

---

I. *Versuch, die relative Löslichkeit der Salze aus ihrer Constitution abzuleiten; von P. Kremers.*

---

Die Rolle, welche irgend einer der constituirenden Theile eines Salzes bei dessen Verhalten gegen Lösungsmittel spielt, kann nur dann richtig beurtheilt werden, wenn die Masse, mit welcher der fragliche constituirende Theil in das Salz eintritt, geändert wird, ohne daß die übrigen constituirenden Theile irgend eine Aenderung erleiden. Diese nothwendige Bedingung wird *vollständig* aber auch *nur dann* erfüllt, wenn die relative Löslichkeit der Salz-atome <sup>1)</sup> miteinander verglichen wird; *daher die bei dieser Untersuchung in Betracht gezogenen Curven stets die relativen Löslichkeitscurven der Salz-atome sind.*

Die in der Tafel V. verzeichneten Curven sind theils aus den Resultaten früherer Beobachter, theils aus eigenen Beobachtungen berechnet. Ich benutzte bei meinen Versuchen stets die Methode der Abkühlung, indem man so sicher ist, eine vollständig gesättigte Lösung zu erhalten. Dieselbe Methode wandte auch Poggiale <sup>2)</sup> bei seinen Versuchen an. Wie die übrigen Beobachter verfahren, ist mir nicht bekannt geworden; es ist indess so natürlich, die Methode der Abkühlung anzuwenden, wenn man Löslichkeitscurven zu construiren beabsichtigt, daß

1) Wenn ich in dieser Abhandlung von Salzatomem, also von zusammengesetzten Atomen rede, so bediene ich mich dieses Ausdrucks im eigentlichen Sinne des Wortes, in sofern ein Salz, eine Basis oder eine Säure durch mechanische Mittel in ihre einfacheren Bestandtheile nicht zerlegt werden können.

2) *Ann. de chim. et de phys.* (3) 8. 467.

Poggendorff's Annal. Bd. XCII.

man hier mehr Grund hat, die Anwendung der Abkühlungsmethode zu unterstellen, als die der Erwärmungsmethode. Bei einigen leichtlöslichen Salzen mag diese Frage auch weniger wichtig seyn, weil der Unterschied in den Ergebnissen beider Methoden nicht bedeutend ist; er kann indess mitunter sehr bedeutend werden, sey es nun bei leichtlöslichen Salzen, wo Phänomene der Uebersättigung eintreten, oder auch bei schweren löslichen Salzen <sup>1)</sup>.

Die von mir untersuchten Salzlösungen bildeten meist immer sich leicht absetzende Krystalle, so dafs ich nicht nöthig hatte, sie zu filtriren. Sie wurden bald mit einer feinen Pipette von den abgesetzten Krystallen getrennt, bald auch, wo diefs nicht thunlich war, blofs abgegossen.

Die Analyse war für solche Salze, welche bei einer Temperatur von 100° C. wasserfrei oder doch als bestimmte chemische Verbindungen erhalten werden, sehr einfach. Die Salzlösungen wurden alsdann nämlich in einem Glasapparat, wie man ihn beim Trocknen organischer Substanzen so häufig anwendet, abgewogen, das Wasser durch einen continuirlichen warmen Luftstrom entfernt und die rückständigen trocknen Salze in demselben Apparate wieder gewogen. In dieser Weise wurde die Löslichkeit aller der Salze bestimmt, bei welchen in dem hiernächst folgenden Verzeichnifs nichts Näheres angegeben ist. Die Art und Weise der bei anderen Salzen angewandten Bestimmungsmethoden, die Darstellung und Reinigung der angewandten Salze ist daselbst angegeben.

Noch verdient bemerkt zu werden, dafs in dem Verzeichnifs ebenfalls die Siedepunkte der gesättigten Salzlösungen angegeben sind. Es sind diefs nur annähernde Werthe, indem der jedesmalige Barometerstand nicht aufgezeichnet und auferdem der Quecksilberfaden des Thermometers nicht von Dämpfen umspühlt wurde. Diese annähernden Werthe sollen auch weiter keinen Zweck haben, als blofs zu zeigen, wie bei ähnlichen Salzen mit der

1) Mehrere der letzteren Fälle habe ich früher (Pogg. Ann. 85, 41.) angegeben und daselbst auch eine Erklärung zu geben versucht.

wachsenden Löslichkeit auch die Lage des Siedepunktes sich erhöht. Man wird dieß finden beim salpetersauren Bleioxyd und der salpetersauren Strontianerde, dem sauren chromsauren und dem sauren schwefelsauren Kali, dem salpetersauren Bleioxyd und salpetersauren Silberoxyd und verschiedenen anderen Salzen.

Die in der folgenden Untersuchung überhaupt sowie die in dem Verzeichnifs insbesondere angeführten Temperaturen beziehen sich sämtlich auf die Centesimalscala; die in dem Verzeichnifs daneben befindlichen Zahlen bezeichnen stets die Gewichtstheile Wasser, welche zur Lösung eines Gewichtstheils des überschriebenen wasserfreien Salzes erforderlich sind.

	SrCl	SrO, NO <sub>3</sub>	PbO, NO <sub>3</sub>	AgO, NO <sub>3</sub>
- 0°,5C.	2,21	0°C. 2,32	0°C. 2,58	0° C. 0,82
+ 2	2,20	10 1,73	10 2,07	19,5 0,44
8	2,07	25 1,10	25 1,65	54 0,20
20	1,88	50 1,02	45 1,25	85 0,14
29	1,69	75 0,99	65 0,99	110 0,09
37	1,55	100 0,94	85 0,83	
47	1,39		100 0,72	
57	1,24			
67	1,09			
81	1,02			
93	0,99			
106	0,89			

	KO, BrO <sub>3</sub>	KO, 2CrO <sub>3</sub>	NaO, ClO <sub>3</sub>	KO, 2SO <sub>3</sub>
0°C.	29,90	0°C. 20,14	0°C. 1,20	0°C. 2,95
10	18,46	10 11,81	12 1,02	20 2,08
20	14,15	20 7,65	30 0,79	40 1,59
40	7,23	40 3,43	50 0,66	100 0,68
60	4,20	60 1,98	70 0,56	
80	2,69	80 1,37	90 0,40	
100	1,95	100 0,98	115 0,33	

	AgOSO <sub>3</sub>	LiOCO <sub>2</sub>
100° C.	68,58	100° C. 150,24

Die Siedepunkte der gesättigten Lösungen verhalten sich bei gewöhnlichem Luftdruck wie folgt:

$\text{AgO}, \text{SO}_3$  und  $\text{LiO}, \text{CO}_2 = 100^\circ$ ;  $\text{KO}, \text{BrO}_5 = 102^\circ$ ;  $\text{PbO}, \text{NO}_5 = 103^\circ, 5$ ;  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3 = 104^\circ$ ;  $\text{SrO}, \text{NO}_5 = 107^\circ, 5$ ;  $\text{KO}, 2\text{SO}_3 = 108^\circ$ ;  $\text{SrCl} = 114^\circ$ ;  $\text{AgO}, \text{NO}_5$  und  $\text{NaO}, \text{ClO}_5$  beide über  $125^\circ$ .

Das Chlorstrontium wurde aus dem käuflichen reinen Chlorstrontium durch nochmaliges Umkrystallisiren dargestellt. Da es löslicher ist als das Chlorbaryum, dagegen weniger löslich als das Chlorcalcium so ist die Trennung von beiden nicht schwer. Die Strontianerde wurde als schwefelsaure Strontianerde gefällt und zwar bald aus alkoholischer Lösung mittelst reiner Schwefelsäure, bald aus wässriger Lösung mittelst schwefelsauren Ammoniaaks. Bei jeder dieser Bestimmungsmethoden war im Filtrat noch so viel Strontianerde enthalten, daß diese noch besonders bestimmt werden mußte <sup>1)</sup>.

