

Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser)

von

Leopold Schneider,

Adjunct am k. k. General-Probiramt in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1890.)

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde nur jenes Wasser als chemisch gebunden betrachtet, welches durch directe Aufnahme in Bindung tritt und aus derselben ganz allgemein durch Erhitzen wieder erhalten werden kann. Wenn man nur in diesen Verbindungen das Wasser als solches enthalten annimmt, so dürfte eine chemische Bindung des Wassers nicht bestritten werden können.

Diese Verbindungen sind theils fest, theils flüssig. In allen Fällen findet man jedoch, dass derartige Verbindungen ein grösseres specifisches Gewicht zeigen, als dem Mittel der beiden zusammensetzenden Theile entspricht. Häufig werden wasserhaltende Verbindungen noch überdies von Wasser gelöst. Die Anschauung, dass derartige Verbindungen, sobald sie in Wasser gelöst werden, auch noch fortbestehen, ist eine viel bestrittene. Aus Analogien aus der Chemie ist nicht anzunehmen, dass Körper, welche mit Wasser chemische Bindungen einzugehen im Stande sind, das Vermögen verlieren, sobald man dasselbe im Überschusse hinzugibt. Die bei der Auflösung auftretenden Volumveränderungen sprechen jedoch noch ganz unzweideutig für eine chemische Bindung auch in wässriger Lösung.

Berechnet man aus den Verbindungen der festen Salze mit Wasser die Dichte des letzteren unter der Annahme, dass die Salze bei der Bindung keine weitere Verdichtung erleiden, so erhält man trotz der mannigfaltigen Verhältnisse, in welchen das

Wasser gebunden erscheint, eine der Grösse $\frac{6}{5}$ oder der Grösse $\frac{4}{3}$ sehr nahe kommende Verdichtung.

A.

Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$.

Als Beispiele für diese Verdichtungsform des Wassers können folgende in der Tabelle angeführte feste Verbindungen von Salzen und Wasser gelten:

Wasserfreie Verbindung	Spec. Gewicht	Autor	Gebundenes Wasser	Spec. Gewicht der wasserhaltigen Verbindung	Autor	Hieraus berechnete Dichte des Wassers
NaBr.....	2·95—3·08	—	2 OH ₂	2·165	Favre	1·20
BaCl ₂	4·156	Boullay	2 OH ₂	3·05	Karsten	1·20
SrCl ₂	3·0	Favre	6 OH ₂	1·93	Favre	1·2
Na ₂ OCO ₂	2·509	Filhol	10 OH ₂	1·475	Schiff	1·19
2NaOH.....	2·00	Dalton	7 OH ₂	1·405	Hermes	1·19
CaSO ₄	3·1	Filhol	2 OH ₂	2·3	—	1·2
Al ₂ O ₆ 3SO ₃	2·74	Karsten	18 OH ₂	1·67	Playfaire und Soule	1·20
Na ₂ O2B ₂ O ₃	2·37	Favre und Valson	5 OH ₂	1·815	Payen	1·19
CaON ₂ O ₅	2·50	Favre und Valson	4 OH ₂	1·88	Favre	1·20
K ₂ O ₁ Al ₂ O ₃ 4SO ₃	2·689	Petterson	24 OH ₂	1·72	Kopp und Schiff	1·20
Al ₂ O ₃ 3SO ₃	2·74	}	24 OH ₂	1·62	Kopp und Schiff	1·20
(NH ₄) ₂ SO ₄	1·76					
Al ₂ O ₃ 3SO ₃	2·74					
Na ₂ OSO ₃	2·73	—	24 OH ₂	1·69	Petterson	1·19

Noch deutlicher geht diese Verdichtungsform aus der Untersuchung der wässerigen Lösung vieler Salze hervor.

