

III. *Ueber den Zusammenhang des specifischen Gewichtes chemischer Verbindungen mit ihrer Auflöslichkeit in Wasser, nebst einer daraus abgeleiteten Theorie der Wahlverwandschaften;*
von Dr. P. Kremers.

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 24. Oct. 1851.)

Wenn Berthollet durch viele Gründe zu der Annahme berechtigt wurde, dafs alle Körper gegen einander eine gröfsere oder geringere Verwandtschaft haben, so war es wohl nur die allzugeringe Menge damals bekannter That- sachen, welche seinen Schlüssen eine weitere Ausdehnung versagte. Hätte er auch aus dieser grofsen Entdeckung den Schlufs gezogen, dafs die Anziehung des Wassers, welche dasselbe einem andern Körper gegenüber aufsert, oder mit andern Worten, dafs die Auflöslichkeit eines Körpers in Wasser in einer gewissen Beziehung stehen müsse mit seinem specifischen Gewichte, so wäre dies damals nur ein kühner Gedanke gewesen, der aller positiven Beweise gänzlich entbehren mußte. Unmöglich hätte Berthollet alle die Fragen beantworten können, die bei dieser Hauptfrage in Betracht kamen, die ein halbes Jahrhun- dert nach ihm nur so theilweise beantwortet hat, dafs auch noch jetzt der geringste Beitrag zur Lösung dieser Frage als ein grofses Gewinn angesehen werden muß. Wenn man erwägt, wie viele und schwer zu beseitigende Schwierig- keiten sich der Bestimmung der specifischen Gewichte entgegenstellen, so dafs noch Karsten, um mich seiner eigenen Worte zu bedienen, es fast nur als Zufall betrachtet, wenn das specifische Gewicht ein und desselben Körpers bei der Wiederholung des Versuchs bis auf 1 oder 2 Hunderttheile übereinstimmend gefunden wird¹⁾, so kann jeder Versuch, Kriterien über ihre Richtigkeit anzugeben, oder mit Hülfe eines leitenden Gedankens aus der grofsen Masse einzelne

1) Journal f. Chem. und Phys. von Schweigger-Seidel, LXV. 408.

herauszugreifen, nur als sehr erwünscht erscheinen. Im Folgenden werde ich versuchen, so weit es wenigstens mit unseren jetzigen Mitteln möglich ist, diesen Zusammenhang in seine Einzelheiten zu verfolgen. Zuvor will ich indessen bemerken, daß ich in dieser Abhandlung bei Anführung von Salzen mich der Wasserstoffsäurentheorie bedient habe und zwar hauptsächlich deshalb, weil es sich hier ja nur um eine Anschauungsweise handelt und ich alsdann auch manche der schon vorhandenen Rechnungen benutzen konnte.

Es versteht sich von selbst, daß man bei dem Aufsuchen eines Zusammenhanges zwischen dem specifischen Gewichte chemischer Verbindungen und ihrer Auflöslichkeit in Wasser die große Masse in einzelne Gruppen sondert. Es stehen hier zwei Wege offen. Entweder gruppirt man alle die Salze zusammen, welche einen gemeinschaftlichen Salzbilder, oder alle die, welche ein gemeinschaftliches Radical haben. Bei der ersten Art der Gruppierung, der der Salzbilder, gelingt es nicht, den obigen Zusammenhang für ganze Gruppen auch nur annähernd zu zeigen, weil das so sehr verschiedene specifische Gewicht der einzelnen Radicale sich auch in ihren Verbindungen äußert und mit der Auflöslichkeit keineswegs gleichförmig ab- oder zunimmt. Nimmt man indess in jeder einzelnen Gruppe eine Scheidung vor und zwar dergestalt, daß stets die Salze der leichten ¹⁾ Metalle von denen der schweren getrennt werden, so ist der obige Zusammenhang nicht zu verkennen. In der angehängten Tabelle I. habe ich sämtliche chemische Verbindungen, für deren specifisches Gewicht ich Angaben fand, nach diesem Princip geordnet. Bei einer näheren Betrachtung derselben ergibt sich, daß die schwefelsauren, salpetersauren und chromsauren Salze sämtlich, so viele wenigstens bekannt sind, sich diesem Gesetze unterordnen, bei allen übrigen ist dasselbe, wo große Differenzen in der Löslichkeit stattfinden, allerdings nicht zu verkennen, allein im Einzelnen noch keineswegs durchzu-

1) Kopp, Ueber das spec. Gew. der chem. Verbindungen. Frankfurt a. M. 1841.

führen. Es führte mich indess die Art und Weise, wie ich die Löslichkeit schwerlöslicher Salze bestimmte, nämlich indem ich eine und dieselbe Quantität eines Salzbilders der Reihe nach durch verschiedene Radicale präcipitirte und so lange verdünnte, bis dieß nicht mehr geschah, zu der Vermuthung, es möchten vielleicht nicht blofs die Gewichtseinheiten, sondern auch die Atome ¹⁾ es seyn, deren Schwerlöslichkeit gleichmäfsig mit dem wachsenden specifischen Gewichte zunimmt. Ich habe daher die verhältnißmäßige Löslichkeit der Atome ebenfalls in dieser Tabelle angeführt, und habe dabei die schwefelsaure Magnesia als Ausgangspunkt gewählt. Ohne dafs durch diese Umänderung der für die schwefelsauren, salpetersauren und chromsauren Salze eben dargelegte Zusammenhang des specifischen Gewichtes mit der Auflöslichkeit im mindesten beeinträchtigt wird, so zeigt sich derselbe nunmehr auch bei sämmtlichen kohlen-sauren Salzen und es finden sich nur noch einige Ausnahmen bei den Chlor- Brom- und Jodmetallen. Es ist indess immer noch Grund vorhanden, ein Bestehen desselben auch hier zu vermuthen. Da nämlich das specifische Gewicht des Chlorbleis zweifelsohne etwas höher ist, als das in der Tabelle angeführte, indem nach Karsten's Angabe dasselbe zwischen 5,68 und 5,80 schwankt, und man also berechtigt ist, es zwischen Chlorquecksilber und Chlorsilber zu setzen, so beschränken sich die Ausnahmen in der Gruppe der Chlorverbindungen auf die vier ersten Metalle, deren specifische Gewichte sowohl als auch deren Löslichkeit so nahe an einander gränzen, dafs oft nur geringe Aenderungen nöthig sind, den obigen Zusammenhang herzustellen. Was nun die Bromverbindungen betrifft, so wäre auch hier völlige Uebereinstimmung mit dem Obigen, wenn nur das schwerlöslichere Bromsilber ein höheres specifisches Gewicht hätte, als das leichter lösliche Bromblei. Es möchte dieß indess weniger durch eine Aenderung des specifischen Gewichtes des Brom-