Die salpetersaure Strontianerde wurde ebenso gereinigt, wie das Chlorstrontium.

Das salpetersaure Bleioxyd reagirte neutral und wurde nicht weiter gereinigt; es war käufliches gereinigtes Salz.

Ebenso wurde das salpetersaure Silberoxyd nicht weiter gereinigt. Ich benutzte das krystallisirte Salz, bei welchem wohl nicht leicht eine Verunreinigung nachzuweisen ist.

Wie das bromsaure Kali dargestellt wurde, ist mir nicht ganz genau bekannt; ich habe es als chemisch rein bezogen und auf etwaige Verunreinigungen untersucht.

Das saure chromsaure Kali wurde durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes erhalten und noch überdies mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen.

Das chlorsaure Natron war aus saurem weinsteinsaurem

1) Das Chlorstrontium krystallisirt über  $60^\circ$  in rectangulären Tafeln, unter  $60^\circ$ , wie bereits bekannt, in langen Prismen. Es ist nicht unwahrscheinlich, das jenes erstere Salz ein weniger gewässertes ist, wofür ich bereits früher (Pogg. Ann. 88, 340 Anm.) Gründe angegeben habe.

Natron und chlorsaurem Kali dargestellt worden. Es enthielt keine organische Materie mehr.

Das saure schwefelsaure Kali wurde dargestellt durch Vermischen eines Atoms reinen schwefelsauren Kalis mit einem Atom Schwefelsäurehydrat, jedoch so, daß eher die Schwefelsäure im Ueberschuß war, als das schwefelsaure Kali. Die etwa überschüssige Schwefelsäure wurde durch öfteres Behandeln mit Wasser entfernt. Die Schwefelsäure wurde aus der durch Salzsäure angesäuerten Lösung mittelst Chlorbaryum heifs gefällt. Aus dem Gewichte der präcipitirten schwefelsauren Baryterde wurde die Löslichkeit des Salzes berechnet.

Noch muß ich die Beobachter anführen, nach deren Angaben die übrigen Curven construirt wurden.

Na Cl; Hg Cl; KO, CO<sub>2</sub>; NaO, CO<sub>2</sub> <sup>1)</sup>; KO, 2CO<sub>2</sub>; NaO, 2CO<sub>2</sub>; NaO, NO<sub>3</sub>; ZnO, SO<sub>3</sub>; CuO, SO<sub>3</sub> nach Poggiale.

KCl; BaCl; KO, NO<sub>3</sub>; KO, ClO<sub>3</sub>; KO, SO<sub>3</sub>; NaO, SO<sub>3</sub> <sup>2)</sup>; BaO, NO<sub>3</sub>; MgO, SO<sub>3</sub> nach Gay-Lussac.

MnCl; MnO, SO<sub>3</sub> nach Brandes.

FeO, SO<sub>3</sub> nach Brandes und Firnhaber.

$\alpha$ NaO, CO<sub>2</sub>;  $\beta$ NaO, CO<sub>2</sub>;  $\alpha$ NaO, SO<sub>3</sub>;  $\beta$ NaO, SO<sub>3</sub> nach Loewel.

Aus den von früheren Beobachtern gefundenen und den eben angeführten Elementen wurden die Löslichkeitscurven der Atome berechnet, indem die Gewichtsmenge Wasser, welche ein Gewichtstheil des wasserfreien Salzes bei verschiedenen Temperaturen zur Lösung bedarf, mit dem Bruche  $\frac{\text{Atomgewicht}}{100}$  multiplicirt wurde. Dabei wurden die kleinen Atomgewichte ( $H=1$ ) benutzt und zwar die von Marchand <sup>3)</sup> zusammengestellten. Die Löslichkeits-

1) Bei diesem Salze wurden auch die Angaben von Loewel (*Ann. chim. phys.* (3) 29 62) berücksichtigt.

2) Beim schwefelsauren Natron wurden auch die Angaben von Brandes und Firnhaber benutzt.

3) Journ. f. pr. Chem. XXXIX. 7. 8.

*curven gelten also nur für die Atome der wasserfreien Salze.*

Was nun ferner die graphische Darstellung der Curven betrifft, so sind die Temperaturen durch Abscissen, die zur Lösung eines Atoms nöthige Wassermenge durch Ordinaten dargestellt. Die Abscissen werden wie gewöhnlich durch eine constante Längeneinheit gemessen; ein anderes Verhältniß mußte indess bei den Ordinaten eintreten, weil sonst die Tabelle sich zu sehr nach einer Richtung ausgedehnt hätte. Hier nimmt nämlich die Längeneinheit ab, je mehr man sich von dem Coordinatenanfangspunkte entfernt, und zwar so, daß die Ordinate von der absoluten Länge  $y$  einer Ordinate von der Länge  $y^2$  entspricht. Der zwischen zwei aufeinander folgenden Gewichtstheilen befindliche Abstand zerfällt noch in einzelne gleiche Bruchtheile, deren Anzahl indess verschieden ist je nach der GröÙe der Abstände, so daß z. B. der Abstand von 0 bis 1 in 20, der von 45 bis 36 dagegen nur in 2 gleiche Bruchtheile zerfällt. Die GröÙe der Ordinaten wurde sowohl für die einzelnen Gewichtstheile, als auch für deren Unterabtheilungen genau berechnet.

Damit bei einer nicht unbedeutenden Zahl verschiedentlich sich durchkreuzender Curven jede einzelne Curve auch ohne Anwendung verschiedener Farben so viel als möglich klar und deutlich hervortrete, so habe ich sämmtliche Curven der Tabelle in der Weise dargestellt, daß verschiedenen groÙe Linien mit verschieden groÙen Zwischenräumen abwechseln. Vermittelst dieser abwechselnden Linien und Zwischenräume habe ich in jeder Curve die chemische Formel des Atoms, dessen Löslichkeit die Curve darstellt, niedergeschrieben. Es geschah dieß in der Weise, daß jedes noch unzerlegte Atom des Salzes durch einen Strich bezeichnet wurde, dessen Länge seinem Gewichte proportional ist. Diese einzelnen Striche sind in derselben Reihenfolge nebeneinander gefügt, wie man sonst beim Niederschreiben einer chemischen Formel Buchstaben aneinander reiht. Den Anfang bildet also der positivere Be-

standtheil der Basis, an den sich nach einem bestimmten Zwischenraume der negativere Bestandtheil der Basis anreihet. Der doppelte Zwischenraum trennt die Basis von der darauf folgenden Säure, deren einzelne Atome jedoch wieder ebensoweit von einander abstehen, wie die Atome der Basis. Das ganze Salzatom selbst ist wieder von dem nächstfolgenden gleichen Atome durch den vierfachen Zwischenraum getrennt. Eine Mehrzahl gleicher nebeneinander liegender Atome stellt also den Lauf der ganzen Curve dar.

Die in der beifolgenden Tabelle verzeichneten Curven lassen drei besondere Gruppen unterscheiden, nämlich die Salze der Alkalien, die der alkalischen Erden und die der sogenannten schweren Metalle. Diese Unterschiede sind dadurch bewerkstelligt, daß die Metalle der ersten Gruppe bloß durch den der Größe ihres Atomgewichts entsprechenden Strich, die der zweiten Gruppe durch den gleichbedeutenden Strich mit *einem* Ringe, die der dritten Gruppe endlich durch den gleichbedeutenden Strich mit *zwei* Ringen bezeichnet sind.