Die chemische Literatur weist eine sehr bedeutende Anzahl von Untersuchungen des specifischen Gewichtes wässeriger Salzlösungen auf. Derartige tabellarische Angaben sind häufig mit vier, ja selbst fünf Decimalen angeführt, vergleicht man jedoch die Angaben verschiedener Autoren, so findet man, dass dieselben bereits um Einheiten der dritten Decimalstelle differiren, daher diese Stelle, aus der Erfahrung nicht mehr mit voller Sicherheit bestimmt, angenommen werden kann. Die in den Tabellen angegebenen Reihen sind durchgehends auf Grund empirisch gefundener Grössen berechnet, und zwar wurden die Zwischenglieder durch einfache arithmetische Interpolation oder durch graphische Darstellung ermittelt und nur in einzelnen Fällen auf Grund empirisch gefundener Gesetzmässigkeiten. Jede Interpolation ohne genaue Kenntniss der Gesetzmässigkeit der Reihe ist mit dem Makel der Willkürlichkeit behaftet, sie kann jedoch, sobald die Pole nahe gelegen sind, mit einer den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern empirischer Bestimmungen entsprechenden Genauigkeit angenommen werden. Je grösser der Abstand, welcher zu interpoliren ist, desto unsicherer werden diese Grössen; ganz verwerflich ist jedoch jede Vervollständigung; einer derartigen Reihe über die gefundenen Pole hinaus, etwa auf Grund einer Entwicklungsformel oder auf Grund graphischer Darstellungen.

Chemische Prozesse gehen bekanntlich nicht der Masse proportional vor sich, sondern nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, es ist somit eine stetige Veränderung der Verdichtungen bei Mischungen von Salz und Wasser nicht zu erwarten, sobald hiebei überhaupt chemische Prozesse vor sich gehen. In der That zeigen wässrige Salzlösungen zweierlei Gesetze der Contraction, nämlich eine der Masse proportionale und eine bestimmten chemischen Verhältnissen entsprechende Contraction.

Eine allgemeine Gesetzmässigkeit dieser Lösungen ist die Contraction beim Vermischen verschieden concentrirter Lösungen eines und desselben Salzes. Die Contraction ist eine sehr geringe, den Massen proportionale. Schon Kremer (Poggendorf, 1855, 2, XCV) zeigt in seinen ganz besonders exact ausgeführten Ver-

suchen an der Contraction von Strontiumchloridlösungen, dass dieselbe ihr Maximum beim Vermischen gleicher Theile Chloridlösung und Wasser erreicht. Dieselbe Erscheinung wurde an allen übrigen Salzlösungen beobachtet. Diese Contraction ist jedoch so gering, dass dieselbe sogar den beiden Forschern A. Michel und L. Kraft (Ann. chim. phys. (3), 41, 471) entgangen ist.

Aber abgesehen von dieser einer Massenwirkung zuzuschreibenden, unbedeutenden Abweichung, sind die Dichten der Salzlösungen nicht den aufgelösten wasserfreien Salzen proportional. Mit Hilfe des aus den vorhergehenden Berechnungen erhaltenen Fingerzeiges ist es jedoch nicht schwer, die diesen Salzlösungen zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit zu finden.

Nimmt man nämlich diejenige Wassermenge, welche, wie früher erwähnt, als chemisch gebunden betrachtet werden kann, auch in den wässerigen Lösungen dieser Verbindungen als noch chemisch gebunden an, und nimmt man das specifische Gewicht dieses chemisch gebundenen Wassers mit $1 \cdot 2 \left(\frac{6}{5}\right)$ in Rechnung, so findet man, dass die specifischen Gewichte der Lösungen der in der vorhergehenden Tabelle angeführten krystallwasserhaltigen Salze den aufgelösten Mengen derselben proportional sind.

Das specifische Gewicht einer wässerigen Salzlösung ist daher von folgenden Factoren abhängig:

- a) Von der Menge des in der Lösung enthaltenen wasserfreien Salzes,
- b) von der Menge des chemisch gebundenen Wassers,
- c) von dem chemisch unveränderten Wasser mit dem specifischen Gewichte 1.

Ausserdem ist noch die vorher erwähnte geringe Contraction bei der Verdünnung mit Wasser zu beobachten. Man ist daher auch umgekehrt im Stande, aus dem specifischen Gewichte einer concentrirten wässerigen Salzlösung die Menge des chemisch gebundenen Wassers zu berechnen, wenn das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes bekannt ist. Die mit Hilfe dieser Berechnungen gefundenen Wassermengen entsprechen bekannten Wasserbindungen, oder erhalten durch ihre Gleichmässigkeit bei ähnlichen Salzen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Man ist daher, aus dem häufigen Zusammentreffen der Voraussetzungen mit den wirklich gefundenen Verhältnissen, berechtigt, nicht bloss eine chemische Bindung des Wassers in wässerigen Lösungen, sondern auch eine Verdichtung dieses Wassers zu dem specifischen Gewichte $1.2 \left(\frac{6}{5} \right)$ als wahrscheinlich anzunehmen.

Als Belege für die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Gesetze dienen folgende Beispiele.

Chlornatrium.

