

- P. T. Cleve: *Sulflter af de isomera baserna platosammin och platosemidiammin.*  
 P. T. Cleve: *Nitritter af några platinabaser.*  
 A. W. Cronander: *Om Fosforsuperklorid.* Upsala 1873.  
 O. Pettersson: *Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen. I.* Upsala 1873.  
 J. A. Norblad: *Bidrag till kännedom om Vanadiums amfidsalter.* Upsala 1874.  
 J. A. Norblad: *Beskrifning af några apparater för åstadkommande af långvariga och konstanta gasströmmar samt af en häfvert med konstant afloppshastighet.*  
 P. T. Cleve: *On Ammoniacal Platinum Bases.* Stockholm 1872.  
 Rob. Thalén: *Om spektra, tillhörande Yttrium, Erbium, Didym och Lanthan.* Stockholm 1874.  
 P. T. Cleve: *Om några derivator af den Gros'ska platinabasen.* Stockholm 1868  
 P. T. Cleve: *On the Geology of the North-Eastern West-India Islands.* Stockholm 1871.  
 P. T. Cleve: *Om ammoniakaliska Platinaföreningar.* Upsala 1866.  
 P. T. Cleve: *Bidrag till kännedomen om ammoniakaliska Kromföreningar.*

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- Zeitschrift für analytische Chemie. 13. Jahrg. Heft 4.  
 Chemisches Centralblatt. No. 6, 7.  
 Deutsche Industriezeitung. No. 6—8.  
 Journal für praktische Chemie. Bd. 10, No. 9; Bd. 11, No. 1, 2.  
 Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Juli 1874.  
 Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften. 1874. Heft 3.  
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 17, 18. Jahrg. 1875, No. 1.  
 Centralblatt für Agriculturchemie. IV. Jahrg. Heft 1 u. 2.  
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique.* t. 38. No. 12.  
*Archives des sciences phys. et nat. Genève.* No. 204 (Dec. 1874), 205 (Janv. 1875).  
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 4.  
*Moniteur scientifique Quesneville.* Février.  
*Revue hebdomadaire de Chimie.* 5ième année, No. 50. 6ième année, No. 2, 3.  
*Revue scientifique.* No. 33, 34.  
*The American Chemist.* vol. V. No. 7.  
*Journal of the Chemical society.* February.

Durch Kauf:

- Polytechnisches Journal von Dingler. No 2, 3.  
 Comptes rendus. No. 5.

## Mittheilungen.

### 56. H. Schröder: Dissociationserscheinung an der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Februar.)

1) Mit der Bestimmung der Dichtigkeit der Vitriole und Doppelvitriole und anderer Hydrate seit längerer Zeit beschäftigt, war mir aufgefallen, dass dieselben, wenn sie in der Achatreischale gepulvert werden, stets ein mehr oder weniger feuchtes Pulver geben. Anfangs geneigt, dies einfach dem Umstande zuzuschreiben, dass die betreffenden Krystalle Mutterlauge einschliessen, wurde mir doch diese Auffassung mehr und mehr unwahrscheinlich, und dies veran-

lasste mich, zu untersuchen, ob die Zertrümmerung dabei eine Rolle spielt. Das vorläufige, thatsächliche Resultat dieser Untersuchung ist, dass die frische Spaltungsfläche oder Bruchfläche aller Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, sich mehr oder weniger feucht erweist.

Die Lösungen der Sulfate der schweren Metalle reagiren bekanntlich sauer. Ich constatire nun die sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass jede frische Bruchfläche von Eisenvitriol, Cobaltvitriol, Zinkvitriol, Manganvitriol, und ebenso der Doppelsulfate dieser Metalle mit Kalium und Ammonium, und ebenso der Alaune trocknes Lackmuspapier intensiv röthet. Um die Thatsache prägnant nachzuweisen, ist es zweckmässig, möglichst dünnes, sogenanntes Seidenpapier als Reagenspapier anzuwenden.

Die frische Bruchfläche krystallisirter Soda bräunt ebenso lufttrockenes Curcumapapier.

