je nachdem sie sich secundär mit 1, 2 oder 3 Grundtheilen Wasser verbindet, scheinen jene Vermuthung zu bestätigen.

II.

Ueber das Wasser als wesentlichen Bestandtheil der Salze, mit besonderer Rücksicht auf die schwefelsauren Salze,

VON

THOMAS GRAHAM.

(Aus the London and Edinburgh philosoph. Mag. and Journ. of Science No. 35. Mai 1825.)

Nicht ohne Nutzen möchte es sein, einige von den Functionen einer besondern Betrachtung zu unterwerfen, welche das Wasser, wie bereits angenommen wird, auf die Beschaffenheit der wasserhaltigen Salze äussert.

Jedes Ammoniaksalz mit einer Sauerstoffsäure enthält ein Atom Wasser und kann ohne dasselbe nicht bestehn. Der Zustand der Verbindung des Wassers ist eigenthümlich und man nimmt an, dass die Elemente des Ammoniaks sich mit dem Wasserstoffe des Wassers verbinden, und ein neues zusammengesetztes Radical bilden, das Ammonium genannt wird, während der Sauerstoff des Wassers sich mit diesem Radicale verbindet und Ammoniumoxyd erzeugt. Daher wird salpetersaures Ammoniak, in welchem die Elemente von einem Atom Salpetersäure, Ammoniak und Wasser enthalten sind, als wasserfreies, salpetersaures Salz von Ammoniumoxyd betrachtet und entspricht dem Salpeter oder salpetersaurem Kali. Es ist aber nicht der Zweck dieses Aufsatzes, den Zustand des Wassers in den Ammoniaksalzen umständlich zu erörtern.

Wir finden dasselbe in den Salzkristallen, welche durch eine schwache Verwandtschaft verbunden sind, und bei denen es unter dem Namen Krystallisationswasser bekannt ist. Auf die Zahl der Atome Wasser, mit welchem einige Salze sich verbinden, indem dieselben nach geschעהener Auflösung krystallisiren, haben die Temperatur und andere geringfügige Ursachen Einfluss. Dieses Wasser wird gewöhnlich als ein Bestand-

theil der Salze betrachtet, der nicht wesentlich ist, wegen der Leichtigkeit, mit der es im Allgemeinen durch Hitze ausgetrieben werden kann, und auch wegen des Umstandes, dass viele Salze, die gewöhnlich wasserhaltig sind, fähig sind, auch ohne Wasser in der Krystallform zu bestehn.

In den Hydraten der ätzenden Alkalien und Erden wird Wasser durch eine starke Verwandtschaft zurückgehalten und man nimmt gewöhnlich an, dass dasselbe wie eine Säure mit dem Alkali oder der Erde verbunden ist. In solchen Hydraten vertritt Wasser die Stelle einer Säure.

In Betreff der Hydrate der Säuren vermuthet man insgemein, dass der Theil Wasser, welcher durch Hitze nicht abgesondert werden kann, oder sehr fest zurückgehalten wird, bei den Säuren die Stelle einer Basis vertritt, obgleich man dem Gegenstande wenig Aufmerksamkeit gewidmet hat. Die concentrirteste Schwefelsäure behält ein Atom Wasser bei sich und wird für ein schwefelsaures Wasser gehalten. Auch bei einem solchen sauren Salze, wie doppelt schwefelsaures Kali oder doppelt weinsteinsaures Kali, ist das einzige Atom Wasser, das bekanntlich mit dem Salze beharrlich verbunden ist, von unsern erleuchtetsten chemischen Theoretikern kürzlich als wesentlich zu seiner Beschaffenheit betrachtet worden, und es ist die Möglichkeit angenommen worden, dass solche Salze wirklich Doppelsalze sein möchten, das doppelt schwefelsaure Kali, ein schwefelsaures Kali, das mit schwefelsaurem Wasser verbunden ist, und das doppelt weinsteinsäure Kali, ein weinsteinsaures Kali, verbunden mit weinsteinsaurem Wasser.

Ich habe kürzlich die Ansicht vom Wasser entwickelt, dass es als eine Basis bei Phosphorsäure wirke. Diese Säure ist fähig sich mit Wasser in drei verschiedenen Verhältnissen zu verbinden; und die Zahl der Atome Wasser, mit denen sich die Säure zu irgend einer Zeit verbindet, hängt von Umständen ab, die man kennt. Dass das Wasser in diesen verschiedenen Hydraten basisch ist, geht daraus hervor, dass, wenn man dieselben mit einem Alkali behandelt, die Stelle des Wassers stets eine Quantität Alkali einnimmt, die in chemischer Hinsicht dem Wasser äquivalent ist. Durch salpetersaures Silberoxyd erfolgt derselbe Niederschlag von irgend einem phosphorsauren Natron und von dem entsprechenden phosphorsau-

ren Wasser, und es wird die Zusammensetzung des Niederschlages in beiden Fällen durch dieselbe doppelte Zersetzung bestimmt. Die Phosphorsäure hat die Eigenthümlichkeit, dass dieselbe fähig ist, sich mit Wasser als einer Basis in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden, während alle andre Säuren sich, soweit es bis jetzt bekannt ist, mit Wasser als einer Basis bloß in einem Verhältnisse verbinden. Durch diese Entdeckungen in Absicht auf die Phosphorsäure und ihre Salze, werden die gewöhnlichen Vorstellungen, die man sich von der Beschaffenheit der Salze gemacht hat, völlig verwirrt. Die Salze, welche doppelt phosphorsaures Natron, phosphorsaures Natron und basisches phosphorsaures Natron heißen, sind lauter dreifach basische Salze. Die gewöhnliche Vorstellung von einem sauren Salze ist auf keins derselben anwendbar.