Auch unter den Metalloiden bieten sich ähnliche Gruppen dar. Sie sind indeß in der Tabelle durch besondere Kennzeichen nicht weiter hervorgehoben, weil die Säuren sich meist nach der Anzahl der Sauerstoffatome zusammengruppieren und dadurch hinreichend kenntlich sind. So z. B. würde man nicht leicht den Stickstoff mit dem Chlor, Brom und Jod in eine Gruppe bringen, wogegen doch die Salpetersäure in die Gruppe der Chlor-, Brom- und Jodsäure gehört, wie sich dies im Folgenden zur Genüge zeigen wird.

Um die Unterscheidung der einzelnen Curven noch mehr zu erleichtern, so wurden Atome ein und derselben Gruppe oder überhaupt ähnlicher Körper, welche sich durch ihr Gewicht nur wenig unterscheiden, durch besondere Querstriche unterschieden, deren größere Zahl auch stets das größere Atomgewicht anzeigt.

Die bezeichnete Art, Curven darzustellen, hat in dem

vorliegenden Falle den doppelten Zweck, die Unterscheidung der einzelnen Curven zu erleichtern und mit der Aenderung, welche die Lage der Curve durch die Ab- und Zunahme eines der integrierenden Theile des Salzatoms erleidet, zugleich auch das Verhältniß dieser Gröfsen dem Auge darzubieten.

Ein erster flüchtiger Blick mag in der angehängten Tabelle nur den vielverschlungenen Knoten ineinander greifender Thatsachen bemerken, eine nähere Betrachtung derselben lehrt jedoch, ihn entwirren.

Die Darstellung dessen, was in dieser Tabelle Gesetzmäßiges liegt, soll der Zweck der folgenden Blätter seyn, und werde ich daher versuchen, auf dem eingangs angedeuteten Wege diesen so weit als möglich zu erreichen.

Die Curve für das Atom Quecksilberchlorid ( $\text{Hg Cl}$ ) findet man in der Tabelle bezeichnet. Wenn dieses Atom noch ein Atom Quecksilber ( $\text{Hg}$ ) aufnimmt und zu Quecksilberchlorür ( $\text{Hg}_2 \text{Cl}$ ) wird, so liegt die Curve dieses neu entstandenen Atoms so weit von dem Coordinatenanfangspunkte entfernt, daß sie die Gränzen der Tabelle weit überschreitet. Dasselbe findet statt, wenn aus dem Kupferchlorid ( $\text{Cu Cl}$ ) das Kupferchlorür ( $\text{Cu}_2 \text{Cl}$ ), oder wenn aus dem Kupferbromid ( $\text{Cu Br}$ ) das Kupferbromür ( $\text{Cu}_2 \text{Br}$ ) entsteht, und wenn auch die Curven der beiden leichtlöslichen Verbindungen wegen mangelnder Beobachtungen noch nicht gezeichnet werden konnten, so ist doch der Unterschied in der Löslichkeit der leichtlöslichen und entsprechenden schwer löslichen Atome so enorm, daß daran keinen Augenblick gezweifelt werden kann.

Man kann ebenso den Effect beurtheilen, welcher dadurch hervorgebracht wird, daß bei anderen Salzen andere Atome, wie z. B. der Sauerstoff in den verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels oder des Stickstoffs mit immer steigender Masse in die Verbindungen eintreten. Die vorhandenen Beobachtungen sind indess noch zu wenig ausreichend, um dahin zielende Vergleiche anzustellen. In-



dem ich daher diese Lücke einstweilen unausgefüllt lasse, gehe ich sogleich zu den zusammengesetzteren Verbindungen über.

Aus dem Atom schwefelsaures Kali ( $\text{KO}, \text{SO}_3$ ) entsteht durch Hinzutritt eines Atoms Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) das Atom saures schwefelsaures Kali ( $\text{KO}, 2\text{SO}_3$ ). Die Curve des letztern Salzes liegt in dem ganzen Temperaturintervall von 0 bis  $100^\circ$  dem Koordinatenanfangspunkte näher, als die des erstern.

Wie übereinstimmend nun auch die bisher angeführten Thatsachen dafür zu sprechen scheinen, daß sowohl die einfachen als auch die zusammengesetzten elektropositiven Atome eines Salzes durch ihr Anwachsen die Auflöslichkeit des Salzatomes vermindern, die negativeren dagegen sie vermehren, so wird doch ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand zeigen, daß eine solche Behauptung nur eine bedingte Gültigkeit hat.

Betrachtet man z. B. die Curven der beiden Salze neutrales und saures chromsaures Kali ( $\text{KO}, \text{CrO}_3$  u.  $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$ ), so zeigen sie einen Kreuzungspunkt bei ungefähr  $94^\circ$ . Ihr gegenseitiges Verhalten bei Temperaturen, welche über diesem merkwürdigen Punkte liegen ist daher gerade so, wie das der vorher erwähnten Salze; ihr Verhalten ist indess gerade entgegengesetzt in dem ganzen Temperaturintervall von 0 bis  $94^\circ$ .

Ein so durchaus verschiedenes Verhalten, wie es die beiden erwähnten Salze von 0 bis  $94^\circ$  darbieten, zeigen andere Salze ausschließlich, wenigstens so weit man bis jetzt den Lauf ihrer Curven verfolgt hat. In dieser Hinsicht verdienen besonders erwähnt zu werden das neutrale und saure kohlensaure Kali ( $\text{KO}, \text{CO}_2$  und  $\text{KO}, 2\text{CO}_2$ ), sowie auch das neutrale und saure kohlensaure Natron ( $\text{NaO}, \text{CO}_2$  und  $\text{NaO}, 2\text{CO}_2$ ).

Man kann also die Salze abtheilen je nach diesem verschiedenen Verhalten, wobei es jedoch stets nöthig ist, anzugeben, innerhalb welcher Temperaturen sie sich wie die ersterwähnten oder wie die letzterwähnten Salze verhalten.

Solche Salze, welche bei verschiedenen Temperaturen sich verschieden verhalten, haben natürlich einen bestimmten Uebergangspunkt, wo beide Verhalten aneinander gränzen. Dieser Uebergangs- oder Kreuzungspunkt kann ebenfalls verschieden seyn bei verschiedenen Salzen. Beim neutralen und sauren chromsauren Kali ( $\text{K O}$ ,  $\text{Cr O}_3$  und  $\text{K O}$ ,  $2\text{Cr O}_3$ ) ist er z. B. ein solcher, daß bei steigender Temperatur die beiden Salze aus der Gruppe der letzt-erwähnten in die der ersterwähnten Salze übergehen. Fände man indess über  $100^\circ$  für das neutrale und saure schwefelsaure Kali ( $\text{K O}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{K O}$ ,  $2\text{SO}_3$ ) auch einen Uebergangspunkt vom einen zum anderen Verhalten, so wäre dieser wesentlich von dem der chromsauren Salze verschieden. Er bezeichnete nämlich bei ebenfalls steigender Temperatur den Uebergang vom Verhalten der ersterwähnten zu dem der letzterwähnten Salze.

*Man kann also bei den Löslichkeitscurven der Salzatome zwei wesentlich verschiedene Verhalten und zwei wesentlich verschiedene Uebergangs- oder Kreuzungspunkte unterscheiden.*

Um bei den fernerhin anzustellenden Vergleichen mich kurz und bestimmt ausdrücken zu können, werde ich hier einige Bezeichnungen einführen müssen.