1) Wenn ich in dieser Abhandlung von Atomen rede, so identifizire ich dieselben mit den Äquivalenten.

bleis erreicht werden, indem ich selbst das specifische Gewicht des Brombleis zu 6,611 bei 17,5° C., also nahe gleich dem von Karsten angegebenen Werthe fand ¹⁾. Die Jodverbindungen endlich möchten, als bisher noch weniger häufig untersuchte Verbindungen, auch wohl weniger Berücksichtigung verdienen.

Dafs ich bei Angabe der Löslichkeit schwerlöslicher Verbindungen eigenen Erfahrungen den Vorzug gab vor anderen, wird wohl in der so grofsen Verschiedenheit der Angaben einen hinreichenden Grund finden. So schwanken z. B. die Angaben über Löslichkeit von sonst glaubwürdigen Autoren beim kohlen-sauren Kalk von 10000 bis 16000, beim kohlen-sauren Baryt von 4000 bis 14000, beim schwefelsauren Strontian von 7000 bis 15000. Ich benutzte bei der Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Verbindungen, wie schon oben erwähnt, die Methode des Ausfällens, indem man so wenigstens sicher ist, stets eine gesättigte Lösung zu haben. Es kommt hier indess auch die Frage in Betracht, ob nicht das präcipitirende Mittel zugleich auch wieder auflösend wirkt. Wo diese Eigenschaft bisher beobachtet wurde, da habe ich natürlich die Löslichkeit auf diese Weise nicht bestimmt; in den übrigen Fällen dagegen glaubte ich darin eine Controlle zu haben, dafs ich die Löslichkeit zweimal bestimmte und zwar einmal vom Salzbildet, das anderemal vom Radical ausgehend. Es ist doch wohl kaum anzunehmen, dafs, wenn man z. B. die Löslichkeit des kohlen-sauren Baryts einmal bestimmt, indem man zu einer titrirten Lösung eines Barytsalzes kohlen-saures Kali hinzusetzt, das anderemal, indem man in eine titrirte Lösung eines kohlen-sauren Alkalis ein Barytsalz bringt, dafs dann die auflösende Kraft des kohlen-sauren Kalis für den kohlen-sauren Baryt gerade ebenso grofs ist, wie die des Barytsalzes. Uebrigens kann man auch hier durch Titriren beider Flüssigkeiten es leicht dahin bringen, dafs von dem präcipitirenden Mittel nur

1) Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd mit Bromkalium; die Wägungen geschahen in Petroleum.

ein ganz geringer Ueberschuß in der Flüssigkeit enthalten ist. Es bleiben hier indess immer noch einige Fehlerquellen, welche die auf diese Weise erhaltenen Resultate nur als annähernde betrachten lassen; ich habe sie auch nur deshalb angeführt, weil diese Methode für die analytische Chemie die brauchbarsten Werthe liefert, indem es hier sich ja darum handelt, wie viel eines schwerlöslichen Körpers bei seiner Bildung noch aufgelöst zurückbleibt.

Wenn es wohl nicht entgehen kann, daß die mit Hilfe dieser Methode erlangten Zahlen durchgängig etwas niedriger sind, als die anderer Beobachter, so mag der Grund davon ein ähnlicher seyn, wie der, welcher auch bei leichtlöslichen Salzen ein etwas verschiedenes Resultat bedingt, je nachdem man eine kalt gesättigte Lösung sich verschafft, oder eine heiß gesättigte bis zu demselben Punkte erkalten läßt. Eigene Versuche haben mich davon überzeugt, daß dieser Umstand bei den in Wasser schwerlöslichen Salzen in weit höherem Grade stattfindet als bei den leicht löslichen. So kann man z. B. aus einer Lösung von einem Gewichtstheil salpetersaurer Baryterde in 8000 Gewichtstheilen Wasser's die Baryterde durch einen Tropfen kohlen sauren Kali's herausfällen. Nimmt man zur Auflösung des einen Gewichtstheils salpetersaurer Baryterde etwas mehr Wasser, etwa 11000 Gewichtstheile, so ist dieß nicht mehr möglich, allein es ist ebenso wenig möglich, die aus 8000 Gewichtstheilen Wassers herausgefällte kohlen saure Baryterde in eben demselben Ueberschusse aufzulösen. Bringt man ferner einen Tropfen schwefelsaurer Magnesia (0,6654 Grm. auf 160 CC. Wasser) in 192 Tropfen einer verdünnten Lösung eines Bleisalzes, so erhält man einen Niederschlag; es erscheint derselbe nicht, wenn man den Tropfen schwefelsaurer Magnesia zuerst in 192 Tropfen Wasser auflöst und dann ein Bleisalz hinzusetzt. Ein ähnlicher Fall tritt auch beim kohlen sauren Bleioxyd ein.

Die Erklärung solcher Fälle liegt nahe und ergibt sich aus dem, was schon Berthollet über die gegenseitige

Einwirkung sämmtlicher Körper festsetzte. Der Krystall strebt auch im Wasser Krystall zu bleiben und setzt der auflösenden Kraft desselben einen gewissen Widerstand entgegen, weil seine einzelnen Atome eine gegenseitige Anziehung ausüben, die das Wasser erst überwinden muß; der im Wasser erst werdende Krystall setzt umgekehrt der Krystallisationskraft einen Widerstand entgegen, weil auch die einzelnen Wassertheile nicht ohne gegenseitige Einwirkung neben einander existiren. Diesen beiden entgegenwirkenden Kräften verdankt der Unterschied in der Auflöslichkeit seine Existenz.

