DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XVII.

*I. Ueber die Volumenänderungen wasserhaltiger
Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden
chemischen Umlagerungen;
von Eilhard Wiedemann.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—4.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich eine Reihe von Metalllegirungen unter Benutzung ihrer physikalischen Eigenschaften darauf hin untersucht, ob die eigenthümlichen Volumenänderungen, welche dieselben bei Temperaturveränderungen erleiden, nicht etwa von molecularen Umlagerungen herrühren.

Die betreffenden Versuche wurden besonders an dem Rose'schen, Lipowitz'schen und Wood'schen Metallgemisch angestellt, und es ergab sich für dieselben, dass bei der Temperatur, bei welcher mit einer Temperaturerhöhung eine Contraction verbunden ist, in vielen Fällen erst nach Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, für welchen das Volumen constant bleibt. Diese Thatsache bewies, dass in der That zwei oder mehrere Modificationen der betreffenden Legirung existiren, welche sich in einander umzuwandeln vermögen. Dadurch war einerseits das scheinbar unregelmässige Verhalten derselben erklärt, andererseits aber auch gezeigt, woher verschiedene Beobachter zu verschiedenen Resultaten für die Ausdehnung dieser Legirungen gekommen sind. Bestimmungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten bestätigten diese Ergebnisse. — Die obigen Legirungen hat neuerdings Mazzotto²⁾ noch einmal in gleicher Richtung eingehend studirt und denselben Gang der Erscheinungen wiedergefunden.

Schon bei meinen ersten Untersuchungen erschien mir

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 327. 1878.

2) Mazzotto, Atti R. Acc. della Sc. Torino 17. December 1881.

die Methode der Beobachtung von Volumenänderungen zum Studium der Molecularumlagerungen als sehr geeignet.

Setzt man nämlich an ein Dilatometer, in welchem sich die zu untersuchende Substanz befindet, engere und engere Capillarröhren an, so lassen sich beliebig kleine Volumenänderungen erkennen und auch der zeitliche Verlauf derselben weit besser verfolgen als bei thermischen Messungen. Bestimmt man nämlich z. B. die specifischen Wärmen zwischen Null Grad und Temperaturen oberhalb und unterhalb der Temperatur, bei welcher die Umwandlung statt hat, so kann man wohl ersehen, ob eine moleculare Umlagerung eintritt, und ein wie grosser Wärmeeffect ihr entspricht. Durch derartige Messungen kann man aber einmal nicht ermitteln, wie schnell der Umwandlungsprocess abläuft und dann auch nicht, ob er von secundären Umständen begleitet ist.

Ich habe das Princip der dilatometrischen Methode zum Studium der Volumenänderungen einer Reihe von festen Salzen verwendet und habe dazu dem Apparat die folgende Gestalt gegeben. Dieselbe schliesst sich zum Theil der von Pettersson¹⁾ mitgetheilten an, doch unterscheidet sich die Art der Benutzung wesentlich von der von letzterem angegebenen.

a Fig. 1 ist ein cylindrisches, 16 mm weites Gefäss, an das sich bei *b* eine etwa 8 mm weite Röhre ansetzt, während die Röhren *c, d* sowie ihre Fortsetzungen bis zu den Hähnen *h f k* Capillarröhren sind. Bei *i* befindet sich der eine Theil eines Schliffes, der sich über den anderen mit der Luftpumpe verbundenen Theil desselben schiebt, *l* ist ein anderer Schliff, in welchen sich das zur Messung dienende Capillarrohr *m* einsetzt. *g* ist ein Trichter.

Zunächst führt man durch die Oeffnung *b* des Theiles *dceab* einen kleinen Wattenbausch ein und befestigt ihn auf den Boden von *a* mit einer Spur Klebwachs. Derselbe verhindert, dass Körnchen der einzufüllenden Substanz in das Capillarrohr *e* gelangen. Dann wägt man *dceab*, hierauf füllt man das Gefäss *a* mit dem zu untersuchenden, vorher gepul-

1) Pettersson, Nova Acta Reg. Soc. Upsala (3) 1879. 44pp. Beibl. 4. p. 67. 1880.

