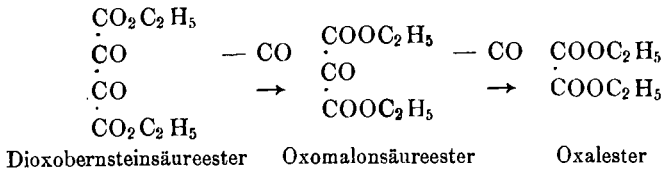


Carbonylgruppe die Homologie bedingt. Die vorliegende Abhandlung enthält den Abbau dieser Reihe durch Abspaltung von Kohlenoxyd in der Hitze:



Ob bei diesen Reactionen die mit Oxäthyl verbundene Carbonylgruppe oder eine mittelständige Carbonylgruppe austritt, müssen weitere Versuche zeigen. Auf den ersten Blick scheint das letztere das Wahrscheinlichere zu sein, aber wenn man sich daran erinnert, dass man unter geeigneten Bedingungen aus Oxalester Kohlenoxyd abspalten und Kohlensäureester gewinnen kann, so regen sich Zweifel, die sich wohl experimentell lösen lassen.

Uebrigens sind Oxomalonsäureester und Oxalester nicht die einzigen fassbaren, bei der Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters durch Hitze entstehenden Producte. So lässt sich noch ein unter 13 mm Druck bei 155—160° siedender, dickflüssiger, farbloser Ester herausarbeiten, der eine feste, in Alkohol schwer lösliche Säure liefert, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Aehnliche Erscheinungen, wie die oben beschriebenen beobachtete W. Wislicenus¹⁾ bei der Destillation von Oxalessigester und verwandten Verbindungen unter gewöhnlichem Druck.

246. S. Surawicz: Zur Kenntniss der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Landolt.)

Es ist bereits lange bekannt, dass die Hydratisation mehrere physikalische und chemische Veränderungen herbeiführt. Die wasserhaltigen Verbindungen zeigen stets ein kleineres spec. Gewicht, eine geringere Härte und zersetzen sich durch Säuren verhältnissmässig leichter, als die wasserfreien.²⁾ Dass die Krystallwasseraufnahme oder Abgabe mit einer Aenderung der Form des Körpers verknüpft ist, darauf machten zuerst Laurent (1848) und Nordenskjöld (1874) aufmerksam. Die morphologische Verschiedenheit der wasser-

¹⁾ Diese Berichte 27, 792.

²⁾ Lemberg, Z. d. D. Geolog. Ges. (1885) 1006—1007.

freien und wasserhaltigen Verbindungen einerseits, sowie die der Verbindungen mit verschiedenem Krystallwassergehalt unter einander ist heutzutage an unzähligen Beispielen constatirt, dennoch eine allgemeine durch Hydratisation bedingte krystallographische Gesetzmässigkeit ist bis jetzt noch nirgends verzeichnet worden. Thatsächlich lässt sich vorläufig eine solche bei denjenigen Verbindungen, die in mehreren wasserhaltigen Krystallformen vorkommen, kaum constatiren. Zwar ist von Lehmann¹⁾ die Meinung ausgesprochen worden, dass »Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt (FeCl_2 , CoCl_2) im Verhältniss physikalischer Morphotrophie stehen, doch gilt dies nicht in allen Fällen im strengen Sinne.« Selbst Rinne, der in neuerer Zeit die Veränderungen der Zeolithe durch Entwässerung studirte, indem er ganze Krystalle bis zum Trübwerden erhitze, dann durch Eintauchen in Oel durchsichtig machte und nun im polarisirten Lichte beobachtete, deutete das Resultat seiner Untersuchungen folgenderweise: »Die Entwässerung der mimetischen Krystalle stellt einen Pseudomorphosenprozess dar. Die Entwässerungsproducte besitzen oft diejenige höhere Symmetrie, welche durch die Zwillingbildung gleichsam nur nachgeahmt wird.«²⁾ Die Frage nach der morphologischen Verschiedenheit der wasserfreien und wasserhaltigen Krystalle wird von ihm hiermit nur insofern berührt, als sie in Zusammenhang mit der Mimesie steht.

Vergleicht man aber die bis jetzt bekannten wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen mit einander,³⁾ so stösst man auf die auffallende Thatsache, dass die ersteren einem Krystallssysteme entweder von höherer Symmetrie oder aber — was seltener der Fall ist — von gleicher, wie die Hydrate, angehören. Die folgende Tabelle, deren Angaben hauptsächlich den Werken: Gmelin-Kraut (Handb. der anorg. Chemie, 1872—1880), Rammelsberg (Handb. d. krystallograph. Chem., 1882, und Chem. Abhandl. 1838—1888), Graham-Otto (Ausf. Lehrb. d. Chem., I. III. 1893) etc. entnommen worden, bestätigt das Gesagte.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. (1887) I., 17.

