

357. J. M. van Bemmelen: Die chemische Zusammensetzung einiger Oxyhydrate.

(Eingegangen am 16. Juli.)

I. Zinnoxid-, Siliciumdioxid-, Mangandioxydhydrat.

Die Zusammensetzung der amorphen Hydrate von Di- und Trioxiden ist bis jetzt unsicher geblieben, wie es sich aus den so abweichenden Zahlen ergibt, welche von mehreren Chemikern veröffentlicht sind. Zu einer ausführlichen Untersuchung nahm ich zuerst die Kieselsäure, Zinnsäure, Metazinnsäure und zwei Modificationen des Mangandioxydhydrats in Arbeit. Die Hydrate derselben, frisch bereitet, über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° erhitzt und geglüht, wurden mit Wasserdampf gesättigter Luft bei der Temperatur von +15°, ausgesetzt und ergab sich ihre Zusammensetzung abhängig: 1) von ihrem Molekularzustande (Modification), 2) bei gleichem, oder unverändertem Molekularzustande von dem Feuchtigkeitsgehalt und der Temperatur des Mediums (also von ihrer eigenen Dampfspannung).

Der Molekularzustand ändert sich bei solchen Hydraten sehr leicht. Ein verschiedener Wassergehalt, unter übrigens gleichen Umständen beobachtet, kann anzeigen, ob schon eine Modification stattgefunden hat.

Die pulverförmigen Substanzen wurden in dünner Schicht ausgebreitet, sobald sie sich nach ihrer Bereitung trocken anfühlten, und den verschiedenen Operationen ausgesetzt. Während sie sich unter einer Glocke über Wasser befanden, wurde Sorge getragen, dass kein Wasserbeschlag stattfand. Die folgenden Zahlen sind in wenigstens zwei Versuchsreihen erhalten, jedesmal nach wiederholtem Ausstellen der Substanz, bis das Gewicht constant wurde. Dazu war oft sehr lange Zeit nöthig.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt¹⁾:

¹⁾ Ueber die Kieselsäure berichtete ich schon. Diese Berichte XI, 2232. Ich machte seitdem eine neue Reihe von Bestimmungen.

Die Metazinnsäure war aus Zinn durch Salpetersäure bereitet; die Zinnsäure aus SnCl_4 mittels Calciumcarbonat. In der Metazinnsäure fand man bisher zwischen 21 und 11 pCt. Hydratwasser, für die Zinnsäure zwischen 22.7 und 11.2 pCt. (Siehe Gmelin-Kraut, 6. Auflage). Das rothe Mangandioxydhydrat war aus Kaliumpermanganat mit concentrirter Schwefelsäure (Methode Frémy) bereitet und hatte nach mehreren Analysen die Zusammensetzung $\text{MnO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.1 \text{MnO}$. Es war nicht frei von Manganoxyd zu erhalten. Das schwarze Mangandioxydhydrat war aus Manganlösung mittels Chlor bereitet. Die Analysen desselben ergaben verschiedene Mengen darin enthaltenen Hydratwassers nach Berthier, Rammeisberg, Mohr, Winkelblei, Mitscherlich, Gorgen, Wernecke. Die meisten, wenn nicht alle von ihnen analysirten Präparate enthielten etwas Manganoxyd. Alle zur Untersuchung gebrauchten Hydrate waren mit sehr grossen Mengen Wasser sehr lange Zeit hindurch ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Ueber die saure Reaction der Hydrate selbst werde ich später berichten.

1 Molekül Oxyd.	Moleküle Wasser.			Bei Zimmerfeuchtigkeit und Zimmertemperatur.
	Im feuchten Raume.	Im trocknen Raume.	Bei 100°.	
I. Kieselsäure.				
1. frisch bereitet	4.2	0.25	0.2	1.5
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	4.2	—	—	—
3. nach dem Glühen	3.1	Spur (0.07)	0	0.5—0.7
II. Metazinnsäure.				
1. frisch bereitet	2.3	0.8	0.06	2.0—2.2
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	1.07	—	—	1.5—1.6
3. nach Behandlung bei 100° C.	1.5	—	—	1.4—1.3
4. nach dem Glühen	0.65 = $\frac{1}{3}$	0	0	Spur
III. Zinnsäure.				
1. frisch bereitet	3.0—2.7	1.0	0.8	2.6
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	2.3—2.0	—	—	2.0—1.8
3. nach Behandlung bei 100° C.	1.8—1.7	—	—	1.64—1.57
4. nach dem Glühen	0.8	Spur	0	0.24
IV. Mangandioxydhydrat.				
1. rothes (frisch bereitet)	2.7—2.5	0.8—0.6	0.3	2.3
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	2.5—2.2	—	—	2.1
3. nach Behandlung bei 100° C.	2.0—2.3	—	—	1.7
Schwarzes Mangandioxydhydrat.				
1. schwarzes Mangandioxydhydrat	2.0—1.7	0.18	—	0.25
2. nach Aufstellung im trocknen Raume	2.0—1.7	—	—	0.25

Aus dieser Tabelle und aus allen bei den Versuchen gemachten Beobachtungen, die der Raum mir nicht gestattet ausführlich mitzutheilen, ergeben sich nach meiner Ansicht die folgenden Schlüsse:

Im Allgemeinen sind die Mengen Hydratwassers variable Zahlen, zufällige Grössen, gültig nur für bestimmte Temperatur und Feuchtigkeitszustände des Mediums und für bestimmte Modificationen der Oxydhydrate.