*Das Verhalten zweier vergleichbarer Salze nenne ich positiv, wenn das Gesamtgewicht der positivern Atome bei dem minder löslichen größer ist, als bei dem löslichen; negativ dagegen, wenn jenes Gesamtgewicht bei dem minder löslichen das kleinere ist <sup>1)</sup>. Positiv nenne ich ferner*

1) Um etwaigen Mißverständnissen vorzubeugen, sey hier bemerkt, daß ich sowohl in jeder Basis, als auch in jeder Säure ein oder mehrere positivere Atome supponire. Um mich eines Beispiels zu bedienen, so sind in dem chlorsauren Kali ( $\text{K O}$ ,  $\text{Cl O}_3$ ) die beiden positivern Atome Kalium (K) und Chlor (Cl). Des Comparativs bediene ich mich absichtlich bei der Bezeichnung der elektrischen Eigenschaften einzelner Atome eines Salzes, weil letztere überhaupt nur relativ sind. So z. B. ist das Chlor (Cl) im chlorsauren Kali ( $\text{K O}$ ,  $\text{Cl O}_3$ ) eines der positivern Atome, wogegen dasselbe Chlor (Cl) im Chlorkalium ( $\text{K Cl}$ ) ein negativeres Atom ist.

den Kreuzungspunkt zweier vergleichbarer Curven, welcher bei steigender Temperatur den Uebergang vom positiven zum negativen Verhalten, negativ dagegen den, welcher bei steigender Temperatur den Uebergang vom negativen zum positiven Verhalten zweier vergleichbarer Salze bezeichnet.

Nicht immer ist es möglich, die Wirkungsweise irgend eines Atoms dadurch zu ermitteln, dafs, wie es bisher geschah, an seine Stelle zwei gleiche Atome substituirt werden; und zwar deshalb nicht, weil die Umstände noch nicht ermittelt sind, unter denen diese zahllosen Verbindungen entstehen. Man ist daher in sehr vielen Fällen genöthigt, das fragliche integrirende Atom durch ein anderes zu ersetzen, welches jenem ganz ähnlich ist und sich lediglich durch sein verschiedenes Gewicht und alles, was damit zusammenhängt, von jenem unterscheidet.

Die Substitution solcher ähnlichen Körper hat um so mehr Interesse, in sofern sie zeigt, dafs der Effect kein wesentlich verschiedener ist, wenn irgend ein Atom durch zwei ihm gleiche Atome, oder durch ein anderes ganz ähnliches Atom ersetzt wird, dessen Gewicht nur gröfser ist.

Es wurde eben gezeigt, wie die Curve des Quecksilberchlorids ( $\text{Hg Cl}$ ) oder die des sauren schwefelsauren Kalis ( $\text{KO}, 2\text{SO}_3$ ) sich von dem Coordinatenanfangspunkte entfernt, wenn die positiven Atome zunehmen, in dem erstern Falle also zwei Atome Quecksilber ( $\text{Hg}_2$ ) statt eines Atoms Quecksilber ( $\text{Hg}$ ), in dem zweiten Falle zwei Atome Kali ( $2\text{KO}$ ) statt eines Atoms Kali ( $\text{KO}$ ) substituirt werden <sup>1)</sup>. Noch kann man nicht im chloresäuren Kali ( $\text{KO}, \text{ClO}_5$ ) zwei Atome Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) für ein Atom Chlor ( $\text{Cl}$ ) substituiren, wohl aber ein ähnliches schwereres Atom, das Brom ( $\text{Br}$ ). Wenn in dem Atome chloresäures Kali ( $\text{KO}, \text{ClO}_5$ ) das Chlor ( $\text{Cl}$ ) durch Brom ( $\text{Br}$ ) ersetzt wird, so wiederholt sich genau der eben für das Quecksilberchlorid ( $\text{Hg Cl}$ )

1) Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs ein Salz, wie in einfache, so auch in zusammengesetzte positivere und negativere Atome zerlegt werden kann.

und das saure schwefelsaure Kali ( $\text{KO}, 2\text{SO}_3$ ) erwähnte Fall, indem sich die dadurch erhaltene neue Curve des bromsauren Kalis ( $\text{KO}, \text{BrO}_3$ ) in allen ihren Punkten zwischen  $0$  und  $100^\circ$  von dem Coordinatenanfangspunkte entfernt. Da in diesem Falle das Chlor ( $\text{Cl}$ ) und das Brom ( $\text{Br}$ ) die Stelle der positiveren Atome in der Säure vertreten, so verhalten sich diese beiden Salze in dem besagten Temperaturintervalle positiv. Wird umgekehrt im chlorsauren Kali ( $\text{KO}, \text{ClO}_3$ ) das Chlor ( $\text{Cl}$ ) durch ein ähnliches Atom ersetzt, welches ein niedrigeres Gewicht hat, etwa durch Stickstoff ( $\text{N}$ ), so nähert sich natürlich die neu entstandene Curve des salpetersauren Kalis ( $\text{KO}, \text{NO}_3$ ) in allen ihren Punkten dem Coordinatenanfangspunkte. Der Erfolg ist ganz derselbe, wenn im chlorsauren Kali ( $\text{KO}, \text{ClO}_3$ ) der positivere Bestandtheil der Basis ( $\text{K}$ ) durch ein ähnliches Atom von niedrigerem Gewichte ( $\text{Na}$ ) ersetzt wird, wie die Curven des chlorsauren Kalis ( $\text{KO}, \text{ClO}_3$ ) und chlorsauren Natrons ( $\text{NaO}, \text{ClO}_3$ ) hinreichend zeigen. Es verhalten also auch diese beiden Paare vergleichbarer Salze sich positiv in dem ganzen Temperaturintervall von  $0$  bis  $100^\circ$ . Wenn das Gesamtgewicht der positiveren Atome im salpetersauren Kali ( $\text{KO}, \text{NO}_3$ ) oder im chlorsauren Natron ( $\text{NaO}, \text{ClO}_3$ ) noch mehr abnimmt, indem entweder im salpetersauren Kali ( $\text{KO}, \text{NO}_3$ ) Natrium ( $\text{Na}$ ) an die Stelle von Kalium ( $\text{K}$ ) tritt oder auch im chlorsauren Natron Stickstoff ( $\text{N}$ ) an die Stelle von Chlor ( $\text{Cl}$ ), so nähert sich die neu entstandene Curve dem Coordinatenanfangspunkte zwar auch noch mehr, als die beiden Curven, aus denen sie entstanden ist; diese Annäherung gilt indess nicht mehr für das ganze Temperaturintervall von  $0$  bis  $100^\circ$ , sondern findet, wenigstens für die höher gelegenen Temperaturen, natürliche Grenzen in den Kreuzungspunkten der resp. Curven. Dem Coordinatenanfangspunkte suchte ich mich noch mehr zu nähern dadurch, daß ich im salpetersauren Natron ( $\text{NaO}, \text{NO}_3$ ) das Natrium ( $\text{Na}$ ) durch Lithium ( $\text{Li}$ ) ersetzte. Das Atom des

salpetersauren Lithions ( $\text{LiO}, \text{NO}_3$ ) fand ich in der That, wie ich es erwartet hatte, bei  $1^\circ$  viel löslicher als das des salpetersauren Natrons ( $\text{NaO}, \text{NO}_3$ ); ich fand aber auch zugleich, daß ich es bei Anwendung der Abkühlungsmethode mit einer außergewöhnlich stark übersättigten Lösung zu thun hatte.

Es ist demnach wohl zu vermuthen, *daß die Phänomene außergewöhnlich starker Uebersättigung mit denen geringerer Uebersättigung, wie sie bei Anwendung der Abkühlungsmethode immer eintreten, in Einklang zu bringen sind.* Ich habe daher auch aus den Beobachtungen von Loewel <sup>1)</sup> die Curven für 4 Salze, welche das Phänomen der Uebersättigung ganz besonders zeigen, berechnet. Es sind dieß die Salze  $\alpha$  und  $\beta$  kohlensaures Natron ( $\alpha\text{NaO}, \text{CO}_2$  und  $\beta\text{NaO}, \text{CO}_2$ ) sowie  $\alpha$  und  $\beta$  schwefelsaures Natron ( $\alpha\text{NaO}, \text{SO}_3$  und  $\beta\text{NaO}, \text{SO}_3$ ) <sup>2)</sup>.

