ten Fälle zusammen, so sind die meisten derselben allerdings zu complicirt, um eine ganz strenge Vergleichung mit der Theorie zuzulassen; so weit aber die Vergleichung möglich war, ist sie immer zu Gunsten des Hauptsatzes ausgefallen, und mir ist auch sonst keine experimentell feststehende Thatsache bekannt, welche gegen diesen Satz spräche. Ich glaube daher, dafs man denselben, sofern er dessen neben seiner theoretischen Begründung überhaupt noch bedarf, auch durch die Erfahrung als bestätigt ansehen kann.

II. *Ueber das Krystallwasser, sein Verhältnifs zur Constitution und Löslichkeit der Salze und sein Verhalten bei chemischen Zersetzungen;* *von Dr. P. Kremers.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 4. Juni 1852.)

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dafs von den schwerlöslichen Salzen verhältnifsmäfsig nur wenige Krystallwasser enthalten und selbst dann nur eine geringe Anzahl von Atomen. Es ist ebenso entschieden, dafs umgekehrt die leichtlöslichen Salze sich im Allgemeinen durch einen grofsen Reichthum an Krystallwasser auszeichnen. Wäre es noch nöthig, diese allgemein gehaltene Behauptung durch Zahlen zu bekräftigen, so reicht wohl die Bemerkung hin, dafs von allen mit Krystallwasser versehenen Salzen, welche ich theils in dem Handbuche der Chemie von Gmelin, theils in den Lehrbüchern von Berzelius und Mitscherlich angeführt fand, dafs von allen diesen Salzen nicht einmal der dritte Theil zu den schwerlöslichen zu rechnen ist. Bei dieser Vergleichung wurde schon jedes Salz, welches nur 30 Gewichtstheile Wasser zur Auflösung bedarf, als schwerlöslich angesehen. Die Gesamtzahl der in Be-

tracht gezogenen Salze war etwa 150. Es zeigt sich dabei ferner, daß die Anzahl der Wasseratome, welche die 100 leichtlöslichen Salze als Krystallwasser gebunden enthalten, die der 50 schwerlöslichen nicht etwa bloß um das Doppelte, sondern sogar um das Vierfache übertrifft, so daß also bei einer gleichen Anzahl schwerlöslicher und leichtlöslicher Salze die ersteren nur etwa die Hälfte des Krystallwassers der letzteren zu binden vermögen, obgleich doch die sie constituirenden Elemente ganz dieselben sind. Man kann daher künstlich mit Hülfe einer gleichen Anzahl von Elementen ganz verschiedene Mengen Wasser in den festen Zustand überführen, je nachdem man dieselben so oder anders gruppirt; gleichwie man auch wieder durch entgegengesetzte Gruppierungen das schon consolidirte Wasser in den freien flüssigen Zustand zurückversetzen kann.

Es wirft sich hier unmittelbar die Frage auf: Wie verfährt die Natur in diesem Falle? Verfolgt sie bei den chemischen Zersetzungen einen bestimmten Zweck?

Von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus betrachtet, sind diese Fragen leicht zu beantworten. Da nämlich das Ziel aller normalen ¹⁾ chemischen Zersetzungen auf unserem Wege die Bildung der schwerlöslichsten Verbindungen ist, da ferner diese letztern nur wenig, meist gar kein Krystallwasser enthalten, so kann man von vornherein wohl behaupten, daß die bei diesen Zersetzungen in Betracht kommenden Salze im Allgemeinen die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, mehr und mehr verlieren und daß die Natur durch diese Zersetzungen nicht allein erzielt, bloß Festes von Flüssigem zu trennen, sondern daß sich hierbei überdiß auch ein allgemeines Streben kund giebt, das Wasser so vollständig als nur immer möglich von den festen Theilen zu sondern.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, dieses

1) Entgegengesetzt den abnormen Zersetzungen, welche hauptsächlich durch eine höhere Temperatur bedingt werden. Eine solche abnorme Zersetzung findet z. B. statt, wenn schwefelsaure Baryterde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erwärmt wird.

eben aufgestellte Problem etwas näher zu beleuchten und die vielfach verschlungenen Wege, auf welchen die Natur zur Lösung desselben gelangt, wenigstens theilweise zu verfolgen.

Damit dieser Zweck so viel als möglich erreicht, damit jeder Fehlschluss, auf einer ungenügenden Zahl positiver Beobachtungen basirend, vermieden werde, habe ich sämtliche bisher bekannte einfache neutrale Salze, in welchen das Radical ein einfaches Atom ist ¹⁾, für deren Löslichkeit und Wassergehalt ich zuverlässige Angaben fand, tabellarisch zusammengestellt. In dieser Zusammenstellung wurden indess alle die Salze übergangen, in welchen sich Säuren des Phosphors oder Arseniks finden, weil diese weniger geeignet sind, eine Thatsache festzustellen, als man vielmehr aus einer neuen Erfahrung einigen Aufschluss über ihre räthselhafte Natur erhalten kann.

Der rationellste Weg ist nun wohl der, vorerst die Frage zu entscheiden, wie sich das Krystallwasser der verschiedenen Salze zu ihrer atomistischen Constitution und Auflöslichkeit verhält. Ist diese Frage genügend beantwortet, so kann man schon im Voraus schließen, wie sich die Beantwortung der zweiten Frage, über das Verhalten des Krystallwassers bei chemischen Zersetzungen, gestalten wird.

Ich beginne daher mit dem Krystallwasser überhaupt.

Es bedarf hier wohl kaum der näheren Erörterung, daß die Menge des Krystallwassers der Salze etwas sehr Relatives ist und theilweise durch die Temperatur bedingt wird, bei welcher ein Salz aus seiner Lösung heraustritt. Ich brauche nur auf die leichtlöslichen schwefelsauren Salze überhaupt, sowie namentlich auf das schwefelsaure Manganoxydul hinzudeuten, welches letztere man nicht bloß mit einem und sieben Atomen Krystallwasser dargestellt hat, sondern überdies noch mit allen Zwischenstufen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen sehr viele andere Salze, nur mit dem Unterschiede, daß die Temperaturintervalle,

1) Monoxydische Salze nach der Sauerstoffsäuretheorie.

welche diese Metamorphose erheischt, meist viel bedeutender sind, so dafs sie bisweilen über die Gränzen hinausgehen, innerhalb welcher wir zu experimentiren pflegen. So kannte man lange Zeit das Chlornatrium nur wasserfrei, später zeigte es sich, dafs es bei einer Temperatur von -10° ¹⁾ mit 4 Atomen Krystallwasser verbunden anschiefst. Der Gyps krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Atomen Wasser; man kann indefs, wie Johnston ²⁾ zeigte, durch eine dem Drucke von zwei Atmosphären entsprechende Temperatur es erreichen, dafs er nur noch mit dem vierten Theil dieses Wassers krystallisirt. Charakteristisch ist in dieser Hinsicht auch das Verhalten des schwefelsauren und kohlensauren Natrons.

Dafs der Krystallwassergehalt der Salze um so mehr abnimmt, je höher die Temperatur ist, bei welcher sie sich bilden, ist nach den vorhandenen Thatsachen wohl nicht in Abrede zu stellen. Die 26 Salze ³⁾, welche als zu dieser Beweisführung tauglich aufgefunden werden konnten, zeigen dies ohne Unterschied. Was allein diesem zu widersprechen scheint, ist eine Bemerkung von Berzelius, wonach das bei 7° anschiefsende schwefelsaure Natron nur 8 Atome Wasser enthält, wogegen das gewöhnliche bei 15° anschiefsende Salz das zehnfach gewässerte ist. Es möchte indefs gerade dieser Fall weniger geeignet seyn, als Einwurf gegen obige Behauptung zu dienen, da namentlich die Versuche von Loewel ⁴⁾ gezeigt haben, wie leicht man hier in das Gebiet ganz anderer Salze hinübertritt. Sieht man daher von diesem ganz isolirt stehenden Falle ab, so verliert jedes aufgelöste Salz mit steigender

1) Die Temperaturangaben beziehen sich stets auf die Centesimalscale.

2) Die Belege, für welche ich keine näheren Angaben verzeichnet habe, sind den drei oben erwähnten Werken entlehnt.