Bleibt der molekulare Zustand (der noch unbekannte Gleichgewichtszustand der aus Molekülen zusammengesetzten Molen) ungeändert, so nimmt das Hydrat, das im trocknen Raum einen Theil seines Wassers verloren hat, dasselbe aus der Luft wieder auf, wie z. B. die Kieselsäure und das Mangandioxydhydrat. Alle zeigten sich unter diesen Umständen sehr hygroskopisch. Viele Hydrate werden jedoch sehr leicht modificirt; sie hydratisiren sich dann nicht so hoch wie zuvor. So ist es z. B. bei der Zinn- und Metazinnsäure der Fall. Die letzteren nehmen nach der Erhitzung auf 100° und besonders nach dem Glühen noch weniger Hydratwasser auf. Dagegen ändert sich das Mangandioxydhydrat durch Erhitzung auf 100° nicht oder nur wenig. Die Kieselsäure nimmt nach dem Glühen wieder 3 Moleküle Wasser (in zwei Monaten) auf, hält es aber viel loser gebunden, als vorher. Sie verlor es wieder in 15 Tagen bis auf $\frac{1}{2}$ Molekül. Die Zinnsäure und die Metazinnsäure nehmen nach dem Glühen nur ungefähr ein Viertel ihres Hydratwassers wieder auf, aber halten es so lose gebunden, dass es schon an der Zimmerluft bis auf eine kleine Menge, im trocknen Raum jedoch völlig entweicht. Das schwarze Hydrat des Mangandioxyds kann fast eben so viel Wasser aufnehmen, als das rothe, aber hält es so lose gebunden, dass es die gelöste Menge schon an der Zimmerluft in sehr kurzer Zeit verliert. Es bestehen also von diesen Hydraten eine Menge Modificationen; die des Zinnoxids beschränken sich nicht auf Zinnsäure und Metazinnsäure.

Nach meiner Ansicht muss man diese Erscheinungen auf folgende Weise erklären:

Von dem im Maximum von einer gewissen Modification des Hydrats bei einer gewissen Temperatur gebundenen Wasser sind verschiedene Mengen mit verschiedener Stärke gebunden. Im trocknen Raum entweicht der schwächer gebundene Theil, und bei vielen Hydraten halten dann mehrere Moleküle Oxyd eine geringere Zahl von Molekülen Wasser fest. Im feuchten Raum nehmen sie das verlorene Wasser so lange wieder auf, bis in einer Zeiteinheit ebenso viele Moleküle Wasser ein- als austreten, und das Gleichgewicht erreicht wird. Bei jeder Temperatur und jedem Feuchtigkeitszustande haben obige Hydrate eine bestimmte Dissociationsspannung, also im Allgemeinen eine variable Zusammensetzung.

Wird nun das Hydrat durch Erhitzen, oder schon durch Wasserverlust (wie die Zinnsäure) molekular verändert (wobei auch die Dichte eine andere wird), oder wird es in einem anderen (dichteren) Molekularzustande bei seiner Bildung in einer wässrigen Lösung abge-

schieden, dann erhält es ein geringeres Bindungsvermögen für Hydratwasser. Dieses Bindungsvermögen ist ein anderes, sowohl was die Stärke der Bindung, als auch die Menge Wassers anbetrifft. Es kommt dabei vor, dass die Menge nur wenig, aber die Stärke der Bindung bedeutend differirt. Das letzte scheint mir das wichtigste Ergebniss der Versuche.

Die Hydrate im gelatinösen Zustande wie Kieselsäure und Zinnsäure halten sehr grosse Mengen Wassers wohl am losesten fest.

Im Allgemeinen können keine einfache Zahlen den Formeln dieser Hydrate zukommen. Nur in gewissen Fällen des Gleichgewichts wird dieses vorkommen, wie bei der Zinnsäure im trocknen Raum $= \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vielleicht auch beim ganz reinen, rothen Mangan-dioxydhydrat $= \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn ein stärkeres Gleichgewicht gebildet wird und auch kein Dissociationszustand besteht, wie es nach der Aufstellung im trocknen Raum, oder bei 100° stattfindet, ist das Verhältniss zwischen dem Oxyde und dem Wasser nur ausnahmsweise ein einfaches.

Bei der Hydratisirung der Salze findet man oft analoge Verhältnisse.

Die oben beschriebenen Erscheinungen lassen den Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Bindung gewissermassen verschwinden. Hydratisirung und Hygroskopicität gehen ineinander über. Strukturformeln sind gar nicht anwendbar. Die Verbindung zeigt sich als eine Funktion des Molekulargewichts und der Temperatur.¹⁾

Ueber die Hydrate des Chromoxyds, Aluminiumoxyds und des Eisenoxyds, sowie über die Einwirkung dieser Hydrate auf Lösungen von Säuren, Alkalien und Alkalisalzen hoffe ich nächstens zu berichten.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

358. Max Rosenfeld: Ueber die Nichtexistenz des Kalium-Kupferchromates und über zwei neue, basische Kupferchromate.

[Aus dem chem. Laboratorium der K. K. Staatsrealschule zu Teschen.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Das Kalium-Kupferchromat bildet nach Knop²⁾ ein rein hellbraunes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, welches aus mikroskopischen, durchscheinenden, sechseitigen Tafeln besteht und entsteht, wenn man frisch gefälltes Kupferhydroxyd mit einer Lösung von

¹⁾ Die Untersuchung wird bald in den Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles ausführlich erscheinen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70. 52.