Um nun zur zweiten Gruppierung überzugehen, der der Radikale, so findet man dieselbe in Tabelle II ausgeführt. Es sind hierbei natürlich die Zahlen dieselben geblieben. Von den eilf hier möglichen Gruppen sind sechs, nämlich die von Na, Ca, Mg, Sr, Hg und Zn, in welchen, auch ohne irgend eine Scheidung vorzunehmen, sich ein ähnliches Verhältniß zeigt, wie in der vorigen Tabelle. Es wächst nämlich bei den Salzen ein und desselben Radikals das specifische Gewicht in demselben Verhältniß, wie die Auflöslichkeit abnimmt. Die siebente Gruppe, die des Baryums würde ebenfalls den vorhergehenden beizuzählen seyn, wenn das specifische Gewicht des Chlorbaryums etwas niedriger, das des salpetersauren Baryts dagegen etwas höher wäre. Da überdieß Karsten, dem das specifische Gewicht des Chlorbaryums entlehnt wurde, dasselbe als weniger zuverlässig bezeichnet, so möchte ein wiederholter Versuch gerade hier nicht ganz zwecklos seyn. Ich habe ebenfalls diese beiden specifischen Gewichte zu bestimmen gesucht. Das des salpetersauren Baryts bestimmte ich zu 3,228, mithin nur wenig höher als Karsten. Das des Chlorbaryums fand ich mit Karsten übereinstimmend zu 3,7; beide bei 17°,5 C.; es hatte sich indess ein geringer Theil des letzteren während des Trocknens in kohlensauren Baryt umgeändert. Da dieser bekanntlich ein höheres specifisches Gewicht hat als Chlorba-

ryum, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß das wirkliche spec. Gewicht des Chlorbaryums etwas unter 3,7 liegt.

In den Salzen des Silbers zeigt sich der obige Zusammenhang bis zum Bromsilber. Da indess, so weit ich wenigstens durch die bloße Farbe der Trübung entscheiden konnte, die Löslichkeit der Atome Chlor-, Brom- und Jodsilber ¹⁾ sich ebenso folgt, wie die von Chlor-, Brom- und Jodblei, Chlor-, Brom- und Jodquecksilber, so möchte schon mit dem kohlen sauren Silberoxyd jene Reihe schließen, indem dessen specifisches Gewicht wohl nicht unter 6 liegt. Ich fand dasselbe, dargestellt durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit kohlen saurem Ammoniak, gerade 6 bei 17°,5 C. Dieser Umstand sowohl, als auch die ungewöhnlich hohen specifischen Gewichte des Brombleis und des Jodkaliums machen es sehr wahrscheinlich, daß, wenn hier überhaupt an einem Zusammenhange gedacht werden kann, derselbe doch keineswegs so offen zu Tage liegt.

Vergleicht man beide Tabellen mit einander, so berechtigt unstreitig die erstere am meisten zu der Hoffnung, daß eine fortgesetzte Berichtigung sowohl der specifischen Gewichte als auch der Auflöslichkeit chemischer Verbindungen dahin führen wird, diesen jetzt erst für eine größere Anzahl von Fällen bewiesenen Zusammenhang allgemeiner darzuthun, oder die restirenden Ausnahmen genügend zu erklären.

Es wird nicht uninteressant seyn, die Schlüsse hervorzuheben, welche man aus obiger Beobachtung ziehen kann, die auch dann noch Interesse gewähren, wenn sie auch nur für obige Fälle Geltung haben sollten.

Es liegt nahe, daß, wenn der schon mehrfach erwähnte Zusammenhang des specifischen Gewichtes und der Auflöslichkeit chemischer Verbindungen gleichmäÙig bei allen Temperaturen stattfindet, daß alsdann das specifische Ge-

1) Es gelang mir nicht bei diesen drei Verbindungen eine Löslichkeit aufzufinden; selbst wenn nur ein Milliontel Silber in der Flüssigkeit enthalten war, zeigte sich stets noch eine blaue Färbung beim Eintröpfeln einer Chlor-, Brom- oder Jodverbindung.

wicht ein und derselben Verbindung, welche nur bei verschiedenen Temperaturen dargestellt wurde, verschieden seyn muß. Die Richtigkeit dieses Schlusses wurde durch mehrere Versuche bestätigt. So zeigte der bei 14° C. herauskrystallisirte salpetersaure Baryt die spec. Gew. 3,240 und 3,242, wogegen dasselbe Salz bei 100° C. herauskrystallisirt die spec. Gew. 3,228 und 3,222 zeigte. Ebenso hatte schwefelsaures Natron, bei 60 bis 70° C. herauskrystallisirt, die spec. Gew. 2,654 und 2,658, wogegen dasselbe Salz, bei 100° C. herauskrystallisirt, die spec. Gew. 2,674 und 2,684 zeigte. Alle specifischen Gewichte gelten für 17°,5 C. Die einzelnen Salze wurden bei der Temperatur getrocknet, bei welcher sie herauskrystallisirt waren.

Eine fernere Folge ist die, daß die specifischen Gewichte der aus dem Spiele der Wahlverwandtschaften hervorgehenden Salze in einem gesetzmäßigen Zusammenhange stehen mit denen der ursprünglich zusammengebrachten. Betrachtet man z. B. die Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft, so kann eine Zersetzung zweier in wässriger Lösung zusammengebrachter Salze nur dann stattfinden, wenn ein unter den obwaltenden Temperaturverhältnissen schwerlöslicheres Salz sich bilden kann, ein Satz, dem man schon bei Berthollet, ja sogar schon bei Bergmann begegnet. Steigt nun, dem Obigen zufolge, bei gleichem Radikal oder bei gleichem Salzbilder das specifische Gewicht mit der Schwerlöslichkeit, so muß, wenn man die specifischen Gewichte der beiden ursprünglich zusammengebrachten Salze mit denen der aus der Zersetzung resultirenden vergleicht, wenigstens eins der beiden resultirenden specifischen Gewichte höher seyn als jedes der ursprünglichen. Das andere muß ebenfalls höher seyn, wenn beide resultirenden Salze schwerlöslicher sind als die ursprünglichen, nie kann indefs das Umgekehrte stattfinden. Die Tabelle III. kann dazu dienen, diese Verhältnisse etwas näher zu veranschaulichen. Es sind in dieser Tabelle immer nur zwei leichtlösliche Salze in Betracht gezogen, von diesen aber auch alle, welche aus den von

Gmelin ¹⁾ entworfenen Tabellen combinirt werden konnten. Was für diese gilt, findet auch bei den schwerlöslichen Salzen seine Anwendung. Man wird in dieser Tabelle das kurz vorher Angeführte bestätigt finden.