Ich habe mithin gefunden, dass das Wasser in gewissen Salzen in einem verschiedenen Zustande vorhanden ist, und nicht die Stelle einer wirklichen Basis vertritt, da an die Stelle desselben ein Salz und nicht eine alkalische Basis treten kann. Diese neue Function des Wassers als eines Bestandtheiles der Salze zu erläutern, ist der hauptsächlichste Zweck gegenwärtiger Mittheilung.

Aus der Neigung des phosphorsauren Natrons, sich mit mehr Natron zu verbinden und ein basisches Salz zu bilden, hatte ich auf das Vorhandensein von basischem Wasser in dem erstern geschlossen. Es bot sich selbst die Frage dar, liegt in der Beschaffenheit solcher Salze, welche eine Neigung haben, sich mit andern Salzen zu verbinden und Doppelsalze zu bilden, schon zuvor etwas Analoges? Die Salze, welche sich am leichtesten mit einander verbinden, sind die schwefelsauren, und zu diesen wendete ich mich daher. Das Resultat war, dass bei der wohlbekannten Classe von schwefelsauren Salzen, welche aus schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyde, Eisenoxyde, Manganoxyde, Kupferoxyde, Nickeloxyde, Kobaltoxyde bestehn, die alle mit entweder 5 oder 7 Atomen Wasser krystallisiren, sich zeigte, dass ein Atom Wasser viel stärker mit dem Salze verbunden ist, als die andern vier oder sechs, welche letztere insgemein durch eine Hitze unter dem Siedepunkte des Wassers ausgetrieben werden können, während das übrig bleibende Atom gleichförmig eine Hitze zu seiner Aus-

treibung erfordert, die über 400° Fahrenheit beträgt, und gewissermaassen für das Salz wesentlich zu sein scheint. Die Beschaffenheit von krystallisirtem schwefelsaurem Zinkoxyde zum Beispiel kann so ausgedrückt werden:

Wir theilen hier die sieben Atome Wasser in ein Atom, welches zur Beschaffenheit des Salzes, soweit wir es wissen, wesentlich ist, und sechs Atome, welche es nicht sind; und auf diese letzte Quantität wollen wir die Anwendung des Namens Krystallisationswasser beschränken. Nun wird bei dem doppelten schwefelsauren Zinkoxyde und Kali das einzige erwähnte Atom Wasser, das zu dem schwefelsauren Zinkoxyde gehört, von einem Atom schwefelsaurem Kali ersetzt, und die sechs Atome Krystallisationswasser bleiben zurück. Schwefelsaure Magnesia verbindet sich mit schwefelsaurem Kali auf dieselbe Weise und so geschieht es auch bei allen andern Salzen dieser Classe. Die Beschaffenheit des krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyd - Kalis, welche als der Typus für diese Familie von Doppelsalzen genommen werden kann, wird daher durch folgende Formel dargestellt:

welche von der vorigen Formel sich blos dadurch unterscheidet, dass bei ihr das Zeichen des schwefelsauren Kalis (K S) statt des Zeichens (H) des wesentlichen Atoms Wasser gesetzt worden ist.

Bei einer gleichzeitigen Untersuchung der sauren schwefelsauren Salze ergab sich, dass man durchaus dieselben auch für Doppelsalze halten müsse; dass das doppelt schwefelsaure Kali zum Beispiel aus schwefelsaurem Wasser und schwefelsaurem Kali besteht und dass seine Formel folgende ist:

mit oder ohne Krystallisationswasser. In der Beschaffenheit des Schwefelsäurehydrates liegt gleichfalls schon zuvor Etwas, das zur Erzeugung eines solchen Doppelsalzes dient, wie bei dem schwefelsauren Zinkoxyde. Wasserhaltige Schwefelsäure, deren specifisches Gewicht 1,78 beträgt, enthält zwei Atome Wasser und ist fähig, bei einer Temperatur von 40° Fahrenheit, zu krystallisiren. Es ist das einzige bekannte Hydrat

94 Graham, über das Wasser in Salzen.

von Schwefelsäure, welches krystallisirbar ist. Es kann durch die Formel:

dargestellt werden, welche mit der von schwefelsaurem Zinkoxyde, die darunter gesetzt ist, verglichen werden kann. Dieses zweite Atom Wasser, das in wasserhaltiger Schwefelsäure vorhanden ist, kann an die Stelle des schwefelsauren Kalis eines Salzes treten, und das doppelt schwefelsaure Kali geht daraus hervor. Aber an die Stelle des ersten Atomes Wasser in dem sauren Hydrate kann bloß ein Alkali oder eine wirkliche Basis treten. Die Function des ersten Atoms ist die einer Base. Es wird aber ein neuer Ausdruck erfordert, um die Function des zweiten Atomes Wasser, oder des Atomes wesentlichen Wassers in dem schwefelsauren Zinkoxyde zu unterscheiden. Die Anwendung des Beiwortes *salinisch* bei diesem Atome Wasser, um anzuzeigen, dass es die Stelle eines Salzes vertritt, kann vielleicht gestattet werden. Das erwähnte Hydrat von Schwefelsäure enthält daher ein Atom basisches und ein Atom salinisches Wasser. Es ist ein schwefelsaures Wasser mit salinischem Wasser, wie das wasserhaltige schwefelsaure Zinkoxyd ein schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser ist. Das doppelt schwefelsaure Kali ist auch ein schwefelsaures Wasser mit schwefelsaurem Kali, und entspricht dem schwefelsauren Zinkoxyde und schwefelsauren Kali, welches letztere ein schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali ist.

