Dritte Abtheilung.

Physikalisch, chemisch, und pharmazeutische
Abhandlungen.

Ueber die Verbindungen zwischen Natron und Schwefelsäure, insbesondere in Beziehung auf ihre Lösungsverhältnisse.

Vom Hofrath Dr. Brandes und E. Hirnhaber.

Vorgelesen in der Rose'schen Versammlung zu Min-
den 1823.

(Hiebei Taf. Nr. 1.)

Indem wir damit beschäftigt waren, zu versuchen, wie
sich die Lösungsverhältnisse des neutralen schwefelsauren
Natrons im Wasser verhalten, glaubten wir, daß es
gerade nicht überflüssig seyn würde, das Salz aufs
neue zu analysiren. Wenn gleich die frühern Analysen
dieses Salzes von Wenzel, Berzelius und Bus-
cholz nahe übereinstimmen, die Angaben Kirwans
nicht sehr von diesen Bestimmungen abweichen, und
nur Bergmanns Analyse beträchtlichere Abweichun-
gen darbietet.

I.

A n a l y s e."

A. Wir haben mit der möglichsten Sorgfalt ver-
sucht, den Wassergehalt des Salzes aus mehrmals

unkristallisirten, vollkommen reinen Kristallen, zu bestimmen; dadurch, daß 50 Gran des Salzes in einem Platintiegel über der Weingeflamme ausgeglühet wurden. Dieser Versuch wurde sechsmal wiederholt, und da bei den ersten fünf Versuchen die Resultate gänzlich mit einander übereinstimmten, diese als richtig angenommen. Bei diesen blieb jedesmal ein Rückstand von 21,75 geglüheten Salzes, welcher auf 100 Theile des kristallisirten Salzes genau 56,5 Kristallwasser anzeigt, und damit, da nach der stöchiometrischen Berechnung, wenn in dem Glaubersalze 20 Anthelle Wasser enthalten sind, nur um 0,74 von dem berechneten Wassergehalte abweicht, nach welchen in 100 kristallisirten schwefelsauren Natron 55,76 Wasser enthalten sind. Wir nahmen jetzt Salz, welches mit Alkohol abgespült, und darauf zwischen weißem Filzspapier wieder getrocknet wurde, und wiederholten mit diesem Salze den Glühungsversuch zum sechsten Male, aber auch jetzt wurde ein mit dem vorigen ganz genau übereinstimmendes Resultat erhalten, nämlich daß 50 kristallisirtes Salz 21,75 geglühetes Salz hinterließen, wodurch also wiederum 56,5 Kristallwasser angezeigt werden. Obgleich die Differenz zwischen dem Resultate des Versuchs und dem der Rechnung nur gering ist, so ist doch dies Resultat um so auffallender, weil alle sechs Versuche durchaus gleichlautend waren. Wir glauben es hiebei nicht unberücksichtigt lassen zu müssen, daß auch Bucholz, Kirwan, Bergmann und selbst

selbst Wenzelius bei ihren Analysen sämmtlich den Wassergehalt größer angegeben haben, und nur bei Wenzel derselbe etwas geringer (um 0,5) ausfällt. Der Grund dieser Verschiedenheiten läßt sich wohl nicht genügend auffinden. Wir glauben kaum, daß es an den Versuchen liegen könne, da alle sechs genau übereinstimmen, und Salz dazu gebraucht wurde, welches zu verschiedenen Zeiten krystallisirt worden war, vielleicht hat die sehr hygroskopische Atmosphäre des Monats Februar 1823, in welchem diese Bestimmung geschah, Antheil daran gehabt.

B. 50 Gran des krystallisirten Salzes wurden in Wasser aufgelöst, und mit salzsaurem Baryt gefällt, es wurden dadurch 35,5 Gran geglühter Schwefelspath erhalten, diese geben 24.403 Schwefelsäure.

C. 100 — $(24,403 + 56,5 =)$ 80,903 zeigen 19,097 Natron in 100 Theilen des krystallisirten Salzes an.

D. 100 Theile krystallisirtes schwefelsaures Natron enthalten folglich:

Natron	. .	19,097
Schwefelsäure		24,403
Wasser	. .	56,500
		<hr/> 100,000.

Im wasserleeren Zustande finden sich in dem Salze demnach:

Natron	. .	43,672
Schwefelsäure		56,328
		<hr/> 100,000.

Result

Resultate, welche mit der Berechnung sehr genau übereinstimmen.

II.

Versuche über die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser.

Eine bedeutende Reihe von Versuchen über die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser, verdanken wir Gay-Lüssac; er fand folgende Verhältnisse: 100 Theile Wasser lösen bei 0° 12, bei 18° C. 48, bei 25° C. 100, bei 32° C. 270, bei 33° C. (die größte Menge) 322, und bei 50° 262 Theile kristallisiertes Salz.

Schon bei den ersten Versuchen, welche wir in dieser Hinsicht mit diesem Salze anstellten, zeigte dasselbe so manche interessante Erscheinungen, daß wir eine große Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen, um genau die Verhältnisse des Wassers zu dem Salze zu erforschen, anstellten.

Von einer concentrirten Auflösung des Salzes in Wasser, welche durch lange Verührung des Wassers mit dem Salze unter häufigen Umschütteln bereitet worden war, so daß noch ein großer Salzüberschuß ungelöst zurückblieb, wurden 123,5 Gran verdunstet, die Lösung hatte eine Temperatur von + 2° R., sie hinterließ einen Rückstand, welcher zur Entfernung alles Kristallwassers, um ein möglichst sicheres Resultat zu erhalten, im Platintiegel geglüht wurde, und
jetzt

jetzt 5,5 Gran betrug, diese wurden auf Kristallwasser berechnet, und dadurch folgendes Resultat erhalten:

Salz	10,239	1,0000	0,1139
Wasser	89,761	8,7666	1,0000

100,000 9,7666 1,1139.

