	1,34093	1,34329	1,34454
»	III.* 8,270	1,34641 1,34613	10,4 13,2	1,34872 1,34852	10,6 13,0	1,34997 1,34980	11,0 13,2	1,34625	1,34860	1,34989
Na SO ₄ - Lösung	I. 2,193	1,33496 1,33476	9,8 14,0	1,33721 1,33699	9,6 13,8	1,33840 1,33815	10,2 14,1	1,33486	1,33708	1,33828
»	II. 4,424	1,33825 1,33818 1,33818	11,3 13,4 13,6	1,34045 1,34045 1,34043	11,6 13,2 13,6	1,34176 1,34162 1,34168	11,1 13,4 13,8	1,33823	1,34045	1,34172
»	III. 7,300	1,34284 1,34260	10,0 12,4	1,34514 1,34489	9,8 12,2	1,34634 1,34611	10,2 12,6	1,34264	1,34491	1,34617

		Gehalt an was- serfreiem Salz in 100 G. Th. Lösung	Li α	° C.	Na α	° C.	Ba γ	° C.	Mittel bei 12° C.		
									Li α	Na α	Ba γ
K Cl- Lösung	I.	1,567	1,33364	11,8	1,33588	11,4	1,33710	12,0	1,33363	1,33583	1,33710
			1,33353	14,0	1,33574	13,8	1,33691	14,1			
	»	II.	3,219	1,33607	10,4	1,33837	10,2	1,33955	10,7	1,33594	1,33822
1,33596				12,0	1,33824	11,9	1,33946	12,1			
1,33582				13,0	1,33809	12,9	1,33928	13,2			
»	III.	6,151	1,34003	11,2	1,34231	11,2	1,34357	11,4	1,33991	1,34219	1,34348
			1,33959	14,2	1,34187	14,8	1,34311	14,3			
K SO $_4$ - Lösung	I.	1,829	1,33380	12,2	1,33604	12,1	1,33726	12,4	1,33380	1,33604	1,33728
			1,33384	12,6	1,33604	12,6	1,33730	12,7			
»	II.*	3,861	1,33641	11,3	1,33865	11,5	1,33991	11,1	1,33636	1,33862	1,33946
			1,33627	13,3	1,33655	13,1	1,33978	13,5			
»	III.	6,306	1,33942	11,2	1,34163	11,0	1,34291	11,4	1,33935	1,34155	1,34284
			1,33917	14,0	1,34140	13,8	1,34285	14,2			
Mischung (K Cl +Na SO $_4$)	I.	1,360	1,33354	12,0	1,33577	11,9	1,33699	12,4	1,33354	1,33576	1,33702
			1,33329	16,2	1,33550	16,0	1,33671	16,2			
	»	II.	3,133	1,33612	12,3	1,33839	12,2	1,33960	12,4	1,33615	1,33841
1,33586				15,0	1,33813	14,8	1,33935	15,2			
»	III.	7,143	1,34191	11,6	1,34420	11,4	1,34551	11,6	1,34189	1,34417	1,34548
			1,34177	14,1	1,34408	14,0	1,34532	14,3			

Die nachstehenden Interpolationsformeln drücken den Gang der Brechungscoefficienten bei, innerhalb der untersuchten Gränzen, variirendem Salzgehalte aus:

$$\text{Na Cl-Lösung} \left\{ \begin{array}{l} M_a^{\text{Li}\alpha} = 1,33154 + 0,001772x - 0,0000137x^2 + 0,00000174x^3 \\ M_a^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001785x - 0,0000051x^2 + 0,00000081x^3 \\ M_a^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001786x - 0,0000058x^2 + 0,00000098x^3 \end{array} \right.$$

$$\text{Na SO}_4\text{-Lösung} \left\{ \begin{array}{l} M_b^{\text{Li}\alpha} = 1,33154 + 0,001521y - 0,0000051y^2 + 0,00000067y^3 \\ M_b^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001550y - 0,0000140y^2 + 0,00000156y^3 \\ M_b^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001492y + 0,0000116y^2 - 0,00000077y^3 \end{array} \right.$$

$$\text{K Cl-Lösung} \left\{ \begin{array}{l} M_c^{\text{Li}\alpha} = 1,35154 + 0,001278 z + 0,0000431 z^2 - 0,00000482 z^3 \\ M_c^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001244 z + 0,0000746 z^2 - 0,00000866 z^3 \\ M_c^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001327 z + 0,0000296 z^2 - 0,00000329 z^3 \end{array} \right.$$