verten Körper, zieht die Röhre *b* ab und wägt das Gefäss mit der abgezogenen Spitze, um das Gewicht des eingeführten Körpers zu erhalten. Darauf schmilzt man bei *d* diesen Theil des Apparates mit dem übrigen zusammen und verbindet bei geschlossenen Hähnen *h* und *k* bei *i* mit der Luftpumpe und evacuirt möglichst weit. Bei wasserfreien Salzen und sich im Vacuum nicht zersetzenden Körpern kann man hierbei bis zu den mit der Quecksilberpumpe erreichbaren Grenzen gehen; bei den wasserhaltigen Salzen kann man aber wegen der Tension des Wasserdampfes nicht ganz so weit auspumpen, um so weniger, als man diese Substanzen nicht zu lange im Vacuum lassen darf, damit sich nicht ein zu grosser Bruchtheil derselben in wasserfreies Salz verwandelt. Nach dem Auspumpen schliesst man den Hahn *f*, giesst in *g* Quecksilber, öffnet *h* und lässt das Quecksilber einströmen, welches alle Fugen zwischen dem Salze, sowie das ganze Gefäss *dceab* erfüllt.

In einer Reihe von Fällen wurde dem Apparate die Fig. 2 dargestellte Form gegeben, so z. B. wenn man als Flüssigkeit statt des Quecksilbers Oel verwendete. Das Oel wurde stets vor dem Einfüllen in einem Wasserbade auf 100° erhitzt, und gleichzeitig evacuirt, um aus demselben die absorbirte Luft möglichst vollkommen zu entfernen.

Bei den Salzen wurden einige Controlversuche mit Oel angestellt, um zu constatiren, dass nicht etwa die, beim Erwärmen in vielen Fällen beobachteten Volumenverminderungen daher rührten, dass das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht alle Fugen des Krystallpulvers erfüllte, sondern erst bei höherer Temperatur in dieselben eindrange, indem es die Krystalle nicht benetzt, wie dies beim Oel der Fall ist. Da die Controlversuche mit Oel die mit Quecksilber erhaltenen Resultate bestätigten, so sind nur letztere mitgetheilt.

Nach der Füllung des Apparats mit Quecksilber oder Oel befestigte man denselben in einem grossen mit Wasser gefüllten, über einer Gasflamme stehenden Becherglas so, dass die Röhre *d* gerade über den Rand desselben fortging, der Raum *a* und *b* aber vollkommen von Wasser umgeben war. Hierauf setzte man die Capillarröhre *m*, an der die Volumenänderungen beobachtet werden sollten, mit-

telst des an sie angeschmolzenen Schiffstückes in das andere Stück desselben bei *l* ein. Unter die Capillarröhre brachte man eine auf eine Leiste aufgeklebte Millimeter-scala. In dem Wasser des Becherglases bewegte sich ein durch einen kleinen Wassermotor getriebener Rührer auf und nieder. Ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer gestattete, die Temperaturen abzulesen, welche bei den Versuchen durch Regulirung der Flamme constant erhalten wurden.

Die Messungen selbst geschahen in der bei solchen Versuchen gebräuchlichen Art. Bei jeder Temperatur wurde längere Zeit gewartet, um zu constatiren, ob nicht langsame Volumenänderungen bei derselben eintreten.

Dieselbe Methode lässt sich mit ganz geringen Modificationen auch zum Studium der Ausdehnung von Flüssigkeiten verwenden. Dazu gibt man dem Apparat die Fig. 3 gezeichnete Form, wo das Rohr *b* eine recht enge Capillare ist. Man füllt zunächst bei geschlossenem Hahne *q* das ganze Dilatometer mit Quecksilber in der oben beschriebenen Weise, in den Trichter *t* giesst man die zu untersuchende Flüssigkeit, die vorher von Luft befreit ist, und saugt dann durch Pumpen bei *i* nach Oeffnung des Hahnes *f* einen Theil des Quecksilbers aus dem Dilatometer, an Stelle dessen die Flüssigkeit tritt. Dieses Verfahren ist praktischer, als die Flüssigkeit im Dilatometer auszukochen, wie es Pettersson thut, da sich hierbei bei Lösungen die Concentration ändert, und es schwieriger ist, die zur Ermittelung des Salzgehaltes nöthige Menge zu erhalten. Ueberhaupt ist die Methode von Pettersson nur für niedrig siedende Substanzen verwendbar.

Wählt man die Capillarröhre *b* hinlänglich eng, so kann sie auch beträchtlich aus dem Erwärmungsbade hervorragen, ohne dass doch wesentliche Correctionen erforderlich würden. Dann ist der Hahn *q* bei der Erwärmung nicht gefährdet. Die Gesammtmenge der eingefüllten Flüssigkeit bestimmt sich aus einer Wägung. Einige Versuche mit diesem Apparate ergaben recht befriedigende Resultate.