Summirt man die specifischen Gewichte der beiden resultirenden Salze, so ist es selbstredend, dafs in den Fällen, wo beide gröfser sind als die entsprechenden ursprünglichen, dafs da auch die Summe der beiden resultirenden gröfser ist, als die der ursprünglichen. Für die übrigen Fälle könnte man viele Schwankungen gewärtigen, allein sonderbarer Weise findet man, dafs auch hier die summirten specifischen Gewichte der beiden resultirenden Salze doch durchgängig eine gröfsere Zahl liefern, als die der beiden ursprünglich zusammengebrachten. Die wenigen Fälle, wo dies nicht stattfindet, (13 unter 93) sind eben solche, in welchen häufig ein und dasselbe Salz wiederkehrt, ein Umstand, welcher wohl zu beachten ist. So sind unter diesen 13 Fällen allein 5, in welchen Chlorbaryum sich findet, in mehreren andern finden sich die noch weniger untersuchten Brom- und Jodverbindungen. Ohne indess diese Fälle hier weiter zu beurtheilen, weil, auch für den Fall, dafs dies sich allgemein gültig zeigte, es doch weiter nichts als ein Curiosum wäre, so gehe ich zu einer Betrachtung über, welche an die vorhergehende sich unmittelbar anreicht.

In den Fällen, wo bei einer Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft die specifischen Gewichte der beiden resultirenden Salze beide höher sind als die der ursprünglichen, in diesen Fällen hat mit der Umsetzung der beiden Salze zugleich auch eine Verdichtung der sie bildenden Materie stattgefunden; ob dies indess auch in den übrigen Fällen stattfindet, wo nämlich nur ein resultirendes Salz ein höheres specifisches Gewicht hat, als das entsprechende ursprüngliche, darüber kann, da die Umsetzungen nach Atomen vor sich gehen, nur die Berechnung der verschiedenen Atomvolumina entscheiden. Ich habe daher

1) Handbuch d. Chem. I. 70. 4te Auflage.

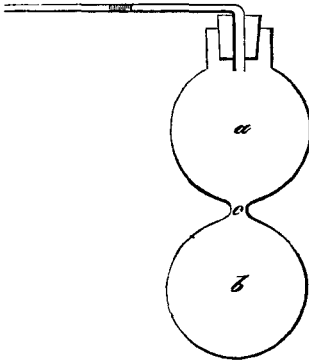
in der Tabelle IV das Volum, welches die beiden aus einer Zersetzung durch doppelte Wahlverwandschaft resultirenden Salze zusammen einnehmen, mit dem verglichen, welches die beiden ursprünglichen zusammen einnahmen. Unter den 93 Fällen, welche ohne alle Auswahl combinirt wurden, sind 60, in denen eine Umsetzung zugleich mit einer Verdichtung der Materie verbunden ist; bei den 33 übrigen ist diefs nicht der Fall. Zur Berechnung der Atomvolumina habe ich mich stets der in den Tabellen I, II und III angeführten specifischen Gewichte bedient, wengleich ich auch durch Benutzung anderer die Zahl 33 noch etwas reduciren konnte.

Wenn man erwägt, dafs hier für jeden einzelnen Fall vier specifische Gewichte und auferdem noch vier Atomgewichte in Betracht kommen, dafs ein unbedeutender Fehler im specifischen Gewichte gleich einen großen Unterschied im Atomvolum verursacht, welcher selbst wieder durch viele Fälle sich hinzieht, so ist die Vermuthung wohl nicht ganz ungegründet, es möchte der erstere Fall, der der Verdichtung, weiter verbreitet seyn und die übrigen Fälle möchten vielleicht nur deshalb ein entgegengesetztes Resultat liefern, weil die bisherigen Bestimmungen sowohl des specifischen als auch des Atomgewichts noch nicht den Grad von Genauigkeit erreicht haben, welcher zu einer solchen Beweisführung erforderlich ist. Es ist diefs um so mehr zu vermuthen, da nach Versuchen von Andrews ¹⁾ bei allen Zersetzungen auf nassem Wege Wärme entwickelt wird und man wohl Grund hat, die Ursache derselben in einer Verdichtung zu suchen. Wäre es möglich die oben berechneten Volumänderungen auch experimentell nachzuweisen, so wäre hierin eine sichere Controlle bei der Beurtheilung der specifischen Gewichte gegeben, mag nun bei der Umsetzung eine Contraction, oder eine Expansion stattfinden.

Es gelingt leicht, mit Hülfe geeigneter Apparate beim Vermischen von Salzlösungen Volumveränderungen nach-

1) Diese Annalen Bd. LXXXI, S. 71.

zuweisen, wie dies schon vor längerer Zeit Mitscherlich gethan hat. Ich bediente mich dazu des in beistehender Figur abgebildeten Apparates. Zwei Glaskugeln



a und *b* communiciren durch eine enge Oeffnung *c*. Hiermit ist durch einen Kork eine winkelrecht zur Axe des Apparats stehende Haarröhre verbunden, in welcher ein Quecksilbertropfen sich befindet. Beim Füllen des Apparates bringt man die specifisch leichtere Flüssigkeit in die untere Kugel *b* und schichtet darüber in der Glaskugel *a* die specifisch schwerere. Hat