3) $\text{Na}(\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{BrO}_6 + \text{JO}_6 + \text{VVO}_4) + \text{BaS}_2\text{O}_6$
 $+ \text{Sr}(\text{NO}_6 + \text{JO}_6) + \text{Ca}(\text{SO}_4 + \text{CO}_3) + \text{Mg}(\text{SO}_4 + \text{CO}_3) + \text{YCO}_3$
 $+ \text{ThSO}_4 + \text{CeSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Zn}(\text{SO}_4 + \text{SeO}_4) + \text{FeSO}_4$
 $+ \text{Ni}(\text{SO}_4 + \text{SO}_3) + \text{CoSO}_4 + \text{CuNO}_6$

4) *Ann. de chim. et de phys.* XXIX. 62.

Temperatur mehr und mehr die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden.

An dieses Factum lassen sich verschiedene Fragen anreihen:

1. Ist bei ein und demselben Salze dieser Verlust proportional der Temperaturzunahme, oder ist er beschleunigt oder retardirt?

2. Ist bei verschiedenen Salzen dieser Verlust für eine gleiche Temperaturerhöhung derselbe?

3. Ist für verschiedene Salze die Lage des Nullpunktes, d. h. der Gränze, über welcher ein Salz wasserfrei und unter welcher es wasserhaltig krystallisirt, ebenfalls verschieden und wodurch wird dieselbe bedingt?

Was die erste dieser drei Fragen betrifft, so besitzen wir einige Thatsachen, welche in diesem Punkte entscheiden können.

Das jodsaure Natron krystallisirt nach Millon bei 0° mit 16 Atomen Wasser. Bei einer Temperatur, welche unter 5° liegt, krystallisirt dasselbe Salz nach Rammelsberg mit 10, bei einer 5° übersteigenden Temperatur krystallisirt es nach demselben Beobachter mit 2 Atomen Wasser. Diese beiden letzten Wasseratome hält es indess sehr innig gebunden, so daß es nach Millon erst bei etwa 70° wasserfrei krystallisirt. — Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt nach Berzelius bei 0° mit 12 Atomen Wasser, nach Haidinger und Mitscherlich unter 15° mit 7 und zwischen 25 und 30° mit 6 Atomen Wasser. — Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisirt nach Mitscherlich bei 5° mit 7, bei 25 bis 30° mit 4 Atomen Wasser, wogegen dasselbe Salz nach Kühn aus einer kochenden und überdies mit Schwefelsäure versetzten Lösung noch mit 1 Atom Wasser anschießt.

Eine Vergleichung der erwähnten Thatsachen zeigt unverkennbar, daß ein aufgelöstes Salz seine Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, nicht in gleichem Maasse verliert, wie die Temperatur zunimmt, sondern daß für gleiche Temperaturabstände dieser Verlust um so weniger bemerkbar

ist, je mehr sich die Temperatur dem eben erwähnten Nullpunkt nähert. Es kann dieser Umstand nicht anders als natürlich erscheinen, nachdem auch für trockne Salze durch zahlreiche Versuche bewiesen wurde, daß auch sie die einzelnen Atome ihres Krystallwassers mit ungleicher Kraft zurückhalten. Das eine ist nur die Analogie des anderen, wobei nur die Medien, innerhalb welcher die Prozesse vor sich gehen, verschieden sind.

Diesem Verhalten zufolge ist es nicht gleichgültig, welche Salze man für die Beantwortung der zweiten Frage wählt. Da indess schon eine Vergleichung des jodsauren Natrons mit den eben erwähnten Vitriolen ein verneinendes Resultat giebt, so wende ich mich sogleich zur dritten Frage.

Daß der Nullpunkt für alle Salze nicht bei derselben Temperatur liegt, ist schon aus dem Vorgehenden ersichtlich. Es fragt sich nur noch, ob seine Lage durch irgend eine Gesetzmäßigkeit geregelt wird. Eine solche wird sich unstreitig da am ehesten zeigen, wo ganz ähnliche Salze in Betracht kommen. Die Aehnlichkeit kann wieder eine doppelte seyn, indem einmal eine Gruppe von Salzen betrachtet wird, wo bei gleichbleibendem Radical der Salzbildner nach und nach durch andere ganz ähnliche ersetzt wird, das anderemal, wo umgekehrt bei gleichbleibendem Salzbildner an die Stelle des Radicals andere ähnliche treten.

Die drei ganz ähnlichen Salze, Chlor-, Brom- und Jodnatrium, krystallisiren je nach der Temperatur mit oder ohne Krystallwasser. Beim Chlornatrium liegt der Nullpunkt zwischen -10 und -5° , beim Bromnatrium nach Mitscherlich zwischen 30 und 35° , beim Jodnatrium endlich nach demselben Beobachter zwischen 40 und 50° . Er erhöht sich hier also bei gleichbleibendem Radical in gleichem Sinne, wie die Atomgewichte der ungleichen Salzbildner wachsen, oder mit anderen Worten; je mehr die Masse des Salzbildners ¹⁾ überwiegt, um so stärker

1) d. h. der procentische Gehalt.

wird auch das Wasser zurückgehalten. Bisher kennt man noch kein gewässertes Fluornatrium. Wenn die große Ähnlichkeit dieses Salzes mit den drei vorher erwähnten erlaubt, die obigen Schlüsse auch auf dieses Salz auszu-dehnen, so wird man, da das Atomgewicht des Fluors noch unter dem des Chlors liegt, ein gewässertes Fluornatrium nur bei einer Temperatur erhalten, welche unter -10° liegt. — Ein dem eben erwähnten ganz ähnliches Verhalten zeigen auch das chlorsaure, bromsaure und jodsaure Natron. Bei dem ersten hat man bisher den Nullpunkt noch nicht aufgefunden, indem es bei jeder Temperatur wasserfrei sich ausschied; bei dem zweiten liegt er nach Löwig zwischen 0 und 5° , bei dem dritten endlich liegt er bedeutend höher, nämlich nach Millon bei etwa 70° ¹⁾. Der Nullpunkt des chlorsauren Natrons würde demnach noch weit unter dem des Chlornatriums liegen, und wollte man der ähnlichen Zusammensetzung wegen auch das salpetersaure Natron hier anreihen, so würde dessen Nullpunkt noch niedriger liegen. Bekanntlich ist es auch noch nicht gelungen, ein gewässertes salpetersaures Natron darzustellen. — Die salpetersaure Strontianerde hat ihren Nullpunkt bei etwa 10° , wogegen die jodsaure Strontianerde, welche bei derselben Temperatur mit 6 Atomen Krystallwasser anschießt, ihn noch nicht bei einer Temperatur von 100° erreicht, indem sie nach Rammelsberg selbst heiße gefällt noch 1 Atom zurückhält. — Nach demselben Beobachter krystallisiren bromsaure und jodsaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Atom Wasser. Auch die chlorsaure Baryterde enthält nach Chenevix noch 1 Atom Wasser, wogegen man die salpetersaure Baryterde nur wasserfrei kennt. — Das chlorsaure, bromsaure und unterschwefelsaure Bleioxyd kennt man nur mit Krystallwasser, wogegen das salpetersaure Bleioxyd bisher stets wasserfrei krystallisirte. — In gleicher Weise ist auch das

1) Bemerkenswerth ist hierbei, daß durch die neu eingetretenen 6 Atome Sauerstoff die Temperaturintervalle bedeutend größer sind, als die entsprechenden bei den drei vorher erwähnten Salzen.

einziges wasserhaltige Silbersalz, welches ich auffand, das unterschwefelsaure Silberoxyd.

Bisher wurden immer nur solche Fälle betrachtet, wo bei gleichbleibendem Radical der Salzbildner sich ändert. Im Folgenden mögen einige der Fälle hervorgehoben werden, wo umgekehrt bei gleichbleibendem Salzbildner das Radical durch andere ähnliche ersetzt wird.

