XI. Ueber die Veränderung der Kry stallformen, die durch verschiedene Temperaturgrade bei den schwefelfauren und selenfauren Salzen hervor gebracht wird.

Von E. Mitscherlich.

Viel früher, ehe ein Zusammenhang zwischen dem Gesetze der bestimmten Proportionen und der Kry stallform der Körper bekannt war, hatte Berzelius schon aus den Gründen, die in der Lehre von den bestimmten Proportionen von ihm weitläufig auseinandergesetzt worden sind, angenommen, daß Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd, Baryterde und Strontianerde gleiche Atome Metall und Sauerstoff enthalten. Nachdem die arsenikfauren und phosphorfauren Salze auf eine entscheidende Weise bewiesen hatten, daß die Kry stallformen der Körper von der Anzahl der Atome, aus denen sie bestehen, abhängig sind, und dies Gesetz sich gleichfalls bei den Metalloxyden, die ich eben angeführt habe, bestätigte, doch so, daß die ersten acht Metalloxyde zu einer Klasse von isomorphen Körpern, die letzten drei zu einer andern Klasse gehörten; so war es meine Pflicht, die Ursache anzufuchen, warum sich zwei Reihen von isomorphen Metalloxyden bilden, die eine gleiche Anzahl von Atomen haben. Schon durch die arsenikfauren und phosphorfauren Salze wurde diese Aufgabe gelöst, da das saure phosphorsaure Natron bei derselben Zusammensetzung in zwei verschiedenen Formen

krySTALLISIRT. Leichter noch wurde diese Thatsache dadurch bewiesen, daß ein einfacher Körper, der Schwefel, wenn er geschmolzen wird, eine ganz andere Form annimmt, als wenn er aus einer Flüssigkeit (z. B. Schwefelkohlenstoff) herauskrySTALLISIRT. Es versteht sich von selbst, daß wenn diese Erscheinung bei einem einfachen Körper eintritt, sie um so leichter bei chemisch-versehiedenen und zusammengesetzten Körpern, die gleich viel Atome enthalten, Statt finden müsse; so daß also jene 11 Metalloxyde gleiche Zahl von Atomen enthalten, durch einen besonderen Umstand aber in den drei letzten die Atome nicht auf gleiche Weise, wie in den acht andern, angeordnet sind, es also Fälle geben kann, in denen alle Verbindungen der 11 Metalloxyde zu einer und derselben Klasse gehören, und andere Fälle, in denen diese Metalloxyde in andere Gruppen zerfallen. Die späteren Versuche haben dies vollkommen bestätigt. Der kohlensaure Kalk gehört als Aragonit zur kohlen sauren Baryterde, Strontianerde und zum kohlen sauren Bleioxyd, als Kalkspath zur ersten Klasse. Der Apatit (phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium oder Chlorcalcium) ist isomorph mit dem phosphor sauren (oder arsenik sauren Bleioxyde (phosphor saures oder arsenik saures Bleioxyd mit Chlorblei). Der unterschwefelsaure Kalk ist isomorph mit der unterschwefelsauren Strontianerde und dem unterschwefelsauren Bleioxyde, während in den Verbindungen der Kieselerde mit den vier ersten Basen der ersten Reihe, mit der Kalkerde, Talkerde, dem Eisenoxydul und Manganoxydul, sich die Kalkerde in jedem Verhältnisse mit den übrigen Basen austauscht, ohne die Form zu ändern. Seit vielen Jahren habe ich mir die meisten und wichtigsten von den ein-

fachen und zusammengesetzten Körpern im krySTALLisirten Zustande dargestellt und eine große Anzahl von Erfahrungen sammeln können, aus denen ich die Verbindungen der Schwefelsäure und Selenäure mit den Metalloxyden der ersten Reihe wählen werde, um eine leichte Uebersicht von den Erscheinungen zu geben, die man, wenn man die KrySTALLisation bei verschiedenen Temperaturen bewirkt, beobachtet. Um diese Uebersicht zu erleichtern, gebe ich weder den Wassergehalt noch die Winkel der KrySTALLformen, oder ihre secundären Flächen an, indem beides in eignen Abhandlungen in den folgenden Heften vollständig geschehen soll.