²⁾ Sitzungsber. d. K. pr. Akad. d. Wiss. (1890) 1163. Auszug in Groth's Zeitschr. f. Kryst. u. Min. (1893) 412—415.

³⁾ S. Thugutt machte mich freundlichst auf die hier anzuführende Stelle seiner Magisterschrift (Mineralchemische Studien. Z. f. anorg. Chem. (1892) 2, 68) aufmerksam, als das Resultat der folgenden Tabelle ihm mitgetheilt wurde. Thugutt äusserte sich gelegentlich eines künstlichen Natronnephelinhydrats folgenderweise: »Die Deutung desselben als Natronnephelinhydrat erscheint gar nicht unwahrscheinlich. Die Verschiedenheit der Krystallform spricht noch nicht dagegen. Der Uebergang von einer höheren zu niedrigerer Symmetrie durch stattgefundene Wasseraufnahme allein ist eine nicht so selten beobachtete Erscheinung.«

	Formel	System
Kochsalz	NaCl	regulär
Wasserhaltiges Kochsalz	NaCl . 2 H ₂ O	monoklin
Natriumbromid	NaBr	regulär
Wasserhaltiges Natriumbromid	NaBr . 2 H ₂ O	monoklin
Natriumjodid	NaJ	regulär
Wasserhaltiges Natriumjodid	NaJ . 2 H ₂ O	monoklin
Lithiumchlorid	LiCl	regulär
Wasserhaltiges Lithiumchlorid	LiCl . 2 H ₂ O	tetragonal
Chlorcalcium	CaCl ₂	regulär
Wasserhaltiges Chlorcalcium	CaCl ₂ . 6 H ₂ O	tetragonal
Eisenchlorür	FeCl ₂	hexagonal
Wasserhaltiges Eisenchlorür	FeCl ₂ . 4 H ₂ O	monoklin
Zinnchlorür	SnCl ₂	tetragonal
Wasserhaltiges Zinnchlorür	SnCl ₂ . 2 H ₂ O	monoklin
Aluminiumfluorid	Al ₂ F ₆	hexagonal
Fluellit	Al ₂ F ₆ . 2 H ₂ O	rhombisch
Eisenchlorid	Fe ₂ Cl ₆	hexagonal
Wasserhaltiges Eisenchlorid	Fe ₂ Cl ₆ . 6 H ₂ O	rhombisch
Zirkoniumfluorid	ZrF ₄	hexagonal
Wasserhaltiges Zirkoniumfluorid	ZrF ₄ . 3 H ₂ O	triklin
Bromsaures Natrium	NaBrO ₃	regulär
Wasserhaltiges bromsaures Natrium	NaBrO ₃ . H ₂ O	tetragonal(?) ¹⁾
Jodsaures Kalium	KJO ₃	regulär
Wasserhaltiges jodsaures Kalium	KJO ₃ . 3 H ₂ O	rhombisch
Chlorsaures Lithium	LiClO ₃	regulär
Wasserhaltiges chlorsaures Lithium	LiClO ₃ . 1/2 H ₂ O	tetragonal(?) ²⁾
Ueberjodsaures Natrium	NaJO ₄	tetragonal
Wasserhalt. überjodsaures Natrium	NaJO ₄ . 3 H ₂ O	hexagonal
Platinchloridammoniak	PtCl ₄ . 4 NH ₃	regulär
Wasserhalt. Platinchloridammoniak	PtCl ₄ . 4 NH ₃ . H ₂ O	(amorph)
Palladiumchlorürammoniak	PdCl ₂ . 2 NH ₃	regulär
Wasserh. Palladiumchlorürammoniak	PdCl ₂ . 2 NH ₃ . H ₂ O	tetragonal
Chlorzinkkalium	2 KCl . ZnCl ₂	rhombisch
Wasserhaltiges Chlorzinkkalium	2 KCl . ZnCl ₂ . H ₂ O (?)	triklin
Chlorthalliumammonium	3 NH ₄ Cl . TlCl ₃	regulär
Wasserhalt. Chlorthalliumammonium	3 NH ₄ Cl . TlCl ₃ . 2 H ₂ O	rhombisch
Baryumzinnfluorid	BaSnF ₆	hexagonal
Wasserhaltiges Baryumzinnfluorid	BaSnF ₆ . 3 H ₂ O	monoklin
Calciumoxyd	CaO	regulär
Calciumhydroxyd	Ca(OH) ₂	(amorph)
Strontiumoxyd	SrO	regulär
Strontiumhydroxyd	Sr(OH) ₂	tetragonal

¹⁾ Vierseitige Nadeln.