Bei den wasserhaltigen Salzen war der Gang der Erscheinungen, abgesehen von den gewöhnlichen Ausdehnungs-

phänomenen, der folgende. Meist trat zunächst ein Wasserverlust ein, der sich in einer Trübung und einem Fleckigwerden der ursprünglich ganz blank erscheinenden Wand bemerklich machte. Hieran schloss sich häufig eine Vereinigung des zwischen dem Salze vertheilten Wassers. Ein Theil des Salzes löste sich ferner in demselben, und die Lösung erfüllte den obersten Theil von *a* und *b*. Dabei zeigte sich in einer Reihe von Fällen eine Abscheidung von neuen Salzen. Dieselben wurden auf folgende Weise für sich dargestellt.

Ein dem Gefäss *baecd* ganz ähnliches, bei dem nur die Röhre *ecd* nicht capillar war, wurde in seinem Theile *a* mit dem betreffenden Salze gefüllt und an ein dem anderen Theil der Figur 1 ganz analoges Glasröhrensystem angeschmolzen, welches aber einen grösseren Querschnitt hatte. Man füllte dasselbe in der früher besprochenen Weise bis an das obere Ende von *c* mit Quecksilber und schnitt es dort ab. Das Ganze erhitze man darauf bis zur gewünschten Temperatur und erhielt es bei derselben, bis sich das betreffende Salz gebildet hatte. Jetzt brach man die Spitze von *b* ab; das Quecksilber trieb die Flüssigkeit, bestehend in einer Salzlösung, heraus, und konnte letztere durch Nachfüllen von Quecksilber in *b* noch vollkommener entfernt werden. Hierauf zerschlug man das Rohr *a* und analysirte die zurückbleibende feste Substanz.

Die Analysen der gebildeten und in der oben angegebenen Weise gewonnenen Salze wurden in folgender Weise ausgeführt. Man wog einen Theil des mit Quecksilber durchsetzten Salzes ab, löste ihn, goss die Lösung ab und befreite das übrig bleibende Quecksilber erst von der anhaftenden Salzlösung durch Abspülen mit Wasser, wusch dann das Quecksilber mit Alkohol und Aether, trocknete und wog es. So erhielt man das Gewicht des Salzes und der Lösung, die nach den gewöhnlichen Methoden weiter analysirt wurde. Der Gehalt der Sulfate an Schwefelsäure wurde dabei durch Fällen mit Chlorbarium ermittelt.

Diese Versuchsmethode eröffnet auch chemisch interessante Perspektiven, weil bei ihr stets ein Salz von constantem Wassergehalt erhitzt wird, und stets in Berührung

mit dem sich aus ihm abscheidenden Wasser bleibt. Sie hat auch grosse Vorzüge vor derjenigen, bei welcher man das Salz einfach in einem Reagirglas erhitzt. Bei ihr ist an der Trübung der Wand die beginnende Wasserabscheidung zu erkennen und an den sich bildenden Krystallen das Auftreten neuer Verbindungen, was alles bei der letzteren Methode nicht der Fall ist, da bei ihr die zwischen den einzelnen Salztheilchen vorhandene Luft eine Vereinigung derselben verhindert, ehe nicht die Gesamtmasse flüssig geworden ist.

Da die Versuche der Natur der Sache nach wesentlich nur qualitativ-quantitative Resultate ergeben konnten, so ist auf die Messung der Dimensionen der Gefässe, der Röhren, auf das Gewicht des angewandten Salzes etc. kein besonderes Gewicht gelegt worden. In einzelnen Fällen wurde auf dieselben sogar ganz verzichtet. Im allgemeinen gelangten etwa 10 g Substanz zur Verwendung. Das Gewicht des neben derselben im Dilatometer enthaltenen Quecksilbers betrug etwa 70 g. Benutzt wurden drei Capillarröhren 1, 2 und 3 mit den Radien 0,73, 0,46 und 0,40 mm. Der Verschiebung der Quecksilbersäule in den Capillarröhren um 1 mm entsprachen dann Volumenänderungen um 1,673; 0,6640 und 0,478 cmm.

In den Tabellen sind unter z die Zeiten, zu denen die Beobachtungen angestellt wurden, verzeichnet, unter τ die Temperaturen, und unter v der Stand des Quecksilbers im Capillarrohr bei denselben. Die Zeiten z sind nur dann mitgetheilt, wenn bei derselben Temperatur τ während grösserer Zeitintervalle der Quecksilberfaden keinen constanten Stand annahm. Bei der Besprechung der bei den einzelnen Salzen gewonnenen Resultate ist stets zunächst der allgemeine Gang der Erscheinungen angegeben, und dann dieser Gang durch einige numerische Beispiele belegt.