Die erste Beobachtung, daß ein Salz mit verschiedenem Wassergehalte bei verschiedener Temperatur krySTALLisire, ist die schöne Entdeckung von Haidinger, daß das schwefelsaure Natron, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit der bekannten Menge Wasser anschielst, von $+33^{\circ}$ C. an ohne Wasser krySTALLisirt. Auch bei den Auflösungen des schwefelsauren Zinkoxyds und der schwefelsauren Bittererde bemerkte er, daß sie bei einer erhöhten Temperatur isomorphe KrySTALLe von einer andern Form geben, als die sind, die man bei der gewöhnlichen Temperatur erhält.

Schwefelsaures und selenäures Natron krySTALLisiren von ungefähr 33° an ohne Wasser, von derselben Temperatur also an, bei der ihre größte Löslichkeit Statt findet, in derselben Form, wie das selenäure und schwefelsaure Silberoxyd; bei der gewöhnlichen Temperatur krySTALLisiren schwefelsaures, selenäures und chromsaures Natron in der bekannten Form des Glaubersalzes mit Wasser.

Schwefelfaures Zinkoxyd, Nickeloxyd und schwefelsaure Bittererde, selenfaures Zinkoxyd und selenfaure Bittererde krySTALLISIREN, die beiden letzteren bei einer Temperatur unter 15° , die drei ersteren noch mehrere Grade jenseit dieser Temperatur in isomorphen Formen, die zum prismatischen Systeme gehören.

Schwefelfaures Nickeloxyd und selenfaures Zinkoxyd krySTALLISIREN bei einer Temperatur zwischen 15° bis 20° und selenfaures Nickeloxyd bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre in isomorphen Formen, in Quadrat-Octaëdern. — Die KrySTALLE des schwefelfauren Nickeloxyds, die zum prismatischen Systeme gehören, ändern sich in diese Form auf eine recht merkwürdige Weise um. Wenn man nämlich die prismatischen KrySTALLE in einem verschlossenen Gefäße dem Sonnenlichte (im Sommer) aussetzt, so verändert sich die Lage der kleinsten Theile in der festen Masse, ohne daß ein flüssiger Zustand entsteht, und wenn man nach einigen Tagen die KrySTALLE, die noch ganz die vorige Form auf der Oberfläche beibehalten, entzweibricht, so bestehen sie aus Quadrat-Octaëdern, die manchmal die Größe einiger Linien haben; ich habe die Quadrat-Octaëder, aus denen ein solcher prismatischer AsterkrySTALL besteht, recht gut messen können. Das prismatische selenfaure Zinkoxyd braucht man nur auf ein Papier, das von der Sonne beschienen wird, zu legen; wenn man wenige Augenblicke nachher den prismatischen KrySTALL entzweibricht, besteht er aus einer Anhäufung von Quadrat-Octaëdern. Das selenfaure Nickeloxyd kenne ich bisher nur als Quadrat-Octaëder. Brooke giebt

an; daß man das schwefelsaure Nickeloxyd in Quadrat-Octaëdern erhalte, wenn in der Auflösung des Salzes ein Ueberschuß von Schwefelsäure vorhanden war; wenigstens gelingt dies nicht immer, denn aus einer mit Schwefelsäure stark übersättigten Auflösung habe ich prismatische Krysalte erhalten, die sich aber bei einer etwas wärmeren Luft (20° — 30°) in Quadrat-Octaëder veränderten; denn auch das Sonnenlicht wirkt nur durch seine Wärme. Dieselbe Beobachtung hat Wöhler beim Honigsteinfauren Ammoniak gemacht.