Auf diese Weise wurden die Lösungsverhältnisse bei 6°, bei 10° und bei 15° bestimmt, und dadurch folgende Verhältnisse gefunden:

Bei 6 Gr. R.

Salz	14,078	1,0000	0,1638
Wasser	85,922	6,1034	1,0000

100,000 7,1034 1,1638.

Bei 10 Gr. R.

Salz	22,503	1,0000	0,2903
Wasser	77,497	3,4438	1,0000

100,000 4,4438 1,2903.

Bei 15 Gr. R.

Salz	41,454	1,0000	0,7078
Wasser	58,546	1,4123	1,0000

100,000 2,4123 1,7078.

Es wurde jetzt eine Unze Wasser in schwacher Sandbadwärme in einer Temperatur zwischen 20 u. 25 Gr. erhalten, und gepulvertes Salz hineingetragen, bis ein sehr bemerklicher Theil ungelöst am Boden blieb, und auch durch fortgesetzte Einwirkung des Wassers nicht verschwand. Durch diesen Versuch wurde folgendes Resultat

Resultat gefunden, als die Lösung bis zu 20 Gr. N. erkaltet, dem Bestimmungsversuche unterworfen wurde:

Salz	58,913	1,0000	1,4338
Wasser	41,097	0,6974	1,0000

100,000 1,6974 2,4338.

Auf dieselbe Weise, wie die Lösung bestimmt wurde bei dem vorigen Versuche, wurde auch Wasser stets bei 25 Gr. N. erhalten und nach und nach Glaubersalz hinzugeschüttet, es war eine sehr große Menge dazu nöthig, ehe man bestimmt annehmen konnte, daß die Flüssigkeit ganz gesättigt sey. Bei diesem Punkte der Erhitzung zeigte sich nun die sonderbare Erscheinung, daß am Boden des Glases eine Menge Salz in weißen undurchsichtigen und harten Klumpen sich abgesondert hatte. Auf diese Erscheinung werden wir weiter unten zurückkommen. Von der Lösung, welche 25 Gr. Temperatur hatte, wurde folgendes Resultat erhalten:

Salz	82,758	1,0000	4,7997
Wasser	17,242	0,2083	1,0000

100,000 1,2083 5,7997.

Auf dieselbe Weise, wie im vorigen Versuche, wurden jetzt von 30 Gr. bis zu 80 Gr. Salzlösungen gemacht. Schon als die erste von 30 Gr. gemacht wurde, zeigte sich durch die weit geringere Menge von Glaubersalz, welche zur Sättigung des Wassers erforderlich war, die deutliche Abnahme der Lösungs Capacität des Wassers in den höhern Temperaturen.

Da

Da es sich fand, daß die Differenz der Lösungs-
capacität des Wassers von 30 Gr. und 80 Gr. sehr
gering war, und das Wasser von 80 Gr. selbst wenig-
ger aufgenommen hatte wie das von 30 Gr., so wur-
den diese letztern Versuche möglichst vervielfacht, um
keine Hauptveränderungen in den Lösungs-
capacitäten zu übersehen. Die Resultate dieser Versuche waren
folgende:

Wasser von 30 Gr. N.

Salz	74,622	1,0000	2,9404
Wasser	25,378	0,3401	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,3401	3,9404.

Bei 35 Gr. N.

Salz	73,302	1,0000	2,6104
Wasser	27,698	0,3831	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,3831	3,6104.

Bei 40 Gr. N.

Salz	72,072	1,0000	2,8506
Wasser	27,928	0,3875	1,0000
<hr/>			

Bei 45 Gr. N.

Salz	71,274	1,0000	2,4811
Wasser	28,726	0,4030	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,4030	3,4811

Bei 50 Gr. N.

Salz	68,965	1,0000	2,2222
Wasser	31,035	0,4500	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,4500	3,2222.

Bei

Bei 55 Gr. R.

Salz	70,836	1,0000	2,4288
------	--------	--------	--------

Wasser	29,164	0,4117	1,0000
--------	--------	--------	--------

100,000	1,4117	3,4288.
---------	--------	---------

Bei 60 Gr. R.

Salz	70,733	1,0000	2,4168
------	--------	--------	--------

Wasser	29,267	0,4173	1,0000
--------	--------	--------	--------

100,000	1,4173	3,4168.
---------	--------	---------

Bei 65 Gr. R.

Salz	68,475	1,0000	2,1720
------	--------	--------	--------

Wasser	31,525	0,4603	1,0000
--------	--------	--------	--------

100,000	1,4603	3,1720.
---------	--------	---------

Bei 70 Gr. R.

Salz	68,813	1,0000	2,2065
------	--------	--------	--------

Wasser	31,187	0,4532	1,0000
--------	--------	--------	--------

1,0000	1,4532	3,2065.
--------	--------	---------

Bei 75 Gr. R.

Salz	69,275	1,0000	2,2546
------	--------	--------	--------

Wasser	30,725	0,4435	1,0000
--------	--------	--------	--------

100,000	1,4435	3,2546.
---------	--------	---------

Bei 80 Gr. R.

Salz	70,734	1,0000	2,4169
------	--------	--------	--------

Wasser	29,266	0,4137	1,0000
--------	--------	--------	--------

100,000	1,4137	3,4169.
---------	--------	---------

Die

Die Resultate dieser vorstehenden Versuche zeigen deutlich, daß die Lösungs Capacität des Wassers, wie oben gesagt ist, von 30 Gr. bis 80 Gr. abnehme, und daß in den Capacitäten bei den Zwischengraden Oscillationen vorkommen. So ist z. B. bei 55 Gr. R. die Lösungs Capacität des Wassers größer als wie bei 60 Gr., 65 Gr. und 50 Gr. R. Im Ganzen aber sind die Differenzen der Capacitäten von 30 Gr. bis 80 Gr. sehr gering, und bei 25 Gr. scheint das Wasser die stärkste Lösungs Capacität zu besitzen.