²⁾ Prismatische Säulen.

	Formel	System
Baryumoxyd	BaO	regulär
Baryumhydroxyd	Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O	tetragonal
Periklas	MgO	regulär
Bruцит	Mg(OH) ₂	tetragonal
Manganosit	MnO	regulär
Pyrochroit	Mn(OH) ₂	(blättrig?)
Zinkoxyd	ZnO	tetragonal
Zinkhydroxyd	Zn(OH) ₂	rhombisch
Bunsenit	NiO	regulär
Nickelhydroxyd	Ni(OH) ₂	(amorph)
Eisenglanz	Fe ₂ O ₃	tetragonal
Göthit	Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	rhombisch
Braunit	Mn ₂ O ₃	tetragonal
Manganit	Mn ₂ O ₃ · H ₂ O	rhombisch
Korund	Al ₂ O ₃	hexagonal
Diaspor	Al ₂ O ₃ · H ₂ O	rhombisch
Hydrargillit	Al ₂ O ₃ · 3 H ₂ O	monoklin
Baryumnitrat	Ba N ₂ O ₆	regulär
Wasserhaltiges Baryumnitrat	Ba N ₂ O ₆ · 6 H ₂ O	hexagonal
Strontiumnitrat	Sr N ₂ O ₆	regulär
Wasserhaltiges Strontiumnitrat	Sr N ₂ O ₆ · 4 H ₂ O	monoklin
Rosecobaltnitrat	Co ₂ N ₆ O ₁₈ · 10 NH ₃	tetragonal
Wasserhaltiges Rosecobaltnitrat	Co ₂ N ₆ O ₁₈ · 10 NH ₃ · 2 H ₂ O	monoklin
Zinkblende	ZnS	regulär
Wasserhaltige Zinkblende	ZnS · ½ H ₂ O	rhombisch
Magnesit	MgCO ₃	hexagonal
Wasserhaltiger Magnesit	MgCO ₃ · 3 H ₂ O	rhombisch
Wasserhaltiges Magnesiumcarbonat	MgCO ₃ · 4 od. 5 H ₂ O	monoklin
Nickelcarbonat	NiCO ₃	hexagonal
Wasserhaltiges Nickelcarbonat	NiCO ₃ · 3 H ₂ O	monoklin
Zinkspath	ZnCO ₃	hexagonal
Wasserhaltiger Zinkspath	5 ZnCO ₃ · H ₂ O	(amorph)
Lithiumsulfat	Li ₂ SO ₄	hexagonal
Wasserhaltiges Lithiumsulfat	Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	monoklin
Anhydrit	CaSO ₄	rhombisch
Gyps	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	monoklin
Natriumselenat	Na ₂ SeO ₄	rhombisch
Wasserhaltiges Natriumselenat	Na ₂ SeO ₄ · 10 H ₂ O	monoklin
Kupfersulfat	CuSO ₄	rhombisch
Wasserhaltiges Kupfersulfat	CuSO ₄ · 3 H ₂ O	monoklin
Wasserhaltiges Kupfersulfat	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	triklin
Kaliumlithiumsulfat	K ₂ SO ₄ · Li ₂ SO ₄	hexagonal
Wasserhaltiges Kaliumlithiumsulfat	K ₂ SO ₄ · H ₂ O ₄ (Li ₂ SO ₄ H ₂ O)	monoklin
Wolframsaures Cadmium	Cd WoO ₄	rhombisch
Wasserhalt. wolframsaures Cadmium	Cd WoO ₄ · H ₂ O	(amorph)