Das specifische Gewicht desselben wurde mit $2.16 - 2.22$, im Mittel mit 2.19 gefunden. Dasselbe bildet mit Wasser eine Verbindung, welche 58.5 Gewichtstheile Salz und 36 Gewichtstheile Wasser enthält, mithin der Formel $\text{NaCl} \cdot 2\text{OH}_2$ entspricht. Nimmt man nun dieses Wasser in der wässerigen Lösung als chemisch gebunden mit dem specifischen Gewichte 1.2 an, so erhält man das specifische Gewicht für eine 25% ige Lösung 1.192 . Gefunden wurde 1.191 bei 20° Schiff, 1.192 bei 15° Gerlach, 1.190 Karsten. Durch Verdünnen wird die Lösung des Kochsalzes nur wenig contrahirt.

	Berechnet	Gefunden		
		Schiff	Gerlach	Karsten
25%.....	1.192	1.191	1.192	1.190
20	1.148	1.149	1.151	1.149
15	1.107	1.109	1.111	1.110
10	1.069	1.070	1.073	1.072
5	1.033	1.034	1.036	1.035
1	1.007	—	1.007	—

Schwefelsaures Natron.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde gefunden: 2.66 , 2.68 , 2.69 , 2.73 , im Mittel 2.70 . Nimmt man 10 Moleküle Wasser in wässriger Lösung gebunden an, so erhält man für eine 12% ige Lösung das specifische Gewicht 1.111 . Gefunden wurde das specifische Gewicht 1.112 .

Bromnatrium.

Das spezifische Gewicht desselben wurde mit 3·08 gefunden. Eine 25%ige Lösung hat das spezifische Gewicht 1·226 Gerlach. Berechnet man aus diesen Angaben, wie viel Wasser das spezifische Gewicht 1·200 besitzen müsste, um bei gleichbleibendem spezifischem Gewichte des Salzes der 25%igen Lösung das spezifische Gewicht 1·226 zu ertheilen, so findet man genau zwei Moleküle Wasser, d. h.: Wenn die 25% Bromnatrium bei der Auflösung $\text{NaBr} \cdot 2\text{OH}_2$ bilden und dieses chemisch gebundene Wasser wie bei den vorher untersuchten Salzen das spezifische Gewicht 1·200 besitzt, so würde die Auflösung dieses Salzes ein spezifisches Gewicht von 1·225 haben. Gefunden wurde 1·226.

Jodnatrium.

Ganz die gleiche Menge gebundenes Wasser findet man für Jodnatrium aus einer 45%igen Lösung, welche nach Gerlach das spezifische Gewicht 1·510 besitzt.

In die Gruppe von Salzen, welche das Wasser in dem Verhältnisse 6 zu 5 verdichten, gehören, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, hauptsächlich die Salze der Haloide.

Gelöstes Salz	Gewichtspercente in Lösung	Gefundenes spec. Gewicht	Autor	Berechnetes spec. Gewicht	Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$	Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor
NaCl	25·0	1·192	Gerlach	1·192	2 OH ₂	2·19	Mittel der bekannten Bestimmungen
KCl	20·0	1·136	„	1·13	2 OH ₂	1·995	
NaBr	25·0	1·226	„	1·225	2 OH ₂	3·08	Kremers
KBr	45·0	1·430	Kremers	1·436	2 OH ₂	2·67	Plaifair
NaJ	45·0	1·510	„	1·509	2 OH ₂	3·45	Filhol

Gelöstes Salz	Gewichtspereente in Lösung	Gefundenes spec. Gewicht	Autor	Berechnetes spec. Gewicht	Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$	Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor
KJ	59·0	1·709	Kremers	1·708	2 OH ₂	3·05	Mittel mehrerer Bestimmungen
KOClO ₂ . . .	10·0	1·066	„	1·066	2 OH ₂	2·35	
NaOClO ₂ . . .	35	1·282	„	1·278	2 OH ₂	2·289	„
KOBrO ₂ . . .	10	1·079	„	1·079	2 OH ₂	3·271	„
NaOBrO ₂ . . .	30	1·289	„	1·286	2 OH ₂	3·339	„
BaCl ₂	25·0	1·270	Gerlach	1·27	4 OH ₂	4·156	Gmelin, Handbuch, S. 157
CdCl ₂	53·3	1·726	Kremers	1·727	4 OH ₂	3·625	
ZnCl ₂	48·0	1·534	„	1·535	4 OH ₂	2·753	„
BaBr ₂	55·0	1·800	Gerlach	1·794	4 OH ₂	4·23	Schiff
BaJ ₂	60·0	1·97	„	1·98	4 OH ₂	4·917	Filhol
SrJ ₂	61·1	1·972	Kremers	1·976	4 OH ₂	4·415	Bödeker
SrCl ₂	34·1	1·382	„	1·382	6 OH ₂	2·933	spec. Gewicht der Verbindung SrCl ₂ ·6OH ₂
SrBr ₂	45·9	1·603	„	1·602	6 OH ₂	3·96	
ZnBr ₂	76·1	2·391	„	2·395	3 OH ₂	3·643	„
NaSO ₄	13·2	1·125	Gerlach	1·125	10 OH ₂	2·69	Schröder