Schwefelsaure Bittererde, schwefelsaures Zinkoxyd und Nickeloxyd krystallisiren aus einer (etwas über 30°) warmen Auflösung, selenfaure Bittererde und selenfaures Kobalt bei einer Temperatur von etwas über 15° , und schwefelsaures Kobalt, wenn eine über 30° warme concentrirte Auflösung bei einer Temperatur von 15° — 20° hingestellt wird, in isomorphen Krysalten, deren Form hemiprismatisch ist, mit dem Eisenvitriol aber weder in Hinsicht der secundären Flächen noch der Winkel irgend eine Aehnlichkeit besitzen.

Die Veränderung der Form eines festen Körpers (Veränderung der Lage der Atome, also Verschiebbarkeit der Atome, ohne daß ein flüssiger Zustand eintritt), habe ich zuerst bei der schwefelsauren Bittererde gefunden *). Wenn man schwefelsaure Bittererde

*) und zwar zufällig: ich hatte gefunden, daß der Gyps, was seine doppelte Strahlenbrechung anbelangt, bei einer Temperatur von $73\frac{1}{2}^{\circ}$ R. ein einaxiger Krysal ist, bei dieser Temperatur also zu derselben Klasse gehört, wozu der Kalkspath, Idocras, Beryll u. a. m. gehören; und wollte untersuchen, ob

oder schwefelsaures Zinkoxyd langsam in Alkohol erwärmt und dann kocht, so wird der Kry stall allmählig undurchsichtig, und wenn man ihn zerbricht, besteht er aus einer großen Anzahl neugebildeter Kry stallen, deren Form von der angewandten Kry stallen ganz verschieden ist.

Die Versuche mit dieser Verbindung, so wie mit dem schwefelsauren Nickeloxys, beweisen, daß die Atome der festen Körper, wenn gewisse Umstände eintreten, die eine andere Anordnung der Atome (eine andere Kry stallform) nöthwendig machen, gegen einander verschiebbar sind. Diese Erscheinungen kommen in der Geologie gleichfalls sehr häufig vor, und bei den glasigen Körpern, z. B. bei der arsenichten Säure, die nach einer gewissen Zeit ganz erdig wird; auch bei den durchsichtigen Kry stallen des geschmolzenen Schwefels, die nach einiger Zeit undurchsichtig werden, ist dies der Fall.

Selenfaures Zinkoxyd habe ich in einer und derselben Auflösung drei verschiedene Formen annehmen sehen: zuerst aus einer warmen Auflösung, die gewöhnliche Form des schwefelsauren Manganoxyduls, dann das Quadrat-Octaëder, und endlich, bei einer sehr niedrigen

irgend einer der Bestandtheile des Gypses davon die Ursache, besonders der Wassergehalt. Unter den wasserhaltigen Substanzen stellte ich auch mit der schwefelsauren Bittererde Versuche an und fand, daß die doppelte Strahlenbrechung nur sehr wenig verändert wird, im Vergleiche mit der beim Gyps, obgleich die Quantität Wasser viel größer im Bittersalze ist; bis 50° veränderte sich die Strahlenbrechung ganz regelmäßig; dann aber wurde der Kry stall undurchsichtig, und die Veränderung der Form fand Statt. Dieser Versuch wurde in erwärmtem Oel angestellt.