Man kann jetzt einen Grund angeben, warum es keine sauren schwefelsauren Salze von Magnesia und Zinkoxyd u. dergl. giebt. Doppelt schwefelsaure Magnesia würde aus schwefelsaurem Wasser und schwefelsaurer Magnesia nach unsrer Ansicht von sauren schwefelsauren Salzen zusammengesetzt sein. Nun sind aber schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Wasser Stoffe von analoger Beschaffenheit oder von derselben Kategorie, und würden eben so wenig Neigung haben, sich mit einander zu verbinden, wie schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaure Magnesia,

Schwefelsaures Wassersulfat mit salinischem Wasser: $\text{H} \text{ } \bar{\text{S}} \text{ } \text{H}$.

Schwefelsäure von 1,78 specifischem Gewichte.

Wir können bei der Auseinandersetzung der Verhältnisse der schwefelsauren Salze am besten von diesem Körper ausgehen. Von den zwei Atomen Wasser, welche es enthält, kann das Atom, welches sich als Base verhält, von der Säure nicht getrennt werden, ausser durch die Wirkung einer stärkern Basis. Das zweite oder das salinische Wasser-Atom kann durch Hitze abgesondert werden, aber nicht durch einen Grad Hitze unter 400° Fahrenheit, und wird rasch wieder absorbirt. Eine verdünnte Schwefelsäure kann, wie ich finde, bei einer Temperatur, die nicht 380° übersteigt, ohne den Verlust eines Theilchens der Säure concentrirt werden, und die Quantität zurückgehaltenes Wasser wird ganz genau auf zwei Atome reducirt. Diess ist in der That ein genaues Verfahren, um die Verbindung des bestimmten Wassersulfats mit salinischem Wasser zu erlangen, welches bei 380° oder 390° erhalten werden kann, ohne weitem Verlust zu erleiden. Ich habe sogar bei einer verdünnten concentrirten Säure, bei einer Temperatur, die nicht 300° überstieg, eine starke Annäherung an dasselbe Verhältniss des Wassers bemerkt. Aber bei 400° oder 410° fängt diess Hydrat an zersetzt zu werden, und ein Theil desselben kann dann mit dem ausgetriebenen Wasser überdestilliren. Wenn indessen dieses Hydrat im luftleeren Raume bei der zuletzt erwähnten Temperatur destillirt wird, so verliert es einige Zeit nichts als Wasser.

Bei einem Versuche fand man, dass eine Quantität verdünnter Schwefelsäure sich zu drei Atomen Wasser hernab concentrirte, bei einer Temperatur, die nicht 212° überstieg, bei welcher dieselbe nicht weniger als vierzig Stunden im luftleeren Raume gelassen wurde. Es bestand dieselbe aus 100 Theilen trockner Säure, verbunden mit 68,07 Wasser, während drei Atome Wasser 67,32 Theile ausmachen.

Die käufliche concentrirte Säure, welche ein bestimmtes Schwefelsäurehydrat ohne das salinische Atom ist, gefriert nach Doctor Thomson bei einer Temperatur von -36° nicht. Zu Schwefelsäure von 1,78 specifischen Gewichtes fügte ich Wasser in dem Verhältnisse von zwei, vier und sechs Atomen

hinzu; aber alle diese Hydrate blieben flüssig, wenn sie eine kurze Zeit auf 0° Fahrenheit erhalten wurden. Wasserfreie, schwefelsaure Magnesia oder schwefelsaures Zinkoxyd lösen sich niemals als solche in Wasser auf; noch äussern sie einen bestimmten chemischen Charakter. Sie müssen sich immer mit einem Atome salinischen Wassers zuerst verbinden, oder mit Etwas, das diesem äquivalent ist, und erst in dieser Verbindung sind sie auflösbar u. s. w. So verhält es sich mit dem Schwefelsäurehydrat oder der concentrirten Schwefelsäure ($H\bar{S}$). Seinem chemischen Charakter nach ist es ein unvollständiger Körper (*incomplete body*). Es ist in seiner Zusammensetzung eine Lücke, welche ausgefüllt werden muss. Wenn es sich in irgend einem Auflösungsmittel auflöst, so können wir gewiss überzeugt sein, dass es erst sein zweites, oder sein salinisches Wasseratom aufgenommen hat, oder anstatt desselben etwas Andres. Daraus lässt sich eine Reihe von Reactionen der Schwefelsäure, welche derselben in concentrirtem Zustande eigenthümlich sind, auf Alkohol und viele organische Stoffe erklären. Auf diese eigenthümliche Beschaffenheit der Stoffe aber werde ich wieder Gelegenheit haben, bei dem schwefelsauren Kalk zurückzukommen, einem Stoffe, der es schlagender als das Schwefelsäurehydrat erläutert.

Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurem Kali: $H\bar{S} (K\bar{S})$.

Doppelt schwefelsaures Kali.

Von allen schwefelsauren Salzen weichen die sauren schwefelsauren Salze oder das doppelt schwefelsaure Kali und Natron am wenigsten von dem Schwefelsäurehydrate als dem ersten ab. Wir haben in dem einen Falle blos schwefelsaures Kali und in dem andern schwefelsaures Natron an die Stelle des salinischen Wasseratoms, des Schwefelsäurehydrats gesetzt. Bei keiner von den Proben dieses Salzes, welche ich Gelegenheit hatte zu untersuchen, war einiges Krystallisationswasser vorhanden, und der Beweis, welcher von seiner zufälligen Anwesenheit gegeben wird, ist von sehr zweifelhafter Art. Die Krystalle konnten bis zu 300° erhitzt werden, ohne ihre Durchsichtigkeit zu vermindern und sie schmolzen bei einer Temperatur, die nicht unter 609° war, ohne allen Verlust, ausgenommen eine Spur Wassers, welche mechanisch adhärirt. Beim Erhitzen eines doppelt schwefelsauren

Salzes bis zur Rothglühhitze wurde ein Theil von dem Schwefelsäurehydrate ausgetrieben. Ich zweifle sehr, ob Wasser in einem solchen Falle sich jemals ohne Schwefelsäure trennt, obgleich Berzelius einer andern Meinung zu sein scheint. Es ist wohl bekannt, dass das Schwefelsäurehydrat aus diesem Salze durch Hitze allein nicht völlig ausgetrieben wird, sogar durch die stärkste nicht. Indessen verlässt das Schwefelsäurehydrat das schwefelsaure Natron mit grössrer Leichtigkeit, als das schwefelsaure Kali.