man das Verhältniß so abgepaßt, daß zwischen beiden Flüssigkeiten bei *c* ein kleiner Lufttropfen sich befindet, welcher ihre unmittelbare Berührung verhindert, so können dieselben so geschichtet stundenlang übereinander stehen, ohne sich im mindesten zu vermischen, was indess sogleich geschieht, wenn man dem Apparate eine etwas schiefe Lage giebt. Die in wenigen Augenblicken eintretende Bewegung des Quecksilbertropfens zeigt alsdann die Volumveränderungen an. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die ganze Vorrichtung sich in Wasser von der gewöhnlichen Zimmerwärme befindet. Es zeigt sich eine Volumverminderung bei der Zersetzung zweier Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft überall da, wo kein unlösliches Salz herauskrystallisirt, ferner da, wo ein wasserhaltiges Salz sich ausscheidet. Wenn sich dagegen ein wasserfreies Salz ausscheidet, sey es nun wegen allzugroßer Concentration der beiden Salzlösungen, oder, was dasselbe ist, weil zwei Salze genommen wurden, welche beim Vermischen eine schwerlösliche Verbindung bilden, so war *stets* eine Volumvermehrung zu bemerken. Man würde indess einen falschen Schluss machen, wollte man diese Volumvermehrung einer bei der Umsetzung dieser

beiden Salze stattfindenden Expansion zuschreiben. Es wäre ja nur nöthig, die beiden ursprünglichen Lösungen so zu verdünnen, daß beim Zusammengießen kein Niederschlag entsteht und man würde auch hier dieselbe Verdichtung beobachten, wie in den ersteren Fällen.

Es findet diese letztere Thatsache ihre Erklärung, wenn man sich die Auflösung eines Salzes in Wasser so vorstellt, wie die Auflösung der Wasserdämpfe in Luft. Wie hier die Luft, so birgt auch dort das Wasser zwischen seinen Atomen noch Räume, in welche einzelne Atome eines anderen Körpers wohl eindringen können, aber nicht ganze Gruppen von Atomen, wie sie bei Präcipitationen entstehen. Es ist daher in diesen zweiten Falle, wo eine Präcipitation erfolgt, die Volumvermehrung gleich der Differenz aus dem Volum des präcipitirten Körpers weniger der Contraction in Folge der Umsetzung. Da man die Differenz, sowie den ersten dieser beiden Factoren bestimmen kann, so ist der zweite leicht zu berechnen. Es ist hier indess auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß auch Contractionen mit ins Spiel kommen, welche das Wasser selbst erleidet. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man in die untere Glaskugel *b* statt einer Salzlösung bloß reines Wasser bringt. Es wird dadurch die Frage etwas verwickelter; doch werde ich vielleicht binnen Kurzem im Stande seyn, durch eine Reihe vergleichender Versuche, angestellt mit einem ganz aus Glas gefertigten Apparate, in welchem an passenden Stellen Glashähne angebracht sind, zu entscheiden, wie viel von diesen Contractionen dem Wasser und wie viel den Salzen zugeschrieben werden muß. Es erlaubt derselbe zugleich, die während der Umsetzung entwickelte Wärme zu beobachten und möchte dann vielleicht, was wohl zu vermuthen ist, sich ein einfacher Zusammenhang herausstellen zwischen der bei einer Umsetzung beobachteten Verdichtung und der zugleich entwickelten Wärme.

Es giebt übrigens noch eine andere Methode, deren man sich bei Entscheidung dieser Frage bedienen kann und welche

welche erlaubt, das Wasser ganz aus dem Spiele zu lassen. Es ist bekannt, daß die Verwandtschaften, welche auf nassem Wege gelten, sich wohl umkehren, sobald die Massen in feurigen Flufs gerathen. Es sind der Fälle bisher nur wenige bekannt, weil es oft schwer hält, den Beweis zu liefern. So wurde dieß bewiesen, so viel mir bekannt, für CaS und FeCO_3 ¹⁾, sowie auch für CaPO_4 und NaSiO_4 ²⁾, beide in Kohlensäure aufgelöst, ferner für ZnCO_3 und KSO_4 ³⁾, für BaSO_4 und CaCl ⁴⁾, sowie auch für PbSO_4 und NaCl ⁵⁾. Ist nun das specifische Gewicht einer Mengung bekannt, welche aus zwei auf nassem Wege neben einander existirenden Salzen besteht, und zwar aus einem Atom des einen und aus einem Atom des andern Salzes, ist ferner dargethan, daß beim Zusammenschmelzen dieser beiden Salze eine gegenseitige Zersetzung eintritt, so muß sich dieß durch eine Aenderung des specifischen Gewichtes kund geben und zwar wird, dem Vorhergehenden zufolge, das specifische Gewicht des Schmelzrückstandes wenigstens in den meisten, wenn nicht in allen Fällen das niedrigere seyn. Es müssen indess auch hier vergleichende Versuche angestellt werden, da man schon öfter beobachtet hat, daß ein und dasselbe Salz einen geringen Unterschied im specifischen Gewichte zeigt, je nachdem man entweder das des pulverförmigen oder das des geschmolzenen nimmt und zwar findet man, daß auch hier das geschmolzene das specifisch leichtere ist.

So beobachtete dieses Verhalten G. Rose ⁶⁾ beim Gold und Platin, Karsten ⁷⁾ beim Chlorsilber und Chlorblei.

Einige Versuche, welche ich bisher mit Gemengen aus gleichviel Atomen zweier auf feurig flüssigem Wege sich zersetzenden Salze anstellte, lieferten ebenfalls für den

1) G. Bischof Lehrb. d. Geologie I., 935.

2) G. Bischof Lehrb. d. Geologie I., 711.

3) H. Rose anal. Chem. 1851 I., 98.

4) Berzelius Lehrb. der Chem. 5te Aufl. III., 354.

5) Gmelin Handb. d. Chem. 4te Aufl. III., 129.

6) Liebig und Kopp Jahresbericht für 1848. S. 38.

7) Annalen der Chemie und Pharmacie XXXVI. S. 26 und 27.