Alle bis jetzt von mir untersuchten krystallwasserhaltigen Verbindungen geben im Achatmörser zerdrückt ein Pulver, welches mehr oder weniger feucht erscheint, und dessen Theile am Pistill des Achatmörzers kleben, und sich theilweise, ohne abzufallen, an demselben klebend, d. i. durch Feuchtigkeit adhärend, verschieben lassen.

2) Diese so allgemeine Thatsache lediglich auf Rechnung eingeschlossener Mutterlauge zu setzen, geht aus mehrfachen Gründen nicht an. Ich führe die nachfolgenden an:

a) Es giebt nachweislich wasserklare, dichte Krystalle, welche keine Höhlungen einschliessen, aber auch diese haben die nämliche Eigenschaft. Wasserklare Krystalle von Zinkvitriol und Bittersalz, dem Anschein und ihrer gemessenen Dichtigkeit nach vollkommen frei von Höhlungen, gaben gleichwohl eine frische Bruchfläche, die bei Zinkvitriol Lackmus röthete, und bei beiden, mit reinem Seidenpapier berührt, meist einen kleinen, beim Hinhalten gegen das Licht sichtbaren Feuchtigkeitsfleck auf demselben zurückliess.

b) Sollte die allgemeine Thatsache lediglich auf Rechnung eingeschlossener Mutterlauge gesetzt werden, so müsste zugleich anerkannt werden, dass die Krystallsubstanz ohne Ausnahme selbst in dünnster Schicht für Feuchtigkeit so undurchdringlich sei wie Glas; denn die Erscheinung wird auch wahrgenommen bei Präparaten, welche in sehr dünnen Nadeln oder Blättchen krystallisirt sind, und bei sehr alten Präparaten. Chromalaun, in haselnussgrossen Krystallaggregaten schon 1849 dargestellt und nur leicht verkorkt aufbewahrt, ebenso Kalialaun, der vielleicht 30 Jahre alt war, rötheten an der frischen Bruchfläche lufttrocknes Lackmuspapier. Sehr alte, oberflächlich völlig verwitterte, krystallisirte Soda bräunte an der frischen Bruchfläche trocknes Curcumapapier. Kleine Krystalle von

Doppelvitriolen, viele Jahre alt, gaben im Achatmörser zerrieben ein unverkennbar feuchtes Pulver. Essigsäures Zink =  $C_4 H_6 Zn O_4 + 3H_2 O$  und ebenso Manganacetat =  $C_4 H_6 Mn O_4 + 4H_2 O$ , in sehr dünnen und spröden Blättchen krystallisirt, beides ältere Präparate des Carlsruher Laboratoriums, gaben im Achatmörser zerrieben, deutlich am Pistill klebende und fast fettig anzufühlende Pulver.

Es ist sehr unwahrscheinlich anzunehmen, dass bei all diesen Präparaten allfällig eingeschlossene Mutterlauge in so vielen Jahren durch die dünne Schicht der Krystallsubstanz hindurch nicht verdunstet sein sollte.

c) Wäre eingeschlossene Mutterlauge die Ursache, so müsste sich offenbar die gleiche Erscheinung auch bei solchen Verbindungen zeigen, welche aus wässrigen Lösungen wasserfrei krystallisiren; dies ist aber keineswegs der Fall.

Es ist zwar kein Zweifel, dass manche solcher Verbindungen, frisch dargestellt, wirklich Mutterlauge einschliessen, und deshalb beim Pulvern feucht erscheinen, wie ich dies denn mehrfach und z. B. bei frisch dargestelltem Bleinitrat (Pogg. Ann. 106, 254) hervorgehoben habe. Andere, ihrer Natur nach wasserfreie Verbindungen, erweisen sich beim Pulvern feucht, weil sie durch irgend eine kleine Beimischung verunreinigt und hygroskopisch sind, wie dies z. B. bei Kochsalz häufig wahrgenommen wird. Aber es ist dies bei wasserfreien Verbindungen durchaus keine allgemeine und regelmässige Erscheinung. Für eine Reihe solcher Verbindungen habe ich constatirt, dass sie, obwohl in grossen Krystallen dargestellt und aufbewahrt, doch beim Zerreiben trockne Pulver geben, z. B. für Kaliumsulfat, Bariumnitrat, Ammoniumbichromat u. s. w.