	Formel	System
Quarz (Tridymit)	SiO_2	{ hexagonal { (od. triklin)
Opal	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(amorph)
Phosphorigsaures Ammoniak	NH_4HPO_3	rhombisch
Wasserh. phosphorigsaur. Ammoniak	$\text{NH}_4\text{HPO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Haidingerit	CaHAsO_4	rhombisch
Pharmakolith	$\text{CaHAsO}_4 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Wapplerit	$\text{CaHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	triklin
Unterphosphorigsaures Baryum	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	rhombisch
Wasserh. unterphosphorigs. Baryum	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	monoklin
Oxalsäure ¹⁾	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	rhombisch
Wasserhaltige Oxalsäure	$\text{C}_2\text{C}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Traubensaures Natrium	$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2$	rhombisch
Wasserhalt. traubensaures Natrium	$\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Maleinsäureanhydrid	$(\text{C}_2\text{O H})_2 \cdot \text{O}$	rhombisch
Maleinsäure ²⁾	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	monoklin
Benzoölsäureanhydrid	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	rhombisch
Benzoölsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	monoklin
Willemit	Zn_2SiO_4	hexagonal
Kieselzinkerz	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rhombisch
Mejonit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	hexagonal
Zoisit ³⁾	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rhombisch
Thenardit	Na_2SO_4	rhombisch
Wasserhaltiger Thenardit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	»
Wasserhaltiges Natriumsulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	monoklin
Kaliumtellurbromid	$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4$	rhombisch
Wasserhaltiges Kaliumtellurbromid	$2\text{KBr} \cdot \text{TeBr}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	»
Saures schwefligsaures Kali	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	monoklin
Wasserh. saures schwefligsaures Kali	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	»
Rubidiumplatinnitrit	$\text{Rb}_2\text{PtN}_4\text{O}_8$	monoklin
Wasserhaltiges Rubidiumplatinnitrit	$\text{Rb}_2\text{PtN}_4\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	»

¹⁾ Rechts- und Linksweinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ist monoklin, die wasserhaltige Traubensäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) triklin. Infolge ihrer bekannten structur-chemischen Verschiedenheit dürfen dieselben als eine Bestätigung der krystallographischen Gesetzmässigkeit der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen nicht gelten.

²⁾ Ob die in dieser Tabelle herrschende Gesetzmässigkeit sich auf organische Verbindungen, wie Säurehydrate und Säureanhydride übertragen wird, ist kaum zu erwarten. Bei der Phtalsäure und Bernsteinsäure gehört das Anhydrid und das Hydrat einem und demselben (rhombischen) Systeme an.

³⁾ Der empirischen Zusammensetzung nach kann Zoisit dem Mejonit wohl an die Seite gestellt werden. Dieselben müssen aber wahrscheinlich eine von einander ganz verschiedene molecular-chemische Structur haben. Darauf hin weist das grössere spec. Gewicht des wasserhaltigen Zoisits dem wasserfreien Mejonit gegenüber.

	Formel	System
Saures oxalsaures Thallium	C_2O_4HTl	monoklin
Wasserh. saures oxalsaures Thallium	$C_2O_4HTl \cdot \frac{1}{2} H_2O$	»
Traubensäure	$C_4H_6O_6$	triklin
Wasserhaltige Traubensäure	$C_4H_6O_6 \cdot H_2O$	»
Salpeters. Ammonplatinammoniak	$PtN_2O_6 \cdot 4NH_3$	monoklin
Wasserhalt. salpeters. Ammonplatinammoniak	$PtN_2O_6 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$	»
Schwefels. Natron-Lithion	$NaLiSO_4$	hexagonal
Wasserh. schwefels. Natron-Lithion	$\left\{ \begin{array}{l} Li_2SO_4 \cdot 3H_2O \\ + n(Na_2SO_4 \cdot 3H_2O) \end{array} \right.$	»
Wolframsaures Kalium	K_2WO_4	triklin (?)
Wasserhalt. wolframsaures Kalium	$K_2WO_4 \cdot H_2O$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{triklin und} \\ \text{monoklin} \end{array} \right.$
Pyrophosphorsaures Thallium	$Tl_4P_2O_7$	monoklin
Wasserh. pyrophosphors. Thallium	$Tl_4P_2O_7 \cdot 2H_2O$	»
Cholsäure	$C_{24}H_{40}O_5$	rhombisch
Wasserhaltige Cholsäure ¹⁾	$C_{24}H_{40}O_5 \cdot H_2O$	»

Aus der Tabelle geht hervor, dass die wasserfreien Verbindungen meistentheils einem Krystallsysteme von höherer Symmetrie, als die wasserhaltigen, angehören. Die Hydratisation bedingt demnach eine Verminderung der krystallographischen Symmetrie, folglich auch eine wesentliche Veränderung der thermischen, optischen und mehrerer anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zu den letzteren gehören unter anderen: Verminderung des specifischen Gewichts und Härte, grösseres specifisches Volum, wie es aus den unten ²⁾ an-