B.

Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{4}{3}$.

Eine zweite Gesetzmässigkeit in der Verdichtung des Wassers durch Metallsalze findet man bei den schwefelsauren

Metallsalzen, welche unter dem Namen der Vitriole bekannt sind.

Die in den Kreis dieser Betrachtungen gezogenen Salze sind: Eisenvitriol, Kupfervitriol, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Manganoxydul.

Das in den angeführten Metallsalzen gebundene Wasser zeigt eine Verdichtung, welche der Grösse $\frac{4}{3}$ bis auf die Genauigkeit, welche die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zulassen, nahe kommt.

Eisenvitriol.

Der Eisenvitriol enthält 126 Gewichtstheile Wasser und 152 Gewichtstheile der wasserfreien Eisenverbindung von der empirischen Formel FeSO_4 . Das wasserfreie Salz hat das specifische Gewicht 2·84, das wasserhältige 1·904.

Berechnet man nun hieraus das specifische Gewicht des Wassers unter der Annahme, dass sich das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes nicht geändert hat, so erhält man 1·36 specifisches Gewicht des Wassers. Berechnet man endlich aus dem Vitriol das specifische Gewicht seiner Lösung, so erhält man für eine 40%ige Eisenvitriollösung das specifische Gewicht 1·235. Gefunden wurde 1·239. Die Resultate der Beobachtung stimmen mithin innerhalb der Beobachtungsfehler mit der Annahme, dass sich das schwefelsaure Eisenoxydul mit sieben Molekülen Wasser verbindet und dasselbe bis zum specifischen Gewichte $\frac{4}{3}$ verdichtet, und dass ferner die Verbindung des Eisensalzes mit dem verdichteten Krystallwasser unverändert, d. h. mit gleicher Bindungsmenge und gleicher Verdichtung des Wassers in Lösung geht.

Kupfervitriol.

Die Verbindung CuSO_4 hat das specifische Gewicht 3·53—3·57, der wasserhältige Vitriol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{aq}$ 2·24—2·29 Plaifayr und Joule, das nach den obigen Annahmen berechnete Wasser mithin ein specifisches Gewicht von circa 1·35.

Berechnet man ferner das spezifische Gewicht seiner wässerigen Lösung unter der Annahme, dass derselbe mit dem spezifischen Gewichte 2·29 in Lösung geht, so erhält man:

Für 24%	berechnet	1·16,	gefunden	1·165
„ 16	„	1·10	„	1·106
„ 8	„	1·05	„	1·051.

Zinkvitriol.

Spezifisches Gewicht der Verbindung ZnSO_4 3·4, 3·52, 3·58, des Vitrioles $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ 2·04, hieraus berechnetes spezifisches Gewicht des Krystallwassers 1·35, 1·32. Eine 60%ige Lösung des wasserhältigen Salzes würde der Rechnung gemäss ein spezifisches Gewicht von 1·44 besitzen. Gefunden wurde 1·445.

Schwefelsaure Magnesia.

MgSO_4 spezifisches Gewicht 2·61

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ spezifisches Gewicht . . . 1·75

Das hieraus berechnete spezifische Gewicht des Wassers ist demnach 1·33.

Eine 51·7% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ enthaltende Lösung hat das spezifische Gewicht 1·288. Das hieraus berechnete spezifische Gewicht des Salzes von der Formel $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ würde 1·76 betragen. Gefunden wurde 1·75.

Manganvitriol.

Die Verbindungen des schwefelsauren Manganoxyduls mit Wasser sind von ganz besonderem Interesse, weil alle Stufen der fortschreitenden Bindung mit Wasser bekannt und deren spezifische Gewichte bestimmt sind. Das wasserfreie Salz (MnSO_4) wurde mit dem spezifischen Gewichte 3·1, 3·24, 3·28 beobachtet.

