

406. Heinrich Kraut: Über den Nachweis von Hydroxyden in Hydrogelen (X. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele, von R. Willstätter und H. Kraut).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 16. September 1926.)

In den Hydrogelen der Metalloxyde und der Kieselsäure spielt das Wasser eine doppelte Rolle. Es bildet auf der einen Seite das Dispersionsmittel des kolloiden Systems, und es kann andererseits eine chemische Verbindung mit den Oxyden eingehen, also auch in der dispersen Phase enthalten sein. Während die Verhältnisse des Dispersionsmittels Wasser in den Arbeiten von I. M. van Bemmelen und ihrer kritischen Fortsetzung durch R. Zsigmondy und seine Mitarbeiter eine völlige Aufklärung erfahren haben, wurde die Existenz von Wasser in der dispersen Phase entweder verneint oder für unbestimmt und unbestimmbar angesehen. In einer Reihe von Untersuchungen über Hydrate und Hydrogele¹⁾ haben wir versucht, am Beispiel der Tonerde, der Zinnsäure und der Kieselsäure nachzuweisen, daß für die chemischen Eigenschaften der Hydrogele die Quantität und die Art der Verkettung des in der dispersen Phase enthaltenen Wassers von ausschlaggebender Bedeutung ist. Gegen unsere Beweisführung sind nun in letzter Zeit Einwände erhoben worden. Es erscheint daher zweckmäßig, die Methoden der Hydrat-Bestimmung und ihre Anwendung auf Hydrogele einer kritischen Betrachtung zu unterziehen.

Wenn der Nachweis von chemisch in stöchiometrischen Mengen gebundenem Wasser neben dem sicher in variablen Beträgen vorhandenen, kolloidchemisch festgehaltenen Wasser gelingen soll, so ist es entweder notwendig, die beiden Arten von Wasser zu unterscheiden, oder aber sie zu trennen. Den ersten Weg haben H. W. Foote und B. Saxton²⁾ eingeschlagen. Sie ließen wasser-haltige Gele gefrieren und maßen im Dilatometer die Ausdehnung beim Übergang von Wasser in Eis. An ihr beteiligt sich nur das nicht chemisch gebundene Wasser; aus der Differenz der gesamten und der durch Dilatation errechneten Wassermenge ergibt sich das chemisch gebundene Wasser. Sie fanden auch bei Tonerden, Kieselsäuren usw. wechselnde Mengen chemisch gebundenen Wassers, indessen nicht in vollkommen stöchiometrischen Beträgen. Die Schwierigkeit dieser und aller anderen Methoden der Unterscheidung von chemischem und Dispersionswasser liegt in der Unkenntnis über das Verhalten desjenigen Wassers, welches der Oberfläche der dispersen Phase direkt anliegt, also des adsorbierten Wassers. Gerade bei den Gelen fallen die Beträge dieses adsorbierten Wassers infolge der enormen Oberflächen-Entwicklung stark ins Gewicht, und ihre Bindungsfestigkeit wird häufig diejenige chemisch an Oxyd gebundenen Wassers erreichen. Die Dilatometer-Methode kann erst dann zur Bestimmung chemisch gebundenen Wassers dienen, wenn sich auf anderem Wege beweisen läßt, daß auch das adsorbierte Wasser vollständig gefriert und sich an der Dilatation beteiligt.

¹⁾ B. 56, 149, 1117 [1923], 57, 58, 63, 1082, 1491 [1924], 58, 2448, 2458, 2462 [1925]; C. f. Min. 1926, 64 (A).

²⁾ Am. Soc. 38, 588 [1916], 39, 1103 [1917].

