

keit der Verbindung selbst in trockener Luft. Beweis hierfür ist ferner der Versuch, dass, wenn man krystallisirtes Kupferchlorid ($\text{Cu Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, man eine Verbindung von genau derselben Farbe erhält, die an trockener Luft über Aetzkalk gleichfalls Sulfat liefert.

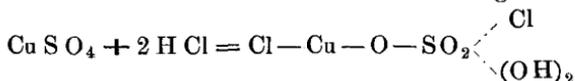
Dass bei der Zersetzung von CuSO_4 oder $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mittelst Salzsäure gleichwohl Wärme frei wird, obschon die Neutralisationswärme der Schwefelsäure grösser ist als die der Salzsäure, erklärt sich aus der Condensation des gasförmigen Chlorwasserstoffs.

Es wäre indessen nicht unmöglich, dass nur ein Theil des Kupfersulfats nach der Gleichung

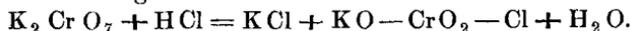


zersetzt würde.

Vielleicht findet ausserdem noch die Umsetzung statt:



welche in der Bildung von Chlorochromat (aus Salzsäure und Parachromat ein Analogon haben würde



Ueber die Einwirkung auf das fünffache gewässerte Salz werde ich in nächster Zeit berichten. Hier will ich nur noch erwähnen, dass die aus wasserfreiem Kupfervitriol und Chlorwasserstoff entstehende Verbindung ohne Zweifel eine wichtige Rolle bei der Chlorbereitung nach Deacon'schem Verfahren spielt. Gelegentlich eines Besuches, den Herr Direktor Hasenclever aus Stollberg bei Aachen im vorigen Winter dem Carlsruher Laboratorium machte, erhitze ich die Verbindung im Luftstrom und Sauerstoff, und erhielt in beiden Fällen freies Chlor und Wasser.

Carlsruhe, den 20. Oktober 1876.

454. O. Pettersson: Molekularvolumina von Sulfaten und Selenaten.

Fortsetzung.

(Eingegangen am 26. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

III. Zur Kenntniss des Isomorphismus der Sulfate und Selenate.

Als das sicherste Kriterium des Isomorphismus von zwei Substanzen betrachtet man den Umstand, ob sie sich in chemischen Verbindungen nach beliebigen Verhältnissen vertreten können, ohne dass die Krystallform dadurch geändert wird. Ueber die Art und Weise, in welcher die Vertretung isomorpher Stoffe stattfindet, kann man ver-

schiedene Ansichten haben. Entweder nimmt man an, dass die Vertretung innerhalb des Moleküles geschehe, so dass zwei isomorphe Stoffe sich Atom für Atom ersetzen können bei dem Aufbau des Moleküls einer chemischen Verbindung, oder man erklärt auch die Vertretung der Bestandtheile als ein Zusammenkrystallisiren von Molekülen, die zwei verschiedenen chemischen Verbindungen angehören. In diesem Fall wird z. B. ein Alaunkrystall, der sich in einer gemischten Lösung von Schwefelsäure- und Selensäurealaun gebildet hat, nicht als ein homogener Körper zu betrachten sein, sondern man muss sich die Entstehung desselben so denken, dass, um den Krystallkern herum, sich abwechselnd Schichten von Schwefelsäure- und Selensäurealaun abgesetzt hätten.

In dem Folgenden werde ich einige Versuche anführen, wobei das Volumen von Krystallen bestimmt wurde, die aus gemischten Lösungen von schwefelsauren und selensauren Salzen krystallirt waren. Die selensauren Salze haben durchgehend ein grösseres Volumen als die schwefelsauren, und meine Aufgabe sei eben, die Variation des Volumens der Verbindung mit dem wechselnden Gehalt derselben an Schwefelsäure und Selensäure zu bestimmen. Wenn der Isomorphismus der Salze nur in einem Zusammenkrystallisiren ¹⁾ derselben bestände, könnte man erwarten, dass das Volumen des auskrystallisirten Produkts proportional dem grösseren oder geringeren Gehalt an Selensäure continuirlich zunehmen oder abnehmen würde. Wenn dagegen der Isomorphismus der Schwefelsäure- und Selensäureverbindungen in einer wirklichen Vertretung der Atomgruppe SO_4 durch SeO_4 innerhalb des Moleküls bestände, so wäre es möglich, da das Molekül jedes Schwefelsäurealauns durch ein ganz bestimmtes Volumen charakterisirt ist, dass dieses Volumen unverändert bliebe, auch wenn ein Theil der Schwefelsäure von Selensäure ersetzt wäre, bis zu einer bestimmten Grenze, wo die Menge der Selensäure hinreichend gross geworden, um dem Alaun die Eigenschaften und das charakteristische Volumen des Selensäurealauns mitzuthemen.

Bei diesen Versuchen wurde die Substanz unmittelbar nach der specifischen Gewichtsbestimmung analysirt und aus der Analyse das Molekulargewicht ausgerechnet. Zugleich habe ich bei jedem Versuch das berechnete Molekularvolumen angeführt, welches der Verbindung zukommen würde, unter der Voraussetzung, dass der Zuwachs des Volumens der chemischen Zusammensetzung und der Selensäuremenge proportional wäre.