Es bindet sich der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4 und 5 Molekülen Wasser. Berechnet man nun diese Bindungsstufen mit dem spezifischen Gewichte des im Vitriol gebundenen Wassers

$= \frac{4}{3}$, so erhält man folgende Resultate:

	Berechnetes specifisches Gewicht	Gefundenes specifisches Gewicht
MnSO ₄	—	3·1, 3·24, 3·28 (im Mittel 3·22)
MnSO ₄ +1 <i>aq</i>	2·80	2·84 — Thorpe u. Watts
+2 <i>aq</i>	2·53	2·526 — " "
+3 <i>aq</i>	2·35	2·356 — " "
+4 <i>aq</i>	2·21	2·26 — Topsøe
+5 <i>aq</i>	2·10	2·103 — Thorpe u. Watts

Letztere Verbindung geht auch als solche in wässrige Lösung. Eine 59·4⁰/₁₀₀ige Lösung dieses Salzes hat nach Gerlach ein specifisches Gewicht von 1·451. Dasselbe aus dem specifischen Gewichte des Salzes berechnet, ergibt 1·452.

Nachdem nun nach dieser Art der Berechnung das specifische Gewicht des chemisch gebundenen Wassers bei allen untersuchten Vitriolen = $\frac{4}{3}$ gefunden wurde, und nachdem ausserdem dieselbe Grösse auch dort, wo verschiedene Bindungsstufen ein und desselben Metallsalzes bekannt sind, auch in allen Verbindungsstufen wiedergefunden wurde, so ist man wohl berechtigt, diese Concentration, welche dem Wasser proportional, auch dem Wasser angehörend anzunehmen.

Das in den Vitriolen verdichtete Wasser hat mithin sowohl im festen als flüssigen Zustande das specifische Gewicht $\frac{4}{3}$, was bei gleichmässiger Verdichtung der Elemente desselben einem specifischen Gewichte von $\frac{1}{4\cdot5}$ für Wasserstoff und $\frac{16}{4\cdot5}$ für Sauerstoff entspricht.

Mit Hilfe dieser Verdichtungsgrössen für Wasserstoff $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{4\cdot5}$ und Sauerstoff $\frac{16}{5}$ und $\frac{16}{4\cdot5}$ könnte man nun auch an das Studium der verdichteten Verbindungen anderer Elemente gehen und es liessen sich auch thatsächlich noch Beispiele von annähernden Gesetzmässigkeiten anführen, bei der Neuheit des Gegenstandes könnte jedoch eine allzugrosse Ausdehnung der Übersichtlichkeit schädlich sein. Diese hier angeführten Gesetzmässigkeiten sowohl, wie die durch die gefundenen Gesetzmässigkeiten

mässigkeiten erhärtete Annahme der gleichmässigen Verdichtung des Wassers, sollen nur gleichsam als Schlüssel für weitere Untersuchungen vor Allem im Auge behalten werden.

Die Übereinstimmung der empirisch gefundenen Grössen mit den der angenommenen Gesetzmässigkeiten besitzt ausser dem Interesse, welches jede gefundene Gesetzmässigkeit von Naturerscheinungen bietet, auch eine praktische Seite. Man ist nämlich mit Hilfe derselben im Stande, eine grosse Zahl specifischer Gewichte mit wenig Prämissen zu berechnen, und ist somit einen Schritt näher der wichtigen Aufgabe der Chemie getreten, die Eigenschaften zusammengesetzter Körper als Resultirende der Eigenschaften der einzelnen Theile im Vorhinein zu bestimmen und zu berechnen.

Als Beispiel für das Gesagte sollen hier mit den eben gefundenen Verdichtungsformen des Wassers noch zwei Säuren in den verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Wasser berechnet werden.

Bromwasserstoffsäure und Wasser.

Die höchst concentrirte Säure enthält nach Champion und Pellot (compt. rend., 70, 620, Gmelin $\frac{1}{2}$ S. 333) 82·02% Bromwasserstoff, genau der Formel $\text{BrH}\cdot 1\text{aq}$ entsprechend und besitzt ein specifisches Gewicht von 1·78. Die gesättigte Säure verliert beim Erhitzen Bromwasserstoffgas, bis sie zu einer unverändert destillirbaren wässrigen Säure geworden ist. Einen gleichen Concentrationsgrad erreicht man auch beim Eindampfen einer verdünnteren Säure, und zwar entspricht dieser Grad der Concentration einem Hydrate von der Formel $\text{HBr}\cdot 5\text{aq}$. Die concentrirte Säure bindet sich mithin noch mit vier Molekülen Wasser zu einem fünffach gewässerten Hydrat. Nimmt man nun an, dass dieses Hydrat in der verdünnten wässrigen Lösung der Bromwasserstoffsäure enthalten, und dass das specifische Gewicht des gebundenen Wassers 1·2 ist, so gibt die Rechnung genau die von Topsöe empirisch gefundenen specifischen Gewichte der wässrigen Lösungen dieser Säure.