In den für einige Beobachtungen mitgetheilten Curven Fig. 4 und 5 bezeichnen die Abscissen die Temperaturen, die Ordinaten in beliebigem Maassstabe den Stand des Quecksilbers im Capillarrohr; sie sollen nur ein Bild vom Gang der Phänomene geben. Die Richtung der Pfeile gibt an, in welchem Sinne die Temperaturänderung erfolgt.

Alaune.

1. Kaliumaluminiumalaun. — Bei dem Kaliumaluminiumalaun tritt zunächst bis etwa 50° C. eine regelmässige Ausdehnung ein, auf welche dann eine bei einigen Versuchen schneller, bei anderen langsamer verlaufende Contraction folgt, die sehr beträchtliche Werthe annehmen kann. Sie ist von einer Trübung der Wand, die einer Zersetzung des Salzes entspricht, begleitet. In den meisten Fällen verlief sie bei höheren Temperaturen schneller als bei niedrigeren, bei feingepulverten Substanzen schneller als bei grobkörnigen, und liess sich auch constatiren, wenn das Quecksilber durch Oel ersetzt wurde. Bei weiterem Erhitzen schmolz der Alaun bei ca. 90° unter starker Ausdehnung.

Beim Abkühlen bleibt der Alaun, indem er sich zusammenzieht, im überschmolzenen Zustande flüssig, dann erstarrt er plötzlich unter starker Contraction. Die sich ausscheidenden Krystalle sind theils spiessförmig, theils Würfel. Letztere entsprechen wohl dem gewöhnlichen Alaun, erstere sind noch weiter zu untersuchen.

In einzelnen Fällen tritt gleich nach dem Erstarren, in anderen erst bei einer weiteren Abkühlung ein Zerspringen des Gefässes ein, offenbar bedingt durch eine Ausdehnung des erstarrten Körpers, dessen Volumen auch kleiner ist als das des ursprünglich zur Verwendung gelangten Alaunes. In einem einzigen Falle (Versuch 1) trat kein Springen ein, hier liess sich bei 25° bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur direct eine Ausdehnung beobachten.

Die Erscheinungen der Contraction rühren daher, dass zunächst beim allmählichen ersten Erwärmen der Alaun sich im festen Zustande wie in den Lösungen dissociirt. Die Ausdehnung bei der Abkühlung nach dem Erstarren würde dann dadurch bedingt sein, dass das unter Volumenverringern stattgehabte Zerfallen des Alaunes rückgängig wird, wodurch eine Volumenvermehrung bedingt ist, infolge deren die Gefässe zersprengt werden. Diese Rückbildung ist aber nie vollkommen, da das Anfangsvolumen nicht wieder erreicht wird.

Versuch 1.

τ	v	τ	v	τ	v
22,2	175	71,8	131	91,2	360
50,2	187	78,8	135	79,0	324
50,2	183	77,0	132	68,4	297
50,0	182	84,2	140	62,4	104
50,8	180	84,0	135	51,4	96
60,4	170	87,2	140	38,2	83
64,2	144	88,8	141	25,0	75
68,4	142	89,0	126	25,0 ¹⁾	88
66,2	133	99,0	387		

Bei dem folgenden Versuch wurde der Alaun nicht bis zum Schmelzen erhitzt und daher ergaben sich folgende Resultate:

Capillarrohr 3, Gewicht des Alauns 8,42 g.

z	v	τ	z	v	τ	z	v	τ
—	20,4	175	2h 35 m	57,8	152	4h 26 m	75,9	169
—	40,8	214	2 32	58	150	4 34	81,2	185
—	48,4	215,0	2 58	62	160	5	81	181,5
10h 48 m	51,3	215	3 22	61	154,8	—	53,4	107
11 —	54,6	212	3 30	72	185	—	81,6	89
11 6	55,8	210	3 37	72	183	—	33,4	67
12 10	56,8	170	4 1	72,2	171	—	20,2	33
12 30	57,1	175,5						

Diese Messung zeigt bei den Temperaturen oberhalb 51,3° so recht, wie langsam das Zerfallen des Alauns eintritt und wie leicht sie sich daher auch der Beobachtung entziehen kann. Dasselbe ist erst nach mehreren Stunden vollendet.