$$\text{K SO}_4\text{-Lösung} \left\{ \begin{array}{l} M_d^{\text{Li}\alpha} = 1,33154 + 0,001208 u + 0,0000192 u^2 - 0,00000229 u^3 \\ M_d^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001240 u + 0,0000175 u^2 - 0,00000279 u^3 \\ M_d^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001226 u + 0,0000229 u^2 - 0,00000304 u^3 \end{array} \right.$$

$$\text{Mischung K Cl + Na SO}_4 \left\{ \begin{array}{l} M_m^{\text{Li}\alpha} = 1,33154 + 0,001465 p + 0,0000052 p^2 - 0,00000105 p^3 \\ M_m^{\text{Na}\alpha} = 1,33373 + 0,001485 p + 0,0000074 p^2 - 0,00000150 p^3 \\ M_m^{\text{Ba}\gamma} = 1,33496 + 0,001535 p - 0,0000169 p^2 + 0,00000114 p^3 \end{array} \right.$$

Substituirt man in Gleichung (6) die Werthe, welche die constanten Coëfficienten für den Lichtstrahl Li_α annehmen, so erhält man für die Mischung vom Concentrationsgrade I

$$0,00009 = 0,00005x$$

und für die dichteste Mischung III

$$0,00049 = 0,00005x.$$

Wie man sieht, sind die Ausdrücke beiderseits vom Gleichheitszeichen ebenfalls von 0 nur wenig verschieden, was auch hier den Beleg für den annähernd gleichen Grad der Genauigkeit der ausgeführten Messungen liefert. Zugleich ergibt es sich aber auch, daß die Unterschiede von denen die Bestimmung des Werthes von x in der Mischung abhängt, verschwindend klein seyen, so daß die Ermittlung des letzteren aus den gefundenen Relationen unthunlich erscheint. —

Ganz das Nämliche zeigt sich auch, wenn man von den Brechungsverhältnissen der beiden anderen, der Messung unterzogenen Lichtarten ausgeht.

Nach der entwickelten Methode läßt sich sonach weder aus den Dichtigkeits-, noch aus den Brechungsverhältnissen — wenigstens bei der Genauigkeit meiner Messungen — Aufschluß gewinnen über die nähern Stoffvereinigen, welche sich beim Vermischen der Lösungen von KCl und $NaSO_4$ herstellen. Es ist dies die Folge einer bestimmten Relation, die hinsichtlich des Einflusses besteht, welchen die letzten Bestandtheile der genannten Substanzen, wenn sie zu Salzen vereinigt, sich mit Wasser zu Lösungen mischen, auf den Betrag, sowohl der Dichte, als der Brechungsindices dieser Lösungen ausüben; einer Relation, die ich nun des Näheren ausführen will. /

Es beruht die Lösung der Frage nach der in einem Gemische wechselseitiger Zersetzung fähiger Salzlösungen herrschenden nähern Verbindungsweise der Stoffe auf dem im früheren entwickelten Wege, einzig auf der Voraussetzung, daß der Werth der beobachteten physikalischen Eigenschaft wesentlich beeinflusst sey, durch die Art und Weise, nach

welcher die in den vermengten Salzlösungen gelöst enthaltenen letzten Bestandtheile zu den möglichen Salzen sich vereinigen. Auf jenen Werth der Eigenschaft, welcher dem Lösungsmittel durch die aufgenommenen Stoffe verliehen wird, nehmen diese alle, je nach Maßgabe ihrer stofflichen Natur und relativen Menge, Antheil, und es ist klar, daß, wenn der Antheil, der einer bestimmten relativen Menge jedes dieser Stoffe zukommt, nicht noch außerdem beeinflusst wird durch die Natur desjenigen Bestandtheiles, an dem der Stoff in den möglichen Salzen gebunden auftritt, daß alsdann der Werth der Eigenschaft im Gemische für irgend welche eintretende Gruppierung immer derselbe bleiben müsse. In diesem Falle müssen, wie leicht eingesehen werden kann, zwischen den Lösungen der *einzelnen* Salze, aus denen die Mischung zusammengesetzt seyn kann, bei Vergleichung solcher, die in demselben Gewichtsquantum Lösung aequivalente Salzmengen enthalten, gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung allemal auch gleiche Differenzen in dem Betrage der betreffenden Eigenschaft entsprechen, d. h. auf den gegebenen Fall übertragen, es muß seyn:

$$M \begin{matrix} \text{Na SO}_4 \\ x \cdot \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}} \end{matrix} - M \begin{matrix} \text{Na Cl} \\ x \end{matrix} = M \begin{matrix} \text{K SO}_4 \\ x \cdot \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}} \end{matrix} - M \begin{matrix} \text{K Cl} \\ x \cdot \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}} \end{matrix} . \quad (7)$$

oder auch:

$$M \begin{matrix} \text{K Cl} \\ x \cdot \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}} \end{matrix} - M \begin{matrix} \text{Na Cl} \\ x \end{matrix} = M \begin{matrix} \text{K SO}_4 \\ x \cdot \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}} \end{matrix} - M \begin{matrix} \text{Na SO}_4 \\ x \cdot \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}} \end{matrix} . \quad (8).$$

worin M den Betrag bezeichnet, den die physikalische Eigenschaft an den einzelnen Auflösungen jener Salze erreicht, deren chemisches Zeichen als oberer Index angebracht ist, bei einem Salzgehalte, den der untere Index angiebt; wobei x die relative Menge des in der Kochsalzlösung enthaltenen Salzes ausdrückt. — Für diese Beziehung erhält in der Berechnungsgleichung (6) x , die gesuchte, nach Vermengung der K Cl - und Na SO_4 -Lösung möglicher Weise entstandenen Kochsalzmenge, den Coëfficienten 0, und die Gleichung

führt auf $\frac{0}{0}$, da auch der jenseits des Gleichheitszeichens auftretende Werth = 0 wird.

Soll die in Gleichung (7) oder ihrer Transformation (8) ausgedrückte Beziehung für alle Werthe, die x annehmen kann, gültig seyn, so müssen, wenn man die Functionen M dort in Reihen mit unbestimmten Coëfficienten entwickelt, einem bekannten Satze zu Folge, auch alle an die gleichen Potenzen der Variablen geknüpften Coëfficienten zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens in (7) und (8) einander gleich seyn. Es kann indessen leicht eingesehen werden, daß man zur Prüfung des Statthabens der Beziehungen von den Relationen, welche man, nach dem eben Gesagten, zwischen den Coëfficienten der entwickelten Reihen für die einzelnen Salzlösungen erlangt, nur dann auszugehen hat, wenn diese Coëfficienten selber, auf Grundlage einer großen Zahl von Versuchen sicher bestimmt sind, sonst aber direct Gl. (7) und (8) zu benutzen hat, indem man für, innerhalb der Versuchsreihen liegende, bestimmte Werthe von x , vermittelt der Interpolationsformeln, die Werthe bestimmt und einsetzt, welche M an den einzelnen Salzlösungen hierbei annimmt.

Ich habe diese Rechnung zunächst für die Dichtigkeit ausgeführt, und gebe in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der Werthe, welche M , zu Folge der früher angeführten Messungen, für die in der ersten Columne verzeichneten Werthe von x erlangt, wobei x den Salzgehalt der Kochsalzlösung in Gewichtsprocenten ausdrückt. Daneben finden sich in der mit corr. überschriebenen Columne jene Werthe angeführt, welche unter diesen Verhältnissen zur Erfüllung der in der Gl. (7) ausgedrückten Beziehung erforderlich sind, damit nämlich bei den aufgeführten Verdünnungsgraden die Differenzen der Dichte zwischen aequivalenten $K SO_4$ - und $K Cl$ -Lösungen derjenigen zwischen $Na SO_4$ - und $Na Cl$ -Lösungen gleich würden.

Tabelle III.