Schmelzrückstand ein niedrigeres specifisches Gewicht, als für das ursprüngliche Pulver. Um indess beide specifische Gewichte mit einander vergleichen zu können, muß der Schmelzrückstand selbst wieder zu feinem Pulver zerrieben und als solches bestimmt werden. Drei verschiedene Gemenge aus gleichviel Atomen kohlelsauren Natrons und schwefelsaurer Baryterde wurden einzeln geschmolzen. Das specifische Gewicht eines jeden Gemenges war vorher bestimmt. Der ganze Schmelzrückstand wurde in jedem einzelnen Falle wieder gepulvert und als solches sein specifisches Gewicht bestimmt. Ich erhielt dabei folgende specifischen Gewichte:

vor der Umsetzung	3,411	3,430	3,456
nach " "	3,355	3,325	3,389.

Sämmtliche specifischen Gewichte gelten für 17°,5 C. Es zeigen diese drei Fälle ganz deutlich, dafs die Umsetzung, welche im feurigen Flussé vor sich geht, von einer Ausdehnung der Materie begleitet ist. Dasselbe ergibt auch die Rechnung, indem sie den beiden ursprünglichen Atomen das Volum 591, den während der Umsetzung gebildeten dagegen das Volum 624 zuertheilt. Da indess die obigen specifischen Gewichte nur dann einen Schluss erlauben, wenn die Umsetzung vollkommen war und das Verhältnifs bekannt ist, in welchem luftförmige und flüssige Körper von den ursprünglichen und den resultirenden Salzen verdichtet werden, da auch, selbst wenn diefs gegeben ist, noch manche andere Schwierigkeiten die Richtigkeit dieser Versuche beeinträchtigen können, so begnüge ich mich hier damit, durch die angeführten Beispiele etwas wahrscheinlich gemacht zu haben, was vielleicht nur durch Versuche auf nassem und trockenem Wege entschieden werden kann. Jedenfalls verdient dieser Punkt einige Berücksichtigung, indem er nicht blofs als Stütze für die im Folgenden entwickelten Ansichten dienen, sondern auch in den Fällen unser Urtheil leiten kann, wo bisher noch nicht entschieden werden konnte, ob zwei Salze auf feurig-flüssigem Wege sich zersetzen oder nicht.

Wenn man durch die im Vorhergehenden angeführten

Kriterien der specifischen Gewichte wohl versucht wird, durch verschiedenartige Combination diejenigen aufzusuchen, welche dem oben aufgestellten Princip am meisten genügen, so kann dieß nur mit der größten Umsicht geschehen, indem keines auch nur um wenig verändert werden kann, ohne nicht die Aenderung einer großen Menge anderer herbeizuführen. Es kann indess vielleicht die nähere Betrachtung der Art und Weise, wie die obigen Volumänderungen vor sich gehen unser Urtheil in diesem Punkte bestimmen; daher ich mich nunmehr zur näheren Erörterung der Ansicht wende, welche man sich über das Spiel der Wahlverwandtschaften bilden kann. Es kann diese indess jetzt nur erst in ihren Hauptzügen angedeutet werden. Im Voraus muß ich indess bemerken, daß ich hier ein Feld betrete, welches bisher nur wenige Bearbeiter gefunden hat, auf welchem kaum ein Schritt vorwärts gethan werden kann, es sey denn, daß man manche gewagte Hypothese aufstellt.

Es werfen sich hier sogleich die Fragen auf: Erstrecken sich die Contractionen auf beide Salze, oder nur auf eins, erstrecken sie sich in jedem einzelnen Salze auf den Salzbilder und das Radical zugleich, oder nur auf eins von beiden? Wenn solche Fragen auf den ersten Augenblick fast unbeantwortbar scheinen, so haben doch bereits Kopp und Schroeder durch eine Reihe von Arbeiten auch hier manche schätzbare Thatsache gefördert, die als Ausgangspunkt für weitere Forschungen dienen kann, und die auch dieser Arbeit hin und wieder als Stütze dient.

Um nun zur Erörterung der obigen Fragen überzugehen, so sind dieselben beantwortet, wenn gezeigt wird, welchen Raum das Radical und welchen der Salzbilder in jedem der Tabelle IV. angeführten Salze einnimmt. Es kommt hier vor Allem eine Thatsache in Betracht, nämlich die Entdeckung Schroeder's, daß die schweren Metalle im Gegensatz gegen die leichten ¹⁾ in den verschiedenen Salzen mit ihrem ursprünglichen Atomvolumen enthalten sind; es ist dieß eine Thatsache, welche derartigen Un-

1) Kopp a. a. O.

tersuchungen stets als Ausgangspunkt diene, allein auch dieser einzige feste Punkt scheint zu wanken, wenn man demselben etwas näher tritt. Man kann nämlich mit einigem Recht vermuthen, daß die Zusammenziehung, welche man beim Eintritte der leichten Metalle in eine Verbindung beobachtet hat, sich auch auf die schweren Metalle erstreckt und daß sie bei diesen letzteren deshalb nicht wahrgenommen wird, weil sie eben nur sehr gering ist. Abgesehen von dem allmöglichen Uebergange, welcher von der einen Gruppe zur anderen führt und eine so schroffe Scheidung nicht leicht zuläßt, so ist auch noch ein anderer und, wie es mir scheint, noch wichtigerer Grund, welcher für obige Annahme spricht. Vergleicht man nämlich die Verdichtungen sämtlicher leichten Metalle mit einander, so kann, wie Tabelle V. zeigt, es nicht entgehen, daß die Zusammenziehung der vier specifisch leichtern Metalle K, Na, Mg und Ca viel bedeutender ist, als die der beiden specifisch schwereren Sr und Ba; so daß die Vermuthung wohl nahe liegt, es möchte die Zusammenziehung eines Metalls in demselben Maasse abnehmen, wie sein specifisches Gewicht zunimmt, bis zuletzt bei den schwersten Metallen der Verdichtungscoëfficient sich nur wenig von der Einheit unterscheidet. Es wäre zu viel verlangt, wollte man diese Abnahme gleichmäÙig bei allen Metallen bemerken, denn nur vier specifische Gewichte sind bestimmt, die beiden anderen von Kopp berechnet. Es ist daher wohl wahrscheinlich, daß auch die schweren Metalle bei ihrer Vereinigung mit Salzbildern Verdichtungen erleiden, sie können indess nur unbedeutend seyn; ein Gegenstand auf den ich später noch mehrmals zurückkommen werde. Es gewinnt dadurch den Anschein und steht auch mit andern Erfahrungen im besten Einklange, daß bei einer Vereinigung zweier Körper ein jeder seine besondere Verdichtung erleide und zwar im umgekehrten Verhältnisse seiner eigenen Masse und im geraden der des gegenwirkenden Körpers. Es resultiren hieraus allerdings viele verschiedene Dichtigkeitszustände ein und desselben Körpers und zwar sowohl bei den Ra-