Das schwefelsaure Kali kennt man nur wasserfrei, wogegen das schwefelsaure Natron nach Mitscherlich erst bei einer Temperatur von ungefähr 40° wasserfrei krystallisirt. Bei gleichbleibendem Salzbildner erniedrigt sich also hier der Nullpunkt, wenn umgekehrt die Atomgewichte der ungleichen Radicale wachsen, oder mit andern Worten, je mehr die Masse des Radicals überwiegt, mit desto geringerer Kraft wird auch das Wasser zurückgehalten. — In der Gruppe der alkalischen Erden kennt man die schwefelsaure Baryterde und schwefelsaure Strontianerde nur wasserfrei, wogegen die schwefelsauren Salze der Kalkerde und Magnesia, deren Atomgewichte bedeutend niedriger sind, als die der ersteren, nur im wasserhaltigen Zustande bekannt sind. Wo der Nullpunkt der beiden zuletzt erwähnten Salze liegt, konnte bisher noch nicht ermittelt werden. — Was endlich die schwefelsauren Salze der eigentlichen Metalle betrifft, so liegt der Nullpunkt für die Salze von Blei und Silber, welche beide sich durch ein sehr hohes Atomgewicht auszeichnen, unter der gewöhnlichen Temperatur, wogegen er bei vielen anderen schwefelsauren Salzen z. B. denen von Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Cadmium, welche sämmtlich ein verhältnißmäßig niedriges Atomgewicht haben, weit über derselben liegt. — Was von den schwefelsauren Salzen behauptet wurde, gilt natürlich in gleichem Maasse von den ihnen isomorphen Salzen, den selen-sauren und chromsauren. — Die salpetersaure Baryterde kennt man nur wasserfrei, die salpetersaure Strontianerde hat ihren Nullpunkt bei ungefähr 10° , die salpetersaure Kalkerde und Magnesia kennt man nur im gewässerten Zustande. —

In gleicher Weise kennt man unter den salpetersauren Salzen der eigentlichen Metalle das salpetersaure Bleioxyd und Silberoxyd nur im wasserfreien Zustande, wogegen die salpetersauren Salze der schon eben erwähnten Metallreihe nur mit Krystallwasser anschiefen. — Bei den kohlensauren Salzen der alkalischen Erden zeigt sich etwas ganz Aehnliches, in sofern sich aus einer Lösung in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser nur die kohlensaure Magnesia als gewässertes Salz abscheidet ¹⁾. — Unter den Chlormetallen sind namentlich die der drei Alkalien bemerkenswerth. Das Chlorkalium kennt man bisher nur wasserfrei, das Chloratrium hat seinen Nullpunkt zwischen -10 und -5° , wogegen das Chlorlithium denselben bei einer bisher zwar noch nicht bestimmten, doch sicher viel höheren Temperatur hat. Ebenso kennt man die Verbindungen von Chlor mit Quecksilber, Blei und Silber nur wasserfrei, wogegen die mit jedem Gliede der obigen Metallreihe nur als gewässerte Salze bekannt sind. — Ganz dasselbe gilt auch für die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen; wobei ich indess bemerken muß, daß ich für Brom- und Jodlithium, ferner für Bromzink und Jodkobalt keine Angaben fand, und daß im Uebrigen nur eine Angabe von Berzelius, wonach das Jodzink wasserfrei krystallisirt, dem Obigen widerspricht, was allerdings hier sehr isolirt steht. — Die chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salze bieten im Allgemeinen viele Aehnlichkeit dar. Das chlorsaure Kali und Natron kennt man bisher nur wasserfrei, wogegen das chlorsaure Lithion beim Verdunsten seiner Lösung nach Wächter 1 Atom zurückhält. Das bromsaure Kali kennt man nur wasserfrei, wogegen das bromsaure Natron seinen Nullpunkt nach Löwig zwischen 0 und 5° hat. Das jodsaure Kali krystallisirt wasserfrei, wogegen das jodsaure Natron mit Krystallwasser anschiefst. — Schwefligsaure Baryterde kennt man nur wasserfrei, wogegen schwefligsaure Kalkerde und Magnesia nur im ge-

1) Ich abstrahire hier von der gewässerten kohlensauren Kalkerde, welche nur aus einem ziemlich verwickelten Prozesse resultirt.

wässerten Zustande bekannt sind. — Ganz dasselbe Verhältniß stellt sich heraus zwischen den schwefligsauren Salzen des Bleis und Silbers einerseits und der schon mehrmals erwähnten Metalle andererseits.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, wie bei einer nicht unbedeutenden Anzahl von Salzen sich ein ursachlicher Zusammenhang herausstellt zwischen der Lage ihres Nullpunktes und ihrer atomistischen Constitution. Es ergab sich, daß in jedem dieser Salze zwei Körper von geradezu entgegengesetzter Natur um die Lage dieses Nullpunktes streiten. Der eine, der Salzbildner, sucht ihn zu erhöhen, der andere, das Radical, sucht ihn zu erniedrigen. Es ergab sich ferner, daß beide durch die Masse wirken, mit welcher sie in die Verbindung eingehen.

Wenn man nun für eine, innerhalb bestimmter Grenzen liegende Temperatur, etwa, was hier am leichtesten durchzuführen ist, für die, bei welcher die meisten Salze dargestellt werden, wenn man für eine solche Temperatur die verschiedenen Salze scheidet in solche, welche wasserfrei und in solche, welche mit Krystallwasser anschließen, so werden, dem Vorhergehenden zufolge, auf der einen Seite sich vorzugsweise die Salze gruppieren, in denen das Radical, auf der anderen Seite dagegen diejenigen, in denen der Salzbildner an Masse überwiegt. Daher denn auch die so unverhältnißmäfsig grofse Zahl wasserfreier Quecksilber-, Blei- und Silbersalze. Unter 7 Quecksilbersalzen, für welche ich überhaupt sichere Angaben fand ¹⁾, waren 5 wasserfreie, unter 22 Bleisalzen ²⁾ waren sogar 18 wasserfreie und unter 17 Silbersalzen endlich ³⁾ waren nicht weniger als 16 wasserfreie. Da die Anzahl der hier erwähnten Salze, wenigstens die der beiden letzten Radicale,

1) $\text{Hg}(\text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{BrO}_6^* + \text{JO}_6 + \text{S} + \text{SnO}_3^*)$.

2) $\text{Pb}(\text{SO}_4 + \text{NO}_6 + \text{CO}_3 + \text{CrO}_4 + \text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{ClO}_6^* + \text{BrO}_6^* + \text{JO}_6 + \text{S} + \text{SO}_3 + \text{Fl} + \text{S}_2\text{O}_6^* + \text{S}_2\text{O}_3 + \text{VVO}_4 + \text{MoO}_4 + \text{SeO}_4 + \text{SnO}_3 + \text{SeO}_3 + \text{SbO}_6^* + \text{ClO}_4)$.

3) $\text{Ag}(\text{SO}_4 + \text{NO}_6 + \text{CO}_3 + \text{CrO}_4 + \text{Cl} + \text{Br} + \text{J} + \text{ClO}_6 + \text{BrO}_6 + \text{JO}_6 + \text{S} + \text{SO}_3 + \text{BO}_4 + \text{S}_2\text{O}_6^* + \text{SeO}_3 + \text{JO}_3 + \text{ClO}_4)$.

cale, nicht unbedeutend ist, so mag es wohl erlaubt seyn, einmal der leichteren Uebersicht wegen, dann aber auch um darauf hinzuweisen, wie mit dem wachsenden Atomgewicht der Radicale die Anzahl der wasserfreien Salze zunimmt, hier von dem procentischen Gehalt an wasserfreien Salzen zu reden. Derselbe verhält sich nämlich in der oben angegebenen Reihenfolge wie 71 : 82 : 94. In gleichem Sinne steigen bekanntlich auch die Atomgewichte der entsprechenden Radicale.

Betrachtet man im Gegensatz zu diesen Salzen andere, deren Radicale gleichfalls zu den sogenannten eigentlichen Metallen gehören, von den drei eben erwähnten indess sich durch ein bedeutend niedrigeres Atomgewicht unterscheiden, ich meine nämlich die Salze, welche das Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium bildet, so bleibt der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen bei allen diesen weit hinter dem der Quecksilbersalze zurück. Den größten Werth erlangt er in den Salzen des Cadmiums, wie denn auch unter den Atomgewichten der erwähnten Metalle das des Cadmiums sich am meisten dem des Quecksilbers nähert; doch beträgt er selbst hier nicht mehr als 18 Proc. Bei den Salzen der 6 übrigen Radicale schwankt also der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen innerhalb dieser engen Gränzen von 0 bis 18, wie denn auch die Atomgewichte der Radicale selbst sich nur um Weniges unterscheiden ¹⁾).