$\frac{0}{0}$	$M \frac{\text{Na Cl}}{x}$		$\frac{0}{0}$	$M \frac{\text{Na SO}_4}{x \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}}}$		$\frac{0}{0}$	$M \frac{\text{K Cl}}{x \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}}}$		$\frac{0}{0}$	$M \frac{\text{K SO}_4}{x \frac{\text{K SO}_4}{\text{Na Cl}}}$	
	gef.	corr.		$x \frac{\text{Na SO}_4}{\text{Na Cl}}$	gef.		corr.	$x \frac{\text{K Cl}}{\text{Na Cl}}$		gef.	corr.
1.	1,00728	1,00726	1,215	1,01110	1,01112	1,275	1,00815	1,00817	1,490	1,01205	1,01203
3.	1,02174	1,02169	3,645	1,03346	1,03351	3,824	1,02476	1,02481	4,469	1,03669	1,03664
5.	1,03643	1,03642	6,075	1,05608	1,05619	6,374	1,04165	1,04166	7,449	1,06134	1,06133

Man sieht, daß die gefundenen Werthe von jenen zur Erfüllung der erwähnten Relation erforderten nirgend um mehr als 0,00005 abweichen. Früher wurde angegeben, daß die Fehlergränze bei jeder einzelnen Dichtigkeitsbestimmung 0,00003 betrage; eine zweite viel merklichere Fehlerquelle rührt aber daher, daß der Salzgehalt in den Normallösungen nach den analytischen Bestimmungen nicht ganz sicher festgestellt werden konnte; hierdurch können die gefundenen Werthe der Dichte bei allen Lösungen derselben Substanz entweder *alle* niedriger oder höher erscheinen, als es in Wahrheit diejenigen sind, welche den in Rechnung gesetzten Salzgehalten entsprechen, da sonst noch bei Herstellung der Verdünnungsstufen im Verdünnungsverhältnisse nur Fehler begangen werden konnten, die

sich in Bezug der Dichte nicht mehr merklich machen. — So geben z. B. die beiden Bestimmungen des Salzgehaltes der Normallösung des Na SO_4 diesen um 0,06 Proc. von einander verschieden an, wonach es wahrscheinlich ist, daß der in Rechnung gesetzte Mittelwerth um nicht mehr als $\pm 0,015$ Proc. vom wahren abweiche, und dem entspricht für diese Concentrationsstufe ein Unterschied in der Dichtigkeit von $\pm 0,00014$. — Es fallen sonach die an sich sehr geringen Abweichungen zwischen den aus den Messungen hervorgehenden Dichtigkeitswerthen und jenen, welche erforderlich sind um der Rel. (7) und (8) Genüge zu leisten, jedenfalls noch weit innerhalb der Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler; so daß die Gültigkeit der Relation, so weit als der Umfang und die Genauigkeit der gemachten Bestimmungen reicht, als hinreichend sicher gestellt erscheint. Es verweist dieselbe auf eine sehr *einfache Weise*, nach welcher sich die Kräfte, mit denen die Salzmoecüle auf jene des Lösungsmittels wirken, als die Resultirenden zusammensetzen aus jenen Wirkungstendenzen, welche den Theilchen der einzelnen Salzbestandtheile sowohl unter einander als zu jenen des Lösungsmittels zukommen. Sie zeigt, daß der Antheil, welchen innerhalb der Bestimmungsgränzen gelegene, gegebene rel. Mengen der einzelnen obengenannten Salzbestandtheile, die in den untersuchten Lösungen in verschiedener Association zu Salzen verbunden sind, auf den Betrag der Dichtigkeit jener Lösungen nehmen, *unabhängig sey von der Natur der mit verbundenen Bestandtheile* und denselben Werth in allen jenen Fällen einnehme, wo in demselben Quantum Lösung die gleiche Menge eines solchen Bestandtheiles in dem einen Falle an den einen, im andern an den andern unter den übrigen gebunden ist, sobald diese letzteren zu einander in gleichem Verhältnisse ihrer Atomgewichte stehen; oder daß z. B. eine, in gleichem Quantum Lösung enthaltene, bestimmte Gewichtsmenge der Atomgruppe SO_4 in Hinsicht der Dichte denselben Einfluß ausübt, wenn sie in einem Falle an eine bestimmte Anzahl K-, oder im anderen an die gleiche Anzahl Na-Atome gebunden