Wir haben daher versucht, die zweite Möglichkeit des Nachweises zu realisieren, nämlich das adsorbierte und imbibierte Wasser vom chemisch gebundenen zu trennen. Nach unseren Erfahrungen erreicht man beim Aufbewahren von lufttrockenen Gelen im Hochvakuum über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd innerhalb einiger Tage konstante Wasser-Gehalte. Die erhaltenen Analysenzahlen geben allerdings keine Auskunft darüber, welche Hydrate in den ursprünglichen wasser-haltigen Gelen vorlagen. In zahlreichen Fällen konnten wir nachweisen, daß die Gele beim Eintrocknen, ja sogar schon in wäßriger Suspension chemischen Veränderungen unterliegen, die eine raschere Abtrennung des adsorbierten und imbibierten Wassers notwendig machen. Man erhält in diesen Fällen richtigere Werte mit der Aceton-Trocknungsmethode, die nur 2 Stdn. Zeit beansprucht. Sie besteht darin, daß man die wasser-haltigen Gele mehrfach mit trockenem Aceton behandelt, das Aceton durch Petroläther verdrängt und den anhaftenden Petroläther im Hochvakuum entfernt. Auf Grund unserer Ergebnisse ist das noch verbleibende Wasser als chemisch gebunden zu betrachten.

Aus später zu besprechenden Gründen ist es nicht möglich, einen direkten Beweis für das Vorliegen chemischer Verbindungen mit Wasser in den acetontrockenen Gelen zu führen, und es zeigte sich, daß die verbleibenden Wassermengen keineswegs immer einfachen stöchiometrischen Proportionen entsprechen. Allein unsere Resultate erfahren dadurch die kräftigste Stütze, daß wir uns nicht auf die Feststellung des Wasser-Gehaltes beschränkt, sondern eine möglichst große Zahl von Eigenschaften der Hydrogele in den Kreis der Untersuchung einbezogen haben. Die Abstufung der Löslichkeit in Säuren und Basen, der qualitative und quantitative Verlauf der Adsorption und schließlich die Bewertung der Varianten in den Darstellungsbedingungen ergeben zusammen mit den gefundenen Wasser-Gehalten ein vollständiges Bild von der Chemie der untersuchten Hydrogele, welches zu der Annahme chemischer Unterschiede der kolloidalen Aluminiumhydroxyde, Zinnsäuren und Kieselsäuren zwingt, und das neben den Differenzen kolloider Art die Abstufung der Gehalte an chemisch gebundenem Wasser als hinreichende Ursache des Verhaltens erscheinen läßt.

Diesen Ergebnissen widerspricht das Resultat der gebräuchlichsten Hydrat-Bestimmungsmethode, nämlich das Zustandsdiagramm des Systems Oxyd/Wasser. Verschiedene Gele der Zinnsäure, nach dem Verfahren von W. Mecklenburg dargestellt, sind in neuester Zeit von A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling³⁾ im Tensi-eudiometer der Entwässerung bei steigenden Temperaturen unterworfen worden, und sie ziehen aus den Zustandsdiagrammen den Schluß, daß man keineswegs berechtigt sei, bei den von ihnen „untersuchten Präparaten auf irgendeine bevorzugte stöchiometrische Zusammensetzung zu schließen“. Es erscheint indessen zweifelhaft, ob die Aufnahme eines Zustandsdiagramms, die bei kristallisierten Körpern über das Vorhandensein oder Fehlen von Hydraten einwandfreie Auskunft gibt, auch bei kolloiden Substanzen Beweiskraft besitzt. Um diese Frage zu entscheiden, wollen wir das Vorliegen von Hydraten in Hydrogelen als erwiesen annehmen und nun untersuchen, welche Form das Zustandsdiagramm eines Gels aufweisen muß. Wenn sich aus den folgenden Überlegungen ergibt, daß auch beim Vorhandensein bestimmter

³⁾ B. 59, 1232 [1926].

Hydroxyde in den Gelen nicht notwendig ein Knick im Zustandsdiagramm auftreten muß, so ist diese ausgezeichnete Methode zum Nachweis von Hydraten eben nicht bei Gelen als Beweis gegen das Vorliegen von Hydraten verwendbar.