Auffallend muß es erscheinen, daß in beiden Fällen das Phänomen der Uebersättigung nur bei Temperaturen beobachtet wurde, welche unter einem Löslichkeitsmaximum liegen, und daß ferner die Curven der modificirten Salze mit denen der gewöhnlichen Salze von diesem Löslichkeitsmaximum aus gleichsam hüschelförmig auseinanderlaufen. Die Angaben von Loewel über die Löslichkeit der modificirten Salze gehen nicht bis an die Löslichkeitsmaxima der gewöhnlichen Salze heran. Ich habe daher die Löslichkeitsmaxima mit den zunächst liegenden Punkten der für die modificirten Salze construirten Curven durch punktirt Linien verbunden. Die Löslichkeitsmaxima, welche die Curven der gewöhnlichen Salze so schroff hervortreten lassen, werden durch Einführung der modificirten Salze

1) *Ann. chim. phys.* (3) 29. 62.

2) Loewel unterscheidet zwar nicht zwei Modificationen des schwefelsauren Natrons, wie er es beim kohlensauren Natron thut. Er giebt indeß zwei verschiedene Grade der Uebersättigung beim schwefelsauren Natron an, denen ich dann, dem kohlensauren Natron entsprechend, zwei Modificationen unterstellt habe.

mehr und mehr abgerundet und ähneln alsdann denen, welche man bei einigen Metallsalzen ( $\text{MnO}, \text{SO}_3$ ;  $\text{FeO}, \text{SO}_3$ ;  $\text{MnCl}$ ) gefunden hat.

Die Löslichkeitsmaxima der Salze sind zu interessante Punkte, als dafs ich mir versagen könnte, hier noch Einiges über den Zusammenhang ihrer Lage mit der Constitution der Salze anzuführen.

Jede der drei in der Tabelle unterschiedenen Salzgruppen kann eins oder mehrere Salze aufweisen, welche ein Löslichkeitsmaximum zeigen. Auffallend ist es dabei immer, dafs es in den besagten Gruppen gerade die Salze sind, deren Metalle das relativ kleinste Atomgewicht haben. So z. B. hat sich ein Löslichkeitsmaximum bereits herausgestellt beim schwefelsauren und kohlsauren Natron, dagegen *nicht* beim schwefelsauren und kohlsauren Kali, so ferner bei der kaustischen und der schwefelsauren Kalkerde, aber *nicht* bei der kaustischen Strontian- und Baryterde oder deren schwefelsauren Salzen, so endlich bei dem schwefelsauren Manganoxydul und dem schwefelsauren Eisenoxydul, dagegen *nicht* beim schwefelsauren Zinkoxyd und dem schwefelsauren Kupferoxyd. Solchen Salzen, deren positivere Atome ein bedeutendes Gewicht haben, die Löslichkeitsmaxima rein abzusprechen, scheint mir nicht natürlich, natürlicher dagegen, diese Maxima bei andern Temperaturen aufzusuchen. Ich vermuthe sie bei höhern Temperaturen, freilich nur auf eine Erfahrung gestützt; die nämlich, dafs das Löslichkeitsmaximum des schwefelsauren Eisenoxyduls bei einer höhern Temperatur liegt, als das des schwefelsauren Manganoxyduls <sup>1)</sup>.

Sollten sich noch öfter unterhalb der Löslichkeitsmaxima der Salze Phänomene einer mehr oder weniger starken Uebersättigung zeigen, wie dies beim kohlsauren und schwefelsauren Natron so deutlich hervortrat, so wäre es nicht ungereimt, die geringern Grade der Uebersättigung,

1) Atomgewichte:  $\text{Mn} = 27,57$ ;  $\text{Fe} = 28,00$ .

Lage der Löslichkeitsmaxima:  $\text{MnO}, \text{SO}_3$  zwischen  $40$  und  $70^\circ$ .  
 $\text{FeO}, \text{SO}_3$  bei  $90^\circ$ .

welche einige Salze bei Anwendung der Abkühlungsmethode ganz unzweifelhaft zeigen, mit solchen Punkten in Zusammenhang zu bringen; diese Punkte können alsdann nur über  $100^{\circ}$  liegen, wohin auch die kurz vorangehende Bemerkung sie versetzt.

Dafs die aus meinen Beobachtungen berechneten Curven wirklich nicht ganz frei sind von den Phänomenen geringer Uebersättigung, glaube ich mit Bestimmtheit annehmen zu müssen. So z. B. giebt Chenevix an, das chlorsaure Natron löse sich in 3 Theilen kalten Wassers; ich fand dagegen schon die Hälfte hinreichend. Das chlorsaure Natron ist in der That eins von den Salzen, welche von Wasser nicht so ganz leicht angegriffen werden, dagegen, wenn einmal gelöst, auch lange in diesem Zustande verbleiben. Ich vermuthe daher, dafs Chenevix bei seiner Bestimmung *nicht* die Methode der Abkühlung anwandte. Einen Zustand geringer Uebersättigung ist man ferner berechtigt anzunehmen beim salpetersauren Silberoxyd, wenn man meine Angaben mit den frühern vergleicht. Eine bei  $100^{\circ}$ , ja sogar noch eine bei  $60^{\circ}$  gesättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erstarrt beim Abkühlen zu einer festen Masse. Eine bei höherer Temperatur bereitete Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sah ich bei  $54^{\circ}$  zu einer compacten Masse erstarren. Die Erstarrung ging strahlenförmig von einem Punkte aus, wie man dies bei den übersättigten Salzlösungen durchgängig beobachtet. Die Menge des in dieser Masse enthaltenen Salzes ist in dem Verzeichniß bei  $54^{\circ}$  angegeben.

Die Wichtigkeit der übersättigten Salzlösungen, die Nothwendigkeit, auch sie bei Untersuchungen, wie die vorliegende, in Betracht zu ziehen, glaubte ich in wenigen Worten hervorheben zu müssen und knüpfe nunmehr wieder da an, wo ich vor diesen Erörterungen abbrach.

Wie ich vorher zeigte, bieten die Verbindungen der Alkalien mit der Salpetersäure oder einer ihr vergleichbaren Säure ein auffallend gleiches Verhalten dar. Man kann

dieses verfolgen vom bromsauren Kali an bis hinunter zum salpetersauren Lithion.