Diese schwefelsauren Salze sollten bei einer hohen Temperatur aus concentrirten Auflösungen krystallisirt werden; denn ihre Auflösungen sind sehr geneigt, Zersetzung bei einer niedrigen Temperatur zu erleiden, indem das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt und das Schwefelsäurehydrat mit dem salinischen Wasser in der Auflösung lässt. Ich habe oft bemerkt, dass diese Zersetzung vorkomme, sogar bei Auflösungen, die ein grosses Uebermaass von Schwefelsäure enthielten. Bei niedern Temperaturen hat daher die Verwandtschaft des Schwefelsäurehydrates zu salinischem Wasser das Uebergewicht über seine Verwandtschaft zu schwefelsaurem Kali. Krystalle von schwefelsaurem Natron zerstoßen und zwischen Löschpapier ausgepresst, sind geneigt dieselbe Zersetzung zu erleiden, wenn die Luft feucht ist, und treten häufig eine grosse Menge ihres Schwefelsäurehydrates innerhalb 24 Stunden an das Papier ab. Diesen Umstand muss man beachten, wenn man doppelt schwefelsaure Salze für Analysen bereitet. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Salze vom Wasser zersetzt werden, stimmt gut mit ihrem Verhältnisse zum Schwefelsäurehydrate mit salinischem Wasser, dessen Vorhandensein wir angenommen haben. Schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia u. dgl. sind fähig, das Schwefelsäurehydrat von diesen Salzen abzusondern, bei einer Temperatur, die sich der Rothglühhitze nähert, und seine Stelle einzunehmen. Ich habe bemerkt, dass das doppelt schwefelsaure Natron zur Zersetzung geneigter ist, wenn es in Wasser aufgelöst wird, als das doppelt schwefelsaure Kali. Die Doppelsalze von dem schwefelsauren Natron mit schwefelsaurer Magnesia u. dgl. sind auch weniger beständig als die entsprechenden Doppelsalze, welche schwefelsaures Kali enthalten. Ich glaube in der That, die er-

98 Graham, über das Wasser in Salzen.

stern werden gleichförmig zersetzt, wenn sie in Wasser aufgelöst werden.

Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron.

Diese Salze weichen von andern schwefelsauren Salzen dadurch ab, dass sie kein salinisches Wasser haben. Von den zehn Atomen Wasser, mit denen schwefelsaures Natron krystallisirt, ist keins wesentlich für die Zusammensetzung desselben. Das ganze Wasser entweicht schon bei einer Temperatur, die nicht 47° Fahrenheit übersteigt, wenn die Krystalle des Salzes fünf Tage im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden. Aus dem regelmässigen Fortschreiten der Austrocknung des Salzes, welches durch wiederholtes Wiegen gefunden wurde, erhellt, dass kein Theil des Wassers stärker als das zurückbleibende zurückgehalten wurde. Es ist wohl bekannt, dass schwefelsaures Natron in einem wasserfreien Zustande aus einer heissen Auflösung krystallisirt.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser:

Schwefelsaures Zinkoxyd.

In dem schwefelsauren Zinkoxyde haben wir das basische Wasseratom, das im Schwefelsäurehydrat enthalten ist, ersetzt durch Zinkoxyd, während das salinische Atom zurückblieb, und mit diesem sind in den gewöhnlichen Krystallen noch sechs Atome Wasser verbunden. Man findet, dass diese Krystalle, wenn sie über Schwefelsäure in luftleerem Raume bei einer Temperatur von 68° ausgetrocknet werden, sechs Atome Wasser verlieren und blos eins zurückbehalten. Der Luft bei einer Temperatur von 212° ausgesetzt, verwitterten die Krystalle gleichfalls bis zu einem Atome herab; und das schwefelsaure Zinkoxyd wird bekanntlich aus einer kochenden Auflösung in krystallinischen Körnern abgesetzt, welche ein Wasseratom enthalten. Andererseits fand man, dass das schwefelsaure Zinkoxyd dieses einzige Wasseratom bei einer hohen Temperatur von 410° Fahrenheit beibehielt, dass es aber bei einer Temperatur von nicht über 460°, dasselbe verlor und wasserfrei wurde. In allen diesen Fällen wurde das wasserhaltige Salz

in einem röhrenförmigen Recipienten mittelst eines Oel- oder Metallbades erhitzt, dessen Temperatur mittelst eines Thermometers beobachtet wurde. So stark dasselbe auch erhitzt wurde, ohne zersetzt zu werden, so nahm doch das schwefelsaure Zink beim Befeuchten immer dieses Wasseratom wieder an, und zerfiel wieder mit Entwicklung von Wärme. Gemeines schwefelsaures Zinkoxyd ist daher schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser, und das wirkliche oder absolute schwefelsaure Zinkoxyd ist uns in krystallinischer Form oder in auflöslichem Zustande unbekannt. Aber wir können auch fernerhin das Salz, welches wir besitzen, als schwefelsaures Zinkoxyd bezeichnen, da der Name durchaus keine Zweideutigkeit in sich enthält.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali:

Schwefelsaures Zinkoxyd und Kali.