Um ein Urtheil über die Grösse der Volumenänderung zu gewinnen, vergleichen wir die Volumina vor und nach dem Erhitzen bei 20°. Das Volumen hat sich um eine Grösse von 142 Theilstreichen oder $142 \cdot 0,478 = 67,87$ cmm oder 0,068 cm verringert.

Das specifische Gewicht des Kaliumaluminiumalaunes ist aber etwa 1,75, sodass obige 8,42 g 4,81 ccm einnehmen, sie erfahren also eine Contraction um etwa 1,42%.

In Fig. 4 ist für die Versuchsreihe 1 der Gang der Erscheinung graphisch wiedergegeben.

1) 30 Minuten nach der ersten Beobachtung.

2. Eisenammoniumalaun. — Bei dem Eisenalaun tritt entweder gleich nach dem Einfüllen eine Contraction, die mit einer Dissociation verbunden ist, ein, oder erst beim allmählichen Erwärmen. Bei ca. 34° schmilzt das Salz unter starker Ausdehnung zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich nach einem weiteren Erhitzen und darauf folgender Abkühlung einzelne Krystalle ausscheiden, die aber nicht wieder vollkommen erstarrt.

Die braune Farbe des geschmolzenen Alauns zeigt, dass sich das Eisenoxyd in ihm im colloiden Zustande befindet.

Auch hier ist die mehr oder weniger grosse Zerkleinerung des Materials von grossem Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Phänomene.

Bei einem Versuche wurden 11,7 g Alaun gepulvert in den Apparat eingefüllt, und zeigte bei 19° das Quecksilber im Capillarrohr einen Stand 175. Nach etwa 16 Stunden war es bis 148 bei derselben Temperatur gesunken. Den weiteren Gang geben die folgenden Zahlen.

Capillarrohr 2.

t	v	t	v	t	v
19°	148	$61,6^{\circ}$	460,5	$87,4^{\circ}$	537
25	152,1	71,8	488	74,9	503
30,4	154,5	80,6	514	58,4	460
34	156	91,4	546	40,2	413
39,6	391	99,4	576	20	365
51,4	433				

Bei 30° ist der Stand unmittelbar, nachdem diese Temperatur erreicht war, 156 und sinkt dann bis 154,5.

3. Ammoniumaluminiumalaun. — Ammoniumaluminiumalaun dehnt sich von $20,6^{\circ}$ an bis 73° aus, ohne dass etwas Bemerkenswerthes einträte, bei 73° trübt er sich indess, jedoch ohne dass eine Contraction stattfände; bei ca. 92° schmilzt er. Beim Abkühlen erstarrt er bei 62° wieder und nimmt bei 22° wieder nahezu, wenn auch nicht ganz, dasselbe Volumen wie vor dem Erwärmen ein.

τ	v	τ	v	τ	v
20,6	90	84,4	142	89,2	315
31,6	95,5	88,4	152	64,2	152
43,6	103	99,2	468	47,2	114
56,6	112	89,6	400	31	100
73,0	125	81,4	452,5	22	76

4. Kaliumchromalaun. — Kaliumchromalaun verhält sich ganz analog wie Ammoniumaluminiumalaun. Er trübt sich bei ca. 75° ohne Contraction, schmilzt bei 92° , beim Abkühlen scheiden sich einige Krystalle bei 68° aus, während der grössere Theil auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und die grüne Farbe zeigt.

τ	v	τ	v	τ	v
17,0 ^o	58	81,0 ^o	120	68,2 ^o	323
25,6	63	87,2	392	55,6	311
40,6	74	88,8	402	34,6	265
58,6	86	98,0	433	28,0	242
75,2	96	78,4	372	25,0	234

Beim Erwärmen tritt demnach bei den Alaunen schon weit unterhalb des Schmelzpunktes bei ca. 60° eine chemische Veränderung auf, die sich durch eine Trübung der Gefässwand kenntlich macht und beim Ammoniumeisenalaun und beim Kaliumaluminiumalaun mit einer Contraction verbunden ist.

Beim weiteren Erhitzen schmelzen alle Alaune bei ca. 90° und verharren bei der Abkühlung in überschmolzenem Zustand, aus dem sie bei ca. 60° erstarren.

Die Resultate dieser Versuche müssen bei der Beurtheilung der neuerdings von Spring mitgetheilten Ergebnisse über die Ausdehnung der Alaune berücksichtigt werden.