ist. — Jene Salzlösungen, welche nach Rel. (7) und (8) verglichen werden, enthalten in demselben Lösungsquantum die nämliche Anzahl Theilchen der aufgelösten Salze; ist demnach zu Folge dieser Beziehung der Unterschied in der Dichtigkeit zwischen den Lösungen der angeführten, verschiedenartigen Salzen dann derselbe, wenn selbe in ihrer chemischen Zusammensetzung um das Gleiche verschieden sind, so zeigt dieß, daß unter den Verhältnissen die Räume, welche die Atome der nämlichen Stoffart einschließen, unabhängig sind von der chemischen Association dieser Theilchen, und in jeder der untersuchten Verbindungsweisen dieselbe Größe einnehmen. Diese Räume ändern sich, sobald das relative Verhältniß der Theilchen zu jenen des Auflösungsmittels geändert wird, aber da die Relationen auch bei verschiedener Verdünnung sich gültig erwiesen, so hängt die Aenderung des Atomvolumen auch nur von jener ab, und erfolgt in allen den untersuchten Verbindungsweisen in gleichem Maasse. Der Werth kann ferner ein anderer seyn, sobald in den Verbindungen selber die Componenten in anderem Verhältnisse vereinigt sind, z. B. Verbindungen verschiedener Ordnung darstellen.

Bei dieser einfachsten Interpretation läßt sich aus den gemachten Bestimmungen nach Gl. (7) und (8) der Unterschied des Einflusses angeben, den bei verschiedenen Verdünnungsverhältnissen in den wässrigen Auflösungen zu einander im Verhältnisse ihrer Atomgewichte stehende Mengen von SO_4 und von Cl, oder von K und von Na, in Hinsicht der Dichtigkeit der Lösungen ausüben, wenn selbe darin in den angegebenen binären Verbindungen enthalten sind. Hierbei zeigt sich der Einfluß um so größer, je größer das Atomgewicht der Substanz ist, so daß die Differenzen in dem Sinne positiv ausfallen. — Nachfolgend sind die Gl. (7) und (8) entsprechenden Dichtigkeits-Unterschiede angegeben, wobei für x , wie in der letzten Tabelle, die Werthe von 1, 3, 5 Gewichtsprocenten angenommen wurden. Die Unterschiede ergeben sich unmittelbar aus den in der letzten Tabelle zusammengestellten corr. Werthen.

Tabelle IV.

x	Dichte-Diff. nach Rel. 7) zwischen aequiv. Na SO_4 - u. Na Cl - oder K SO_4 - u. K Cl -Lösungen	Dichte-Diff. nach Rel. 8) zwischen aequiv. K SO_4 - u. Na SO_4 - oder K Cl - u. Na Cl -Lösungen
1.	0,00386	0,00091
3.	0,01182	0,00312
5.	0,01967	0,00524

Man ersieht, dass die Unterschiede mit wachsender Concentration zunehmen.

Es erscheint von Interesse die im Vorhergehenden besprochene Beziehung hinsichtlich ihrer weiteren Gültigkeit durch ausgedehntere, genaue Bestimmungen zu prüfen. In dieser Absicht unterzog ich die von Gerlach ¹⁾ und Kremers ²⁾ an den wässrigen Lösungen zahlreicher Salze der Alkalien, alkal. Erden und einiger Metalle, vollführten Dichtemessungen, einer kurzen, einschlägigen Berechnung: dieselbe ergab für niedere Salzgehalte mit Obigem ganz im Einklang stehende Resultate; bei höheren Salzgehalten zeigten sich indessen allerdings, bei einigen der verglichenen Salzlösungen früher, bei anderen später, merkliche Unterschiede. Im Allgemeinen erschienen dieselben eher da, wo zwischen den ungleichen Bestandtheilen der verglichenen Salzlösungen eine gröfsere Differenz in ihren Atomgewichten bestand. Die Beziehung dürfte demnach in allgemeinerer Ausdehnung nur als eine annäherungsweise richtige gelten, in der Weise, dass sich auf den Einfluss, den in Salzlösungen, in Bezug der Dichtigkeit ein entfernterer Salzbestandtheil ausübt, wohl auch die substantielle Natur derjenigen, an die er zu stabilen, chemischen Verbindungen gebunden erscheint, in manchen Fällen mehr, in anderen wieder nur sehr wenig geltend mache, dass indessen der hiervon herrührende Antheil überhaupt ein verschwindender werde, wenn die relative Menge der gelösten Salztheile eine geringe ist.

1) Specifiche Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden. Freiberg 1859.

2) Pogg. Ann. Bd. 95 und 96.