Von dem Abnehmen der Lösungs Capacität des Wassers in höhern Temperaturgraden kann man sich durch einen recht artigen Versuch überzeugen. Man nehme eine helle gesättigte Salzlösung von 25 Gr. R., und erhitze diese. Je mehr die Erhitzung andauert und bis zum Sieden kommt, um so mehr trübt sie sich und scheidet Salz in kleinen Kristallen aus.

III.

Verhalten des schwefelsauren Natrons in der Wärme.

Wir haben oben gesagt, daß das Salz bei höhern Temperaturen zufließt. Der Anfang dieses Fließens scheint bei 25 Gr. R. statt zu finden. Bei 30 Gr. R. ist das Salz vollkommen flüssig, dabei zeigt sich nur die oben erwähnte Erscheinung, daß sich Salz in weißen undurchsichtigen und harten Massen absondert. Erhöht man die Erhitzung einer bei 30 Gr. R. flüssig gewordenen

gewordenen Salzmasse auch bis zu 80 Gr. R. und unterhält man diese Temperatur auch einige Zeit, so verschwindet demohngeachtet die weiße ausgesonderte Masse nicht, sondern bleibt ungelöst zurück, und es bedarf eines bestimmten Wasserzusatzes, um das ausgeschiedene harte Salz in die Auflösung mit aufzunehmen. Als, um dieses näher zu prüfen, Salz geschmolzen bei 30 Gr. R., die Auflösung bis zu 60 Gr. R. erhitzt, und nun tropfenweise so lange Wasser zugesetzt wurde, bis das ausgeschiedene feste Salz sich gelöst hatte, so zeigte sich, daß die bei 60 Gr. R. erhaltene Lösung fast eben so zusammengesetzt war, als wie oben angegeben ist.

Um nun die beim Erhitzen des Salzes sich ausscheidende feste Masse näher kennen zu lernen, so wurde eine bei 25 Gr. R. helle Salzlösung bis zu 80 Gr. R. erhitzt, und das dadurch ausgeschiedene Salz von der Flüssigkeit schnell abgesondert und zwischen Josephpapier gepreßt, um es von aller anhängenden Feuchtigkeit zu befreien. Von diesem Salze wurden $17\frac{2}{3}$ Gran im Platintiegel geglüht, welche $13\frac{2}{3}$ Gran Rückstand hinterließen, welche also 4,25 Gran Wasser anzeigen, welches auf 100 23 776 Wasser anzeigt. Der Rückstand nach dem Glühen verhielt sich wie wasserleeres Glaubersalz. Sonach besteht das feste Salz in 100 Theilen aus:

wasserleerem Salz 76,224

Wasser . . . 23,776

100,000.

Folgt

Folglich nehmen 100 Theile des wasserleeren Salzes 31,06 Wasser auf.

Wenn man nun berechnet, wie viel daß 100 wasserleeres Salz an Kristallwasser aufnehmen, so findet man, daß diese 126,1 Wasser als Kristallwasser binden, woraus sich ergibt, daß das untersuchte feste Salz nur den vierten Theil Wasser enthält von dem, welcher sich im kristallisirten Salze befindet, denn:

$$\frac{126,1}{4} = 31,5.$$

Wenn nun Glaubersalz aus 1 Atom Salz und 20 Atomen Wasser besteht = $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2 + 20 \text{ Aq.}$, so muß das feste Salz aus 1 Atom wasserleeren Salzes und 5 Atomen Wasser bestehen = $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2 + 5 \text{ Aq.}$ = $1784,16 + (5 \times 112,4354) = 562,177 = 2346,337$, welches die stöchiometrische Zahl für einen Antheil des schwefelsauren Natrons mit $\frac{1}{4}$ Kristallwasser seyn würde. Legen wir diese Voraussetzung der Rechnung zu Grunde, so ergibt sich, daß 100 Theile der weißen festen Salzmasse bestehen aus:

$$\begin{array}{r} 68,5 \text{ Salz} \\ 31,5 \text{ Wass.:} \\ \hline 100. \end{array}$$

Dieses stimmt so nahe mit dem durch den Versuch gefundenen Resultate überein, daß man an der Richtigkeit dieser Annahme nicht zweifeln kann, um so mehr, wenn man erwägt, wie mancherlei störende Einflüsse

bet diesem anscheinend leichten Versuche auf das Resultat einwirken können. Durch die nähere Bestimmung dieser Verbindung lassen sich nun die Erscheinungen einigermaßen aufklären, welche das kristallisirte schwefelsaure Natron beim Erhitzen darbietet. Es zerfällt nämlich in zwei verschiedene Verbindungen, indem sich $\text{Na S}^2 + 20 \text{ Aq.}$ mit noch 15 Aq. verbindet, eine Auflösung darstellt, und dadurch sich $\text{Na S}^2 + 5 \text{ Aq.}$ ausscheidet, welches jene 15 Aq. hergegeben hat. Die Wärme scheint daher ähnlich auf $\text{Na S}^2 + 20 \text{ Aq.}$ zu wirken, wie das Wasser auf die Lösung verschiedener Metallsalze, welche durch Wasser in saure und basische Verbindungen zerlegt werden.

Wir wollten nun versuchen, wie das Zerfallen des kristallisirten Salzes in die Auflösung, und das sich ausscheidende Salz nach deren regulativen Mengen sich bei verschiedenen Temperaturen verhalte.

Es wurden zu diesem Ende jedesmal 200 Gran kristallisirtes Salz in einem Glase erhitzt, während ein Thermometer in die Flüssigkeit getaucht wurde, und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit die erforderliche Temperatur erreicht hatte, alsdann wurde die Flüssigkeit möglichst schnell, und so gut es sich thun ließ, vollständig von dem Ausgeschiedenen abgesondert, das Salz zwischen Josephpapier getrocknet und gewogen.

