

beiweitem nicht die Genauigkeit wie durch das directe Verfahren, und wird daher jene immer nur eine *ultima ratio* bleiben. Bei einer Platte, die gegen die drei Krystallaxen gleich geneigt ist, dreht sich ein Hauptschnitt nur um 30° , wenn der Winkel der optischen Axen von 0° bis 180° anwächst.

VIII. Ueber das Zerfließen und Verwittern der Salze; von P. Kremers.

Ein jedes Salz, welches innerhalb bestimmter Schwankungen des Wärme- und Feuchtigkeitszustandes der umgebenden Luft zerfließt, tritt bei allmählig gesteigerter Temperatur in den Zustand der Unveränderlichkeit oder Neutralität und gelangt, falls es gebundenes Wasser enthält, bei noch höherer Temperatur in einen dritten Zustand, den der Verwitterbarkeit. Die Aufeinanderfolge dieser drei Zustände ist für alle Salze gleich, dagegen erscheinen Lage und Umfang des Mittelzustandes der Neutralität bei den einzelnen Salzen oft sehr verschieden und bedingen dadurch, daß dieses Salz schon zerfließt, während jenes unter denselben Umständen noch neutral ist und ein drittes sogar verwittert.

Versucht man, darüber etwas festzustellen, was denn eigentlich die so verschiedene Lage des Mittelzustandes der Neutralität zunächst verursacht, so möchten solche Salze am ehesten darüber Aufschluß ertheilen, welche einen der drei Zustände in besonders hohem Grade zeigen. Vergleicht man z. B. miteinander die Salze, welche sich durch eine bedeutende Zerfließlichkeit auszeichnen, so sind es gewöhnlich Salze mit starken Säuren von oft hohem Atomgewichte, so daß die Vermuthung nahe liegt, es möchten die Salze in Anbetracht der Lage ihres Neutralitätszustan-

des ein Verhalten darbieten, wie es schon früher für die Lage ihres Nullpunktes dargethan wurde ¹⁾). Um nur einiges Wenige zu erwähnen, so sind unter den 17 überchlorsauren Salzen, deren Verhalten Gmelin in seinem Handbuche näher angiebt, 13 zerfließlich und nur 4 neutral ²⁾), wogegen andererseits unter den Salzen der eigentlichen Metalle mit hohem Atomgewichte Zerfließlichkeit nur eine seltene Erscheinung ist. Eine weitere Ausführung dieser Verhältnisse würde ganz das Gepräge der frühern Untersuchung über die Lage des Nullpunktes der Salze haben ³⁾), daher hier nur eine kurze Uebersichtstabelle die bisher aufgefundenen Vergleichungsreihen in sich vereinigt.

Die Anordnung der Tabelle ist so getroffen, daß jeder zuerst angeführte negative oder positive Körper sich mit jedem der rechts in gleicher Linie befindlichen Körper zu einer Gruppe von Salzen vereinigt, deren Verhalten bei gewöhnlichem Wärme- und Feuchtigkeitszustande der Luft durch die vorgesetzten Zeichen ⁴⁾) angedeutet ist. Die Wahl der Salze verdient in sofern noch Erörterung, als eigentlich nur solche Salze mit einander vergleichbar erscheinen, welche eine gleiche Anzahl Wasseratome enthalten; da indess ein gewässertes Salz gewiß nicht zerfließlich seyn wird, wenn es schon im weniger gewässerten Zustande als neutral erscheint und ersteres ebenso wenig neutral seyn wird, wenn letzteres schon verwittert, so kann hier, während die Reihe der verglichenen Salze von den zerfließlichen zu den verwitternden hinansteigt, die Anzahl der Wasseratome auch abnehmen, ohne dadurch die Vergleichung zu beeinträchtigen. Auch muß noch bemerkt werden, daß sämtliche Salze, welche kein Citat begleitet, dem Handbuche der Chemie von Gmelin entnommen sind und daß, wo keine

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 384.

2) ClO_7 (— NaO; — LiO; — BaO; — SrO; — CaO; — MgO; — Al_2O_3 ; — MnO; — ZnO; — CdO; — CuO; — HgO; — AgO; 0 NH_4O ; 0 KO; 0 PbO; 0 Hg_2O).

3) l. c.

4) — = zerfließlich, 0 = neutral, + = verwitternd.

ausführliche Analyse vorgefunden wurde, dieß durch ? angedeutet ist.