1. Nach unseren Erfahrungen besitzen frisch dargestellte Mecklenburgische Zinnsäure-Präparate nach Trocknung im Hochvakuum über Phosphor-pentoxyd sicher weit weniger als 1 Mol chemisch gebundenes Wasser. Die Gutbier-Hüttigschen Untersuchungen sind mit Präparaten von 0.87 bis 4.86 Mol Wasser angestellt, sie enthalten also nach unserer Ansicht noch viel adsorbiertes Wasser. Dieses adsorbierte Wasser ist so fest gebunden, daß es bei Zimmer-Temperatur im hochevakuierten Exsiccator erst in etwa 6—8 Tagen völlig abgegeben wird. Es hängt mit dem kolloiden Charakter der Gele zusammen, daß man über die Trocknungszeiten von krystallinischen Substanzen weit hinausgehen muß; die kürzere Trocknung und die Dampftension von 10 mm in den Gutbier-Hüttigschen Versuchen lassen es als sicher erscheinen, daß das erste Stück der Kurven bis mindestens 100° die Abgabe des adsorbierten Wassers darstellt. Es muß aber als zweifelhaft angesehen werden, ob es nur adsorbiertes Wasser ist, das abgegeben wird, und ob die Entfernung des adsorbierten Wassers wirklich zu den den betreffenden Temperaturen entsprechenden Endwerten gelangt ist. Beweisend gegen das Vorliegen von Hydraten könnten diese Zustandsdiagramme doch nur dann sein, wenn auf anderem Wege festgestellt würde, daß die Wasser-Abgabe aus den Hydraten an keiner Stelle der Substanz begonnen hat, so lange noch irgendwo adsorbiertes Wasser vorhanden ist.

2. Auf ein zweites Bedenken haben Gutbier, Hüttig und Döbling selbst hingewiesen. Es ist der Einfluß der Temperatur-Erhöhung, der chemische Veränderungen der Substanzen bewirken kann. Bei der Untersuchung der Zinnsäuren fanden wir Beispiele solcher Veränderungen, bei denen gerade die Gegenwart von adsorbiertem Wasser eine große Rolle spielte. Erwärmt man in mit Phosphor-pentoxyd getrocknetem Luftstrom Präparate, solange sie noch adsorbiertes Wasser enthalten, und nach Hochvakuum-Trocknung bis zur Gewichtskonstanz, so gelangt man bei denselben Temperaturen zu verschiedenen Wasser-Gehalten. Auffallenderweise finden wir nach Einstellung des Gleichgewichts bei höheren Temperaturen in den vorher feuchten Präparaten weniger Wasser als in denjenigen, deren adsorbiertes Wasser entfernt war. Wir setzen diese Erscheinung in Parallele mit den Umwandlungen in wasser-ärmere Verbindungen, welche die Hydrogele der Tonerde und der Zinnsäure beim Kochen mit Wasser erleiden. Veränderungen des Wasser-Gehaltes und des chemischen Verhaltens beobachtet man aber an gewissen Gelen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben sie auf spontane Änderungen der chemischen Konstitution zurückgeführt. Treten solche Umwandlungen während der Aufnahme der Zustandsdiagramme auf, so verwischen sich die Konturen, und man muß auch aus definierten Hydraten zu Kurven gelangen, wie sie in Figur 2 der Gutbier-Hüttigschen Abhandlung⁴⁾ abgebildet sind.

3. Eine dritte Ursache, die geeignet ist die Form des Zustandsdiagrammes zu verändern, sehe ich in der großen Zahl von verschiedenen Verbindungen, die bei unzureichender geleiteter Darstellung nebeneinander entstehen können.

⁴⁾ B. 59, 1237 [1926].