In diesem wohl bekannten Doppelsalze haben wir schwefelsaures Kali an die Stelle des salinischen Wassers vom schwefelsauren Zinkoxyde gesetzt, und die sechs Atome Krystallisationswasser bleiben zurück. Es wird dasselbe leicht in bestimmter Proportion gebildet, wenn man Auflösungen von schwefelsaurem Zinkoxyde und schwefelsaurem Kali zusammennischt. Es wird gleichfalls gebildet und sondert sich durch Krystallisation ab, wenn schwefelsaures Zink zu doppelt schwefelsaurem Kali hinzugefügt wird, und in diesem Falle kommt eine interessante doppelte Zersetzung vor.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit salinischem Wasser, Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurem Kali,	} geben {	Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Kali. Schwefelsäurehydrat mit salinischem Wasser.
---	-----------	--

Im schwefelsauren Zinkoxydkali werden die ganzen sechs Atome Wasser, mit beträchtlich grössrer Stärke als im schwefelsauren Zinkoxyde selbst zurückgehalten, aber selbst das Doppelsalz wird bei 250° wasserfrei, und in der That das zurückgehaltne Wasser vermindert sich bis unter ein Atom, wenn das Salz im luftleeren Raume über Schwefelsäure, bei einer Temperatur von noch nicht 78° Fahrenheit, getrocknet wird. Das schwefelsaure Kali in dem Doppelsalze vermag nach meinen Beobachtungen, die saure Reaction von

100 Graham, über das Wasser in Salzen.

schwefelsaurem Zinkoxyde nicht zu neutralisiren; noch hat dasselbe diese Wirkung bei irgend einem andern Doppelsalze.

Ich füge eine Tabelle von Beobachtungen bei, welche über die Quantität, des von diesem Doppelsalze unter verschiedenen Umständen zurückgehaltenen Wassers gemacht worden sind. In den ersten zwei Columnen ist die Zusammensetzung der bisher untersuchten Quantitäten in Granen angegeben.

	Wasserfr. Salz.		Wasser. Salz.	
Getrocknet 10 Tage lang im luftleeren Raume über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 68° bis 78°	17,2	0,68	100	3,95
Neun Stunden bei 238° . .	19,03	1,33	100	6,99
Zwei Stunden bei 250° und eine Stunde bei 270° . .	7,79	0	100	0
Vier Stunden bei 250° . .	6,55	0	100	0
Zusammensetzung v. schwefelsaurem Zinkoxyde und Kali mit einem Atome Wasser (nach der Theorie.) . . .	—	—	100	5,37.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit schwefelsaurem Natron:

Schwefelsaures Zinkoxyd - Natron.

Dieses Salz, glaube ich, ist bisher noch nicht beschrieben worden. Der Versuch, es dadurch darzustellen, dass schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Natron in gehörigem Verhältnisse zusammen aufgelöst wurden, misslang. Die Salze krystallisirten sowohl bei kaltem als bei warmem Wetter immer besonders. Jedes von den Salzen wurde auch im Uebermaasse zu dem andern hinzugesetzt, aber auch das half nichts. Es erhellt also, dass schwefelsaures Natron das salinische Wasser des schwefelsauren Zinkoxydes, nicht so leicht als schwefelsaures Kali ausscheidet. Aber das gewünschte Salz wurde durch einen Process der doppelten Zerlegung erlangt, auf deren Anwendung eine Betrachtung über die Verhältnisse der schwefelsauren Salze führte. Auflösungen doppelt schwefelsauren Natrons und schwefelsauren Zinkoxydes wurden in gehörigem Verhältnisse zusammengemischt, aus denen das schwefel-

saure Zinkoxyd-Natron sich allmählig binnen einem oder zwei Tagen absonderte und Schwefelsäure in der Auflösung liess.

Schwefelsaures Zinkoxyd	} geben	Schwefelsaures Zinkoxyd
mit salinischem Wasser,		mit schwefelsaurem Natron.
Schwefelsäurehydrat mit		Schwefelsäurehydrat mit sa-
schwefelsaurem Na ron,		linischem Wasser.

Dieses Salz setzt sich in deutlich tafelförmigen Krystallen von einer eigenthümlichen Gestalt, die oft in Büschel vereinigt sind, ab; und wird am besten dadurch erhalten, dass man die gemischten Auflösungen über Schwefelsäure ohne Hitze verdunsten lässt. In reinem Wasser kann es nicht wieder, ohne Zersetzung zu erleiden, aufgelöst werden; woraus sich die Unmöglichkeit erklärt, es durch den directen Process darzustellen. Die Krystalle enthalten vier Atome Wasser und zerfließen in einer feuchten Atmosphäre ungefähr eben so leicht, als salpetersaures Natron. Das wasserfreie Salz schmilzt wie alle andre schwefelsaure Doppelsalze, bei anfangender Rothglühhitze, ohne Entwicklung saurer Dämpfe. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen und undurchsichtigen Masse.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit salinischem Wasser:

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Die gewöhnlichen blauen rhomboedrischen Krystalle des schwefelsauren Kupferoxydes enthalten fünf Atome Wasser, von denen vier durch das Trocknen des Salzes in der Luft bei einer Hitze von 212° leicht ausgetrieben werden. Durch diese Behandlung verliert das Salz seine blaue Farbe, und wird weiss mit einem Stiche ins Grüne. Das schwefelsaure Kupferoxyd mit einem Atome Wasser wurde auch von Doctor Thomson in krystallisirtem Zustande erhalten, und von ihm grünes schwefelsaures Kupferoxyd genannt. Ueber Schwefelsäure im luftleeren Raume sieben Tage lang getrocknet, hielt das gewöhnliche wasserhaltige Salz, wenn es bei einer Temperatur zwischen 65° und 74° zu verlieren aufgehört hatte, 21,67 Theile Wasser auf 100 Theile wasserfreies Salz zurück; was etwas weniger als zwei Atome Wasser beträgt, welche nämlich 22,57 Theile ausmachen. Bei einer Temperatur zwischen 430° und 470° wird dem schwefelsauren Kupferoxyde sein fünftes Atom

102 Graham, über das Wasser in Salzen.

Wasser, oder das salinische entzogen, und man findet jenes als vollkommen weisses Pulver. Werden einige Tropfen Wasser auf wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd geschüttet, so zerfällt es und wird blau, und es entwickelt sich so viel Hitze, dass dadurch das Wasser siedet. In einem Falle bemerkte man, dass die Temperatur bis auf 276° stieg. Diess kommt daher, dass das Salz das salinische Wasser wieder aufnimmt.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Kali:

Schwefelsaures Kupferoxyd - Kali.