Die auf S. 600 mitgetheilten Dichtigkeitsbeobachtungen gestatten auch Schlüsse zu ziehen über die Dichtigkeitsänderung, welche beim Vermischen der KCl - und $NaSO_4$ -Lösung, *unabhängig* von der etwa stattfindenden chemischen Umlagerung, eingetreten ist; — eine Dichtigkeitsänderung nämlich, die lediglich der Anziehung zuzuschreiben ist, welche die blofs gemengten Theilchen jener Salzverbindungen gegenseitig ausüben, die nach vollzogener Vermengung die Mischung zusammensetzen, so wie der durch diese Einwirkung bedingten Aenderung, welche die Anziehungsverhältnisse der Theilchen jedes einzelnen Salzes gegen einander und gegen jene des Wassers erleiden. Möge hierbei irgend eine der unendlich vielen möglichen Umsetzungen eingetreten seyn, so liefse sich die Mischung auch herstellen, indem man jene verschiedene Salzverbindungen, die sie enthält, gemeinschaftlich in einem entsprechenden Wasserquantum auflöste. Würden sie sich hierbei ohne gegenseitiger Einwirkung auflösen, so müfste die Aenderung, welche die Dichtigkeit des Wassers durch die Aufnahme erlitten hätte, nothwendig gleich seyn der Summe der Aenderungen, welche jedes einzelne Salz, wenn es in der vorhandenen Menge im gesammten Wasserquantum gelöst wurde, hervorriefe. Bei bekanntem Zersetzungsresultate ergibt sich die diesem entsprechende hypothetische Dichte der Mischung aus der S. 593 mitgetheilten Formel, wenn man darin alle jene Glieder wegläfst, in welchen binäre, ternäre und weitere Combinationen der Variablen auftreten, und die besprochene Dichtigkeitsänderung würde einfach den Unterschied darstellen zwischen der wirklich gefundenen Dichte der Mischung und dem so berechneten, hypothetischen Werthe derselben. Obwohl nun das Zersetzungsresultat unbekannt ist, so ist man doch immer in der Lage für jeden einzelnen Fall *die Grenzen* anzugeben, innerhalb welcher jene Dichteänderung liegen müsse, indem die letztgenannte hypothetische Dichte nothwendig irgend einen Werth darstellen mufs, welcher innerhalb der *bekanntesten* Fälle liegt, dafs sich die vermengten Salze entweder unverändert oder unter totaler Zer-

setzung vermischten. Diese beiden hypothetischen Gränzdichten fallen für die untersuchten Substanzen, wie ich vorhin gezeigt habe, zusammen, und man vermag sonach hier die aus jenen Einwirkungen resultirende Dichteänderung sogar ihrem vollen Werthe nach festzustellen. — Diese Aenderung zeigt sich hierbei als eine Verdichtung, die, obschon immer nur gering innerhalb der untersuchten Concentrationsverhältnisse, dennoch, für die in Anwendung gebrachten Messungsmittel, wahrnehmbare Werthe erlangt; woraus zu schliessen ist, dafs innerhalb der Lösungsmolecüle des Gemisches, die einzelnen, entfernteren Salzmoecüle mit keineswegs unmerklicher Stabilität aneinander gehalten werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind für drei verschiedene Concentrationsgrade der durch Vermengen aequivalenter Lösungen von KCl und $NaSO_3$ hergestellten Mischung, die entsprechenden, aus den früher mitgetheilten Messungen berechneten Dichten angeführt, daneben die diesen Mischungsverhältnissen entsprechenden, hypothetischen, Gränzdichten, deren erste gelten, wenn sich die beiden Salze unverändert mischten, die letzteren, wenn sie sich völlig umsetzten; die folgenden beiden Columnen enthalten die Gränzen des Betrages der erwähnten Verdichtung, als Differenz der wirklichen, mit den beiden hypothetischen Gränzdichten; die letzte Columne endlich deren Betrag, wenn der Unterschied der ebengenannten hypothetischen Dichten als von den möglichen Messungsfehlern herrührend angenommen wird.

Tabelle V.