Wenn man für erwiesen ansieht, daß die Hydroxyde durch inter- und intramolekularen Wasser-Austritt Anhydrierung erleiden, so wird man erwarten, daß in den meisten Fällen diese Anhydrierung nicht einheitlich durch die ganze Substanzmenge bis zur selben Stufe erfolgt, sondern daß sich Gemische verschiedenen Anhydrierungsgrades und verschiedener chemischer Konstitution bilden. Nach unseren Befunden sind alle in der Literatur bisher beschriebenen Tonerde-Hydrogele solche Gemische und wohl auch die meisten Zinnsäuren. Die Form des Zustandsdiagrammes ist dann die einer vielstufigen Treppe, deren einzelnen Stufen ganz willkürliche Zusammensetzungen entsprechen. Man kann aber die Form der Treppe nur aufdecken, wenn man äußerst kleine Temperatur-Differenzen bei der Aufnahme des Diagramms einhält. Andernfalls findet man nur eine stetig gekrümmte Kurve.

4. Aber auch nach völliger Entfernung des adsorbierten Wassers und beim Vorliegen eines einzigen und beständigen Hydroxyds ist die Aufnahme eines Zustandsdiagrammes zur Hydrat-Bestimmung in Hydrogelen unbrauchbar. T. Hagiwara⁵⁾ ist es gelungen, durch weitgehende mechanische Zerkleinerung von mikrokristallinem Aluminium-orthohydroxyd bis zu kolloidaler Teilchengröße den zuerst vorhandenen Knick im Diagramm bei der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ völlig zum Verschwinden zu bringen. Da eine Zerstörung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Moleküle durch die Zerkleinerung ausgeschlossen ist, kann man nur annehmen, daß durch den Einfluß der Teilchengröße die scharfe Änderung der Dampftension beim Überschreiten einer bestimmten Zusammensetzung verhindert wird. Im Anschluß an ähnliche Beobachtungen bei den Zinnsäuren und Aluminiumhydroxyden haben wir⁶⁾ die Theorie aufgestellt, daß die Verwischung der Zerfallsgrenzen von kolloiden Hydraten auf den früher beginnenden Zerfall in den Oberflächenschichten zurückzuführen sei. Aber auch ohne diese theoretische Deutung schließt der Versuch von Hagiwara die Möglichkeit der Hydrat-Bestimmung aus Zustandsdiagrammen bei Hydrogelen aus.

Also bleibt zur Auffindung von Hydraten in Hydrogelen kein anderer Weg, als die Entfernung alles adsorbierten und imbibierten Wassers. Wir haben die quantitative Entfernung dieses Wassers dadurch bewiesen, daß wir die über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrockneten Präparate in einem ebenfalls mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom erwärmten und Gewichtskonstanz in Intervallen beobachteten, die zum Teil sehr groß waren, z. B. bei Zinnsäuren von gewöhnlicher Temperatur bis 120° , bei Meta-aluminiumhydroxyd bis über 200° . Gutbier, Hüttig und Döbling erheben gegen dieses Verfahren des Hydrat-Beweises den Einwand, daß eine ausgezeichnete Zusammensetzung aus unseren Kurven erst dann erschlossen werden könnte, wenn durch stetige Veränderung des Wasserdampf-Gehaltes der Umgebung innerhalb gewisser Grenzen lediglich eine Verschiebung des Temperaturpunktes des Knicks, aber unter Erhaltung der am Knick vorhandenen Zusammensetzung bewirkt würde. Diesem Erfordernis zu genügen, verbietet die leichte Veränderlichkeit der III- und IV-wertigen Oxyhydrate beim Erwärmen in Gegenwart von Wasser. Ein wasser-armes Polyaluminiumhydroxyd wurde sowohl in mit Phos-

⁵⁾ Koll.-Ztschr. **32**, 154 [1923].