Spring erhitze seine Alaune, ehe er ihre Ausdehnung mit einem Dilatometer bestimmte, in demselben längere Zeit auf 70° und fand nur dann regelmässige Resultate.

Aus den obigen Zahlen folgt aber, dass bei dieser Temperatur die Alaune schon zum Theil eine Umlagerung erfahren haben, sodass Spring also die Alaune nach der Umlagerung untersuchte. Der von ihm ohne ein vorheriges Erhitzen beobachtete unregelmässige Gang der Ausdehnung erklärt sich eben

aus den Umlagerungen selbst, die bald schneller bald langsamer erfolgen, ja in einzelnen Fällen auch ganz ausbleiben.

Einfache Sulfate.

1. Magnesiumsulfat. Der allgemeine Gang der Erscheinung ist beim Magnesiumsulfat folgender: Zunächst findet bis etwa 50° eine regelmässige allmähliche Ausdehnung statt, bei 50° selbst wächst das Volumen plötzlich in hohem Grade, es wird Wasser abgegeben, was sich schon daran zeigt, dass an der Gefässwand dunkle Stellen auftreten. Von 50° an aufwärts beobachtet man wiederum bis ca. 93° eine regelmässige Volumenzunahme. Schon etwas unterhalb dieser Temperatur steigen aber grössere Flüssigkeitsmengen in den oberen Theil des Gefässes, bei 93° selbst tritt zunächst eine starke Contraction ein, der Quecksilberfaden geht zurück. An dieselbe schliesst sich dann bei constanter Temperatur eine Ausdehnung an, indem der Quecksilberfaden wieder vorrückt. Doch ist letztere bei weitem kleiner als die Contraction. Zugleich scheiden sich an der Wandung kleine Krystalle ab, und die ganze Masse theilt sich allmählich in solche Krystalle und in eine Flüssigkeit.

Beim Erwärmen bis 100° folgt dann eine regelmässige Ausdehnung.

Beim Wiederabkühlen contrahirt sich die Masse im ganzen regelmässig, bei langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur findet eine kleine Volumenzunahme statt, beim Wiedererhitzen tritt eine regelmässige Ausdehnung ein. Den Gang der Erscheinung bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen gibt die Fig. 5 wieder.

Die folgenden Messungen wurden besonders zu dem Zweck unternommen, die Volumenveränderungen bei 50° und 92° zu studiren.

Menge des Salzes 10,248 g. Capillarrohr 2.

z	τ	v	z	τ	v
—	18,6	4	—	88,2	441
—	47,9	158	9h 25m	92	475
—	53,5	340	9 40	92	391
—	67,4	379			

Hierauf liess man die Masse abkühlen, wobei eine ganz allmähliche Contraction eintrat. Dann zeigte sie bei 19° einen Stand von 195, nach fünf Tagen einen solchen von 255, der ziemlich constant beibehalten wurde. Das Salz dehnte sich also wiederum aus.

Die Contraction entspricht 0,46.84 cmm, d. h. 38,64 cmm oder 0,038 ccm., die darauf folgende Ausdehnung beträgt 25.0,46 also 11,5 cmm oder 0,0115 ccm; das spec. Gewicht von $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ist 1,68, das Volumen von 10,248 g gleich 6,1 ccm, die Contraction beträgt also 0,17 %.

Von den bei 93° sich bildenden Krystallen wurden zwei Analysen ausgeführt und fanden sich bei einer derselben in ihnen 34,9 %, bei einer anderen 35,86 % SO_3 . Ein Salz mit $7\text{H}_2\text{O}$ würde 32,52, ein solches mit $6\text{H}_2\text{O}$ 35,08, ein solches mit $5\text{H}_2\text{O}$ 38,09 % SO_3 enthalten.

Das sich ausscheidende Salz besteht daher aus:

Nach den Versuchen von Marignac und anderen enthält das bei 50° unter Wasserverlust sich bildende Salz 6 Molecüle Wasser. Aus den obigen Analysen geht aber hervor, dass auch ein bei 93° krystallisirendes Salz existirt, das 6 Molecüle Wasser enthält. Die Volumenbestimmungen zeigen, dass diese beiden Salze eine wesentlich verschiedene Dichte besitzen. Es existiren daher zwei Modificationen des Salzes $\text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Zinksulfat. Beim Zinksulfat verlaufen die Phänomene ganz ähnlich wie bei dem Magnesiumsulfat. Von 18° an bis etwa 40° war die Ausdehnung eine stetige, regelmässige, bei 40° fand eine starke Volumenvergrösserung statt, sowie Trübung des Salzes unter Wasserabscheidung, der bei 69° eine regelmässige Ausdehnung folgte. Bei dieser Temperatur trat eine starke Contraction ein, an die sich indess nicht wie beim Magnesiumsulfat eine Ausdehnung anschloss. Auch hier zeigte sich eine Klärung der Substanz, indem sich wie bei dem Magnesiumsulfat die Flüssigkeit in den oberen Theil des Gefässes begab, und sich Krystalle abschieden. Beim weiteren Erwärmen bis 100° verwandelten sich dieselben unter starker