dicalen als auch bei den Salzbildern, doch wird dieß weniger befremden, wenn man erwägt, daß auch Kopp ') durch seine Rechnungen zu der Annahme geführt wurde, daß ein und derselbe Salzbilder in Verbindung mit verschiedenen Radicalen nicht stets dasselbe Volum einnehme, sondern mit der einen Gruppe ein größeres, mit der anderen ein kleineres. Betrachtet man diese verschiedenen Gruppen etwas näher, so zeigt sich unverkennbar, daß die in Wasser schwerlöslichen Salze sich fast durchgängig in der Gruppe befinden, in welcher der Salzbilder mit dem kleinsten Volum enthalten ist. Es zeigt sich dieses Verhältniß am deutlichsten bei den beiden Gruppen der schwefelsauren Salze.

Ist man sonach genöthigt, anzunehmen, daß ein und derselbe Salzbilder bei seiner Wanderung von einem Radical der einen Gruppe zu einem der anderen eine so bedeutende Zusammenziehung erleidet, so kann es auffallen, den allerwärts in der Natur beobachteten Uebergang hier zu vermissen und mag es daher nicht uninteressant seyn, zu sehen, in wie weit sich derselbe auch hier statuiren läßt.

Von dieser Ansicht ausgehend habe ich das Volum, welches ein und derselbe Salzbilder in Verbindung mit verschiedenen Radicalen einnimmt, berechnet und zwar durfte ich hierzu nur solche Salze wählen, in welchen das Radical ein schweres Metall ist, indem bloß bei diesen die Verdichtung des letztern so gering ist, daß dadurch das berechnete Volum des Salzbilders nur unbedeutend von dem wirklichen verschieden seyn kann. Es würden sich zu diesen Rechnungen am besten die Salze der specifisch schwersten Metalle eignen, doch sind deren bisher nur wenige auf ihr specifisches Gewicht untersucht worden. Es sind diese Rechnungen daher nur annähernde zu nennen, indem die Auffindung der wirklichen Werthe unmöglich ist. In der Tabelle VI. sind die verschiedenen Verbindungen nach diesem Princip zusammengestellt. Der kurz vorher angedeutete Uebergang, welcher darin besteht, daß mit der abnehmendem Löslichkeit der Salze ein und des-

selben Salzbilders gleichmäfsig auch das Volum des Salz- bilders abnimmt, zeigt sich unverkennbar bei den schwefelsauren und kohlsauren Salzen, ferner bei den Chlorverbindungen, ist aber auch noch sichtbar bei den übrigen Gruppen ¹).

Wenn es nun erlaubt ist, von den schweren Metallen auf die leichtern zu schliessen, so werde ich das Volum, welches die einzelnen Salzbilder in Verbindung mit den leichten Radicalen einnehmen, annähernd anzugeben versuchen, um, von hier aus weiter schreitend, auch andererseits das Volum der einzelnen Radicale in Verbindung mit den verschiedenen Salzbildern berechnen zu können. Wenn es auch noch nicht ermöglicht werden kann, ein Gesetz aufzufinden, nach welchem die Verdichtung des Salzbilders mit der Schwerlöslichkeit des Salzes fortschreitet, so kann man doch schon aus Tabelle VI. ersehen, dafs die Verdichtung keineswegs gleichmäfsig mit der Schwerlöslichkeit zunimmt, sondern dafs letztere der ersteren weit voran- eilt. Es war dieses Princip, welches mich hauptsächlich leitete bei Angabe der Volumina, welche die Salzbilder in Verbindung mit den leichten Radicalen einnehmen. Es können dieselben, wie sie in Tabelle VII. angegeben sind, nicht sehr verschieden seyn von den wirklichen, indem sie durch gewisse feste Punkte, den Volumen der Salzbilder in Verbindung mit schweren Metallen, eingezwängt werden²).

- 1) Es kann hier nicht entgehen, dafs in den schwefelsauren Salzen sowohl als namentlich in den kohlsauren das Volum des mit Zink verbundenen Salzbilders unverhältnismäfsig gering ist. Da in der Gruppe der schweren Metalle das specifische Gewicht des Zinks eins der niedrigsten ist, so sprechen auch diese Fälle für die obige Annahme, dafs auch die schweren Metalle bei ihrem Eintritt in Verbindungen eine Verdichtung erleiden. Würde man hier für die schweren Metalle eine ihrer Masse umgekehrt proportionale Verdichtung in Rechnung bringen, so würde dadurch natürlich das Volum des gemeinschaftlichen Salzbilders in Verbindung mit Zink bei grösserem Maasse zunehmen, als in der mit jedem andern Metalle.
- 2) Auch diese Tabelle fordert in Uebereinstimmung mit der vorigen für den Salzbilder SO_4 in Verbindung mit Zn ein grösseres Volum, indem die zwischen schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Silberoxyd liegenden Salze sonst keinen Platz finden.

Berechnet man aus dieser Tabelle die Volumina, welche den Radicalen in Verbindung mit den verschiedenen Salzbildern zukommen, indem man vom Volumen des Salzes das des Salzbilders subtrahirt, so ergeben sich für die Radicale die in Tabelle VIII. angegebenen Werthe. Es können natürlich hier nur die leichten Metalle in Betracht kommen, da die schweren dazu dienen, die vorhergehende Tabelle zu berechnen. Diese letzte Tabelle VIII. zeigt hin und wieder, dafs auch in den Salzen ein und desselben Radicals die Dichtigkeit dieses letztern gleichmäfsig mit der Schwerlöslichkeit des Salzes zunimmt. Es zeigen diefs namentlich die Salze der Radicale Na, NH_4 , Mg und Ca. Es ist ferner bemerkenswerth, dafs die Contractionen der verschiedenen leichten Radicale in Verbindung mit ein und demselben Salzbilder, aus dieser Tabelle berechnet, sehr deutlich zeigen, dafs diese gerade so abnehmen wie die Massen zunehmen und kann diefs eben so sehr beweisen, dafs die Zahlen der Tabelle VIII. keineswegs ganz willkürlich sind, als es auch die schon oben gegen die Nichtcontractilität der schweren Metalle angeregten Zweifel unterstützt. In der Tabelle IX. sind die Rechnungen ausgeführt. Es liefert dieselbe, einige wenige, leicht erklärliche Fälle abgerechnet, den besten Beweis für die oben aufgestellte Behauptung.