Die von dem festen Salze abgegoßene Flüssigkeit wurde in ein tarirtes Schälchen gegossen, und ebenfalls gewogen.

Durch

Durch diese Behandlung bei verschiedenen Temperaturen wurde nun gefunden:

Es zerfallen

Salz	bei	in feste Masse	u. Flüssigkeit	Verlust
100	+ 30° R.	34	64	2
100	+ 40° R.	30,7	66,6	2,7
100	+ 50° R.	34,6	60,	5,4
100	+ 60° R.	38,6	54,6	6,8
100	+ 70° R.	44,	46,6	9,4
100	+ 80° R.	46,7	38,3	15,

Die Resultate der vorstehenden Tabelle, obwohl bei den Versuchen, durch welche sie erhalten wurde, die größte Sorgfalt angewandt wurde, können dem ohngeachtet nur als Annäherung zur Wahrheit betrachtet werden. Wir haben deshalb auch die Verluste, welche ein jeder Versuch mit sich führte, angegeben. Diese Verluste, und mit ihnen die Unrichtigkeiten, welche in den Produkten, welche das zerfallene kristallisierte Salz giebt, statt finden, die aber mehr die Lösung als das ausgeschiedene feste Salz treffen, dessen Menge sich weit genauer bestimmen ließ, haben theils ihren Grund in dem Verdunsten von Wasser während der Erhitzung (und dieser Ursache muß der größte Antheil derselben zugeschrieben werden, weil, wie die Tabelle es deutlich zeigt, die Verluste mit den Temperaturen zunehmen); theils in der Lösung, welche der festen Masse

Masse noch anhing, und die erst durch Ausdrücken derselben davon befreiet wurde. Trotz dieses Mangels an Genauigkeit werden diese Versuche doch einiges Licht über das Verhalten des Glaubersalzes in dieser Beziehung verbreiten.

Wir wollen nun im Folgenden die feste Masse, so wie die Lösung, jede für sich betrachten.

IV.

Ueber die feste Masse, welche sich beim Erhitzen des krystallisirten schwefelsauren Natrons ausscheidet.

Wir bemühten uns jetzt, zu untersuchen, ob das ausgeschiedene feste Salz in den Mengen des gebundenen Wassers beständig sey, oder ob diese Mengen veränderlich wären. Es wurde deshalb von den bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ausscheidungen stets eine bestimmte Menge im Platintiegel geglüht und der Gewichtsverlust als Wasser berechnet. Hiedurch wurden folgende Resultate erhalten. Es enthielt die ausgeschiedene feste Masse:

Bei 30 Gr. R.

wasserleeres Salz	57,355	100
Wasser . . .	42,645	74,4
	<hr/>	
	100,000	174,4.

Bei 40 Gr. R.

wasserleeres Salz	65,217	100
Wasser . . .	34,783	53,33
	<hr/>	
	100,000	153,33.

Bei

Bei 50 Gr. N.

wasserleeres Salz	65,384	100
Wasser . .	34,616	52,94
		<hr/>
	100,000	152,94.

Bei 60 Gr. N.

wasserleeres Salz	79,311	100
Wasser . .	20,689	26,08
		<hr/>
	100,000	126,08.

Bei 70 Gr. N.

wasserleeres Salz	81,818	100
Wasser . .	18,182	22,202
		<hr/>
	100,000	122,202.

Bei 80 Gr. N.

wasserleeres Salz	85,5	100
Wasser . .	14,5	16,959
		<hr/>
	100	116,959.

Diese Resultate würden ohngefähr folgende Verhältnisse unter den Atomen des Wassers und des Salzes geben:

Bei 30 Gr. N. $2 \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}}^2 + 23 \text{ Aq.}$

Bei 40 Gr. N. $2 \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}}^2 + 17 \text{ Aq.}$

Bei 50 Gr. N. $2 \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}}^2 + 17 \text{ Aq.}$

Bei 60 Gr. N. $2 \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}}^2 + 8 \text{ Aq.}$

Bei 70 Gr. N. $2 \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}}^2 + 7 \text{ Aq.}$

Bei 80 Gr. N. $2 \ddot{\text{Na}} \ddot{\text{S}}^2 + 5 \text{ Aq.}$

Wir haben oben bereits einer Verbindung erwähnt, welche $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2 + 5 \text{ Aq.}$ war, diese stimmt nicht mit der überein, welche wir hier bei 60 Gr. R. erhalten haben. Der Unterschied kann wohl zum Theil darin liegen, daß jene erstere aus einer hellen Salzlösung, die letztere aber aus dem krystallisirten Salze dargestellt wurde, bei welchem sich das wasserärmere Salz ziemlich fest am Boden absondert, und um so mehr der Einwirkung der Wärme ausgesetzt ist. Wir glauben schließen zu dürfen, daß es möglich sey, $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2$ in fast allen möglichen Verhältnissen mit Wasser darzustellen zu können, und glauben, daß schwerlich bei stimmte Mischungsverhältnisse statt finden.

Die von $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2 + 5 \text{ Aq.}$ und die von $2 \text{ Na } \ddot{\text{S}}^2 + 5 \text{ Aq.}$ möchten vielleicht constant seyn.

Es geht hieraus hervor, daß beim Erhitzen das Glaubersalz sich theilt, und eine Flüssigkeit bildet, in welcher krystallisirtes Salz durch Hülfe von Kristallwasser aus einem andern Theile des angewendeten Salzes gelöst ist. Die vorstehende berechnete Tafel zeigt nun deutlich, daß durch die Wärme aus dem wasserarmen Salze fortschreitend immer mehr Wasser ausgetrieben wird, so wie die Wärme steigt, welches Wasser gleichsam in die umgebende Wasserathmosphäre des flüssigen Salzes verdunstet und condensirt wird, so daß also der aufgelöste Theil des Salzes dadurch immer mehr neues Wasser erhält, woraus sich erklären läßt, warum das Glaubersalz bei höhern Temperaturen geringer löslich ist im Wasser, als bei 25 Gr. R.