⁶⁾ siehe R. Willstätter, H. Kraut und W. Fremery, Über die einfachsten Zinnsäuren, **B. 57**, 1491 [1924].

phorpentoxyd getrocknetem, als auch in bei 18° mit Wasser gesättigtem Luftstrom höheren Temperaturen ausgesetzt⁷⁾). Die Gegenwart des Wasserdampfes bewirkte nicht, wie zu erwarten, eine Erhöhung des Wasser-Gehaltes bei denselben Temperaturen, sondern eine Erniedrigung, nach unserer Auffassung infolge chemischer Umwandlung. Wir waren daher gezwungen, unsere Trocknungen in einem mit Phosphorpentoxyd völlig getrockneten Luftstrom vorzunehmen, und man kann ihnen gar nicht die Bedeutung des Zustandsdiagrammes eines krystallisierten wasserhaltigen Stoffes zuschreiben. Trotzdem sind die Ergebnisse dieser Temperatur-Wassergehalt-Kurven wertvoll als exakter Beweis dafür, daß kein adsorbiertes Wasser mehr vorhanden ist. Denn man kann nicht annehmen, daß in trockner Atmosphäre eine Unterbrechung der Wasser-Abgabe in einem Temperaturgebiet von 100 Graden eintritt, ohne einen grundlegenden Unterschied der Bindungsverhältnisse zur Ursache zu haben.

Zur Stützung unserer Auffassung von der Existenz definierter Hydrate in den Hydrogelen wird man nun die Darstellung bestimmter Verbindungen mit stöchiometrischer Zusammensetzung erwarten und zum mindesten eine Erklärung für diejenigen Fälle, in denen eine einfache Proportion nicht vorhanden ist. Daß zu diesem Zweck Analysen beliebig herausgegriffener Präparate von beliebig variierten Darstellungsbedingungen nicht genügen, ist selbstverständlich. Vielmehr haben wir durch möglichst charakteristische Variationen der Darstellungsbedingungen das ganze Gebiet der kolloiden Tonerden und Zinnsäuren abgetastet, wobei uns neben dem durch Hochvakuum-Exsiccator- oder Aceton-Trocknung festgestellten Wassergehalt das chemische Verhalten der Präparate gegenüber Säuren und Basen zur Richtschnur gedient hat. Gele der Tonerden, Zinnsäuren und Kieselsäuren wiesen bei gewöhnlicher Temperatur Gehalte an chemisch gebundenem Wasser auf, die stets gleich dem der Orthohydrate oder kleiner waren; man gelangt umso näher an den Wasser-Gehalt der Orthohydrate heran, je gelinder man die Bedingungen der Darstellung wählt. Nur in ganz besonderen Fällen (nämlich durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen bei der Entfernung des adsorbierten Wassers mit Aceton aus Orthoaluminiumhydroxyd und Orthozinnsäure, und durch sehr rasches Isolieren von frisch gebildetem Aluminiumorthohydroxyd mit der Zentrifuge), ist es gelungen, den Wassergehalt der Orthohydrate zu überschreiten, und zwar bei der Zinnsäure gerade um 1 Mol, bei der Tonerde um $\frac{1}{2}$ —1 Mol. Daß bei allen anderen Analysen die Orthohydrate die obere Grenze des Wasser-Gehaltes bilden, muß als eine starke Stütze der chemischen Auffassung angesehen werden.

Zur Erklärung der zahlreichen Hydrogele mit geringerem Wasser-Gehalt haben wir die Annahme gemacht, daß die Orthohydrate der inter- und intramolekularen Wasser-Abspaltung unterliegen. Diese Erscheinung ist uns aus der Chemie der Krystalloide völlig vertraut, und sie ist besonders wahrscheinlich bei Körpern von amphoterem Charakter, zu denen Tonerde und Zinnsäure in erster Linie, in geringerem Grade auch die Kieselsäure gehören. Die Tendenz zur Wasser-Abspaltung bewirkt aber zugleich, daß es nur sehr schwer gelingt, einheitliche Präparate von bestimmter und einfacher Zusammensetzung zu erhalten; ja es wird häufig, z. B. bei den Polyaluminiumhydroxyden, unmöglich sein, die Wasser-Abspaltung aus mehreren Molekülen

⁷⁾ III. Mitteilung: B. 57, 58 [1924].

