

Sammlung constatirt, dass auch die beiden wasserfreien Verbindungen des Hydroxylamins, das Hydroxylaminchlorid = NH_3OHCl 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

und Sulfate beider Metalle. Auch die Winkel der Formiate entsprechen nach Heusser (l. c.) sehr nahe den Winkeln der Carbonate und Sulfate, wenn diese Winkel auch nicht streng vergleichbar scheinen. Die Formiate des Bariums und Bleis sind hiernach wohl mit den Carbonaten und Sulfaten beider Metalle als paralleloster zu erachten, und dann sind in denselben das Barium und Blei mit den nämlichen respectiven Volumen anzunehmen, welche denselben im Carbonat und Sulfat zukommen.

Nun habe ich sowohl in Pogg. Ann. Suppl. Bd. 6 als auch besonders im neuen Jahrbuch für Mineralogie Jahrg. 1874 ausführlich dargelegt, dass, wenn im Carbonat und Sulfat das Blei mit seinem Metallvolum angenommen wird, sodann für das Barium sich das Volum 22.6 bis 23.0, je nach dem Volummaass, und ebenso für die Complexion CO_3 der Carbonate sich das Volum 22.6 bis 23.0 herausstellt.

Mit dem Metallvolum des Bleis auch im Formiat ergibt sich nun:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_2 \text{Pb H}_2 \text{O}_4 & = & 64.4 \\
 \text{Pb} & = & 18.4 \\
 \text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 & = & \frac{46.0}{2} \\
 & = & 2 \times 23.0
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{rcl}
 \text{Pb CO}_3 & = & 41.0 \text{ (l. c.)} \\
 \text{Pb} & = & 18.2 \\
 \text{CO}_3 & = & \frac{22.8}{1}
 \end{array}$$

Es stellt sich hiernach die sehr bemerkenswerthe Thatsache heraus, dass das Volummaass des Formiats etwas grösser ist, als das des Carbonats, und dass die Complexion $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4$ des Formiats das doppelte Volum der Complexion CO_3 des Carbonats hat, oder dass die Complexionen CO_3 und CHO_2 der Carbonate und *Formiate isoster* sind.

B. Kalkformiat.

§. 28. Auch das Kalkformiat = $\text{C}_2 \text{Ca H}_2 \text{O}_4$; $m = 130$ ist wasserfrei und krystallisirt nach Heusser (l. c.) rhombisch, jedoch in anderer Form, als das Blei- und Bariumformiat. Ich erhielt für die gepulverte Substanz $s = 2.021$ Schröder; $v = 64.3$.

Das Kalkformiat ist daher mit dem Bleiformiat vollkommen isoster. Seine Volumconstitution ist der des Bleiformiats entsprechend aufzufassen als:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Vol. Ca} & = & 18.4 \\
 \text{Vol. C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 & = & 46.0 \\
 & & v = 64.4, \text{ wie beobachtet.}
 \end{array}$$

C. Die Formiate von Strontium, Zink und Kupfer.

§. 29. 1) Strontiumformiat = $\text{C}_2 \text{Sr H}_2 \text{O}_4, 2\text{H}_2 \text{O}$; $m = 213.6$. Rhombisch. In schön ausgebildeten, grossen, klaren und dichten Krystallen. Ich erhielt:

an ganzen Krystallen $s = 2.252$ Schröder; $v = 94.8$
 gepulvert $s = 2.266$ $v = 94.3$.

2) Zinkformiat = $C_2 Zn H_2 O_4, 2 H_2 O$; $m = 191$. Monoklin.
 In Krystallkrusten. Ich fand für die gepulverte Substanz
 $s = 2.339$ Schröder; $v = 81.7$.

3) Kupferformiat: $C_2 Cu H_2 O_4, 4 H_2 O$; $m = 225.4$. Monoklin.
 In schönen, grossen und anscheinend dichten Krystallen. Ich erhielt:

in Krystallen $s = 1.795$ Schröder; $v = 125.6$
 gepulvert $s = 1.811$ - $v = 124.5$

Es liegt eine ältere Bestimmung vor:

$s = 1.815$ Bernhardt und Gehlen; $v = 124.2$.

§. 30. Da das Hydratwasser sehr häufig mit dem Volum 13.6 bis 14.1 auftritt, wie ich durch sehr zahlreiche Thatsachen nachweisen werde, so ergeben sich mit dem Volummaass 9.2 und mit dem Volum Strontium = 18.4 = Vol. Pb und Zink = 9.2 = Vol. Metall die berechneten Volume:

Vol. Sr = 18.4 = Vol. Pb	und Vol. Zn = 9.2 = Vol. Metall
Vol. $C_2 H_2 O_4 = 46.0$ (§. 27)	Vol. $C_2 H_2 O_4 = 46.0$ (§. 27)
Vol. $2 H_2 O = 27.6 = 2 \times 13.8$	Vol. $2 H_2 O = 27.6 = 2 \times 13.8$
$v = 92.0$	$v = 82.8$

beob. ist $v = 94.3$

beob. ist $v = 81.7$.

Diese berechneten Werthe nähern sich sehr den beobachteten, und es scheint nur das Volummaass noch unerklärte Schwankungen darzubieten. Die gegebene Auffassung der Volumconstitution der Formiate von Strontium und Zink kann deshalb nur mit grosser Reserve vorgelegt werden.

Für das Kupferformiat kenne ich noch keine Analogieen, welche zu Schlüssen berechtigen. Ich beschränke mich daher darauf, die Messungen mitzutheilen.

§. 31. Jede Reibe von Präparaten, deren Zusammensetzung und Reinheit verbürgt werden kann, führt, wenn sie sorgfältig auf ihre Dichtigkeit untersucht werden, nachdem nun einmal eine Basis gewonnen ist, fortan zu lehrreichen und interessanten Beziehungen. Ich würde daher sehr dankbar sein, wenn ich von dem einen und andern Laboratorium, gleichwie von Carlsruhe, durch die freundliche Zusendung von Präparaten bei diesen schwierigen Untersuchungen unterstützt würde.

Mannheim, im Februar 1875.