Man könnte hier noch weiter gehen, wollte man umgekehrt auch die Contractionen verschiedener Salzbilder unter dem Einflusse eines und desselben Radicals, wollte man die Contractionen eines Radicals unter dem Einflusse verschiedener Salzbilder, oder die eines Salzbilders unter dem Einflusse verschiedener Radicale mit einander vergleichen. Man würde dadurch nur immer mehr zu der Ansicht hingeführt, dafs ein jeder Körper, sey er nun Radical oder Salzbilder, verschiedene Dichtigkeitszustände besitzen kann, verschieden je nach der Einwirkung, welche der mit ihm verbundene Körper äufsert, dafs, wo eine Wahl stattfindet, jeder Körper dahin strebt, von wo er am meisten angezogen, wo er am meisten verdichtet wird, und dafs das ganze Spiel der umgekehrten Verwandtschaften in weiter

nichts besteht, als in Verdichtungen und darauf folgenden Verdünnungen, gleichsam in einem Auf- und Niederwogen der Materie.

Wenn Betrachtungen, wie die vorhergehende, mehr und mehr dahin führen, den Grund der chemischen Action in rein mechanischen Ursachen aufzusuchen, der allgemeinen Schwerkraft auch bei diesen Processen einen Wirkungskreis zuzuschreiben, so kann dieß indess nur mit der größten Vorsicht geschehen. Ich habe allerdings in dem Vorhergehenden zu zeigen gesucht, daß ein Salzbildner oder ein Radical, wenn die Wahl freisteht, sich dahin bezieht, von wo es am stärksten angezogen, wo es am meisten verdichtet wird, allein ich bin weit entfernt davon, zu behaupten, daß die größte Anziehung stets mit der größten Masse verbunden sey. Weshalb ein und derselbe Salzbildner von einer geringern Masse oft mehr comprimirt wird, als von einer größern, das muß man einstweilen noch dahin gestellt seyn lassen und sich mit der gewöhnlichen Erklärung der chemischen Affinitäten begnügen. Es kann indess vielleicht die folgende Betrachtung dazu dienen, diesem unbestimmten Ausdrucke, Affinität, wenigstens einigen Sinn zu unterlegen.

Man hat schon oft versucht, die Atomgewichte vieler Elemente als bloße Multipla von dem des Wasserstoffs anzusehen und zwar nicht ohne allen Erfolg. Man ist dadurch auf die Idee gekommen, es könnte ein Grundelement existiren, aus welchem die übrigen als bisher noch unzertrennbare Complexionen dieses einzigen hervorgehen. Es mußte dabei höchst auffallend seyn, daß die Atomgewichte von ganz ähnlichen Elementen sich in der Art folgen, daß sie stets eine Differenz von 8 zeigen. So ist z. B. das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8, des Schwefels = 16, des Titans = 24,12, des Phosphors = 32, des Selens = 39,62 etc. Es sind dieß bekanntlich Metalloide und die Frage liegt nahe: wo bleiben denn die Metalle? Nun zeigt es sich, daß manche Metalle gerade in der Mitte zwischen zwei Metalloiden liegen. So liegt das Magnium, dessen Atomge-

wicht = 12,07 ist, in der Mitte zwischen Sauerstoff und Schwefel, das Calcium, dessen Atomgewicht = 20 ist, in der Mitte zwischen Schwefel und Titan, das Eisen, dessen Atomgewicht = 28 ist, in der Mitte zwischen Titan und Phosphor u. s. w. Wenn man nun jedes dieser Atomgewichte durch 4 dividirt, so erhält man natürlich bei den Metalloiden stets eine gerade, bei den Metallen dagegen stets eine ungerade Zahl, wie die beiliegende Tabelle X zeigt. Man könnte sich hiernach vorstellen, dafs, wenn man mit 4 ein Grundelement bezeichnet, eine gerade Anzahl dieser Grundelemente, zu einer Complexion verbunden, ein Metalloid, eine ungerade dagegen ein Metall liefern. Es ist ferner nicht zu übersehen, dafs in jedem aus dieser Tabelle combinirten Salze, mag man dasselbe nun nach der Wasserstoffsäuretheorie oder nach der Sauerstoffsäuretheorie betrachten, stets der Salzbilder oder die Säure aus einer geraden Anzahl von Grundelementen, das Radical oder die Basis dagegen aus einer ungeraden Anzahl von Grundelementen zusammengesetzt betrachtet werden kann. $Ba + SO_4$ ist nämlich gleich $17 \times 4 + 12 \times 4$ und $BaO + SO_3$ ist gleich $19 \times 4 + 10 \times 4$. Da nun zwischen Metalloiden und Metallen eben sowohl als zwischen Salzbildern und Radicalen oder Säuren und Basen sich chemische Affinität zeigt, so wird man allerdings versucht, den nächsten Grund dieser entgegengesetzten Polarität, in der Combination einer geraden oder ungeraden Anzahl von Grundelementen zu suchen.

In dem Vorhergehenden habe ich versucht, verschiedene einzeln stehende Thatsachen miteinander zu verknüpfen, um so die eine aus der andern zu berichtigen. Die zu diesem Zwecke angeführten Berechnungen betrachten die Salze blofs im wasserfreien Zustande. Das mit den Salzen zugleich im festen Zustande verbundene Wasser werde ich in einer spätern Arbeit betrachten, woselbst ich denn auch einige hier nur angedeutete Thatsachen weiter ausführen werde.

(Die Tabellen folgen im nächsten Heft.)