durch die ganze Masse eines Präparates einheitlich zu leiten. In diesen Fällen ist man berechtigt, aus der exakt bestimmbareren Zusammensetzung der Grenzfälle, bei Aluminiumhydroxyd-Gelen also des Ortho- und des Metahydroxyds, auf das Vorliegen von Hydroxyd-Gemischen in den dazwischen liegenden Gebieten mit wechselnder Zusammensetzung zu schließen. Während aber mit der Feststellung der oberen und der unteren Grenze des Wasser-Gehalts ein Überblick über das ganze Gebiet der Tonerde-Gele gewonnen wurde, haben wir in der Zinnsäure-Reihe erst den Anfang dazu mit der Beschreibung der Monozinnsäure gemacht und daneben versucht, die große Zahl der anderen Zinnsäuren in ein System einzuordnen, das als Arbeitshypothese für die begonnene experimentelle Prüfung dienen soll.

Wenn man die chemischen Eigenschaften als Unterscheidungsmaßstab der vorhandenen Zinnsäuren betrachtet, so stellen die Mecklenburgschen Präparate nur einen willkürlichen und ganz kleinen Ausschnitt aus dieser Zahl dar. Im allgemeinen teilt man die Zinnsäuren, unabhängig von der Deutung ihres Unterschiedes, je nach der Löslichkeit oder Unlöslichkeit in konz. Salzsäure der a- oder der b-Gruppe zu. Nach Mecklenburgs eigenen Angaben über die Löslichkeit seiner Präparate⁶⁾ gibt es unter ihnen überhaupt keine a-Zinnsäuren, sondern sie sind alle zur Klasse der b-Säuren zu rechnen und umfassen unter diesen wiederum nur einen kleinen Bereich, z. B. gar nicht die schwerstlöslichen. Trotzdem wurde auf ihrem Verhalten eine Theorie über die Unterschiede von a- und b-Zinnsäuren aufgebaut.

Will man definierte und definierbare Verbindungen auffinden, so genügt es nicht, einen beliebigen Faktor der Darstellung zu variieren, sondern man muß unter Berücksichtigung chemischer Eigenschaften und unter Zuhilfenahme chemischer Prüfungsmethoden gerade diejenigen Faktoren herausfinden, unter denen sich in reproduzierbarer Weise einheitliche Verbindungen von Zinnoxid mit Wasser bilden.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß gerade die wasser-reichsten Hydroxyde der Tonerde, Zinnsäure und Kieselsäure sich durch eine auffallende Unbeständigkeit auszeichnen. An die Darstellung schließt sich eine Periode lebhafter Veränderungen der chemischen Eigenschaften und der Wasser-Gehalte, deren Verlauf uns bei der Tonerde sogar zur Annahme isomerer oder polymerer Hydroxyde in den Hydrogelen geführt hat. Die Beschreibung der Gele ist durch das Studium dieser Veränderungen wesentlich erweitert worden. Gutbier, Hüttig und Döbling bringen die Veränderlichkeit der Zinnsäuren mit der Tatsache in Verbindung, daß in der Natur wohl Hydrate der Tonerde, aber keine der Zinnsäure anzutreffen sind, und führen sie auf die Unbeständigkeit des kolloiden Systems Zinnoxid/Wasser zurück. Einer rein kolloidchemischen Erklärung widerspricht aber die analoge Veränderlichkeit der Kieselsäure. Ihr lösliches Anfangsstadium besitzt nämlich schwach saure Reaktion, muß also Hydroxylgruppen enthalten, und gestattet daneben die Ermittlung der Molekulargröße. In einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung haben wir durch Molekulargewichts-Bestimmung festgestellt, daß noch einige Stunden nach der Darstellung die lösliche Kieselsäure als Dikieselsäure vorliegt. Es ist kein Grund vorhanden, hier an der Existenz einer definierten chemischen Verbindung zu zweifeln, obwohl ihre Beständigkeit eine sehr geringe ist. Man muß daher einen Austritt von

⁶⁾ Z. a. Ch. 74, 207 [1912].