¹⁾ Nun gibt es noch eine ganze Anzahl Verbindungen, die in wasserhaltigem und wasserfreiem Zustande in Krystallformen vorkommen, wie z. B. borsaures Natrium, unterschwefligsaures Strontium, Jodsäure, Bleioxyd, Aluminiumchlorid, Thalliumchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, kieselsaures Eisenoxydul, salpetersaures Platin-Kaliumnitrit u. s. w. Leider können ihre Krystallsysteme nicht mit Sicherheit angegeben werden. ($NaBO_2$ -sechseitige Säulen (?), $NaBO_2 \cdot 8H_2O$ -monoklin; SrS_2O_3 -rhomboidale Krystalle (?), $SrS_2O_3 \cdot 8H_2O$ -monoklin, PbO -rhombisch, $Pb(OH)_2$ -vierseitige Prismen (?)) u. s. w.)

²⁾ Da das spec. Gewicht der wasserhaltigen Verbindungen kleiner, das Moleculargewicht grösser ist, als das der wasserfreien, so muss das spec. Volum, als Quotient aus Molecular- und spec. Gewicht bei den wasserhaltigen Krystallen stets grösser sein, als bei den wasserfreien. Die Differenz ergibt das vom Krystallwasser eingenommene Volum. Dividirt man dieselbe durch die Anzahl der Moleküle Krystallwasser, so bekommen wir das Volum je

geführten Zahlen ersichtlich ist. Die vollständige Entwässerung der Krystalle muss demnach die krystallographische Symmetrie da,

eines Mol. Krystallwasser. Die ersteren sind in der folgenden Tabelle in ganzen Zahlen, die letzteren in Decimalbrüchen angegeben.

	Volum					Spec. Gewicht		
	des Hydrates	der wasserfreien Verbindung	des Krystallwassers (Differenz)	von je 1 Mol. H ₂ O im Mittel	Contraction (für je 1 Mol. H ₂ O im Mittel)	der wasserfreien Verbindung	des Hydrates	Berechnet unter der Annahme, das Volum von 1 Mol.
NaBr + 2H ₂ O	64	33	31	15.5	4.1	3.079	2.165	2.2
NaJ + 2H ₂ O	76	43	33	16.5	3.1	3.45	2.448	2.5
BaCl ₂ + 2H ₂ O	80	56	24	12	7.6	3.7	3.052	3.0
CaCl ₂ + 6H ₂ O	136	51	85	14.1	5.5	2.16	1.612	1.6
BaBr ₂ + 2H ₂ O	91	70	21	10.5	9.1	4.23	3.674	3.4
SrBr ₂ + 2H ₂ O	151	63	88	14.7	4.9	3.895	2.358	2.4
BaJ ₂ + 7H ₂ O	141	80	61	8.7	10.9	4.917	3.672	2.9
FeCl ₂ + 4H ₂ O	105	50	55	14	5.6	2.528	1.9372	1.9
BaO . H ₂ O	38	27	11	11	8.6	5.456	4.495	4.2
Ba(OH) ₂ + 8H ₂ O	130	38	152	19	0.6	4.495	1.656	2.0
SrO . H ₂ O	33	22	11	11	8.6	4.75	3.625	3.4
Sr(OH) ₂ + 8H ₂ O	190	33	152	19.6	—	3.625	1.396	1.8
MgO . H ₂ O	24	11	13	13	6.6	3.75	2.4	2.3
Mn ₂ O ₃ + H ₂ O	41	34	7	7	12.6	4.7	4.335	3.7
Fe ₂ O ₃ + H ₂ O	42	32	10	10	9.6	5.169	4.2	3.9
SrN ₂ O ₆ + 6H ₂ O	134	74	60	10	9.6	2.857	2.113	1.8
Na ₂ CO ₃ + 10H ₂ O	196	44	152	15.2	4.4	2.407	1.456	1.5
Na ₂ CO ₃ . K ₂ CO ₃ + 12H ₂ O	282	95	187	15.6	4	2.563	1.633	1.7
Na ₂ SO ₄ + 10H ₂ O	234	60	174	17.4	2.2	2.681	1.455	1.7
CaSO ₄ + 2H ₂ O	78	44	34	17	2.6	3.102	2.2	2.4
FeSO ₄ + 7H ₂ O	148	54	94	13.4	6.2	2.841	1.884	1.8
Al ₂ O ₃ + H ₂ O	35	25	10	10	9.6	4	3.4	3.1
CuSO ₄ + 5H ₂ O	109	44	65	13	6.6	3.53	2.280	2.2
Zn ₂ SiO ₄ + H ₂ O	69	57	12	12	7.6	3.9	3.5	3.4