Ausdehnung in ein weisses Pulver. Beim Abkühlen ist der Gang ganz ähnlich wie beim Magnesiumsulfat. Ein Beispiel geben die folgenden Zahlen:

Capillarrohr 2. Gewicht 11,21 g.

Versuch 1.				Versuch 2.	
τ	v	τ	v	τ	v
15,4	342	62,4	666	69,2	172
31,4	394	69,3	780	69,6	150
38,4	417	69,4	680	80	220
48,2	550	80	811		

Die Contraction betrug 22 mm entsprechend 22.0,66 = 144,32 cmm. Da das spec. Gewicht von $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ 1,95 ist, so entsprechen die 11,21 g 5,75 ccm. Die Contraction beträgt daher 0,25 %.

Die bei 69° sich bildenden Krystalle wurden analysirt, und fanden sich bei einer Analyse in denselben 29,704 %, bei einer anderen 29,73 % SO_3 .

Ein Salz mit 7 H_2O würde 27,52 %, eines mit 6 H_2O 29,74 % SO_3 enthalten.

Das sich ausscheidende Salz besteht daher aus:

Da aber frühere Untersuchungen gezeigt hatten, dass bei 40° unter Wasserverlust ein Salz mit 6 H_2O entsteht, welches nach den Ausdehnungsversuchen ein wesentlich anderes Volumen als das bei 69° sich bildende hat, so haben wir es wiederum mit zwei Modificationen des obigen Salzes zu thun.

Ueber das weisse Pulver, das sich bei höheren Temperaturen bildet, sowie über einige eigenthümliche beim Abkühlen sich ausscheidende Krystalle soll später berichtet werden.

3. Eisensulfat. Das Eisensulfat dehnt sich bis etwa 65° regelmässig aus und schmilzt zum Theil bei dieser Temperatur; daran schliesst sich eine neue Ausdehnung. Schon bei niedrigerer Temperatur, besonders aber bei der höchsten erreichten von 98,5° zersetzt sich das Salz und scheidet ein niedriges Hydrat aus, was sich durch eine starke Ausdehnung bemerklich macht. Es wurde bei 98,5° nicht abgewartet, bis diese Umlagerung vollendet war. Bei der Ab-

kühlung tritt unter der Ausscheidung von Krystallen auch noch eine Rückbildung des entwässerten Salzes ein.

τ	v	τ	v
21,6	138	77	725
34	169	57	624
46	202,5	43	515
56,8	236	36,8	471
65,2	549	24,0	380
89,1	668	20,6	289
98,5	739		
98,5 ¹⁾	823		

Der bei 65° nicht flüssig werdende Theil wurde analysirt und lieferte 31,14% SO₃, ein Hydrat mit 7H₂O wurde 28,77, eines mit 6H₂O 30,16, eines mit 5H₂O 33,05 SO₃ enthalten. Wir haben also hier den Körper:

vor uns.

Das Zersetzungsproduct bei hohen Temperaturen enthielt weniger Wasser.

4. Nickelsulfat. Nickelsulfat dehnt sich von 20° an bis etwa 65° aus, verliert bei 65° Wasser und erfährt dabei eine grosse Volumenvermehrung, um sich dann regelmässig weiter bis 95° auszudehnen. Die Contraction ist dann beim Abkühlen eine regelmässige bis etwa 30°. Bei dieser Temperatur wird das Wasser wieder aufgenommen, und das schwefelsaure Nickeloxydul kehrt in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Capillarrohr 3. Gewicht der Substanz 12,183.