Temperatur; die prismatische Form. Wenn die Auflösung kalt wurde, so waren zu gleicher Zeit Kryrstalle von quadrat-octaëdrischer und tetarto-prismatischer Form neben einander herauskryrstallisirt, blieb die Temperatur, wobei nur die quadrat-octaëdrische Form sich bilden konnte, lange dieselbe, so lösten sich die tetarto-prismatischen Kryrstalle nach und nach auf, und die andern wurden gröfser. Es ist eine bekannte Sache, dafs, wenn eine Menge kleiner Kryrstalle aus einer Auflösung kryrstallisirt sind, daraus nach und nach einige grofse entstehen, weil nämlich durch den gewöhnlichen Wechsel der Temperatur des Tags sich etwas von den Kryrstallen auflöst, das des Nachts wieder an die nicht aufgelösten sich absetzt. Interessanter als diese Erscheinung, obgleich eben so leicht zu erklären, ist die Vergröfserung der Kryrstalle dadurch, dafs sich Kryrstalle von einer andern Form auflösen, die natürlich schon dadurch, dafs sie sich mit mehr Wasser verbinden können, leicht löslicher werden; die tetarto-prismatischen Kryrstalle enthalten nämlich weniger Wasser als die quadrat-octaëdrischen. Eine sonderbare Erscheinung habe ich noch bei der Verbindung bemerkt, deren ich im vorigen Hefte als jodichtsaures Natron erwähnt habe; wenn man Kryrstalle von jodsaurem Natron *), die sich bei ungefähr 5° gebildet haben mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von Jodnatrium übergiefst, so ändern sich nach und nach, jedoch so, dafs immer eine bedeu-

*) Auch das jodsaure Natron kryrstallisirt, je nachdem die Temperatur verschieden ist, verschieden, bei 10° und darüber in kleinen Fasern, die in Warzen zusammen gruppirt sind, bei 5° und niedriger in schönen grofsen durchsichtigen, leicht bestimmbaren und mefsbaren Kryrstallen.

tende Menge von festen Kryſtallen in der Flügigkeit bleibt, die Kryſtalle des jodſauren Natron's in jodichtſaures Natron um; wenn die Temperatur der Luft nur nicht bis 15° und darüber ſteigt.

Schwefelſaures Eiſenoxydul und Kobaltoxyd kryſtalliſiren bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, ſelenſaures Kobaltoxyd bei einer Temperatur unter 10° , und ſchwefelſaures Manganoxgydul bei einer Temperatur unter 5° in iſomorphen Kryſtallen, in der bekannten Form des Eiſenvitriols.

Selenſaures und ſchwefelſaures Kupferoxyd kenne ich nur in der bekannten Form des Kupfervitriols *); erwärmt man eine concentrirte Auflöſung von ſelenſaurem Kupferoxyd zu ſtark, ſo erhält man ein baſiſches ſelenſaures Kupferoxyd.

Selenſaures und ſchwefelſaures Manganoxgydul, ſelenſaures Zinkoxgyd, und ſelenſaures Kobaltoxyd kryſtalliſiren, die erſteren von ungefähr $+5^{\circ}$ an, die beiden letzteren aus einer Auflöſung von etwa 30° bis 40° in iſomorphen Kryſtallen, die zum tetartoprismatiſchen Systeme gehören und weder in Hinſicht der ſecundären Flächen noch der Winkel eine Aehnlichkeit mit der Form des Kupfervitriols zeigen.

Schwefelſaures Eiſenoxydul kryſtalliſirt bei einer Temperatur von ungefähr 80° in Kryſtallen, die zum prismatiſchen Systeme gehören; nur bei dieſem Salze

*) Ich habe einſt in einer frühern Abhandlung angegeben, daß das ſchwefelſaure Manganoxgydul iſomorph mit dem ſchwefelſauren Kupferoxyd ſey. In der That habe ich damals ſolche Kryſtalle erhalten; aber nie iſt es mir nachher wieder gelungen, das reine ſchwefelſaure Manganoxgydul anders als entweder in der gewöhnlichen Form, von der Beudant richtig bemerkt, daß ſie ganz von der des Kupfervitriols verſchieden ſey, oder in der Form des Eiſenvitriols zu erhalten.

habe ich diese Form beobachtet. Man erhält sie entweder, wenn man eine heisse Auflösung von Eisenvitriol in einem Gefäße, das von heissem Sande umgeben ist, krystallisiren läßt, oder wenn man große Krykalle von Eisenvitriol mit Alkohol kocht; dann bleibt die äussere Form des Eisenvitriol's gewöhnlich dieselbe; wenn man aber den Krykall zerbricht, so sind im Innern hohle Räume, in denen diese neuen Krykalle sich gebildet haben, da Wasser bei dieser Umänderung fort gegangen ist.