Gesamt - Salz- gehalt in 100 G.-Th. Misch.	I. Wirkliche Dichte	II. Hypothetische Dichte für K Cl + Na SO ₄	III. Hypothetische Dichte für K SO ₄ + Na Cl	I. — II.	I. — III.	I. — (II. = III.)
2,490 ($x = 1$)	1,01929	1,01926	1,01933	+ 0,00003	— 0,00004	± 0,00000
4,980 ($x = 2$)	1,03885	1,03868	1,03883	+ 0,00017	+ 0,00002	+ 0,00010
7,469 ($x = 3$)	1,05864	1,05822	1,05843	+ 0,00042	+ 0,00021	+ 0,00032

Die Verdichtung wächst mit zunehmender Concentration.

Ganz analoge Beziehungen, wie sie zwischen Dichtigkeit und Zusammensetzung an den untersuchten Salzlösungen zu Tage getreten sind, ergeben sich auch für sie hinsichtlich ihrer Brechungsverhältnisse, nach den S. 605 und 606 angeführten Bestimmungen. Auch für die Brechungsquotienten herrscht, in Beziehung auf dieselbe Lichtart und die nämliche Temperatur, die in Gleichung (7) und (8) ausgedrückte Relation, wie dies die Zahlenangaben in nachstehender, der Tab. III entsprechenden Zusammenstellung darthun. Es enthält darin jede obere horizontale Reihe die nach Bedingung (7) corrigirten Brechungsindices bei den einzelnen Salzlösungen, für die nämlichen Concentrationsgradè, wie in Tabelle III; jede untere Reihe giebt die Werthe, welche aus den Messungen mittelst der Interpolations-Formeln berechnet sind.

Tabelle IV.

Salzgeh. in 100 G.-Th. Lösung	Na Cl-Lösung			Na SO ₄ -Lösung			K Cl-Lösung			K SO ₄ -Lösung		
	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ
$x=1$ corr.	1,33328	1,33548	1,33671	1,33340	1,33562	1,33681	1,33324	1,33544	1,33671	1,33336	1,33559	1,33681
ber.	1,33330	1,33551	1,33674	1,33339	1,33560	1,33679	1,33323	1,33542	1,33669	1,33337	1,33561	1,33683
$x=3$ corr.	1,33677	1,33904	1,34026	1,33799	1,33929	1,34054	1,33680	1,33911	1,34031	1,33711	1,33936	1,14060
ber.	1,33678	1,33906	1,34029	1,33708	1,33927	1,34052	1,33679	1,33910	1,34028	1,23712	1,33938	1,34063
$x=5$ corr.	1,34028	1,34262	1,34389	1,34075	1,34299	1,34426	1,34019	1,34241	1,34375	1,34066	1,34278	1,34413
ber.	id.	1,34263	1,34387	id.	1,34298	1,34428	id.	1,34240	1,34377	id.	1,34279	1,34411

Die größte Abweichung zwischen den Werthen, welche die Bestimmungen ergeben und jenen welche erforderlich sind um der Rel. (7) zu genügen, beträgt, wie man sieht, nicht mehr als 0,00003, und dieser an und für sich sehr kleine Unterschied macht weit weniger aus, als die Unsicherheit in den ersteren Werthen. Es erscheint hiernach die Gültigkeit der eben genannten Relation auch in Hinsicht der Brechungscoefficienten gerechtfertigt; wobei dann ersichtlichermaßen eine Abhängigkeit der Brechungscoefficienten der Mischung von jener näheren Verbindungsweise der Salzbestandtheile, welche sich nach vollzogener Vermengung der beiden zersetzbaren Salzlösungen herstellt, nicht zu Tage treten kann. — Wenn also auch hier nach Rel. (7) und (8), bei Vergleichung solcher Concentrationsstufen der vier verschiedenartigen Lösungen, welche in gleichen Gewichtsmengen gleich viel Salztheil-