Auch andere Salze lassen sich in ähnliche Gruppen bringen. So verhalten sich kohlen-saures Kali ( $\text{K O, C O}_2$ ), kohlen-saures Natron ( $\text{Na O, C O}_2$ ) und kohlen-saures Lithion ( $\text{Li O, C O}_2$ ) auch gleich, aber, jenen erstern entgegen-gesetzt, negativ. Die Curven der beiden ersten Salze sind in der Tabelle gezeichnet, die des kohlen-sauren Lithions ( $\text{Li O, C O}_2$ ) liegt aufser dem Bereich derselben. Nach meiner Beobachtung braucht das Atom kohlen-saures Li-thion ( $\text{Li O, C O}_2$ ) bei  $100^\circ$  nicht weniger als 54,9 Ge-wichtstheile Wasser zur Lösung. Positiv verhält sich da-gegen wieder die Reihe: schwefelsaure Magnesia ( $\text{Mg O, S O}_3$ ), schwefelsaure Kalkerde ( $\text{Ca O, S O}_3$ ), schwefelsaure Stron-tianerde ( $\text{Sr O, S O}_3$ ) und schwefelsaure Baryterde ( $\text{Ba O, S O}_3$ ). Die Curve des ersten Salzes ist in der Tabelle gezeichnet, was bei den drei übrigen wegen ihrer geringen Löslich-keit nicht möglich war. Diese drei Salze unterscheiden sich indess in ihrer Löslichkeit sehr bedeutend, so dafs das Atom schwefelsaure Kalkerde ( $\text{Ca O, S O}_3$ ) nach Pog-giale bei  $35^\circ$  sich in 268 Gewichtstheilen Wasser löst, das Atom schwefelsaure Strontianerde ( $\text{Sr O, S O}_3$ ) nach meinen Untersuchungen in ungefähr 4913 <sup>1)</sup> und das Atom schwefelsaure Baryterde ( $\text{Ba O, S O}_3$ ) erst in ungefähr 50155 Gewichtstheilen. Positiv verhält sich ferner die Reihe: Chlormangan ( $\text{Mn Cl}$ ), Quecksilberchlorid ( $\text{Hg Cl}$ ), Chlorblei ( $\text{Pb Cl}$ ) und Chlorsilber ( $\text{Ag Cl}$ ). Die Curven der beiden ersten Salze sind in der Tabelle gezeichnet, was bei den beiden letztern nicht möglich war. Das Atom Chlorblei ( $\text{Pb Cl}$ ) löst sich nach Bischof bei  $12^\circ,5$  in 188 Gewichtstheilen Wasser, wogegen die Löslichkeit des Atoms Chlorsilber ( $\text{Ag Cl}$ ) bisher noch gar nicht bestimmt werden konnte <sup>2)</sup>.

1) Die Zahl ist verschieden von der früher (Poggendorff's Annalen Bd. 85, S. 247.) angegebenen, weil hier dem Atom eine andere Gröfse beigelegt wurde.

2) Pogg. Ann. Bd. 85, S. 43. Anm.



*Eine Reihe von drei oder mehr vergleichbaren Salzen verhält sich also bald positiv, bald negativ und zwar bald theilweise, bald ganz; überhaupt also äußerst verschieden.*

Dasselbe gilt natürlich auch von zwei vergleichbaren Salzen. So verhalten sich z. B. positiv saures chromsaures und saures schwefelsaures Kali ( $\text{K O}, 2 \text{Cr O}_3$  und  $\text{K O}, 2 \text{S O}_3$ ), ferner salpetersaure Baryterde ( $\text{Ba O}, \text{N O}_3$ ) und salpetersaure Strontianerde ( $\text{Sr O}, \text{N O}_3$ ); negativ dagegen neutrales chromsaures und schwefelsaures Kali ( $\text{K O}, \text{Cr O}_3$  und  $\text{K O}, \text{S O}_3$ ) sowie salpetersaures Silberoxyd ( $\text{Ag O}, \text{N O}_3$ ) und salpetersaures Bleioxyd ( $\text{Pb O}, \text{N O}_3$ ). Die Zahl solcher Beispiele hier noch zu mehren, ist wohl überflüssig, da die Tabelle ihrer viele darbietet.

Es handelt sich nun zunächst darum, zu sehen, worin diese grofse Verschiedenheit im Verhalten vergleichbarer Salze begründet ist.

Das positive und negative Verhalten vergleichbarer Salze ist natürlich bedingt durch die verschiedene Lage ihrer positiven und negativen Kreuzungspunkte. Diese merkwürdigen Punkte sind wohl geeignet, unsere Aufmerksamkeit zu beanspruchen und werden daher den Gegenstand der nächstfolgenden Zeilen bilden.

Die verschiedene Lage der Kreuzungspunkte erklärt sich vielleicht am besten, wenn man die Art und Weise ihrer Entstehung näher betrachtet; daher diese Frage sich hier in den Vordergrund drängt.

Wenn man einzelne Curven miteinander vergleicht, so mufs man sich wundern über den ähnlichen Verlauf, den manche bei verschiedenen Temperaturen zeigen. Diese Aehnlichkeit ist mitunter so grofs, dafs man wohl versucht ist, in den verschiedenen Curven nur die verschiedenen Theile einer einzigen Curve zu erblicken. So mufs namentlich sogleich auffallen die grofse Aehnlichkeit in dem Verlaufe der Curven des bromsauren, chlorsauren, salpetersauren und des sauren chromsauren Kalis ( $\text{K O}, \text{Br O}_3$ ;  $\text{K O}, \text{Cl O}_3$ ;  $\text{K O}, \text{N O}_3$ ;  $\text{K O}, 2 \text{Cr O}_3$ ). So zeigt ferner die

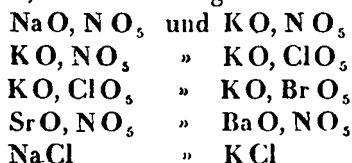
Curve der salpetersauren Strontianerde ( $\text{SrO}, \text{NO}_5$ ) zwischen  $0$  und  $10^\circ$  eine ähnliche Krümmung, wie sie die salpetersaure Baryterde ( $\text{BaO}, \text{NO}_5$ ) freilich in einem größeren Maßstabe zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  darbietet. So nimmt das salpetersaure Natron ( $\text{NaO}, \text{NO}_5$ ) unter  $0^\circ$  fast dieselbe Richtung an, welche das salpetersaure Kali ( $\text{KO}, \text{NO}_5$ ) bei  $90^\circ$  hat. Eine Aehnlichkeit im Laufe der Curven erscheint nicht minder bei Curven verschiedener Gruppen. So z. B. ist nicht zu leugnen, daß die Curven des salpetersauren Kalis ( $\text{KO}, \text{NO}_5$ ) und des salpetersauren Natrons ( $\text{NaO}, \text{NO}_5$ ) sich von  $0$  bis  $20^\circ$  ganz ähnlich zu einander verhalten, wie die Curven der salpetersauren Baryterde ( $\text{BaO}, \text{NO}_5$ ) und der salpetersauren Strontianerde ( $\text{SrO}, \text{NO}_5$ ) von  $0$  bis  $100^\circ$ ; daß ferner Chlorkalium ( $\text{KCl}$ ) und Chlornatrium ( $\text{NaCl}$ ) von etwa  $0$  bis  $10^\circ$  sich ebenso zu einander verhalten, wie Chlorbaryum ( $\text{BaCl}$ ) und Chlorstrontium ( $\text{SrCl}$ ) von  $0$  bis  $100^\circ$ .

*In der Art und Weise des Verlaufs unterscheiden sich demnach die Curven nur wenig, mehr aber durch die Lage, welche sie zu den Coordinatenaxen einnehmen, indem manche als mehr oder weniger in der Richtung der Abscissenaxe verschoben erscheinen und daher ihre Hauptkrümmung bei einer der Größe dieser Verschiebung entsprechenden Temperatur zeigen.*

Die eben erwähnte Hauptkrümmung ist für die Löslichkeitscurven etwas so Charakteristisches, daß man wohl vermuthen kann, einen Zusammenhang zwischen ihrer Lage und der Constitution der Salze aufzufinden.