- 1) Um beurtheilen zu können, in wie weit die obige Behauptung auf Allgemeingültigkeit Anspruch machen kann, lasse ich die einzelnen Thatssachen, auf welchen sie fußt, folgen:

Geht man von hier auf die Metalle der alkalischen Erden über, so ist es wohl etwas mehr als reiner Zufall, daß auch hier der procentische Gehalt an wasserfreien Salzen in demselben Sinne wächst wie die Atomgewichte der einzelnen Metalle zunehmen und daß überdies bei den Salzen des Baryums dieser Gehalt noch weit unter dem der Quecksilbersalze liegt. Unter den mir bekannt gewordenen Salzen des Magniums fand ich 6, unter denen des Calciums 21, unter denen des Strontiums 43 und unter denen des Bariums 46 Proc. wasserfreie ¹).

Ganz dasselbe zeigt sich auch in der Reihe der alkalischen Salze, indem unter den Natriumsalzen nur 29, unter den Kaliumsalzen dagegen nicht weniger als 62 Proc. wasserfreie auftreten, welche letztere Zahl indess immer noch hinter der der Quecksilbersalze zurückbleibt ²).

Es ist höchst auffallend, daß das Kalium eine so geringe Menge gewässerter Salze bildet; seine Fähigkeit, das

Krystallwasser zu verdrängen, ist so groß, daß es sogar mit der Unterschwefelsäure ein wasserfreies Salz bildet, was doch kein anderes mir bekanntes Radical, ja nicht einmal das Silber vermag.

Etwas ganz Aehnliches wird sich nun auch zeigen, wenn man statt wie oben die Gruppen der Radicale, so auch jetzt die der Salzbildner betrachtet.

Die Kohlensäure hat ein sehr niedriges Atomgewicht. Hiermit übereinstimmend fand ich unter 17 kohlen-sauren Salzen 11 wasserfreie ¹⁾ oder 65 Proc.

Die Atomgewichte der Salzbildner Chlor, Brom und Jod sind bedeutend höher als das der Kohlensäure. Unter 25 Chlormetallen fand ich 6 wasserfreie, unter 18 Brommetallen 5, unter 14 Jodmetallen 7 wasserfreie oder 24, 28, 50 Proc., welche Zahlen sämmtlich unter der für die kohlen-sauren Salze angegebenen liegen ²⁾.

Die Atomgewichte der Chlorsäure, Bromsäure und Jod-säure sind ebenfalls bedeutend höher als das der Kohlen-säure. Unter 14 chlorsauren Salzen fand ich 3 wasser-freie, unter 17 bromsauren 4 und unter 18 jodsauren 8 wasserfreie, oder 21, 24, 44 Proc., welche Zahlen eben-falls bedeutend hinter 65 zurückbleiben ³⁾.

Zwischen den kohlen-sauren Salzen einerseits und den Salzen dieser beiden letzten Gruppen andererseits ist also

- 1) $\text{CO}_3(\text{K}^* + \text{Na}^* + \text{Li} + \text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Be}^* + \text{Y}^* + \text{Zr}^* + \text{Ce}^* + \text{Mn} + \text{Zn} + \text{Fe} + \text{Cd} + \text{Pb} + \text{Ag})$.
- 2) $\text{Cl}(\text{K} + \text{Na} + \text{Li}^* + \text{NH}_4 + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Be}^* + \text{La}^* + \text{Zr}^* + \text{Th}^* + \text{Ce}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Sn}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Hg} + \text{Pd})^*$
 $\text{Br}(\text{K} + \text{Na}^* + \text{NH}_4 + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Be}^* + \text{U}^* + \text{Mn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Hg})$
 $\text{J}(\text{K} + \text{Na}^* + \text{NH}_4 + \text{Ba} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Zn} + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Ag} + \text{Hg} + \text{Pd})^*$.
- 3) $\text{ClO}_6(\text{K} + \text{Na} + \text{Li}^* + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Zn}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag})$
 $\text{BrO}_6(\text{K} + \text{Na} + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Y} + \text{La}^* + \text{Ce}^* + \text{Zn}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Hg}^*)$
 $\text{JO}_6(\text{K} + \text{Na}^* + \text{Li} + \text{NH}_4 + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Y} + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd} + \text{Pb} + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Hg})$.

der oben angedeutete Zusammenhang nicht zu verkennen; allein um so auffallender muß es seyn, daß innerhalb dieser beiden Gruppen selbst sich nicht nur nicht etwas Aehnliches sondern geradezu das Entgegengesetzte zeigt, ein Umstand, welcher nicht zu übersehen ist, auf den ich indess nur beiläufig hindeute. Von anderen Salzen erwähne ich noch folgende: Unter 27 schwefelsauren Salzen fand ich 6 wasserfreie oder 22 Proc.; unter 17 salpetersauren 6 wasserfreie oder 35 Proc.; unter 15 schwefligsauren 4 wasserfreie oder 27 Proc.; und endlich unter 15 unterschwefelsauren Salzen nur 1 wasserfreies ¹⁾ oder 7 Proc.

Die einzelnen Salzbildner haben hier stets ein höheres Atomgewicht als der der kohlsauren Salze; dem entsprechend bleibt auch der Gehalt an wasserfreien Salzen weit hinter dem der kohlsauren Salze zurück. Am auffallendsten tritt dies hervor bei den unterschwefelsauren Salzen; ein Umstand, welcher leicht erklärlich ist, wenn man erwägt, daß die Unterschwefelsäure ein so hohes Atomgewicht hat. Vermag dieselbe doch sogar noch im Silber-salze zwei Atome Wasser zurückzuhalten, in welcher Eigenschaft keine andere Säure ihr gleichkommt. — Eine Anomalie kann ich hier nicht unerwähnt lassen, nämlich die, welche die Schwefelmetalle zeigen. Unter 17 Schwefelmetallen fand ich nämlich nur 7 wasserfreie ²⁾ oder 41 Proc.

Da der Schwefel ein niedrigeres Atomgewicht hat, als der Salzbildner der kohlsauren Salze, so hätte man hier

- 1) $\text{SO}_4 (\text{K} + \text{Na}^* + \text{Li}^* + \text{NH}_4 + \text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Be}^* + \text{Y}^* + \text{La}^* + \text{D}^* + \text{Zr}^* + \text{Th}^* + \text{Ce}^* + \text{U}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Sn}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Pd}^*)$
 $\text{NO}_6 (\text{K} + \text{Na} + \text{NH}_4^* + \text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{La}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Cu}^* + \text{Ag} + \text{Pd}^*)$
 $\text{SO}_3 (\text{K}^* + \text{Na}^* + \text{NH}_4^* + \text{Ba} + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Y} + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Cd}^* + \text{Pb} + \text{Ag})$
 $\text{S}_2\text{O}_6 (\text{K} + \text{Na}^* + \text{NH}_4^* + \text{Ba}^* + \text{Sr}^* + \text{Ca}^* + \text{Mg}^* + \text{Ce}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Pb}^* + \text{Cu}^* + \text{Ag}^*)$
- 2) $\text{S} (\text{K} + \text{Na}^* + \text{Ba}^* + \text{Ca} + \text{Mg}^* + \text{Mn}^* + \text{Zn}^* + \text{Fe}^* + \text{Ni}^* + \text{Co}^* + \text{Pb} + \text{Sn}^* + \text{Cu} + \text{Ag} + \text{Hg} + \text{Pd} + \text{R}^*)$.

allerdings eine gröfsere Zahl erwartet. Ueberhaupt ist nicht zu verkennen, dafs auf diesem Wege die Abhängigkeit des Nullpunktes von der atomistischen Constitution der Salze weniger verfolgt werden kann, als auf dem kurz vorher angedeuteten. — Ich unterlasse es, hier auf eine nähere Erörterung der sogenannten metallsauren Salze einzugehen, indem von diesen bisher nur wenige genauer bekannt sind.