Die

Die Grenzen des größten Wassergehalts in der wasserarmen Verbindung fallen mit dem geringsten Wassergehalt der aufgelösten kristallisirten Verbindung zusammen, und es läßt sich denken, daß diese so zusammengesetzt ist, daß ihr Wassergehalt über dem Kristallwasser die Ergänzung des Wassergehalts der wasserarmen Verbindung zu 20 Atomen Wasser auf 1 Atom Salz, oder zu 40 Atomen Wasser auf 2 Atomen Salz seyn müsse.

V.

Ueber die Salzflüssigkeit, welche sich beim Erhitzen des schwefelsauren Natrons bildet.

Wir haben die Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen des Glaubersalzes bei verschiedenen Temperaturen gebildet hatte, im vorigen Abschnitt untersucht auf ihren Gehalt an festen Salz, indessen traten hierbei durch die Abnahme der Temperatur während des Ausdrückens der wasserarmen Verbindung und des Auseinanderwägens so viele Hindernisse für die Erzielung eines genauen Resultates in den Weg, daß wir keinesweges mit diesen Versuchen zufrieden seyn konnten, und deshalb aufs Neue Salz bis zu einem bestimmten Punkte erhitzen, schnell von der Flüssigkeit etwas in ein tartretes Platinschälchen gossen, und nun diese Flüssigkeit weiter behandelten, und aus dem Rückstande bestimmten, wie viel kristallisirtes Salz in den Flüssigkeiten enthalten sey.

Hiedurch wurden folgende Resultate erhalten. Die Flüssigkeit, welche beim Erhitzen des kristallisirten Glauberfalzes entsteht, enthält:

Bei 30 Gr. R.

Salz	78,022	1,0000	3,5500
Wasser	21,978	0,2814	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,2814	4,5500.

Bei 40 Gr. R.

Salz	74,108	1,0000	3,2490
Wasser	25,892	0,3493	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,3493	4,2490

Bei 50 Gr. R.

Salz	75,402	1,0000	3,0530
Wasser	24,598	0,3262	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,3262	4,0530.

Bei 60 Gr. R.

Salz	71,839	1,0000	3,249
Wasser	28,161	0,3920	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,3920	4,249.

Bei 70 Gr. R.

Salz	69,662	1,0000	2,2632
Wasser	30,338	0,4355	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,4355	3,2632.

Bei 80 Gr. R.

Salz	67,997	1,0000	2,1247
Wasser	32,003	0,4706	1,0000
<hr/>			
	100,000	1,4706	3,1247.

Wenn

Wenn man diese Resultate vergleicht mit denen, welche in II. bei den Versuchen über die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser erhalten wurden, so ergibt sich allerdings daraus, daß Unterschiede statt finden in den Auflösungen, welche entstehen, wenn Glaubersalz für sich oder mit Wasser erhitzt wird. Diese Unterschiede, wenn sie auch, wie die Vergleichung der Resultate beider Fälle zeigt, nicht sehr bedeutend sind, und auch zum Theil mit in den vielen störenden Einflüssen, welche sich der Erzielung eines möglichst absolut genauen Resultates entgegenstellen, ihren Grund haben, werden wohl nur bedingt durch die weiße feste Salzmasse, welche sich aus dem Glaubersalze bei den verschiedenen Temperaturen, mit verschiedenen Wassermengen verbunden ausscheidet, und dadurch gleichersowie verschiedene Wassermengen in die Flüssigkeit entläßt. Wir sehen jetzt auch deutlich aus diesen Resultaten, daß die Lösung, welche beim Erhitzen des Salzes für sich entsteht, eine solche Menge Wasser enthält, daß sie die Ergänzung des $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2$ mit X Atomen Wasser für die verschiedenen Temperaturen zu 20 Atomen Wasser ist.

Dies zeigt sich deutlich, wenn man die Lösung des bei 80 Gr. R. zerfallenen Salzes berechnet. In dieser sind 100 wasserleeres Salz mit 126 Kristallwasser 112 Lösungswasser = 238 Wasser verbunden; dies würde geben $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2 + 37,5 \text{ Aq.}$ oder $2 \text{ Na } \ddot{\text{S}}^2 + 75 \text{ Aq.}$ Die feste Masse bei 80 Gr. R. ist $2 \text{ Na } \ddot{\text{S}}^2 + 5 \text{ Aq.}$ Dies zeigt uns also, daß wenn 4 Atome $\text{Na } \ddot{\text{S}}^2 + 20 \text{ Aq.}$

bet

bei 80 Gr. R. zerfallen, sie in $2 \text{ Na S}^2 + 5 \text{ Aq.}$ und in $2 \text{ Na S}^2 + 75 \text{ Aq.}$ sich trennen. Eben so wird es sich verhalten, wenn bei andern Temperaturen Glaubersalz in festes und flüssiges zerfällt. Nach diesem glauben wir das Verhalten des Salzes für sich bei hohen Temperaturgraden hinlänglich aufgestellt zu haben. Wenn es auch nichts widersprechendes haben möchte, daß, wenn das kristallisirte Salz als eine chemische Verbindung vom wasserleeren Salz mit einer bestimmten Menge Atomen Wassers angesehen wird, dieses bei seinem Zerfallen in ein wasserreiches flüssiges und in ein wasserarmes festes sich so trennen müsse, daß jedes der beiden Salze eine bestimmte Anzahl Atome enthalte, und dieses unsere Formeln ausdrücken, so wollen wir dieses doch nur als Hypothese ansehen.

VI.

Ueber das Verhalten des kristallisirten schwefelsauren Natrons zum Alkohol.