Vergleicht man etwa die Curve des chlorsauren Natrons ( $\text{NaO}, \text{ClO}_5$ ) mit der des salpetersauren Natrons ( $\text{NaO}, \text{NO}_5$ ), so läuft die erstere von  $100^\circ$  bis gegen  $80^\circ$  ziemlich gleichmäÙig unter letzterer fort. Bei  $80^\circ$  wendet sich das chlorsaure Natron ( $\text{NaO}, \text{ClO}_5$ ) mehr und mehr nach oben, während das salpetersaure Natron ( $\text{NaO}, \text{NO}_5$ ), seine anfängliche Richtung beibehaltend, erst bei  $0^\circ$  den Anfang seiner Hauptkrümmung zeigt. Von diesen beiden vergleichbaren Salzen zeigt also dasjenige den An-

*fang der Hauptkrümmung bei der relativ höhern Temperatur in welchem das Gesamtgewicht der positivern Atome das größere ist. Vergleichbare Salze, bei denen man dasselbe beobachten kann, sind noch folgende:*



Eine nothwendige Folge davon, dafs die Hauptkrümmungen vergleichbarer Curven bei verschiedenen Temperaturen beginnen, ist die Entstehung der Kreuzungspunkte und zwar sowohl der positiven als auch der negativen. Für sie wird also auch das gelten, was für die Hauptkrümmungen so eben bewiesen wurde; *auch die Kreuzungspunkte zweier vergleichbarer Curven müssen in um so höhere Temperaturen hinaufrücken, je mehr das Gesamtgewicht der positivern Atome zunimmt.*

Es wird nicht schwer seyn, Beweise für diese Behauptung zu finden und will ich gleich einige herausgreifen. Das salpetersaure Natron ( $\text{NaO, NO}_5$ ) und das salpetersaure Kali ( $\text{KO, NO}_5$ ) haben bei  $84^\circ$  einen positiven Kreuzungspunkt. Das Gesamtgewicht der in den beiden Salzen enthaltenen positivern Atome ( $\text{K, Na, 2 N}$ ) beträgt 90,08. Substituirt man im salpetersauren Natron ( $\text{NaO, NO}_5$ ) das positivere Atom Stickstoff ( $\text{N}$ ) durch Chlor ( $\text{Cl}$ ), so beträgt in den beiden nunmehr zu vergleichenden Salzen ( $\text{NaO, ClO}_5$  und  $\text{KO, NO}_5$ ) das Gesamtgewicht der positivern Atome ( $\text{K, Na, Cl, N}$ ) schon 111,54. Diesem Mehrbetrag von 21,46 entsprechend liegt auch ihr positiver Kreuzungspunkt schon bei ungefähr  $100^\circ$ . Substituirt man im salpetersauren Kali ( $\text{KO, NO}_5$ ) den Stickstoff ( $\text{N}$ ) ebenfalls durch Chlor ( $\text{Cl}$ ), so ist das Gesamtgewicht der positivern Atome ( $\text{K, Na, 2 Cl}$ ) in den beiden neuen Salzen ( $\text{NaO, ClO}_5$  und  $\text{KO, ClO}_5$ ) wieder um 21,46 gewachsen. Diesem entsprechend liegt auch der positive Kreuzungspunkt dieser beiden Curven bei einer bis jetzt zwar noch

nicht bekannt, allein  $100^{\circ}$  gewiss bei weitem überschreitenden Temperatur. Unstreitig wird man die positiven Kreuzungspunkte noch höher verfolgen können, wenn man zu den bromsauren oder sogar zu den jodsauren Salzen übergeht. Da indess bei den Kalisalzen diese Kreuzungspunkte voraussichtlich so hoch liegen, daß sie wohl schwerlich durch das Experiment nachzuweisen sind, so eignen sich zu derartigen Versuchen besser die Natron- und Lithionsalze, indem deren positive Kreuzungspunkte verhältnismäßig sehr niedrig liegen <sup>1)</sup>.

Einige andere Belege für die eben aufgestellte Behauptung sind noch folgende: Salpetersaures Kali ( $\text{KO}, \text{NO}_3$ ) und salpetersaures Natron ( $\text{NaO}, \text{NO}_3$ ) haben ihren positiven Kreuzungspunkt bei  $84^{\circ}$ , wogegen die ganz ähnlich verlaufenden Curven der salpetersauren Baryterde ( $\text{BaO}, \text{NO}_3$ ) und der salpetersauren Strontianerde ( $\text{SrO}, \text{NO}_3$ ) ihn erst über  $100^{\circ}$  haben können. — Chlorkalium ( $\text{KCl}$ ) und Chlornatrium ( $\text{NaCl}$ ) haben einen positiven Kreuzungspunkt bei  $75^{\circ}$ , wogegen die ganz ähnlich verlaufenden Curven des Chlorbaryums ( $\text{BaCl}$ ) und des Chlorstrontiums ( $\text{SrCl}$ ) denselben erst über  $100^{\circ}$  haben können.

Wie die bisher betrachteten positiven Kreuzungspunkte, so verhalten sich auch die negativen. Die Curven des neutralen und sauren schwefelsauren Kalis ( $\text{KO}, \text{SO}_3$  und  $\text{KO}, 2\text{SO}_3$ ) zeigen zwischen  $0$  und  $100^{\circ}$  keinen Kreuzungspunkt; einen negativen Kreuzungspunkt können sie nur unter  $0^{\circ}$  zeigen. Wenn in beiden Salzen an Stelle des Schwefels (S) das schwerere Atom Chrom (Cr) substituiert wird, so rückt ihr negativer Kreuzungspunkt schon bis ungefähr  $94^{\circ}$  hinauf. — Die Salze der salpetersauren Alkalien ( $\text{KO}$  und  $\text{NaO}$ ) haben ihren negativen Kreuzungspunkt unter  $0^{\circ}$ , auch noch die der salpetersauren alkalischen Erden ( $\text{BaO}$  und  $\text{SrO}$ ); der negative Kreuzungspunkt liegt indess schon über  $100^{\circ}$  bei den salpetersauren Salzen der schweren Metalle ( $\text{AgO}$  und  $\text{PbO}$ ).

1) Der positive Kreuzungspunkt der Curven ( $\text{NaO}, \text{NO}_3$  und  $\text{NaO}, \text{ClO}_3$ ) liegt schon bei  $31^{\circ}$ .

Bisher habe ich von den positiven und negativen Kreuzungspunkten vergleichbarer Curven stets so gesprochen, als ob ich bei je zwei vergleichbaren Curven die Existenz beider annehme; ein Fall, der doch in der That noch nie beobachtet ist. Was indess für die Möglichkeit ihrer Existenz spricht, ist einmal der Umstand, dass die verschiedenen vergleichbaren Salze bald den einen, bald den andern Kreuzungspunkt zeigen. Was ferner dafür spricht, ist die bereits früher besprochene merkwürdige Erscheinung der Löslichkeitsmaxima gewisser Salze. Die Curven des schwefelsauren Kalis ( $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$ ) und des gewöhnlichen schwefelsauren Natrons ( $\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3$ ) haben einen negativen Kreuzungspunkt bei ungefähr  $8^\circ$ . Von dort entfernen sie sich bei steigender Temperatur immer mehr und mehr, bis bei ungefähr  $33^\circ$  die letztere Curve plötzlich umbiegt und so die Möglichkeit einer nochmaligen Kreuzung in Aussicht stellt. Das Löslichkeitsmaximum des schwefelsauren Manganoxyduls ( $\text{MnO}, \text{SO}_3$ ) ist ebenfalls wieder die Ursache, dass seine Löslichkeitscurve mit denen des schwefelsauren Zinkoxyds ( $\text{ZnO}, \text{SO}_3$ ), des schwefelsauren Eisenoxyduls ( $\text{FeO}, \text{SO}_3$ ) und des schwefelsauren Kupferoxyds ( $\text{CuO}, \text{SO}_3$ ) bei resp.  $55^\circ$ ,  $70^\circ$  und  $88^\circ$  negative Kreuzungspunkte bildet.