Dieses Salz kann durch eine in gehörigem Verhältnisse geschehene Mischung schwefelsauren Kupferoxydes entweder mit neutralem oder doppelt schwefelsaurem Kali dargestellt werden. In der freien Luft getrocknet werden demselben sechs Atome Wasser entzogen, und es wird bei einer Temperatur von nicht über 270° Fahrenheit ganz wasserfrei. Folgende Tabelle über die Zusammensetzung dieses wasserhaltigen Salzes unter verschiedenen Umständen erläutert drei Thatsachen, — dass das Salz Neigung hat zwei Atome Wasser zurückzuhalten, wenn es bei 212° in freier Luft getrocknet wird, — dass ein grössrer Theil Krystallisationswasser dem Salze entzogen wird, beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume ohne künstliche Hitze, als wenn es bei 212° unter dem Luftdrucke getrocknet wird, — und dass das von den Krystallen dieses Salzes mechanisch zurückgehaltene Wasser 3 Procent ihres Gewichts übersteigen kann.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Getrocknet im Wasserbade, bei 212° , drei Tage lang, oder bis es aufhörte an Gewicht zu verlieren	19,6	2,21	100	11,27
Getrocknet in einem Salpeterbade bei 238° 3 Tage lang .	22,06	2,37	100	10,74
Getrocknet in luftleerem Raume über Schwefelsäure sieben Tage lang, oder bis es aufgehört hatte an Gewicht zu verlieren; Therm. von 65° bis 74°	22,97	1,61	100	7,09

Graham, über das Wasser in Salzen. 103

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Krystalle zerstoßen und bei 80° obenhin getrocknet, so dass der Glanz der ganzen Krystalle nicht litt	13,94	3,4	100	32,25
Dieselben Krystalle, welche von dem mechan. Wasser durch obige Behandlung nicht befreit wa- ren	23,79	8,64	100	37,22
Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyd - Kalis mit 2 Atomen Wasser (nach d. Theorie)	—	—	100	10,77
Verbindung derselben mit sechs Atomen Wasser (nach der Theorie)	—	—	100	32,33.

Ich habe die Bemerkung von Berzelius bestätigt gefunden, dass eine concentrirte Auflösung dieses Salzes beim Kochen ein unauflösliches, schwefelsaures Kali enthaltendes basisches Salz absetzt, welches aber beim Waschen zersetzt wird und das man nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande haben kann. Die Krystalle der Doppelsalze aber sind nach einer Erhitzung bis zu 212° ganz unauflöslich, so dass sie nicht dieselbe Veränderung erleiden, wie ihre Auflösung bei dieser Temperatur.

Dieses Doppelsalz behält nach dem Schmelzen bei Rothglühhitze und nach erfolgter Abkühlung seine blaue Farbe und wird nicht weiss, wie das schwefelsaure Kupferoxyd. Es ist in der That einleuchtend, dass die Salze des Kupferoxydes, um farbig zu sein, irgend einen andern Bestandtheil als Zusatz erfordern, dergleichen salinisches Wasser, schwefelsaures Kali oder Ammoniak ist. Könnte daher das absolute schwefelsaure Kupfer in Krystallform erhalten werden, so würde es ein farbloses Salz sein.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Natron:

Schwefelsaures Kupferoxyd - Natron.

Wie alle andre Doppelsalze des schwefelsauren Natrons kann dieses Salz, da es vom Wasser zersetzt wird, nicht di-

104 Graham, über das Wasser in Salzen.

rect dargestellt werden. Sogar wenn man versucht es durch doppelte Zersetzung aus doppelt schwefelsaurem Natron darzustellen, wird gewöhnlich eine grosse Menge schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kupferoxyd abgesondert abgesetzt, ehe das Doppelsalz zum Vorschein kommt. Es wird alsdann in einer Kruste abgesetzt, die aus kleinen aber deutlichen Krystallen besteht, welche leicht zerfliessen, und zwei Verhältnisse Wasser enthalten. Dieses Salz wird leicht wasserfrei, und schmilzt dann bei beginnender Rothglühhitze ohne Verlust von Säure, und bleibt nach der Abkühlung blau. Das geschmolzene Salz zerspaltet im Fortgange der Abkühlung nicht in dünne Blätter, wie diess bei dem entsprechenden schwefelsauren Kupferoxyd - Kali der Fall ist.

Schwefelsaures Manganoxydul mit salinischem Wasser:

Schwefelsaures Manganoxydul.