Aus der Tabelle folgt, dass das spec. Volumen eines Moleküls Krystallwasser bei verschiedenen Verbindungen innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Da das normale Volum je eines Moleküls Krystallwassers (im festen Zustande)

19.64 betragen muss ($\frac{18}{0.9117}$ bei 0° C. und 760 mm B.), so findet bei der

Hydratisation eine stärkere oder schwächere Contraction statt, je nach der chemischen Beschaffenheit der wasserfreien Verbindung, die demgemäss von Substanz zu Substanz variiert. Bei den angeführten Verbindungen ist die Contraction im Minimum beim Strontium- und Baryumhydroxyd, im Maximum beim Manganoxyd, dessen Krystallwasser das kleinste spec. Volum 7 hat. (Uebrigens darf diese Zahl 7 die Bedeutung eines Minimums nicht beanspruchen.)

wo es möglich ist, erhöhen¹⁾. Die morphotrope Function des Krystallwassers ist also bei den wasserfreien Verbindungen eine derartige, dass sie die Symmetrie der letzteren vermindert. Bemerkenswerth ist jedenfalls die gleiche Symmetrieveränderung, die einige wasserfreie isomorphe Krystallformen (NaCl , NaBr , NaJ , Al_2O_3 , Fe_2O_3) durch eine und dieselbe Anzahl Krystallwasser erfahren. Diese gleiche Veränderung deutet vielleicht auf einen innigeren Isomorphismus der wasserfreien Verbindungen hin. Den Elementen Cl, Br und J kommt also eine gleiche morphotrope (richtiger symmetrotrope) Function zu in Bezug auf (die wasserfreien und wasserhaltigen) Natriumsalze; sie sind mit einander isomorphotrop (isosymmetrotrop). Isomorphotrop sind ferner Al und Fe in den Oxyden, Na und Li sind dagegen in den Chloriden anisomorphotrop.

Im neu erschienenen 1. Bd., Abth. 1 von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie (1893, 368) sind Beispiele angegeben, wo das durchschnittliche Volum je 1 Moleküls Krystallwasser zwischen 13.1 und 15.8 liegt, woraus der Schluss gemacht wird: »In keinem Falle findet man das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volume, welche das Salz und das Wasser im festen Zustande unverbunden einnehmen.« Beim Vergleich der spec. Volume wasserfreier und wasserhaltiger Salze findet man thatsächlich nur Contraction. Vergleichen wir aber wasserhaltige Salze unter einander, so findet man zuweilen auch Dilatation. Das spec. Volum von $\text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (spec. Gew. 2.591) hat, 21. Es sind also Fälle möglich, wo Dilatation stattfindet. Bei den wasserhaltigen Strontium- und Baryumhydroxyden nähert sich das Volum der wasserhaltigen Verbindung der Summa der Volumina der Bestandtheile. Beträge das durchschnittliche Volum je eines Moleküls Krystallwasser 13.1 bis 15.8, so hätten wir ein sicheres Mittel an der Hand, aus dem bekannten spec. Gew. der wasserfreien Verbindung das der wasserhaltigen zu bestimmen. Man würde dann zum spec. Volum der ersteren das Product aus der Anzahl Krystallwasser auf etwa 14 hinzuzaddiren und nun den Quotienten aus dem Moleculargewicht der wasserhaltigen Verbindung und dieser Summe bestimmen. In der Tabelle sind die auf diese Weise berechneten spec. Gewichte der wasserhaltigen Krystalle angegeben worden. Die Abweichungen von den thatsächlichen spec. Gewichten sind in vielen Fällen sehr bedeutend. (Dieselben müssen da am grössten sein, wo 1) das Volum des Krystallwassers viel kleiner oder grösser als 14, 2) das Moleculargewicht der wasserfreien Verbindung ein kleines und 3) die Anzahl der Krystallwasser dagegen eine grosse ist.)

¹⁾ Gehört ein Mineral oder eine chemische Verbindung im wasserhaltigen Zustande dem regulären System an, so finden wir gewöhnlich ihre wasserfreien Krystallformen weder in der Natur, noch unter den künstlichen Laboratoriumsproducten. Beispiele hierfür: Analcim, bromsaurer Magnesium, -Zink, -Nickel und -Cobalt, Alaune, vanadinsaures Natrium, phosphorsaures Natrium-Fluornatrium, Natriumsulf- und Natriumselenantimoniat, Natriumsulfostannat, Bleiplatinchlorid u. s. w. Als Ausnahme könnte Zinkhydroxyd (siehe weiter) angeführt werden.