Da schon die Wärme einen so bedeutenden Einfluß auf das Glaubersalz ausübt, so schien es uns nicht außer den Gränzen unserer Forschung zu liegen, ob nicht vielleicht auch der Alkohol als eine Substanz, welche zum Wasser eine große Anziehung hat, unter gewissen Umständen dem kristallisirten Salze Wasser entziehen könnte, und das Salz dadurch zu einer der wasserärmern Verbindungen zuführte. Es wurde 1) zu dem Ende kristallisirtes Salz mit Alkohol geschüttelt,
und

und beide ohngefähr eine Stunde lang zusammen gerieben, der Alkohol wurde darauf abgesondert, das Salz zwischen Papier getrocknet, und eine bestimmte Menge bis zur Entfernung seines Kristallwassers erhitzt. Das Resultat dieses Versuches aber war, daß das Salz unverändert sein Kristallwasser beibehalten hatte.

2) Eine gesättigte Glaubersalzlösung von 30 Gr. N. wurde mit Alkohol versetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, zwischen Papier vollkommen getrocknet, und zum Entfernen des Kristallwassers erhitzt. Das Resultat war, daß auch unter diesen möglichst günstigen Umständen das ausgeschiedene Salz mit seinem ganzen Wassergehalt niedergefallen war.

2) Es wurde jetzt kristallisiertes Salz mit der doppelten Menge Alkohol bis zu 30 Gr. N. erhitzt, es setzte sich hierbei ebenfalls ein Salz ab, welches in 100 bestand aus:

Salz	67,5	2,080	1,00
Wasser	32,5	1,000	0,48
	100,0	3,080	1,48.

Vergleichen wir dieses Resultat mit den Zusammensetzungen der festen Masse in IV., so ergiebt sich allerdings daraus, daß, wenn kristallisiertes Salz für sich bis zu 30 Gr. N. erhitzt wird, das wasserleere Salz, welches dabei entsteht, um ein bedeutendes mehr Wasser enthält, als wenn das Salz mit Alkohol erhitzt wird, und daß der Alkohol unter diesen Verhältnissen eine Anziehung auf das Wasser des Salzes ausübt,

abe, und folglich Alkohol + Wärme stärker wirkte auf die Ausscheidung des Wassers im kristallisirten Salz, als bloße Wärme. So wurde auch das feste Salz, welches beim Erhitzen des kristallisirten bei 70 Gr. R. entsteht, und welches auf 100 wasserleeres Salz 22,2 Wasser enthält, schon erhalten, als kristallisirtes Salz mit Alkohol zwischen 50 Gr. R. und 55 Gr. R. erhitzt wurde.

Zur leichten Uebersicht der Lösungsverhältnisse des kristallisirten schwefelsauren Natrons in Wasser, haben wir diese nach gewohnter Weise auf einer Tafel dargestellt, und auf derselben von 30 Gr. R. an sowohl die Auflösung bemerkt, welche beim Erhitzen des Glaubersalzes für sich entsteht, als auch die, welche beim Auflösen des Glaubersalzes in Wasser sich bildet, und jede durch eine besondere Linie angedeutet.

VII.

Verwitterung des kristallisirten schwefelsauren Natrons.

Die Erscheinungen, welche das Glaubersalz darbietet, wenn es der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, sind unter dem Namen der Verwitterung hinlänglich bekannt. Es verliert nämlich dadurch sein Kristallwasser und seinen Zusammenhang, und zerfällt zu einem weißen Pulver, daher es in diesem Zustande auch zerfallenes Glaubersalz, Sal mirabile dilapsum, genannt wird. Es blieb uns in Beziehung auf den Wasser;

Wassergehalt dieser Verbindung noch die Erörterung der Frage übrig, ob das Salz durch Verwitterung nur einen Theil oder den ganzen Gehalt seines Kristallwassers verliert.

Es wurde zu dem Ende kristallisirtes Glaubersalz an einem lufttrocknen Orte 8 Tage lang hingestellt.

Eine bestimmte Menge von dem gänzlich zerfallenen Salze wurde in einem Platintiegel geglüht, erlitt aber dadurch gar keine Gewichtsabnahme.

Es geht hieraus also hervor, daß das Glaubersalz bei der Verwitterung seinen ganzen Wassergehalt verliert, und also zwischen diesem verwitterten Salze und dem festen Salze, welches durch Erhitzen des kristallisirten entsteht, ein wesentlicher Unterschied statt finde, indem beim Verdunsten unter der bloßen Luftdecke das kristallisirte Salz alles, beim Verdunsten unter der Wasserdecke aber nur einen Theil seines Kristallwassers verliert.

VIII.

Ueber das saure schwefelsaure Natron.

Obgleich dieses Salz schon lange bekannt ist; so ist es doch sonderbar, daß die Angaben über die Eigenschaften dieses Salzes von L i n k und T h o m s o n so außerordentlich von einander verschieden sind, denn nach L i n k soll dieses Salz dünne, lange an der Luft zerfließende, sehr sauer schmeckende Prismen bilden, während T h o m s o n sagt, daß dieses Salz in breiten

rhoms

rhomboidalen, an der Luft verwitternden Tafeln krystallisire. In der That sehr von einander abweichende Eigenschaften, so daß man auf die Vermuthung kommen muß, daß beide Gelehrte zwei von einander ganz verschiedene Verbindungen untersuchten. Wir werden weiter unten auf diesen Gegenstand zurückkommen. Auch die Zusammensetzung dieses Salzes scheint noch nicht durch Versuche genau erforscht zu seyn, denn in den vorzüglichsten neuesten chemischen Handbüchern ist diese nicht angegeben, und in den Tabellen von Berzelius findet sich nur eine Bezeichnung dieses Salzes Na S^4 nach den bekannten stöchiometrischen Gesetzen für die sauren Salze, ohne daß das Verhältniß des Krystallwassers angegeben ist, was also zu der Vermuthung berechtigt, daß noch keine Analyse des krystallisirten sauren Salzes bekannt sey. Wir wollen daher erst von der Analyse des Salzes reden, und nachher von einigen andern merkwürdigen Eigenschaften desselben.