¹⁾ Diese Ansicht ist besonders von Frankenheim hervorgehoben worden. In derselben Weise erklärt Biot (Mem. d'Inst. vol 18) den Isomorphismus des Kalium- und Ammoniumalauns, auf optische Gründe gestützt, als eine Zusammenkrystallisation derselben.



Volumen von $\text{K}_2 \text{Al}_2 4 \text{SO}_4 + 24 \text{H}_2 \text{O} = 541,6$;

Volumen von $\text{K}_2 \text{Al}_2 4 \text{SeO}_4 + 24 \text{H}_2 \text{O} = 568,0$.

1.

3.7990 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $15,5^\circ = 1,770$. Erhalten bei der Analyse: 3.4741 Grm. Ba SO_4 . Das Molekulargewicht und Volumen dieses Alauns berechnet sich nach dieser Analyse zu:

Molekulargewicht = 960.12; Molekularvolumen = 542.4.

Berechnetes Molekularvolumen = 543.1.

2.

Aus derselben Lösung krystallisirte nachher ein Alaun von derselben Zusammensetzung und Dichte

3.9558 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $14,2^\circ = 1,825$. Bei der Analyse wurde erhalten 2.7456 Grm. Ba SO_4 .

Molekulargewicht = 997.54; Molekularvolumen = 546.6.

Berechnetes Molekularvolumen = 548.3.

3.

Die Lösung, woraus der Alaun krystallisirte, enthielt 3 Moleküle $\text{K}_2 \text{Al}_2 4 \text{SeO}_4 + 24 \text{H}_2 \text{O}$ und 1 Molekül $\text{K}_2 \text{Al}_2 4 \text{SO}_4 + 24 \text{H}_2 \text{O}$.

3.6596 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $16,1^\circ \text{C.} = 1,900$. Erhalten bei der Analyse: 1.4368 Grm. Ba SO_4 .

Molekulargewicht = 1053.78; Molekularvolumen = 555.4.

Berechnetes Molekularvolumen = 556.2.

4.

3,9300 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $17,6^\circ \text{C.} = 1,910$. Erhalten bei der Analyse: 1.3075 Grm. Ba SO_4 .

Molekulargewicht = 1067.70; Molekularvolumen = 557.8.

Berechnetes Molekularvolumen = 557.6.

5.

3.3868 Grm. Alaun. Spec. Gewicht bei $13,8^\circ \text{C.} = 1,921$. Erhalten bei der Analyse: 0.9360 Grm. Ba SO_4 .

Molekulargewicht = 1077.14; Molekularvolumen = 560.6.

Berechnetes Molekularvolumen = 560.5.



Volumen von $\text{Li}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{O} = 62,14$;

Volumen von $\text{Li}_2 \text{SeO}_4 + \text{H}_2 \text{O} = 68,26$.

1.

Die Lösung enthielt ungefähr aequivalente Mengen der beiden Salze.

2,2720 Grm. Spec. Gewicht bei $13,6^\circ \text{C.} = 2,172$. Erhalten bei der Analyse: 3.0665 Grm. Ba SO_4 .

Molekulargewicht = 137.55; Molekularvolumen = 63,32.

Berechnetes Molekularvolumen = 63.38.

2.

In derselben Lösung bildeten sich bei weiterem Eindampfen wiederum klare Krystalle

1.1773 Grm. Spec. Gewicht bei 16.0° C. = 2,470. Erhalten bei der Analyse: 0,4580 Grm. Ba SO₄.

Molekulargewicht = 162.27; Molekularvolumen = 65,70.

Berechnetes Molekularvolumen = 66,58.

Dass die gefundenen Volumina nicht ganz mit den berechneten übereinstimmen, rührt davon her, dass die Bestimmungen des Molekulargewichts und Volumens bei so complicirten Verbindungen, wie die Alauns sind, eine ausserordentliche Genauigkeit bei der Analyse und der Dichtigkeitsbestimmung voraussetzen, um nur annähernd richtig auszufallen.

Insofern es erlaubt ist, von der Raumerfüllung der chemischen Verbindungen auf die Natur des Isomorphismus derselben zu schliessen, wage ich die Vermuthung auszusprechen, dass der Isomorphismus der Selensäure- und Schwefelsäureverbindungen in einem innigen Zusammenkrystallisiren derselben besteht.

Upsala, 25. October 1876.

Correspondenzen.

455. R. Gerstl, aus London, den 3. November.

Im Märzhefte des Philos. Mag. veröffentlicht Hr. Odling eine Abhandlung über die Paraffine und deren Abkömmlinge, in welchen er eine veränderte Bezeichnung für diese Körper vorschlägt. Die leitenden Ideen des Vorschlages erhellen aus der folgenden Tabelle:

Paraffine.	Primäre Radicale.	Pseudo-Radicale.	Kata-Radicale.
Propan. $\text{H}_2 \text{C} \begin{cases} \text{CH}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Propyl. $\text{H}_2 \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2 \text{ X} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pseudopropyl. $\text{XHC} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
Butan. $\text{H}_2 \text{C} \begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Butyl. $\text{H}_2 \text{C} \begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_4 \text{ X} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Pseudobutyl. $\text{XHC} \begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
Isobutan. $\text{HC} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Isobutyl. $\text{HC} \begin{cases} \text{CH}_2 \text{ X} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$		Katabutyl. $\text{XC} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$