Percentgehalt an Bromwasserstoffsäure.	Gefundenes spec. Gewicht (Topsöe).	Berechnetes spec. Gewicht.
11·94	1·089	1·089
20·65	1·164	1·164

Percentgehalt an Bromwasserstoffsäure.	Gefundenes spec. Gewicht (Topsoe).	Berechnetes spec. Gewicht.
33·84	1·302	1·302
43·99	1·431	1·431
46·09	1·460	1·461
47·87	1·485	1·484
48·17	1·490	1·487

Schwefelsäure und Wasser.

Das spezifische Gewicht des sogenannten Schwefelsäuremonohydrates ist nicht mit Sicherheit empirisch gefunden. Das an anderem Orte berechnete spezifische Gewicht dieser Verbindung zu 1·88 wurde im Vergleiche zu dem mit Sicherheit bestimmten spezifischen Gewichte der 98·5%igen Säure gleich 1·857 als genügend übereinstimmend angenommen. Aus dem spezifischen Gewichte dieser Säure und Wasser von der Verdichtung, wie solche in dem zweiten Abschnitte gefunden wurde, kann man die verschiedenen Hydrate dieser Säure und die Dichte aller Verdünnungsgrade berechnen. Aus diesen Berechnungen ergeben sich zwei Hydrate der Schwefelsäure, und zwar ein Hydrat mit einem Molekül Wasser von der Dichte $\frac{4}{3}$ und ein zweites Hydrat mit einem zweiten Molekül Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$.

Berechnet man mit Zugrundelegung dieser beiden Hydrate der Schwefelsäure die spezifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen mit Wasser, so erhält man Folgendes:

	Berechnetes spec. Gewicht	Gefundenes spec. Gewicht nach Kolbe	Für den Per- centgehalt an SO ₄ H ₂
1. SO ₄ H ₂	1·88	—	—
2. SO ₄ H ₂ +1 Aq von der Dichte $\frac{4}{3}$, entsprechend 84·5% SO ₄ H ₂	1·77	1·778	84·5
3. SO ₄ H ₂ +1 Aq von der Dichte $\frac{4}{3}$ +1 aq " " " $\frac{6}{5}$	1·66	1·66	74
entsprechend 73·2% SO ₄ H ₂ ...	—	1·65	73

	Berechnetes spec. Gewicht	Gefundenes spec. Gewicht nach Kolbe	Für den Per- centagehalt an SO ₄ H ₂
4. Alle übrigen der Schwefelsäure zugegebenen Wassermengen werden nicht mehr verdichtet.			
SO ₄ H ₂ +3 aq entsprechend			
64·4% SO ₄ H ₂	1·54	1·54	64
5. SO ₄ H ₂ +4 aq entsprechend			
57·6% SO ₄ H ₂	1·46	1·468	56·9
SO ₄ H ₂ +5 aq entsprechend			
52·1% SO ₄ H ₂	1·40	1·41	51·2

Es wurden nur zwei Decimalen angeführt, weil über diese hinaus die Angaben verschiedener Autoren schwanken.

Bekanntlich ist der Streit über die Existenz bestimmter Hydrate in wässerigen Lösungen und besonders der Hydrate der Schwefelsäure noch nicht beendet. Wenn Berthelot (J. B. u. d. Fort. d. Chemie, 1874, S. 82) für das Bestehen bestimmter Hydrate der gelösten Säuren und Alkalien das Vorkommen bestimmter Hydrate im festen Zustande, die ungleiche Dampfspannung wasserfreier Körper und ihrer Hydrate, die Fällung gewisser Salze durch concentrirte Wasserstoffsäuren, ferner den Verlauf der Wärmeentwicklung beim Vermischen der Säuren mit verschiedenen Wassermengen anführt, so kann hieran auch die Gesetzmässigkeit in der Verdichtung von mit den im festen Zustande bekannten Hydraten übereinstimmenden Wassermengen, als ein weiterer Beweisgrund angefügt werden.