Analyse des sauren schwefelsauren Natrons.

1) Da das saure schwefelsaure Natron sowohl als wie das saure schwefelsaure Kali in vielen Fällen zur Zersetzung von Salzen, wie z. B. des essigsauren Kalis oder Natrons behufs der Essigsäure-Gewinnung und in andern ähnlichen Fällen gebraucht wird, also hier der Antheil Schwefelsäure, welcher das neutrale Salz

Salz zum sauren erhebt, gewissermaßen als freie Schwefelsäure wirkt; so mußte es leicht seyn, dieses Salz auf pneumatischen Wege, nach dem Verfahren von Döbereiner, zu analysiren.

Es wurde zu dem Ende ein wenig Wasser, ohne gefähr 0,3 Cubitzoll mit neutralen kohlensaurem Kali gesättigt, und gepülvertes kohlensaures Kali in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder über Quecksilber gebracht, darauf wurden 10 Gran des krystallisirten sauren Salzes in Josephpapier gewickelt, hinzugebracht. Es erfolgte dadurch eine schnelle Gasentwicklung, welche nach beendigter Entwicklung und nach den nöthigen Correctionen 5,68 Ez. betrug bei einer Temperatur von + 10 Gr. R. Und da bei dieser Temperatur 1 Ez. kohlensaures Gas 0,5402 Gran wiegt, so müssen jene 5,68 Ez. 3,068 Gran wiegen. Diese Menge Kohlen- säure entspricht 3,37 Gran Kali, welche also mit ders- jenigen Schwefelsäure verbunden seyn mußten, durch welche die Kohlen- säure abgetrieben war. Diese Schwes- felsäure-Menge muß nun, wenn 54.07 Kali 45.93 Schwefelsäure aufnehmen, 2,862 Gran betragen, diese nehmen 2,230 Natron auf, um damit neutrales schwes- felsaures Natron zu bilden. Wenn sich nun im saurs- ren Salze die doppelte Menge Säure befindet wie im neutralen, und bei dem vorstehenden Versuche die Schwefelsäure, welche aus dem neutralen das saure macht, genau bestimmt ist, so muß der Säuregehalt in den 10 Gran des krystallisirten sauren Salzes $2 \times 2,862 = 5,724$ Gran betragen. Hiedurch ist zur- gleich

gleich auch der Wassergehalt des Salzes bestimmt, welcher sich ergeben muß nach Abzug der Menge der Schwefelsäure und des Natrons von der untersuchten Salzmenge, und der folglich $100 - (57,24 + 22,30) = 20,46$ Gran beträgt.

Sonach enthält dieses Salz in 100

Natron	.	.	22,30
Schwefelsäure	.	.	57,24
Wasser	.	.	20,46
			<hr/>
			100.

2) Um über die Richtigkeit dieser Zusammensetzung auf andern Wegen Aufschluß zu erhalten, wurden 50 Gran des Salzes im Platintiegel erhitzt, das Salz begann bald zu fließen, aber schwerer und dickflüssiger wie die neutrale Verbindung, nach einiger Zeit wurde sie wieder fest und vollkommen weiß, nur bis zu diesem Zeitpunkte darf man die Erhitzung treiben, wenn man bloß das Wasser entfernen will. Wird sie weiter geführt, so wird schon Salz zersetzt. Dies zeigte sich sehr deutlich, als ein Rückstand, welcher noch weiter erhitzt war, dem pneumatischen Versuche in 1. unterworfen wurde, wodurch nur 4 Ez. kohlensaures Gas erhalten wurden. Das Salz bis zum gehörigen Punkt erhitzt, zeigte einen Gewichtsverlust von 10,45 Gran, welches 20,9 in 100 ausmacht.

3) 25 Gran des Salzes wurden aufgelöst, mit salzsaurem Baryt niedergeschlagen, und dadurch 41,375 Gran Schwerspath erhalten. Diese enthalten 14,22 Schwefelsäure, welches auf 100 56,88 ausmacht.

Hiers

Hiernach enthält das Salz in 100:

Natron	.	22,16
Schwefelsäure		56,88
Wasser	.	20,90
		<u>99,94.</u>

Dieses würde im wasserleeren Zustande folgende Verhältnisse geben:

Natron		28,03
Schwefelsäure		<u>71,97</u>
		100

welches nahe mit der Berechnung von Berzelius zu $\ddot{N} \ddot{S}^4$ übereinstimmt, wonach diese Verbindung in 100 besteht aus:

Natron	:	28,06
Schwefelsäure		<u>71,94</u>
		100.

Die nahe Uebereinstimmung der Resultate der pneumatischen und der hydrochemischen Analyse zeugen für die Richtigkeit dieser Bestimmungen.

In Bezug auf die Verhältnisse, in welchen das Wasser mit dem Bisulphas verbunden ist, scheint sich nach unsern Versuchen zu ergeben, daß 2 Antheile $\ddot{N} \ddot{S}^4$ mit 13 Antheilen Aq. vereinigt sind, dieses würde geben: $(2 \times 2786,48 =) 5572,96 + (13 \times 112,43 =) 1461,59 = 7034,55$ für die stöchiometrische Zahl dieses Salzes, nach zu Grundelegung der obigen Formel. Berechnen wir nach dieser Ansicht die Zusammensetzung des kristallisirten Salzes, so erhalten wir:

Salz

Salz	.	.	79,23
Wasser	.	.	20,77
			<hr/>
			100

welches mit dem Versuch nahe genug übereinstimmt, um die Richtigkeit zu begründen.

Durch die vorstehenden Versuche glauben wir die Zusammenetzungs-Verhältnisse dieses Salzes möglichst genau dargethan zu haben, und wollen nun noch über einige andere Eigenschaften dieses Salzes reden, welche aus der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht unworth scheinen.