Wenn auch das Temperaturintervall von 0 bis  $100^\circ$  nur ein kleiner Theil der GröÙe ist, welche die Entfernung zweier Kreuzungspunkte misst, so ist doch das hier bereits Beobachtete, wenn richtig gedeutet, um so werthvoller, als es die Mittel an die Hand giebt, die engen Gränzen unserer Beobachtungen zu überschreiten und hin und wieder etwas wahrscheinlich zu machen, was dem Experimente theils nur schwer, theils nimmer gelingt. Darauf gestützt, habe ich früher (S. 510.) die Möglichkeit hervorgehoben, dass über  $100^\circ$  noch verschiedene Löslichkeitsmaxima liegen; darauf hin kann ich auch wohl jetzt die Vermuthung äußern, dass theils durch die Löslichkeitsmaxima, theils ohne dieselben jenseits der Gränzen 0 und  $100^\circ$  noch verschiedene Kreuzungspunkte zu Stande kom-

men, während die Curven beiderseits asymptotisch den Coordinatenaxen sich nähern.

Im Vorangehenden wurden nur einzelne wenige Kreuzungspunkte als besonders merkwürdig hervorgehoben. *Von einem gewissen Standpunkte aus gewinnen indeß alle Kreuzungspunkte ohne Ausnahme ein Interesse.*

Die Affinität, welche einzelne Atome gegeneinander äußern, ist bekanntlich sehr wechselnd und zwar richtet sie sich lediglich nach dem Lösungsmittel, welches die Annäherung der Atome begünstigt. Treten, um ein Beispiel anzuführen, durch Vermittelung irgend eines Lösungsmittels vier Atome in nähere Berührung, von denen sich zwei und zwei mit einander verbinden, so äußern sich natürlich die Affinitäten dahin, daß die beiden Atome zusammentreten, welche die am wenigsten lösliche Verbindung bilden; den beiden andern Atomen bleibt alsdann nichts weiter übrig, als sich ebenfalls zu verbinden. *Dieses wechselnde Spiel der Affinitäten läßt sich durch die Löslichkeitscurven der Atome sehr genau darstellen, indem theoretisch die Kreuzungspunkte der Curven gerade die Punkte sind, wo der Wechsel der Affinitäten stattfindet.* In dieser Hinsicht kann also eine Löslichkeitstabelle der Atome mit gleichem Rechte auch eine Tabelle der Affinitäten genannt werden. Um das Erwähnte durch ein Beispiel zu erläutern, so kann, wenn man die beiden Basen Kali ( $\text{KO}$ ) und Natron ( $\text{NaO}$ ) mit den beiden Säuren Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) und Chlorsäure ( $\text{ClO}_3$ ) durch Vermittelung von Wasser zusammenbringt, entweder chlorsaures Kali ( $\text{KO, ClO}_3$ ) und schwefelsaures Natron ( $\text{NaO, SO}_3$ ) oder auch schwefelsaures Kali ( $\text{KO, SO}_3$ ) und chlorsaures Natron ( $\text{NaO, ClO}_3$ ) entstehen. Die beiden ersterwähnten Salze bilden sich, dem Gange der Curven zufolge, in dem Temperaturintervall von 0 bis  $64^\circ$ , die beiden letztern dagegen bei Temperaturen, welche über  $64^\circ$  liegen. Ob indeß in diesem Falle gerade die Temperatur von  $64^\circ$  den Wechsel der Affinitäten bezeichnet, oder ob durch den gegenseitigen Einfluß, den beide Salze in Bezug auf ihre Löslich-

keit äußern können, dieser Punkt etwas verrückt ist, wird wohl noch besonderer Beweise bedürfen. Diese Beweise gedenke ich in einer Fortsetzung dieser Untersuchung zu liefern und bleibe daher einstweilen bei der theoretischen Forderung stehen.

Die Kreuzungspunkte, welche die Löslichkeitscurven der Atome darbieten, verdienen wohl auch bei der Erklärung manch anderer Phänomene in Betracht gezogen zu werden, wie z. B. bei Untersuchungen über das Zusammenkrystallisiren gewisser Salze und andern ähnlichen Fragen. Durch die Bestimmung der Lage einiger Kreuzungspunkte glaubte ich für solche Forschungen einiges Material zu liefern.

Ich unterlasse es, auf manche Vorthelle näher einzugehen, welche eine Löslichkeitstabelle der Atome, wie die beiliegende, gewährt, sey es nun, um sogleich zu erfahren, in wie weit und wodurch irgend ein Salz bei jeder beliebigen Temperatur verunreinigt seyn kann, oder auch, bei welcher Temperatur eine Umsetzung zweier Salze am besten bewerkstelligt wird und was dergleichen noch mehr. Solche und ähnliche Vorthelle bieten sich, auch ohne besonders darauf hinzuweisen, sogleich dem Beschauer dar.

Wenn ich schließlicb die vorliegende Untersuchung in Verbindung bringe mit drei andern, welche ihr vorangehen <sup>1)</sup>, so geschieht dieß lediglich in der Absicht, *den entschiedenen und durchgreifenden Gegensatz hervorzuheben, welchen die einzelnen Atome eines Salzes in Bezug auf dessen Affinität zum Wasser äußern.*

Die Affinität der Salze zum Wasser äußert sich in dreierlei Weise und zwar in der leichten Auflöslichkeit, in der Eigenschaft zu zerfließen und drittens in dem Vermögen, das Wasser als Krystallwasser zu consolidiren. Diese drei Eigenschaften verdanken die Salze den überwiegenden negativeren, die drei ihnen entgegengesetzten Eigenschaften den überwiegenden positiveren Atomen. Bei diesen drei Eigenschaften, so wie bei ihren Gegensätzen,

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 375; Bd. 88, S. 337 und Bd. 91, S. 283.

findet die eben aufgestellte Behauptung indess *nur Anwendung innerhalb bestimmter Temperaturen*, über diese hinaus zeigt sich ein geradezu entgegengesetztes Verhalten. Diese Temperaturgränzen sind in der Constitution der Salze gegeben, sie sind für die erste Eigenschaft und ihren Gegensatz in der vorliegenden Untersuchung durch die Kreuzungspunkte der Curven näher bezeichnet, für die zweite Eigenschaft und ihren Gegensatz noch nicht näher untersucht, aber doch unstreitig vorhanden, für die dritte Eigenschaft endlich und ihren Gegensatz früher <sup>1)</sup> nur allgemein als Uebergangspunkte zu entgegengesetztem Verhalten hervorgehoben.

Wenn die Uebergangs- oder Kreuzungspunkte alle zusammenfielen, so wäre das Verhalten der Salze ein äußerst gleichmäßiges und die darin waltende Gesetzmäßigkeit würde sich gleich dem ersten Blicke darbieten. Da indess die Kreuzungspunkte bei so sehr verschiedenen Temperaturen liegen, so wird dadurch das Verhalten der Salze äußerst mannigfaltig und die Gesetzmäßigkeit tritt mehr und mehr zurück. Sie erscheint indess wieder, wenn außer der Constitution der Salze noch ein zweites Moment, die Temperatur, in Betracht gezogen wird.

---

## II. *Ueber einige physikalische Eigenschaften des salpetersauren Lithions; von P. Kremers.*

---

Das salpetersaure Lithion besitzt eine aufsergewöhnliche Neigung, übersättigte Salzlösungen zu bilden und in diesem Zustande zu beharren, so dafs es hierin wohl noch dem schwefelsauren Natron den Vorrang streitig macht. Durch Schütteln, durch Hineinwerfen fremder Körper, ja nicht einmal immer durch Hineinwerfen eines Krystalls von salpetersaurem Lithion gelang es, diesen Zustand aufzuheben. Ich habe indess auch zweimal beobachtet, dafs es

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 340.