chen enthalten, innerhalb jener Verdünnungsgränzen, bis zu welchen sich meine Versuche überhaupt erstrecken, allemale gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung auch gleiche Unterschiede in den Werthen der Brechungscoëfficienten desselben Lichtstrahles entsprechen; so zeigt dieß, daß der Antheil, mit welchem jeder der in den vorliegenden Salzlösungen in verschiedener Combination auftretenden Bestandtheile auf die in den Lösungen herrschende Aetherelasticität contribuiert, *nicht beeinflusst* wird durch die *substantielle Art* derjenigen Stoffe, an welche er gebunden erscheint, und den gleichen Werth behauptet, sobald er in denselben im nämlichen Mischungsverhältnisse auftritt. Dieser Werth ist ein verschiedener für verschiedene Substanzen, und ändert sich auch in anderer Weise, wenn die Concentration geändert wird; wie dieß aus der Zusammenstellung in der folgenden Tabelle entnommen werden kann. Darinnen sind in der ersten Columne für die nämlichen drei Verdünnungsstufen, welche auch der analogen Dichte-Zusammenstellung zu Grunde gelegt wurden, nach Rel. (7) die Unterschiede in den entsprechenden Brechungscoëfficienten zwischen denjenigen beiden Lösungen angeführt, welche in gleichen Gewichtsmengen gleich viel Na, resp. K Atome enthalten; sodann in der zweiten Columne ebendafür die Unterschiede nach Rel. (8) zwischen je solchen Lösungsstufen, die in gleichen Gewichtsmengen gleich viel SO_4 , resp. Cl Theilchen besitzen. — Zwischen SO_4 und Cl ist der Unterschied ziemlich merklich, und wird größer bei wachsender Concentration; wogegen nach Rel. (8) nur unbedeutende Differenzen gefunden werden, die hier negativ erscheinen, im Gegensatze zu denjenigen, welche sich, nach Früherem, in Bezug auf Dichtigkeit herausgestellt hatten.

Tabelle VII.

x Gew. $\frac{0}{0}$	Diff. nach Rel. (7) zwischen aequiv. Na SO ₄ - und Na Cl-, oder K SO ₄ und K Cl-Lö- sungen			Diff. nach Rel. (8) zwischen aequiv. K SO ₄ - und Na SO ₄ - oder K Cl- und Na Cl-Lö- sungen		
	Li _α	Na _α	Ba _γ	Li _α	Na _α	Ba _γ
1.	+0,00012	+0,00014	+0,00009	-0,00004	-0,00003	-0,00001
2.	+0,00032	+0,00025	+0,00029	+0,00002	+0,00007	+0,00006
3.	+0,00047	+0,00037	+0,00037	-0,00009	-0,00021	-0,00014

Auch die Brechungsverhältnisse der Mischung, welche durch Vermengen aequivalenter Lösungen von K Cl und Na SO₄ hergestellt wurde, zeigen sich, unabhängig von der nach der Mengung allenfalls eingetretenen chemischen Umlagerung, etwas alterirt, und die Brechungsquotienten in Wirklichkeit durchschnittlich etwas Weniges gröfser, als der hypothetische Werth, welcher sich aus jenen der Lösungen der beiden vermischten Salze, oder ihrer totalen Umsetzungsproducte, berechnen läfst. Die Unterschiede sind jedoch innerhalb der untersuchten Concentrations-Gränzen sehr gering.

Wenn aus den bisherigen Darlegungen ersichtlich ist, dafs die von allgemeinen Gesichtspunkten aus entwickelte Methode zur Beantwortung der für die chemische Statik sehr wichtigen Frage über die nähere Gruppierung der Stoffe, welche sich in einem Gemische wechselseitiger Zersetzung fähiger Salzlösungen herstellt, bei den von mir gewählten Substanzen, und für die untersuchten physikalischen Eigenschaften zu keinem bestimmten Ziele geführt hat, so ist dies eine Folge einer bestimmten, bei diesen Lösungen zwischen Zusammensetzung und jenen Eigenschaften herrschenden Beziehung, welche ich vorhin des Weiteren ausgeführt habe. Umfangreichere, sorgsame Bestimmungen müssen lehren, wie weit diese Beziehung auch auf andere Substanzen Geltung hat. Sollten sich unter diesen solche finden, bei denen merkliche Unterschiede schon bei stärkerer Verdünnung zu

Tage treten, so würden dieselben jedenfalls geeignet seyn, bei genügender Schärfe der Bestimmungen, in Hinsicht obiger Frage positive Resultate zu liefern, und damit die Mühe und Zeit reichlich lohnen, welche die Methode zur Ausmittelung ihrer Versuchselemente erfordert.

Zum Schlusse möge es mir gestattet seyn, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Prof. Kirchhoff für die gütige Einflussnahme, welche er dem Gange meiner Untersuchung in vielfältigster Weise zu Theil werden liess, so wie Hrn. Geheimenrath Bunsen, hiermit öffentlich meinen tiefgefühltesten Dank auszudrücken.