Schwefelsaure und selen-saure Kalkerde krystallisiren aus einer wässrigen Auflösung nur in der bekannten Form des Gypses; selen-saure Kalkerde zu schmelzen habe ich keine Gelegenheit gehabt; geschmolzene schwefelsaure Kalkerde hat die Form des Anhydrits *).

Die essig-sauren Salze bieten ähnliche Beispiele dar. Die essig-saure Strontianerde, die bei der gewöhnlichen Temperatur (ungefähr 15°) krystallisirt; enthält so viel Wasser, daß der Sauerstoff der Strontianerde nur zum Sauerstoffe des Wassers sich wie 2 : 1 verhält; bei einer niedrigen Temperatur enthält sie 8 Mal so viel Wasser, und diese Verbindung schmilzt bei 20° in ihrem Krystallisationswasser, so wie das mit dem schwefelsauren Natron isomorphe chrom-saure Natron auf der bloßen Hand schmilzt. Essig-saure Baryterde enthält bei ungefähr 15° und darüber krystallisirt so viel chemisch gebundenes Wasser, daß der Sauerstoff des Wassers und der Sauerstoff der Baryterde einander

*) Sehr schöne Krykalle von geschmolzener schwefelsaurer Kalkerde verdanke ich dem Hrn. Geheimen - Rath Frick, der in einem Platintiegel schwefelsaure Kalkerde im Porzellan-Ofen geschmolzen hatte.

gleich sind, unter 150 krySTALLISIRT dagegen 3 Mal so viel Wasser, und dann ist das Salz isomorph mit dem essigsauren Bleioxyde, das dieselben Proportionen Wasser enthält.

Von den arseniksauren und phosphorsauren Salzen habe ich schon des dimorphen sauren phosphorsauren Natrons erwähnt; es krySTALLISIREN das phosphorsaure und das arseniksaure Natron gleichfalls bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenem Wassergehalte. In einer Abhandlung über die arseniksauren und phosphorsauren Salze habe ich diese KrySTALLE, als die eines Doppelsalzes von arseniksaurem oder phosphorsaurem Kali-Natron beschrieben. Späterhin habe ich gefunden, daß das Kali dieser Verbindung nur beigemengt ist. Haidinger's krySTALLOGRAPHISCHE Beschreibung, und Gmelin's und Clarke's Bestimmung des Wassergehalts dieser Salze stimmen mit meinen Angaben nahe überein; ich werde im December-Hefte diese arseniksauren und phosphorsauren Salze weitläufiger beschreiben *)

Die sämtlichen in dieser Abhandlung angeführten Grade beziehen sich auf das Centesimalthermometer.

*) Ich führe diese essigsauren und arseniksauren Salze aus dem Grunde noch an, weil mir von zwei Seiten, von einem englischen und einem deutschen Gelehrten, diese Salze als Einwürfe gegen den von mir aufgestellten Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und der KrySTALLFORMEN gemacht worden sind. Da mit den von diesen Salzen hergenommenen und durchaus grundlosen Einwürfen noch andere Unrichtigkeiten und auch Ausfälle auf meine Person verbunden waren; so habe ich es für unpassend und unüthig gehalten, sie speciell zu widerlegen. Einwürfe, die eine persönliche Richtung genommen, habe ich bisher nie beantwortet, weil ich der Meinung bin, daß es für Jeden beruhigender seyn muß, die von ihm begangenen Fehler selbst zu entdecken und zu verbessern, als durch einen Andern auf sie aufmerksam gemacht zu werden.