Nach diesen Bemerkungen über das Krystallwasser im Allgemeinen gehe ich zur Beantwortung der ersten Hauptfrage über: Wie verhält sich der Krystallwassergehalt der Salze zu ihrer Auflöslichkeit? Ist die Kraft, welche die Wasseratome zwischen die einzelnen Salzatome im festen Zustande ablagert, dieselbe, wie die, welche die Salzatome selbst zu verflüssigen strebt? Ist sie in beiden Fällen die gegenseitige Anziehung?

Der Beantwortung dieser Fragen stellen sich insofern Schwierigkeiten entgegen, als es nicht möglich ist, sie bei ein und demselben Salze zu diskutieren. So besitzen wir allerdings Angaben von Brandes, nach welchen das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul sich in 1,78 Theilen seines Gewichts Wasser bei $6^{\circ},25$ auflöst, wogegen nach demselben Beobachter das vierfach gewässerte Salz bei derselben Temperatur nur 0,883 Gewichtstheile Wasser zur Lösung bedarf. Es ist dies indess im Grunde genommen beides ein und dieselbe Angabe, denn bringt man ein wasserfreies Salz, welches Krystallwasser zu binden vermag, mit Wasser in Berührung, so verbindet es sich zuerst mit seinem Krystallwasser und erst dann tritt die eigentliche Auflösung ein. Bringt man daher in diesem speciellen Falle die 4 Atome Krystallwasser als lösendes Wasser in Rechnung, so kann man aus einer Angabe die andere berechnen. Vergleichbare Angaben besitzen wir auch für wasserfreies und gewässertes schwefelsaures Magnesia, sowie für wasserfreies und gewässertes Chlorbarium; auch sie führen zu ganz demselben Schlusse. Eine Vergleichung der Auflöslichkeit der Salze mit ihrem Gehalt

an Krystallwasser kann also nur bei Salzen ähnlicher Constitution angestellt werden.

Es mögen daher mehrere Thatsachen folgen, welche in diesem Punkte entscheiden können. Im Voraus muß ich indeß bemerken, daß ich hier, wie auch früher, immer nur von bestimmten Gruppen reden werde. Diese Gruppen können natürlich hier nicht so vollständig seyn, als früher bei der Betrachtung des bloßen Wassergehaltes, weil hier noch ein zweites Moment, die Löslichkeit, mit in Betracht kommt. Was indeß an Thatsachen vorhanden war, wurde soviel als möglich benutzt.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt wasserfrei, wogegen die schwefelsauren Salze der beiden andern Alkalien, Natron und Lithion, bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser anschieszen. Das schwefelsaure Kali löst sich nach Gay-Lussac bei 15° in 9,12 Gewichtstheilen Wasser, das wasserfreie schwefelsaure Natron löst sich nach Poggendorff bei 13°,3 in 8,52 und das wasserfreie schwefelsaure Lithion endlich bei 18° schon in 2,89 Gewichtstheilen Wasser ¹⁾. — Die schwefelsaure Magnesia, die schwefelsaure Kalkerde, die schwefelsaure Strontianerde und Baryterde unterscheiden sich sehr bedeutend in ihrer Löslichkeit. Wie hier die Löslichkeit abnimmt vermindert sich bekanntlich auch der Wassergehalt. Die Differenzen der Löslichkeit sind hier zu bedeutend, als daß es noch nöthig wäre, die Löslichkeit der beiden ersterwähnten Salze im wasserfreien Zustande zu berechnen. — Das schwefelsaure Silberoxyd und Bleioxyd unterscheiden sich, was Löslichkeit betrifft, bedeutend von den Verbindungen der Schwefelsäure mit Mangan, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel Kupfer und Cadmium; sie sind indeß auch von den erwähnten Salzen die einzigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei krystallisiren. Ich beschränke mich hier darauf, von den erwähnten gewässerten Salzen nur die Löslichkeit des schwerlöslichsten derselben im wasser-

1) Letzteres wurde berechnet aus der Löslichkeit, welche Berzelius für das gewässerte Salz angiebt.

freien Zustande anzugeben. Das siebenfach gewässerte schwefelsaure Kobaltoxydul löst sich nach Persoz bei 10° in 24 Gewichtstheilen Wasser. Hieraus berechnet, löst sich das wasserfreie Salz in 44,33 Gewichtstheilen Wasser. Die Löslichkeit ist also immer noch bedeutend gröfser als die des schwefelsauren Silberoxyds. — Unter den salpetersauren Salzen der alkalischen Erden ist die salpetersaure Baryterde am wenigsten löslich, ihr folgt die salpetersaure Strontianerde und dann erst folgen die salpetersaure Kalkerde und Magnesia. Die salpetersaure Baryterde krystallisirt bekanntlich nur wasserfrei, die salpetersaure Strontianerde verbindet sich nur bei einer niedrigen Temperatur mit Krystallwasser, wogegen die beiden letzterwähnten Salze bei jeder bekannten Temperatur mit Krystallwasser anschiefen. Auch hier, wie im Folgenden überhaupt, sind die Differenzen in der Löslichkeit so bedeutend, dafs eine Reduction für die gewässerten Salze wohl überflüssig ist. — Kohlensaures Kali und Natron unterscheiden sich nur wenig durch ihre Löslichkeit, wogegen die Verbindung des ihnen sonst so ähnlichen Lithions mit Kohlensäure nach Mitscherlich sich erst in 100 Theilen kalten Wassers löst. Die beiden ersteren krystallisiren mit Wasser, wogegen das letztere nur wasserfrei anschiefst. — Ich erinnere hier ebenfalls an die grofse Menge kohlenaurer Verbindungen, welche zugleich wasserfrei und schwerlöslich sind. — Das Chlorbarium krystallisirt mit 2 Atomen, das Chlorstrontium, das Chlorcalcium, das Chlormagnium krystallisiren mit 6 Atomen Wasser. Das Chlorbarium löst sich in 2,3, das Chlorstrontium schon in 0,75, die beiden übrigen Chlormetalle in noch weniger Wasser. — Das Chlorblei und Chlorsilber unterscheiden sich von der Gruppe der leichtlöslichen Chlormetalle dadurch, dafs sie wasserfrei krystallisiren. Dasselbe gilt auch für die Brom- und Jodmetalle, jedoch mit Berücksichtigung des schon früher (S. 383) Bemerkten. — Unter den chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salzen der alkalischen Erden sind die Barytsalze immer die schwerlöslichsten. Dieselben ent-

halten auch stets die geringste Menge Krystallwasser. Der krystallisirte chloresaurer Baryt löst sich nach Chenevix in 4 Theilen kalten Wassers, für die Löslichkeit der übrigen chloresaurer Erden konnte ich keine bestimmte Angaben finden, sondern immer nur die Angaben leichtlöslich oder zerfließlich. — Bei den bromsauren alkalischen Erden sind die Angaben indess schon genauer, auch ist die Löslichkeit der einzelnen Salze viel verschiedener. Die krystallisirte bromsaure Baryterde löst sich nach Rammelsberg in 130 Theilen kalten Wassers, die bromsaure Strontianerde löst sich nach demselben Beobachter schon in 3, die bromsaure Kalkerde und Talkerde lösen sich schon in weniger als 1,5 Theilen kalten Wassers. In gleicher Weise, wie hier die Löslichkeit zunimmt, steigert sich auch der procentische Wassergehalt, indem die bromsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde mit 1 Atom, die bromsaure Magnesia nach Berzelius mit 6 Atomen Wasser krystallisiren. — Bei den jodsauren Salzen ist die Differenz in der Löslichkeit noch größer. Die jodsaure Baryterde krystallisirt mit 1 Atom Wasser und löst sich erst in 1746 Gewichtstheilen Wasser, die jodsaure Strontianerde krystallisirt bei derselben Temperatur mit 6 Atomen Wasser und löst sich schon in 342 Theilen Wassers von derselben Temperatur. Keines der übrigen jodsauren Salze erreicht an Schwerlöslichkeit die jodsaure Strontianerde. Ich muß indess hier bemerken, daß, wenn dieselben zwar auch mehr Krystallwasser enthalten als die jodsaure Baryterde, sie doch auffallender Weise, wenigstens nach den bisherigen Thatfachen, beide weniger Krystallwasser enthalten, als die jodsaure Strontianerde. — Die schwefligsaure Magnesia krystallisirt mit 6 Atomen Wasser und löst sich nach Fourcroy und Vauquelin schon in 20 Gewichtstheilen kalten Wassers, die schwefligsaure Kalkerde krystallisirt nach Berzelius mit 2 Atomen Wasser und ist erst in 800 Gewichtstheilen Wasser löslich. Die schwefligsaure Baryterde krystallisirt nach Berzelius wasserfrei und wird als unlöslich angegeben. —