τ	v	τ	v
20,4	172	85	648
31,8	201	95	729
42,8	235,5	67	560
54,0	275	55,4	508
65,8	420	42,8	457
65,7 ¹⁾	543	31,0	410
76	594,5	18	152

6. Natriumsulfat. Na₂SO₄ + 10H₂O. Das Natriumsulfat dehnt sich beim Erwärmen zunächst aus und zieht sich

1) nach längerer Zeit.

dann zusammen, bis es schmilzt, um sich dann wieder auszu-
dehnen. Ein Beispiel geben die folgenden Zahlen:

τ	v	τ	v	τ	v	τ	v
17,4	122	28	133	32,2	132	51	202
23,0	134	30,2	136,5	32	120	60,2	247
26,8	139	30	133,5	33,8	93	75,6	329
27	137	29,4	131,5	33,6	90	85	390
27,4	140	30,4	131	34,8	90	96,4	455
					(schmilzt)		

Eine andere Reihe ergab ganz analoge Resultate; hier wurden aber Beobachtungen unmittelbar vor und nach dem Schmelzen ausgeführt, und zeigte sich, dass in beiden Fällen das Salz etwa ein gleiches Volumen besitzt.

Die Volumenverringerung des Natriumsulfats beim Erwärmen erklärt sich daraus, dass das in ihm mit dem Molecularvolumen des Eises enthaltene Krystallwasser allmählich das kleinere Molecularvolumen des Wassers annimmt. Die beim Schmelzen selbst eintretende, durch den Uebergang aus dem Eis in flüssiges Wasser bedingte Volumenabnahme wird durch die Volumenzunahme des schmelzenden Salzes gerade compensirt.

Andere Salze.

Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe verhält sich ganz analog dem Sulfat.

Natriumphosphat und -acetat. Diese beiden Salze verhielten sich ganz normal, sie dehnten sich beim Erwärmen zunächst regelmässig aus, um dann bei einer bestimmten Temperatur unter starker Volumenvergrösserung zu schmelzen und sich dann weiter regelmässig, aber etwas schneller als vor dem Schmelzen auszudehnen. Beim Abkühlen verbleiben sie leicht im überschmolzenen Zustand. Dies stimmt mit dem Ergebniss von Marpmann¹⁾, nach dem bei Luftabschluss in evacuirten Räumen geschmolzene Körper nur schwierig in den festen Zustand übergehen.

Resultate.

Die obigen Untersuchungen zeigen, dass eine Reihe von Salzen schon vor dem Schmelzen sich umlagert. Durch dieselben haben wir ferner für das Zinksulfat und Magnesiumsulfat zwei

1) G. Marpmann, Arch. f. Pharm. 219. p. 314. 1882. Beibl. 6. p. 569.

neue Modificationen kennen gelernt und ist die mit der Bildung derselben verbundene Volumenänderung festgestellt worden.

Die bei den obigen Salzen erhaltenen Resultate haben indess ausser für sich allein auch noch bei der Anstellung von anderen Untersuchungen ein Interesse.

1. Bei Bestimmungen der Spannkraft muss man sich durch solche Vorversuche stets erst überzeugen, ob das untersuchte Salz innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches unverändert bleibt oder nicht. Ist letzteres nicht der Fall, so ergeben die Messungen höchst complicirte Resultate. Die Spannkraft entspricht z. B. beim Magnesiumsulfat unter 50° derjenigen von Krystallen mit $7\text{H}_2\text{O}$, oberhalb derselben aber einer Lösung des Sulfats in dem ausgeschiedenen Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung bildet sich nun noch die zweite Modification des sechsfach gewässerten Salzes, und es ist möglich, dass dadurch neue Complicationen eintreten.

2. Bei Untersuchungen über die Lösungswärme etc. der durch Erhitzen theilweise entwässerten Salze muss man genau bestimmen, in welcher Form Wasser und Salzanhydrid miteinander verbunden sind. Denn selbst bei gleichem procentischen Wassergehalt kann der untersuchte Körper, wie beim Magnesiumsulfat aus mehreren, wesentlich voneinander verschiedenen Salzen bestehen.

Jedenfalls verdienen die obigen Verhältnisse sowohl aus physikalischen als auch chemischen Gründen einer näheren Untersuchung, und ich hoffe, hierüber baldigst weiteres mittheilen zu können.

Zusatz.

Einige vorläufige mit dem Dilatometer angestellte Versuche über die Ausdehnung des Zinns beim Schmelzen, denen sich weitere über andere Metalle anschliessen sollen, scheinen in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Roberts und abweichend von denen von Winkelmann und Niess zu ergeben, dass das flüssige Zinn bei der Schmelztemperatur ein grösseres Volumen besitzt als das feste bei derselben Temperatur.

Leipzig, August 1882.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 3.

Fig. 5.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 4.