chemisch gebundenem Wasser beim Übergang in die bekannten Kieselsäure-Gele auch dann annehmen, wenn man die Existenz von definierten Hydroxyden in den Gelen noch nicht als berechtigt anerkannt hat. Die Annahme, daß dieser Austritt von chemisch gebundenem Wasser allmählich erfolgt, und daß die Eigenschaften der Gele von dem Grad dieses Wasser-Austritts abhängig sind, erscheint nicht gezwungener als diejenige, daß aus der chemischen Verbindung mit Wasser direkt das Oxyd Quarz hervorgeht, von dessen Ordnungs- und Häufungs-Zustand das chemische Verhalten des Systems nunmehr allein bestimmt werde. Es ist andererseits zweifelhaft, ob man bei der großen Häufungs-Geschwindigkeit der schwerlöslichen Zinnsäuren und bei der geringen Ordnungs-Geschwindigkeit der IV-wertigen Hydroxyde (im Sinne der Betrachtung von F. Haber⁹⁾) in den nächsten Stunden nach der Darstellung noch so rasche Änderungen im Ordnungs-Grad erwarten kann, daß sie die von uns beobachteten Löslichkeitsänderungen völlig zu erklären imstande sind.

Das alleinige natürliche Vorkommen des Anhydrids der Zinnsäure, des krystallisierten Kassiterits, ist ebenso ein Zeichen für die Unbeständigkeit der chemischen Verbindungen zwischen Zinnoxid und Wasser, wie für die Möglichkeit der Ordnung auch sehr widerstrebender Moleküle zum Krystallgitter im Lauf geologischer Zeiträume. Der Gegensatz zwischen den I- und II-wertigen Hydroxyden einerseits und den III- und IV-wertigen andererseits besteht nach unserer Auffassung nicht darin, daß bei der einen Gruppe die Tendenz zur Bildung definierter Hydrate, bei der andern diejenige zur Bildung undefinierter kolloidchemischer Vereinigungen mit Wasser überwiegt. Sie unterscheiden sich vielmehr dadurch, daß bei den III- und IV-wertigen Hydroxyden infolge ihrer Sperrigkeit der kolloide Verteilungszustand viel länger erhalten bleibt, als bei den der Gitteranordnung leichter zugänglichen I- und II-wertigen. Weiter sind bei den III- und IV-wertigen Molekülen die Möglichkeiten des Wasser-Austritts aus einem oder mehreren Molekülen wesentlich mannigfaltiger als bei der anderen Gruppe. Daher ist auch die Zahl der vorhandenen Hydrate ungewöhnlich groß und hat zu der Annahme Veranlassung gegeben, daß es keine einfachen und überhaupt keine definierten Hydrate dieser Oxyde gäbe.

R. Zsigmondy¹⁰⁾, der die Existenz von definierten Tonerdehydroxyden in den Gelen mit uns für erwiesen hält, wendet sich mit Recht gegen eine Verallgemeinerung der Auffassung, als ob in Hydrogelen nur Hydrate und keine Oxyde vorhanden sein könnten. Wie aus den Zinnsäuren in geologischen Zeiträumen stets dasselbe Oxyd Kassiterit, aus Kieselsäuren der Quarz entsteht, so mag bei anderen Hydroxyden, die in kolloider Form aus ihren Salzen abgeschieden werden, der Übergang zum Oxyd je nach ihrer chemischen Natur schon in kurzer Zeit erfolgen. Allgemeingültigkeit ist nur für die Feststellung zu beanspruchen, daß von vorhandenem, chemisch gebundenem Wasser die Eigenschaften der Hydrogele in weitem Maße abhängig sind. Wir halten es deshalb für eine wichtige Aufgabe der anorganischen Chemie, in den Hydrogelen nach den ihnen zugrunde liegenden Hydroxyden zu suchen.

⁹⁾ B. 55, 1717 [1922].

¹⁰⁾ B. 59, 467 [1926].