Das unterschwefelsaure Kali krystallisirt wasserfrei und löst sich nach Berzelius in 16,5 Theilen Wasser von 16°, das unterschwefelsaure Natron krystallisirt mit 2 Atomen Wasser und löst sich bei derselben Temperatur nach Heeren schon in 2,1 Theilen. — Die unterschwefelsaure Baryterde krystallisirt mit 2 Atomen Wasser und löst sich nach Heeren bei 18° in 4,04 Theilen Wasser. Die unterschwefelsaure Strontianerde krystallisirt nach Heeren mit 4 Atomen Wasser und löst sich nach demselben bei 16° in 4,5 Theilen Wasser. Das obige Verhältniß, wenn auch hier nicht hervortretend, zeigt sich um so deutlicher, wenn man noch die unterschwefelsaure Kalkerde und Magnesia vergleicht. Erstere krystallisirt mit 4 Atomen Wasser und löst sich nach Heeren bei 19° in 2,46 Theilen Wasser, letztere krystallisirt mit 6 Atomen Wasser und löst sich nach demselben Beobachter bei 13° schon in 0,85 Gewichtstheilen. — Auch die unterschwefligsauren Salze der alkalischen Erden zeigen ganz dasselbe Verhalten, wenigstens soviel man aus den bisherigen Angaben schliessen kann. — Die übrigen Data sind bisher noch so unbestimmt, daß sie hier nicht weiter benutzt werden können.

Bisher wurden stets die Salze ein und desselben Salzbildners mit einander verglichen. Wenn man nun auf dem andern Wege zu ähnlichen Schlüssen zu gelangen sucht, so gelingt dieß keineswegs so ungezwungen, wie bisher. Es ist daher in einem Salze der eigentlich bestimmende Theil wohl mehr das Radical als der Salzbildner; eine Vermuthung, welche auch schon früher (S. 389) nahe lag, als ich versuchte, das Verhältniß der wasserfreien zu den überhaupt bekannten Salzen zu bestimmen. — Nichts destoweniger tritt selbst auch hier ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Krystallwasser und der Löslichkeit der Salze ganz unverkennbar hervor, wenn man Salze vergleicht, die, selbst ganz unähnlich, sich in Bezug auf Löslichkeit bedeutend von einander unterscheiden. Um nur einige wenige Beispiele zu erwähnen, so übersteigt in den

schwerlöslichen wasserhaltigen Barytsalzen, der bromsauren, jodsauren, unterschwefligsauren und vanadinsauren Baryterde der procentische Wassergehalt nicht die Zahl 7, wogegen bei den leichter löslichen Barytsalzen, der chlor- und Brombaryum dieser Gehalt nicht unter 10 liegt. — Die schwerlösliche jodsaure Strontianerde enthält nicht ganz 20 Proc. Krystallwasser. Es steigt dieser Gehalt bei den leichtlöslichen Salzen, der unterschwefelsauren, unterschwefligsauren, salpetersauren und chlorsauren Strontianerde, dem Brom- und Chlorstrontium beständig bis über 40 Proc. — Die so schwerlösliche schwefligsaure Kalkerde enthält nur 5 Proc. Wasser; in den etwas leichter löslichen Salzen, der schwefelsauren, selensauren und jodsauren Kalkerde liegt der Wassergehalt zwischen 16 und 21 Proc., wogegen in den leichtlöslichen Salzen, der unterschwefelsauren, salpetersauren, unterschwefligsauren Kalkerde und dem Chlorcalcium derselbe von 26 bis über 49 Proc. sich erhöht. — Das schwerlösliche jodsaure Manganoxydul enthält nur 1 Atom Wasser, das gleichfalls schwerlösliche schwefligsaure Manganoxydul enthält nur 2 Atome, wogegen die leichtlöslichen Mangansalze, das Chlormangan 4, das salpetersaure Manganoxydul 6 und das schwefelsaure Manganoxydul sogar 7 Atome Wasser enthalten. — Ein ähnliches Verhalten zeigen die Salze, welche das Zink, Eisen, Nickel und Kobalt bilden.

Da in den vielen vorangehenden Fällen das Auflösungsvermögen der Salze in Wasser sich in demselben Sinne ändert, wie ihre Fähigkeit, das flüssige Wasser in festes umzuwandeln, so kann beides wohl nur ein und derselben Ursache, der zwischen allen Körpern auftretenden Massenanziehung zugeschrieben werden. Ein solches Resultat macht es zugleich ersichtlich, wie sich die Beantwortung der zweiten Hauptfrage, das Verhalten des Krystallwassers bei chemischen Zersetzungen betreffend, gestalten wird.

Es wäre nun hierbei nichts einfacher, als eine Zusammenstellung aller möglichen Combinationen der verschie-

denen Salze; doch ziehe ich es vor, einen mehr inductiven Weg hier einzuschlagen und durch Bildung von Gruppen ähnlicher Salze die große Masse einzelner Thatsachen in einen so viel als möglich kleinen Raum zusammenzudrängen.

Die Gruppe der leichtlöslichen schwefelsauren Salze ¹⁾, in welchen bei gewöhnlicher Temperatur 7 Atome Krystallwasser auftreten, zersetzt sich in Berührung mit den kohlen-sauren Alkalien. Es entstehen dabei die wasserfreien kohlen-sauren Salze. Dieser Verlust an Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, wird andererseits durch die gleichzeitig sich bildenden schwefelsauren Alkalien keineswegs aufgewogen. Das Lithion ist das einzige Alkali, welches in Verbindung mit Schwefelsäure 1 Atom Krystallwasser mehr zu binden vermag, als in der mit Kohlensäure. Durch die Zersetzung dieser Salze vermindert sich also ihre Gesamtfähigkeit, Krystallwasser zu binden. — Bringt man dieselbe Gruppe von Salzen mit Schwefelalkalien zusammen, so fallen sie allerdings alle als gewässerte Schwefelmetalle nieder; doch ist der Wassergehalt nur unbedeutend. Beim Schwefelzink beträgt er nach Schindler 1 Atom, bei den übrigen konnte ich keine Zahlenangaben auffinden. Von den Alkalien vermag nur das Natron 1 Atom Wasser mehr zu binden, wenn es aus der Verbindung mit Schwefel in die mit Schwefelsäure tritt. — Das schwefligsaure Manganoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydul sind sämmtlich nur wenig löslich und krystallisiren mit resp. 2, 2 und 3 Atomen Wasser, das schwefligsaure Nickel- und Kobaltoxydul sind löslicher und krystallisiren beide mit 6 Atomen Wasser. Von den Alkalien nimmt keines mehr Wasser auf, wenn es aus der Verbindung mit schwefliger Säure in die mit Schwefelsäure übergeht. Die Zersetzungen werden also auch hier von derselben Erscheinung begleitet, wie in dem ersterwähnten Falle. — Bei Zersetzungen durch wolframsaure oder molybdänsaure Alkalien findet

1) $\text{SO}_4 (\text{Mn} + \text{Zn} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Co})$.