Das in der Tabelle angeführte überjodsäure Natrium könnte als eine Abweichung von der erwähnten Symmetriegesetzmässigkeit der wasserhaltigen Krystalle angesehen werden. Es gehört aber glücklicherweise zu den am genauesten untersuchten krystallographischen Körpern.

Das wasserfreie Natriumjodat ist tetragonal, das Hydrat hexagonal und zwar rhomboëdrisch-tetartoëdrisch. Nun ist die rhomboëdrische Tetartoëdrie des hexagonalen Systems mit 7 Elasticitätsaxen in Bezug auf Symmetrie geringer, als die holoëdrische Form des tetragonalen. Ueberjodsäures Natron muss deshalb als eine Bestätigung der erwähnten krystallographischen Gesetzmässigkeit gelten.

Der wasserfreie Thenardit weist gegenüber dem Natriumsulfat mit 10 Mol. Wasser eine höhere krystallographische Symmetrie auf, andererseits aber gehört er demselben rhombischen System an, wie das mit 7 Mol. Wasser krystallisirende Natriumsulfat. Bei den 10 darauf folgenden Verbindungen gehören die wasserfreien und wasserhaltigen einem und demselben Krystallsystem an. Unter Umständen kann also die Addition von Krystallwasser die Symmetrie der wasserfreien Verbindung unverändert lassen.

Diese Thatsache würde demnach ein Analogon haben in den Untersuchungen von Hiortdahl, der die äusserst geringe Wirkung der sich an salzsaurem Piperidin und Methylpiperidin anlagernden Goldchloridmoleküle auf die Gestalt der ursprünglichen Verbindung und in denen von Beckenkamp, der dieselbe geringe Wirkung bei der Addition von Methyl-, Aethyl-, Allylalkoholmolekülen zu Chinidin, und Wasser-, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Allylalkohol und Aethylen-glycolmolekülen zur Cholsäure constatirt hat (Graham-Otto, 1893, I, 1, 259). Allein wir sind in denjenigen Fällen, wo wasserhaltige und wasserfreie Verbindungen einem und demselben Krystallsysteme angehören, zu der Frage berechtigt, ob einerseits die Symmetrie der ersteren innerhalb eines und desselben Systems geringer ist, wie dies, z. B. beim sauren schwefelsauren Natronlithion der Fall sein könnte und ob dieselben mit einander identisch sind. Da die Erscheinungen der Isomerie, Metamerie und Polymerie zweifellos bei den festen Körpern vorkommen, so kann man von vornherein erwarten, dass wir bei unseren Betrachtungen auch solche wasserhaltige Verbindungen mit wasserfreien vergleichen werden, die, wäre ihnen ihr Krystallwasser entzogen, isomere, metamere etc. Formen der letzteren sein würden. Ein Vergleich solcher wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen kann zu Symmetrieabweichungen Anlass geben. Deutet man, z. B. das wasserhaltige, schwefligsaure Kalium als $K_2SO_3 + H_2SO_3$ oder als $KHSO_3$, wie Rammelsberg es ja zulässt, so ist das wasserfreie Salz mit dem wasserhaltigen nicht identisch.

Das wasserhaltige pyrophosphorsaure Thallium könnte als Dithalliumphosphat ($\text{Tl}_2 \text{HPO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) angesehen werden etc. Da aber diese Ansichten rein hypothetischer Natur sind und wegen Mangel an Kenntniss der molecular-chemischen Structur der Krystalle jeder sicheren Grundlage entbehren, muss die Entscheidung der angeführten Frage vorläufig ausbleiben.

Auf die erwähnten Ursachen sind vielleicht folgende Thatsachen und Abweichungen zurückzuführen. Zinkoxyd ist, wie oben angegeben, hexagonal; Zinkhydroxyd rhombisch. Lässt man aber eine gesättigte Lösung von Zinkhydroxyd in Natronlauge mehrere Wochen stehen, so scheiden sich reguläre Octaëder von der Zusammensetzung: $\text{Zn}(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{O}$ ab. Ob die molecular-chemische Zusammensetzung der hierbei gebildeten Krystalle mit den ursprünglichen identisch oder aber die ersteren isomere, metamere oder polymere Formen der letzteren darstellen, lässt sich vorläufig nicht feststellen. Beim rhombischen Bleioxyd ist zwar keine Abweichung von der oben angeführten Gesetzmässigkeit zu verzeichnen, wohl aber eine krystallographische Veränderung beim Stehen den Winter hindurch in einer verschlossenen Flasche. Ebensovienig ist die molecular-chemische Veränderung bekannt, die so häufig bei Krystallen durch Temperatur und Druck bedingt wird (Augite und Hornblenden). (Möglicherweise bewirkt der Hydratisationsprocess bei manchen Verbindungen eine Zerlegung der polymerisirten festen Moleküle in einfachere (Dissociation), deren Grösse von Druck und Temperatur abhängig ist.)