Man fand, dass das Wasser in diesem Salze beim Trocknen der Krystalle in freier Luft bei einer Hitze von 238° von fünf Atomen auf wenig mehr als ein Atom reducirt wurde, während ein ganzes Atom bei 410° zurückgehalten wurde. Fleischfarbige Krystalle verloren, wenn sie bei warmem Sommerwetter ohne künstliche Hitze in luftleerem Raume getrocknet wurden, etwas mehr als drei Atome Wasser.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Fleischfarbige Salzkrystalle .	28,42	17,08	100	60,06
Dieselben getrocknet bei 238°	21,53	2,92	100	13,05
Ein Theil der letztern nachher eine Stunde lang zwischen 380° und 410° Hitze getrocknet .	9,54	1,12	100	11,74
Ein Theil derselben eine Stunde lang zwischen 415° und 468° getrocknet	10,90	0,56	100	5,14
Krystalle neun Tage lang in luftleerem Raume über Schwefelsäure bei einem Thermometerstande von 64 bis 72° getrocknet, welche in den beiden letzten Tagen nichts verloren hatten .	8,62	11	100	20,88

Graham, über das Wasser in Salzen. 105

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Verbindung schwefelsauren Manganoxyduls mit einem Atom Wasser (nach der Theorie)	—	—	10	11,88
Verbindung desselben Salzes mit fünf Atomen Wasser	—	—	100	59,4.

Man fand, dass eine aus einer warmen Auflösung abgesetzte krystallinische Kruste schwefelsauren Manganoxyduls drei Atome Wasser enthielt. Es ist gleichfalls bekannt, dass dieselbe aus einer kochenden Auflösung mit bloß einem Atome Wasser, nämlich dem Atome salinischen Wassers abgesetzt wird. Wir haben daher schwefelsaure Salze dieser Classe ohne Krystallisationswasser, und mit zwei, vier und sechs Atomen.

Das schwefelsaure Manganoxydul-Kali krystallisirte nicht bei Mischung der Auflösung seiner Bestandtheile. Das schwefelsaure Manganoxydul-Natron wurde unter dem schwefelsauren Kupferoxyd-Natron analogen, Umständen erhalten, aber nicht untersucht.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit salinischem Wasser:

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Von den sieben Atomen Wasser, welche die Krystalle enthalten, wurden 5,48 Atome im luftleeren Raume über Schwefelsäure entzogen; und sechs Atome bei einer Hitze von 238° und wahrscheinlich bei noch niedrigeren Temperaturen. Das Atom salinisches Wasser wird von diesem Salze bei 535° zurückgehalten. Das Salz kann aber bei gehöriger Vorsicht ohne merklichen Verlust von Säure vollkommen wasserfrei gemacht werden.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kali:

Schwefelsaures Eisenoxydulkali.

Eine Probe dieses Salzes wurde im Sandbade bei einer Wärme entwässert, die das Atom salinisches Wasser der vorhergehenden Zusammensetzung nicht afficirte.

Es fand sich, dass schwefelsaures Nickeloxyd genau mit dem schwefelsauren Eisenoxydul in Rücksicht der Temperaturen übereinkam, bei denen demselben sein Krystallisationswasser und auch sein salinisches Wasser entzogen wurde. Bei beiden von den Verbindungen dieser Salze mit schwefelsaurem Kali wurde eine beträchtlich höhere Temperatur erfordert, um sie vollkommen wasserfrei zu machen, als bei dem entsprechenden Doppelsalze von Zinkoxyd.

Schwefelsaure Magnesia mit salinischem Wasser:

Schwefelsaure Magnesia.

Ein Atom Wasser wird von schwefelsaurer Magnesia bei 460° zurückgehalten, aber die andern sechs werden unter 270° in freier Luft nicht ganz ausgetrieben. Diess schwefelsaure Salz ist wegen seiner Neigung, zwei Atome Wasser zurückzuhalten, merkwürdig, in welcher Hinsicht es dem schwefelsauren Kalke gleicht. Bei 212° in freier Luft getrocknet hielten die Krystalle der schwefelsauren Magnesia, wie sich bei mehreren Versuchen fand, etwas mehr als zwei Atome Wasser zurück. Bei derselben Temperatur, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, wurde das Wasser auf zwei Atome reducirt. Krystalle über Schwefelsäure im luftleeren Raume ohne Hitze gestellt hielten bloß zwei und ein Viertel Atom Wasser zurück.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
--	--------------------	---------	--------------------	---------

Krystallisirtes Salz, im luftleeren Raume bei 70° sechs Tage lang oder so lange, bis es nicht mehr an Gewicht verlor, getrocknet	12,34	4,13	100	33,46
Dasselbe im luftleeren Raume bei 212°	21,8	6,24	100	28,62
Dasselbe zwischen 410° und 460° eine Stunde lang erhitzt, nachdem es zuvor bei 238° getrocknet worden war	4,9	0,74	100	15,1
Relative Verbindung des wasserfreien Salzes mit einem Atom Wasser (n. d. Theorie.) —	—	—	100	14,81.

Dem schwefelsauren Magnesia-Ammoniak wurden seine sechs Atome Krystallisationswasser entzogen und es wurde dasselbe wasserfrei, wenn es eine Stunde lang, nachdem es vorher bei 212° getrocknet worden war, einer Temperatur von nicht über 270° ausgesetzt wurde. Es hielt demnach das für die Ammoniaksalze wesentliche Atom Wasser zurück. Eine etwas höhere Temperatur wurde erfordert, um dem schwefelsauren Magnesia-Kali sein ganzes Krystallisationswasser zu entziehen.

Wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk:

Das einzige krystallinische Hydrat von schwefelsaurem Kalke, das bekannt ist, enthält zwei Atome Wasser. Es kommt natürlich als Gips und Selenit vor. Zerstossener Selenit verliert in der freien Luft bei 212° wenig oder nichts. Bei einer wenig höheren Temperatur beginnt Wasser zu entweichen, wird aber bei einer Hitze unter 270° nicht gänzlich ausgetrieben. Dass wasserhaltiger, schwefelsaurer Kalk ein Atom salinischen Wassers enthalten kann, wird durch das Dasein eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Kalke mit schwefelsaurem Natron, welches das Mineral Glauberit ausmacht, angezeigt. Es gelang mir, eine bestimmte Verbindung des schwefelsauren Kalkes mit einem Atome Wasser dadurch zu erhalten, dass ich zerstoßenen Selenit im luftleeren Raume bei 212° über Schwefelsäure trocknete.*) Das Salz, welches so bei 212° getrocknet worden war, stellte keine zusammenhängende Masse dar, wenn es mit Wasser zum Teige angerührt wurde. Die Verwandtschaft des schwefelsauren Kalkes zu dem Atome salinischen Wassers scheint schwach zu sein, da das Salz unter 300° ganz wasserfrei gemacht werden kann, und folglich hat der schwefelsaure Kalk viel weniger Neigung Doppelsalze zu bilden, als die schwefelsaure Magnesia, das schwefelsaure Zinkoxyd u. s. w.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Selenit, zehn Tagelang in freier Luft bei 212° getrocknet.	17,07	4,27	100	25,01

*) Es ist nachher bemerkt worden, dass das Wasser unter ein Atom reducirt wird, wenn der zerstossene Selenit noch länger derselben Temperatur ausgesetzt wird.

108 Graham, über das Wasser in Salzen.

	Wasserfr. Salz.	Wasser.	Wasserfr. Salz.	Wasser.
Derselbe bei 212° in luftleerem				
Raume getrocknet . . .	17,61	3,04	100	14,72
Schwefelsaurer Kalk mit einem				
Atome Wasser (n. d. Theorie)	—	—	100	13,13.
Derselbe mit zwei Atomen				
Wasser (nach der Theorie)	—	—	100	26,26

Beim Trocknen des Gipses, um Stuck (*plaster*) zu machen, lässt man ein Drittel oder ein Viertel des Wassers zurück, wodurch derselbe fester wird. Das Salz aber kann, wie ich finde, ganz wasserfrei gemacht werden und doch die Kraft behalten, sich mit zwei Atomen Wasser wieder zu verbinden, wenn es bei einer Temperatur von nicht unter 270° Fahrenheit getrocknet wird, obgleich das Hydrat, welches nach dem Zerfallen in dem letzten Falle entsteht, noch mehr pulvrig ist. Ist Gips bei einer höheren Temperatur, wie bei 300° oder 400° Fahrenheit getrocknet worden, so verbindet er sich durchaus nicht mit Wasser und wird in der Kunstsprache todtegebrannter Gips genannt. Der wasserfreie, schwefelsaure Kalk, der in der Natur vorkommt, zeigt dieselbe Indifferenz gegen Wasser. Im Anhydrit haben wir, glaube ich, den wahren oder absoluten schwefelsauren Kalk in einem krystallisirten Zustande. Der Körper, welcher entsteht, wenn man wasserhaltigen, schwefelsauren Kalk einer Hitze von 270° aussetzt, obgleich aus nichts Anderem, als Schwefelsäure und Kalk zusammengesetzt, sollte als zerstörter, wasserhaltiger, schwefelsaurer Kalk betrachtet und nicht mit dem absoluten schwefelsauren Kalke verwechselt werden, welcher letztere keine Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Der erste, welchen wir wasserfreien Gips nennen können, ist ein unvollkommener Körper. Wir kennen schwefelsauren Kalk in vier Zuständen, welche durch folgende Zeichen ausgedrückt werden können:

Gips	$\text{Ca } \ddot{\text{S}} \ddot{\text{H}} + \ddot{\text{H}}$
Gips bei 212° getrocknet . . .	$\text{Ca } \ddot{\text{S}} \ddot{\text{H}}$
Wasserfreier Gips (getrocknet bei	
270°)	$\text{Ca } \ddot{\text{S}} -$
Anhydrit	$\text{Ca } \ddot{\text{S}}$

Wir unterscheiden hier den unvollkommenen Körper, wasserfreien Gips, vom Anhydrit, indem wir das Minuszeichen nach dem ersteren setzen. Auf dieselbe Weise kann concentrirte Schwefelsäure oder Vitriolöl bezeichnet werden durch $\text{H} \ddot{\text{S}} -$; wasserfreie schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Zinkoxyd u. s. w. durch $\text{Mg} \ddot{\text{S}} -$, $\text{Zn} \ddot{\text{S}} -$ u. s. w., da das absolute Schwefelsäurehydrat, die absolute schwefelsaure Magnesia u. Zinkoxyd u. s. w. $\text{H} \ddot{\text{S}}$, $\text{Mg} \ddot{\text{S}}$, $\text{Zn} \ddot{\text{S}}$, u. s. w. uns unbekannt sind.

Die Ansicht, welche in dieser Abhandlung von der Constitution der schwefelsauren Salze aufgestellt wird, darf man indessen nicht sogleich weiter ausdehnen und auf andere Classen von Salzen anwenden. Durch noch nicht vollendete Untersuchungen bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass jede Classe von Salzen ihre Eigenthümlichkeiten hat, die zuvor erforscht werden müssen, ehe das Gesetz der Classe aufgestellt werden kann.

III.

Versuche über den Einfluss der Metalle die Verbindung von Gasen,

von

William Charles Henry.

(Philos. Magaz., Mai 1830.)

Die zuerst von Döbereiner entdeckte Eigenschaft des Platinschwammes, die Verbindung von Gasen einzuleiten, ist neuerdings vom Dr. Faraday als auch compacten Platten, nicht allein dieses Metalles, sondern auch des Palladiums und Goldes inwohnend nachgewiesen worden, und ist dem zufolge unabhängig von feiner Zertheilung oder poröser Structur. Dieses wichtige Resultat, durch welches die Unzulänglichkeit aller über die Wirkungen des Platins zuvor aufgestellten Theorien dargethan ist, brachte Faraday auf den Gedanken, eine so herbeigeführte Gasverbindung müsse wohl theils durch die statischen Wechselverhältnisse, welche zwischen elastischen Flüssigkeiten