ganz Aehnliches statt ¹). — Die salpetersauren Salze der obigen Metallgruppe verbinden sich mit je 6 Atomen Krystallwasser ²). Für sie gilt also auch dasselbe, was so eben für die schwefelsauren Salze bewiesen wurde. Ich muß dabei bemerken, daß bei der Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit salpetersaurem Nickel- und Kobaltoxydul hier zum erstenmal der Fall eintritt, daß die Wassermenge, welche die beiden Salze consolidiren können, vor und nach der Zersetzung dieselbe ist. — Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der obigen Metalle können wegen ihres allzu verschiedenen Wassergehaltes nicht als eine Gruppe betrachtet werden, daher ich dieselben übergehe. — Das chlorsaure und bromsaure Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul krystallisiren sämmtlich mit 6 Atomen Wasser. Das chlorsaure und bromsaure Kali und Natron krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei, das chlorsaure Lithion enthält 1 Atom Krystallwasser. Es ist daher ersichtlich, daß, wenn sich kohlsaure, wolframsaure, molybdänsaure, oder Schwefelalkalien mit diesen Salzen zersetzen, daß alsdann ganz Aehnliches erfolgen wird wie vorher. — Die salpetersauren Salze der alkalischen Erden krystallisiren, mit Ausnahme der salpetersauren Baryterde, mit mehr oder weniger Wasser. Die salpetersauren Alkalien krystallisiren wasserfrei. Wenn also kohlsaure Alkalien die salpetersauren Salze der Erden zersetzen, so bilden sich einmal die wasserfreien salpetersauren Alkalien, ferner auch die wasserfreien kohlsauren Erden. — Eine verminderte Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, zeigt sich ebenfalls mit nur seltenen Ausnahmen bei der Wechselwirkung der kohlsauren und schwefelsauren Alkalien oder auch der sogenannten Vitriole mit den Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen der

1) Da ich hier nicht alle Zersetzungen erwähnen kann, so habe ich vorzugsweise solche gewählt, wo ein großer Unterschied in der Löslichkeit sogleich entscheidet, ob eine Zersetzung eintritt oder nicht.

2) Bei salpetersaurem Eisenoxydul wurde dies bisher noch nicht bewiesen.

alkalischen Erden, ferner ihren chlorsauren, bromsauren, jodsauren, schwefligsauren, unterschwefelsauren und unterschwefligsauren Salzen. Es ergibt sich dieß sogleich, wenn man erwägt, daß die kohlsauren und schwefelsauren Salze der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde weniger Krystallwasser enthalten, als die übrigen, und daß andererseits auch wieder die Vitriole mehr Wasser enthalten, als die andern entsprechenden Salze. Die einzige sehr auffallende Ausnahme bildet das Chlornickel, indem es nach Proust mit 9 Atomen Krystallwasser anschiefst.

Ich begnüge mich damit, hier in wenigen Gruppen das Verhalten einer nicht unbedeutenden Anzahl von Salzen bei chemischen Zersetzungen anschaulich gemacht zu haben. Nach diesen zu schließen, erfolgen bei weitem die meisten Zersetzungen in der Weise, daß den beiden aus der Zersetzung resultirenden Salzen nicht mehr die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, in dem Grade inne wohnt, wie ihnen dieselbe vor der Zersetzung zukam. Es ist indess zugleich ersichtlich, daß, wenigstens nach unseren jetzigen Kenntnissen, diese Fähigkeit hin und wieder dieselbe bleibt und daß sie mitunter selbst zunimmt. Um diese Verhältnisse wenigstens annähernd zu bestimmen, habe ich eine große Anzahl (607) solcher Zersetzungen ohne alle Auswahl zusammengestellt. Es ergab sich daraus, daß unter 100 Zersetzungen diese Fähigkeit abnimmt bei 77, sich gleichbleibt bei 7 und zunimmt bei 16. Ich kann hierbei nicht unerwähnt lassen, daß unter den letzten Fällen die bromsauren und namentlich die jodsauren Salze sich dermaassen auszeichnen, daß unter diesen 16 Fällen nicht weniger als 6 sind, in denen ein jodsaures Salz vorkommt.

Sehen wir nun noch, wie das Vermögen der Salze, Wasser zu consolidiren, mit ihrer Dichtigkeit zusammenhängt.

In einer früheren Arbeit ¹⁾ habe ich gezeigt, wie die meisten chemischen Zersetzungen auf nassem Wege in der

1) Diese Ann. Bd. LXXXV. S. 37.

Weise vor sich gehen, daß die betreffenden Salztheile eine Verdichtung erleiden. Ich hatte damals die Salze sämmtlich in ihrem wasserfreien Zustande betrachtet, ohne irgend welche Rücksicht darauf zu nehmen, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur mit oder ohne Krystallwasser sich ausscheiden. Daß diese Anschauungsweise sich meist ungezwungen, selbst auf Salze anwenden liefs, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser ausschiessen, ist um so beachtenswerther, als dieser Umstand einer Ansicht über den eigentlichen Vorgang bei chemischen Zersetzungen das Wort reden kann, welche ich weiter unten auführen werde. Es stellten sich damals allerdings einige Widersprüche heraus, doch möchte ein Theil derer, welche nur durch geringe Differenzen verursacht wurden, damit verbunden seyn, daß die specifischen Gewichte überhaupt nicht ganz vergleichbar waren, indem die specifischen Gewichte einer geglühten und derselben nicht geglühten Substanz verschieden sind ¹⁾, in diesem Falle indefs stets nur das letztere benutzt werden kann.

Im Vorhergehenden wurde ebenfalls dargethan, daß bei der größten Anzahl normaler chemischer Zersetzungen auf nassem Wege die Fähigkeit, Wasser zu consolidiren, mehr und mehr verloren geht. Das Aneinanderrücken der einzelnen Salztheile ist also innig verbunden mit dem Austritte der Wassertheile. Was hier Ursache und was Wirkung ist, möchte schwer zu entscheiden seyn, ist aber auch für unsere Zwecke ganz gleichgültig. Daß ein Salz, selbst in wäsriger Lösung, noch als Krystall auftritt, wurde sowohl durch galvanische (Daniell) als auch durch optische (Pasteur) Versuche außer Zweifel gesetzt. Ob indefs ein mit Krystallwasser anschießendes Salz schon als solches in der Lösung präexistirt, oder ob das Krystallwas-

1) Bei den in Wasser leicht löslichen Salzen stellte ich die Versuche so an, daß ich das Lösungswasser durch Alkohol oder Aether deplacirte. Ich fand auf diese Weise die specifischen Gewichte immer etwas höher, als die bereits angegebenen, doch unterlasse ich es hier, Zahlenwerthe anzuführen, weil die Bestimmungen noch einer Wiederholung bedürfen.

ser erst im Augenblicke der Krystallisation gebunden wird, bleibt einstweilen noch dahingestellt. Für beide Ansichten lassen sich wahrscheinliche Gründe beibringen, doch konnte keine von beiden bisher als die einzig richtige bewiesen werden. Ich habe mich in dieser Arbeit der letzteren Ansicht angeschlossen und bemerke dabei, daß die hier aufgestellten Behauptungen keine wesentliche Veränderung erleiden, wenn durch spätere Untersuchungen die erstere als die richtige sich herausstellen sollte. Was hier als Ursache bezeichnet wurde, wird alsdann Wirkung und umgekehrt.

Wenn überhaupt bei chemischen Zersetzungen von Massenanziehung geredet werden kann, so ist es auch einleuchtend, daß die gegenseitige Anziehung und dadurch verursachte Verdichtung *zweier* Körper bedeutender seyn muß, als wenn noch ein dritter sich dazwischen lagert. So fand ich damals das Volumen von SO_4 im schwefelsauren Zinkoxyd zu 238, wogegen dasselbe im schwefelsauren Kupferoxyd nur 235 und im schwefelsauren Bleioxyd endlich nur 186 betrug. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt mit 7 Atomen Wasser, wenn das schwefelsaure Kupferoxyd nur mit 5 und das schwefelsaure Bleioxyd ohne Wasser krystallisirt. In dem Maasse also, wie der gemeinschaftliche Salzbildner verdichtet wird, vermindert sich auch die Fähigkeit, Krystallwasser zu binden.

In den beiden folgenden Tabellen habe ich die damals berechneten Volumina und die Anzahl der Wasseratome, womit die Salze bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, zusammengestellt. Ein dem Obigen entsprechendes Verhalten zeigt sich natürlich nur dann, wenn bestimmt abgegränzte Gruppen für sich betrachtet werden. Die erste Tabelle entspricht der Tabelle VII, die zweite der Tabelle VIII der erwähnten Arbeit.

Tabelle I.