Im völligen Widerspruch mit der angeführten Gesetzmässigkeit stehen die Brom-Abkömmlinge des Anhydroecgonins und saures, schwefelsaures Natrium. Da die ersteren im wasserfreien Zustande monoklin, im wasserhaltigen tetragonal¹⁾, NaHSO_4 triklin, $\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ monoklin, so müssen dieselben als ein Widerspruch der aus der Tabelle hervorgehenden Gesetzmässigkeit angesehen werden.

Die Widersprüche, die bei einigen Mineralien auftreten, sind nur scheinbare. So gehört Analcim ($\text{Na}_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) dem regulären System an, während der gleich zusammengesetzte Jadeit ($\text{Na}_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) monoklin ist; Cerussit (PbCO_3) ist rhombisch, Hydrocerussit hexagonal; Zinkosit (ZnSO_4) rhombisch, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auch rhombisch ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist monoklin) etc. Abgesehen nun davon, dass die beiden ersteren verschiedenen Silicatgruppen angehören, enthält Jadeit immer Beimengungen von Eisen, Calcium und Magnesium; Hydrocerussit ist ein basisches, bleihaltiges Mineral, Zinkosit ist nicht reines Zinksulfat (das wasserfreie, reine Zinksulfat ist amorph). Solche wasserfreien und wasserhaltigen Minerale dürfen

¹⁾ A. Eichengrün, Zeitschr. f. Kryst. (1891) 19, 374.

deshalb in morphologischer Hinsicht mit einander gar nicht verglichen werden. Dass fremde Beimengungen, ja sogar Spuren derselben die Krystallisation stark beeinflussen, ist längst bekannt. Es darf nur auf die Ausscheidung des kohlensauren Calciums in Form von Arragonit bei Gegenwart von Spuren Strontium hingewiesen werden. So kann man z. B. gewässertes, kohlensaures Calcium in Form von Arragonit oder Kalkspath bei Gegenwart verschiedener Verunreinigungen erhalten. Die Aufklärung der Frage über die morphologischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Krystalle ist deshalb weniger von den in der Natur vorkommenden, stets fremde Beimengungen enthaltenden Mineralien, als von den auf künstlichem Wege dargestellten, chemisch reinen Producten zu erwarten. Bei diesen gehören aber die wasserfreien meistentheils einem Krystall-systeme von höherer Symmetrie, als die wasserhaltigen, an. Durch die intramoleculare Anlagerung von Krystallwasser können die gegenseitigen Anziehungen der wasserfreien Verbindungen sich verändern und zu einer modificirten Structur des Krystalls, folglich auch zu neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften, Axenverhältnissen, Winkelgrößen etc. Anlass geben. Nun ist aber auch die Annahme zulässig, dass eine solche Addition in gewissen Fällen keine oder nur eine geringe Aenderung der ursprünglichen Symmetrie hervorruft, wie dies für die erwähnten Chinidin-Additionsproducte, die sämtlich mit einander isomorph sind, und für die Cholsäure-Reihe, wo eine Aenderung der geometrischen Constanten wohl wahrzunehmen ist, zutrifft. Die Symmetrieveränderungen der Krystalle durch Hydratisation sind, wie erwähnt, morphotrope Functionen der Wassermoleküle. Sicherlich ist demnach die Thatsache, dass der bei weitem grössere Theil der wasserfreien Krystalle einen höheren Grad von Symmetrie besitzen, als die hydratisirten, kein Zufall in der Natur. Darauf hin weisen auch die Versuche von Rinne. Die Ursache hierfür muss in der Verschiedenheit der molecular-chemischen Structur derselben, die die theoretische Chemie zu lösen hat, gesucht werden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinen aufrichtigen Dank den HHrn. Prof. F. Lewinsohn-Lessing und G. Tammann für ihr freundliches Entgegenkommen und gütiges Interesse an der angeführten Gesetzmässigkeit zum Ausdruck zu bringen.

Dorpat, März 1894.