3) Alle unter *a*, *b* und *c* erwähnten Gründe und Thatsachen sprechen gegen die Annahme, dass lediglich eingeschlossene Mutterlauge die Ursache von der feuchten Reaction der frischen Bruchfläche krystallwasserhaltiger Verbindungen sei.

Reicht aber die Annahme eingeschlossener Mutterlauge nicht hin, die Thatsachen zu erklären, so erübrigt nur, anzuerkennen, dass an der Spaltungsfläche derjenigen Verbindungen, welche Krystallwasser einschliessen, im Momente der Spaltung eine Dissociation stattfindet, durch welche die an der Bruchfläche liegenden Wassermoleküle wenigstens theilweise als Wasser frei werden.

Es dürfte nicht schwer sein, sich von einer solchen, die Hydratwassermoleküle zum Theile treffenden Dissociation an der Spaltungsfläche der Krystalle eine atomistische Vorstellung zu entwerfen.

Einer ähnlichen Dissociation unterliegen vielleicht auch noch andere Moleküle in anderen Verbindungen. So habe ich z. B. jedoch bisher nur an je einem älteren Präparate der Carlsruher

Sammlung constatirt, dass auch die beiden wasserfreien Verbindungen des Hydroxylamins, das Hydroxylaminchlorid =  $\text{NH}_3\text{OHCl}$  und das Hydroxylaminsulfat =  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  ein durchaus feuchtes Pulver geben.

4) Für die Annahme einer solchen Dissociation sprechen insbesondere noch die folgenden Thatsachen:

a) Der Eisenvitriol und die Doppelvitriole des Eisens zeigen das Feuchtsein und die saure Reaction der frischen Bruchfläche in ganz besonders auffallendem Grade. Es ist nicht wohl anzunehmen, dass gerade die Eisenvitriole regelmässig mehr Mutterlauge einschliessen, als andere Vitriole. Es beruht dies vielmehr wohl auf dem Umstande, dass das Eisenoxydul der frischen und feuchten Bruchfläche sich rasch höher oxydirt, und dass in Folge dessen das freigewordene Wasser nicht sofort wieder von dem Pulver aufgenommen werden kann.

b) Für eine solche Dissociation spricht auch die bekannte Beobachtung Faraday's (Pogg. Ann. 33. 186), dass manche Hydrate, z. B. krystallisirte Soda, Glaubersalz und Natriumphosphat, nicht verwittern, wenn die Krystalle nicht verletzt werden; dass sie dagegen sofort zu verwittern beginnen, wenn die Krystalle geritzt werden, und zwar nur an der geritzten Stelle.

Mit der ferneren Prüfung der Erscheinung bleibe ich beschäftigt.  
Mannheim, im Januar 1875.

## 57. H. Schröder: Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper.

### XIII. Ueber die Volumconstitution der Formiate.

§ 26. Der Güte des Hrn. Lothar Meyer verdanke ich einige schön krystallisirte ameisensaure Salze, ältere Präparate des Laboratoriums der polytechnischen Schule zu Karlsruhe.

#### A. Blei- und Bariumformiat.

a) Bariumformiat =  $\text{C}_2\text{BaH}_2\text{O}_4$ ;  $m = 227$ . Das Präparat besteht aus dünnen, krustenartigen Krystallaggregaten. Ich erhielt:

In ganzen Krystallaggregaten  $s = 3.193$  Schröder;  $v = 71.1$ ,  
gepulvert  $s = 3.219$  Schröder;  $v = 70.5$ .

b) Bleiformiat =  $\text{C}_2\text{PbH}_2\text{O}_4$ ;  $m = 297$ . Nach Heusser (Pogg. Ann. 83, p. 38) mit dem Bariumformiat rhombisch isomorph. Ich erhielt:

In ganz kleinen Krystallnadeln  $s = 4.610$  Schröder;  $v = 64.4$ ,  
gepulvert  $s = 4.621$  Schröder;  $v = 64.3$ .

§ 27. Die Volumdifferenz beider Verbindungen ist hiernach nur wenig grösser, als die mittlere der untereinander isomorphen Carbonate