	Volum des Salzbildners.	Atome Kry- stallwasser.		Volum des Salzbildners.	Atome Kry- stallwasser.
Na SO ₄	236	10	K CO ₃	165	2 ?
K —	235	0	Na —	164	10 ?
Mg SO ₄	237	7	Mg CO ₃	158	0
Ca —	220	2	Ca —	157	0
Sr —	190	0	Sr —	156	0
Ba —	180	0	Ba —	155	0
NH ₄ NO ₆	364	1	Na Cl	231	4
Na —	363	0	K —	230	0
K —	350	0	Ca Cl	232	6
Sr NO ₆	358	5	Sr —	229	6
Ba —	356	0	Ba —	228	2

Tabelle II.

	Volum des Radicals.	Atome Kry- stallwasser.		Volum des Radicals.	Atome Kry- stallwasser.
NH ₄ NO ₆	268	1	Sr Cl	125	6
— Cl	204	0	— NO ₆	100	5
Mg SO ₄	51	7	— SO ₄	130	0 ?
— CO ₄	19	0	— CO ₃	99	0
Ca Cl	129	6	Ba Cl	124	2 ?
— SO ₄	70	2	— NO ₆	156	0 ?
— CO ₃	51	0			

Diese Tabellen zeigen deutlich, wie Verdichtung der einzelnen Bestandtheile eines Salzes und Verlust der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich stets begleiten. Wenige Ausnahmen ¹⁾ stellten sich hier heraus, welche ein niedrigeres specifisches Gewicht des Chlorbariums und des kohlensauren Natrons erfordern, ein Umstand, der um so beachtenswerther ist, als gerade auf diese beiden specifischen Gewichte auch manche der in erwähnter Arbeit angestellten Betrachtungen keine Anwendung finden konnten.

Die

1) Durch ? bezeichnet.

Die erste der beiden Tabellen läßt überdies noch ein anderes auffallendes Verhältniß hervortreten. Da nämlich das schwefelsaure Kali weniger löslich ist, als das schwefelsaure Natron, so wird der Salzbildner SO_4 , wenn ihm die Gelegenheit geboten wird, von Natrium an Kalium übertreten d. h. er sucht das Radical, dessen Atomgewicht das höchste ist. Dasselbe zeigt sich in allen übrigen Gruppen, ausgenommen die mit ? bezeichneten. Dafs in der zweiten Tabelle dieses Verhältniß weniger hervortritt, spricht ebenfalls für die schon mehrmals geäußerte Vermuthung, dafs in einem Salze das Radical der eigentlich bestimmende Theil ist.

Es wurde oben (S. 397) gezeigt, dafs nicht bei jeder normalen Zersetzung die Fähigkeit der in Betracht kommenden Salze, Krystallwasser zu binden, abnimmt. Betrachtet man indess immer nur das letzte Resultat einer Reihe normaler Zersetzungen, so besteht dies darin, dafs diese Fähigkeit, wenigstens für die obwaltende Temperatur so vollkommen als möglich, verschwunden ist. Wenn dem schwefelsauren oder selensauren Natron ein lösliches Kalksalz dargeboten wird, so treten diese Säuren an die Kalkerde; wird der schwefelsauren oder selensauren Kalkerde ein lösliches Barytsalz zugesetzt, so verlassen diese Säuren wieder die Kalkerde und treten an die Baryterde. Hier angelangt bleiben sie gebunden, bis eine erhöhte Temperatur sie wieder befähigt, dahin zurückzukehren, von wo sie ausgingen ¹⁾. Was für die Schwefelsäure und Sensäure die Baryterde ist, ist in gleichem Maafse für die Salzbildner Chlor, Brom und Jod das Silber. Es giebt viele gewässerte Chlor- Brom- und Jodmetalle, doch erreicht keines an Schwerlöslichkeit die entsprechenden Silberverbindungen. Es giebt ebenfalls manche gewässerte und zugleich schwerlösliche Schwefelmetalle, doch werden dieselben, nach eigenen Erfahrungen, an Schwerlöslichkeit bei weitem von den wasserfreien Salzen, dem Schwefel-

1) Ich erinnere hier an die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch eine erwärmte Lösung von kohlensaurem Natron.

blei, Schwefelsilber und Schwefelkupfer, übertroffen. In gleicher Weise muß auch unter den kohlen-sauren Salzen das kohlen-saure Bleioxyd als eine der schwerlöslichsten, wenn nicht überhaupt als die schwerlöslichste, der kohlen-sauren Verbindungen angesehen werden, wie denn überhaupt nur ein Blick auf das natürliche Vorkommen der Salze hinreicht, jedes Experiment überflüssig zu machen.

Die große Menge natürlich vorkommender wasserfreier und zugleich schwerlöslicher kohlen-sauren Verbindungen, die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlensäure durch beständige Zersetzung der Silicate in den Kreislauf der Zersetzungen eintritt, läßt auch von dieser Seite her den Zweck der Natur erkennen.

Wenn indess bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandschaft die Abnahme der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich nicht einseitig auf das schwerlösliche, sondern auch mehr oder weniger auf das gleichzeitig auftretende leichtlösliche Salz erstreckt, so wird dieß dadurch erreicht, daß die eine Reihe von Salzen Wasser zu consolidiren vermag, während die andere ganz ähnliche Reihe dieses Vermögen nicht oder doch weniger besitzt. So z. B. krystallisiren die salpetersauren Salze der Alkalien wasserfrei, während die übrigen salpetersauren Salze mit nur seltenen Ausnahmen wasserhaltig sind. Das entgegengesetzte Verhalten zeigen die entsprechenden Gruppen der kohlen-sauren Salze.

Es kann daher nicht auffallen, daß oft große Massen leichtlöslicher und zugleich wasserfreier Salze natürlich vorkommen. Das Natrium bildet eine große Anzahl leichtlöslicher Salze, welche nicht unbeträchtliche Mengen Krystallwasser zu binden vermögen; allein sein hauptsächlichstes Vorkommen ist doch als Steinsalz im Gyps und in den neuesten Bildungen als salpetersaures Natron. — Betrachtet man ferner eine andere Reihe sehr eigenthümlicher Salze, nämlich die des Magniums, so ist, wenn ich die kohlen-saure Magnesia ¹⁾ abrechne, mir unter 18 Salzen kein ein-

1) welche selbst sehr leicht mit Krystallwasser dargestellt werden kann.

ziges bekannt geworden, welches nicht mehr oder weniger die Eigenschaft, Krystallwasser zu binden, besäße. Obgleich hier also das Vermögen sehr bedeutend ist, so ist doch in der Natur nur verhältnißmäßig wenig Wasser durch dieses Radical gebunden, indem es in großer Menge als kohlensaure Magnesia im Dolomit und Magnesit wasserfrei auftritt, ferner in den weit verbreiteten Silicaten, dem Talk, dem Speckstein u. s. w. nur geringe Mengen Wassers enthält ¹⁾).

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, ist die bei weitem größte Mehrheit normaler Zersetzungen von drei unzertrennlichen Erscheinungen begleitet, nämlich der Verdichtung der einzelnen Salztheile, der verminderten Auflöslichkeit der Salze und ihrer verminderten Fähigkeit, Krystallwasser zu binden. Weshalb diese drei Erscheinungen nicht bei allen Zersetzungen auftreten, die Frage bleibt einstweilen unberührt. Ueber das Endziel normaler Zersetzungen kann indeß nichtsdestoweniger kein Zweifel bleiben, indem die chemische Verwandtschaftskraft erst dann ruht, wenn die einzelnen Atome ihre größtmögliche Dichtigkeit erlangt und feste Materie sich so vollständig als möglich vom flüssigen Wasser getrennt hat.

Die Zweckmäßigkeit einer solchen Einrichtung tritt sogleich hervor, wenn man erwägt, daß durch dieses einfache Mittel die Natur sich in großer Fülle ein Agens thätig erhält, welches, wie erst die neueste Zeit dargethan hat, in der Umwandlung der Erde gewiß nicht die kleinste Rolle spielt.

Was in größeren Tiefen der Erde eine erhöhte Temperatur bewirkt, dahin strebt bei unzureichender Temperatur in der Erdrinde die chemische Verwandtschaft.

1) Es wäre überhaupt wohl interessant, gerade bei den Silicaten die pseudomorphischen und metamorphischen Processe von diesem Gesichtspunkte aus zu verfolgen.