Cl	— Li + 4 ¹⁾ 0 Na 0 K
Cl	— Mg + 6 — Ca + 6 0 Sr + 6 0 Ba + 2
Cl	— Mn — Fe — Co — Ni — Cu — Zn 0 Hg 0 Pb 0 Ag
Br	— Mg + 6 — Ca + ? 0 Sr + 6 0 Ba + 2
Br	— Mn — Co — Ni — Cu — Zn 0 Hg 0 Pb 0 Ag
J	— Li + 6 ²⁾ 0 Na + 4 0 K
J	— Mg ? — Ca ?
J	— Mn — Ni — Zn 0 Hg 0 Pb 0 Ag
SO ₃	— Mg O 0 Ca O 0 Sr O 0 Ba O
SO ₃	— Mn O — Fe O — Co O — Ni O — Cu O — Zn O 0 Pb O 0 Ag O
NO ₅	— Li O 0 Na O 0 K O
NO ₅	— Mg O + 6 — Ca O + 4 0 Sr O 0 Ba O
NO ₅	— Mn O + 6 0 Co O + 6 0 Ni O + 6 — Zn O + 6 — Cd O + 4 0 Pb O 0 Ag O
S ₂ O ₅	— Li O + 2 ³⁾ 0 Na O + 2 0 K O
S ₂ O ₅	0 Mg O + 6 0 Ca O + 4 0 Sr O + 4 + Ba O + 4
ClO ₅	— Na O 0 K O
NaO	— ClO ₇ 0 JO ₇
SrO	— ClO ₅ + 1 0 BrO ₅ + 1
CuO	— ClO ₅ + 2 0 BrO ₅ + 1

Die vorstehende Tabelle zeigt, wie der Neutralitätszustand eines Salzes, durch die Stärke der Säure und deren oft hohes Atomgewicht einerseits, andererseits durch das geringe Atomgewicht der Basis erhöht, alsbald wieder bis zur gewöhnlichen Temperatur und oft noch unter dieselbe sinkt, wenn jene Basis durch ähnliche von höherem Atomgewicht ersetzt wird; wie also die Lage des Neutralitätszustandes der Salze zugleich mit der Lage ihres Nullpunktes sich ändert. Es verdient wohl noch besonders hervorgehoben zu werden, daß die Gruppen einiger Säuren, wie sie in den drei letzten Zeilen der Tabelle angeführt sind, ein anscheinend widersprechendes Resultat liefern, indem hier gerade stets die Säure mit dem niedrigsten Atomgewicht den Neutralitätszustand am meisten erhöht, welcher Umstand um so bemerkenswerther ist, als auch bereits früher bei der Untersuchung der Lage des Nullpunktes der Salze auf ganz dasselbe Verhältniß hingedeutet wurde⁴⁾.

1) Des Raumersparnisses wegen wurde *aq* stets fortgelassen.

2) Rammelsberg, Pogg. Ann. 66, 79.

3) ib.

4) Pogg. Ann. 86, 388.

Bei der Bestimmung der Stärke dieser und ähnlicher Säuren ist daher aufer der Höhe ihres Atomgewichtes auch noch das Verhältniß zu betrachten, in welchem der negativere zum positiveren Bestandtheil sich befindet.

Soweit über die Lage des Neutralitätszustandes der Salze. Was seinen Umfang betrifft, so ist derselbe mitunter so groß, daß nur bedeutende Temperatur- und Feuchtigkeitsänderungen ihn begränzen, bald kann er aber auch so klein werden, daß er sich der Beobachtung fast ganz entzieht, gleich wie auch bei einigen Körpern von einem eigentlichen Schmelzen nicht die Rede ist, wenn Sublimations- und Erstarrungspunkt sich bis zum Ueberdecken nähern ¹⁾).

Es ist mir keine Arbeit bekannt geworden, welche das Verhalten der Salze in gleichen, nebeneinander liegenden Temperatur- und Feuchtigkeitsintervallen zum Gegenstande hat, und da ich selbst bisher nicht Gelegenheit hatte, einzelne dahin zielende Versuche anzustellen, so beschränkt sich das Wenige, was hier darüber mitgetheilt werden kann, bloß auf das während der natürlichen Schwankungen der atmosphärischen Zustände Beobachtete.

Gmelin führt nur drei Salze an, deren jedes in diesem nicht unbedeutenden Intervalle alle drei Zustände zeigen kann ²⁾), dagegen 93 andere, welche das ganze Intervall hindurch nur im Mittelzustande der Neutralität erscheinen. Diesen Erfahrungen nach zu schließen wird also der Neutralitätszustand der Salze, dem flüssigen Zustande der Körper ähnlich, nur in seltenen Fällen durch Intervalle gemessen, welche kleiner sind als die natürlichen Schwankungen des Wärme- und Feuchtigkeitszustandes der Luft.

1) As; NiCl; Hg₂Cl.

2) NaJ + 4aq; NiCl + 9aq; NiO, NO₂ + 6aq;