IX.

Ueber einige besondere Eigenschaften des Bisulphas natricus.

Unter den Eigenschaften, welche das saure schwefelsaure Natron auszeichnen, verdient besonders die leichte Zersehbarkheit dieses Salzes bemerkt zu werden, nämlich sehr bald durch Einwirkung fremder Potenzen den Theil Schwefelsäure zu verlieren, welcher das Sulphas zum Bisulphas macht, und dieses Verhalten, ehe wir dasselbe ganz genau kannten, war die Veranlassung zu manchen vergeblichen Versuch, um die quantitativen Verhältnisse der Salzelemente zu bestimmen. Es scheint, daß dieser Antheil Schwefelsäure nur außerordentlich lose an das neutrale Salz gebunden ist. Es kann denselben verlieren, sowohl auf pyrochemischen, als wie auf hydrochemischen Wege. Wir hatten Bisulphas bereitet durch Auflösen von Sulphas in glei-
chen

chen Theilen Schwefelsäure und Kristallisiren, die Kristalle einmal mit Wasser, ein andermal mit Alkohol abgospült; dann wieder neutrales Salz mit gleichen Theilen Schwefelsäure vermischt, die freie Schwefelsäure abdestillirt, den Rückstand in Wasser gelöst und zum Kristallisiren gebracht. Diese verschieden dargestellten Salze wurden alle dem pneumatischen Versuch unterworfen, aber die erhaltenen Resultate wichen so sehr von einander ab, und in einigen Fällen, besonders wenn das Salz aus vielem Wasser kristallisirt war, wurde daraus eine so geringe Menge von Gas entwickelt, daß wir nothwendig zu dem Schluß kommen mußten, daß das Salz in allen Fällen schon zersetzt, und sowohl durch Abwaschen der Kristalle mit Wasser, als wie auch durch gleiche Behandlung mit Alkohol, und auch durch Umkristallisiren eine beträchtliche Menge Schwefelsäure verloren hatte. Bei der neuen Darstellung dieses Salzes wurden die Kristalle desselben daher nur mit einer möglichst geringen Menge Wasser abgospült, und dann durch Trocknen zwischen Papier von anhängender Feuchtigkeit und Säure befreit. Mit diesen Kristallen wurde die vorstehende Analyse gemacht, deren Resultate bedeutend von allen denen abwichen, welche mit dem früher bereiteten Salze erhalten worden waren, und wodurch unsre Vermuthung über die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes fast zur Gewißheit erhoben wurde. Um dieses durch Versuche nachzuweisen, wurde wahres Bisulphas, welches ganz trocken war, mit Alkohol geschüttelt, und nach

nach einiger Zeit derselbe abgegossen, der Alkohol war ganz sauer, diese Auswaschung wurde noch sechsmal hintereinander wiederholt, so daß auf eine halbe Unze des Salzes ohngefähr sechs Unzen Alkohol verbraucht waren. Das Resultat war, daß die Säure im Alkohol immer mehr abnahm, zuletzt aufhörte, und nun das rückständige zwischen Papier getrocknete Salz allen sauren Geschmack verloren hatte, wie reines Glaubersalz schmeckte, und Lakmuspigment gar nicht mehr röthete. Dieses Salz enthielt in 100,82 neutrales wasserleeres Salz und 18 Wasser. Dies zeigt also deutlich, daß die Schwefelsäure des sauren Salzes durch den Alkohol weggenommen wird, und zu gleicher Zeit mit ihr auch ein Theil des Kristallwassers in den Alkohol übergeht.

Es wurde ferner reines Bisulphas in 4 Theilen Wasser gelöst, und diese Auflösung zum Kristallisiren gebracht. Es schossen sehr große und ansehnliche Kristalle daraus an, welche der Form nach ganz verschieden waren von den angewandten Kristallen, und bei ihrer Untersuchung sich ganz wie das neutrale Salz verhielten. Auch dieser Versuch zeigt deutlich, daß bei der Auflösung des Salzes in Wasser das Bisulphas zersetzt wird, seine Schwefelsäure verliert, und zu neutralem Salz zurückgeführt wird.

Dieses Verhalten des Bisulphas wird vielleicht dazu dienen, den Grund der verschiedenen Angaben der Eigenschaften dieses Salzes von Link und Thomson aufzuklären, und man kann annehmen, daß das reine Bisul-

Bisulphas an der Luft nicht verwittert, sondern hygroscopisch ist, welches mit seiner Eigenschaft, einen Theil seiner Schwefelsäure so lose gebunden zu halten, daß dieser gleichsam als freie Säure zu betrachten ist, nicht in Widerspruch steht, vielmehr ganz übereinstimmt. Wahrscheinlich hat ein Thomson ein Salz gehabt, welches schon einen großen Theil seiner Schwefelsäure verloren hatte.

Versuche über die vortheilhafteste Methode, die Bernsteinsäure zu gewinnen, und der Beantwortung der Frage: ist dieselbe ein Edukt oder Produkt des Bernsteins?

Vom Apotheker J. M. Funke zu Linz am Rhein.

Heyer, der uns zuerst das Harz aus dem Bernstein zu gewinnen zeigte, behauptet, daß bloß dieses Harz die Säure bei der trockenen Destillation gebe.

Diese Meinung wäre auch die allgemeine geblieben, wenn nicht Hecker, Jakob, Hoffmann mit Alkalien, Gehlen mit Wasser und Vogelgang mit Weingeist einen kleinen Theil gebildete Säure aus dem Bernstein abgeschieden hätten.

Durch Barth's Versuche, daß man durch Zusatz eines $\frac{1}{16}$ Theils Schwefelsäure bei trockener Destillation doppelte Menge an Säure erhalte; schien die ältere Theorie, wornach die Bernsteinsäure sich bei der