

Über das Verhalten von Hydraten und Hydrogelen in trockener Luft

von

G. Tschermak,

w. M. k. Akad.

(Mit 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Die krystallisierten Hydrate und die amorphen Hydrogele geben bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur an trockene Luft Wasser ab und verwandeln sich in wasserärmere Verbindungen. Dabei zeigen sich die Eigenschaften in etwas verschiedener Weise von dem Zersetzungszustande abhängig, indem die Mehrzahl der krystallisierten Hydrate bei konstanter Temperatur Abstufungen der Tension bei abnehmendem Wassergehalte erkennen lassen, wobei jede Stufe durch eine konstante Tension bezeichnet ist, während andere zwar auch jene Abstufungen aufweisen, zugleich aber eine mit dem Wassergehalt sinkende Tension zeigen. Ebenso verhalten sich die einfachen Hydrogele.

Mit der Tension hängt auch die nach Maßgabe der Zeit entwickelte Dampfmenge zusammen, daher auch die entsprechenden Gewichtsänderungen geeignet sind, Abstufungen der Tension wahrnehmen zu lassen.

Die Frage, ob nach den hier eintretenden Erscheinungen eine Analogie der Hydrate und der Hydrogele anzunehmen sei, veranlaßte mich, Beobachtungen bei gewöhnlicher und konstanter Temperatur anzustellen, die sich auf beide Arten von Verbindungen beziehen.

Wenn im folgenden mehrfach Bekanntes und auch Selbstverständliches angeführt wird, so sollte dies nicht als überflüssige Beigabe angesehen werden, weil die hier besprochene Frage sowohl den Chemiker als den Mineralogen interessiert und bei Aufsuchung der Analogie der Hinweis auf bekannte Tatsachen erforderlich ist.

Hydrate erster Art.

Diese werden bei Abgabe von Wasser trübe, indem sich krystallinische Aggregate wasserärmerer Verbindungen bilden. Die Tensionen derselben und die Abhängigkeit vom Wassergehalte sind Gegenstand von zahlreichen und methodisch mannigfaltigen Arbeiten gewesen, die seit vielen Jahren ausgeführt wurden. Eine Zusammenstellung derselben ist in Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie gegeben. Meist sind es Salzhydrate oder, wie sie auch genannt werden, krystallwasserhaltige Salze, die der Untersuchung unterzogen wurden.

Das Hauptresultat dieser Forschungen ist die Erkenntnis, daß die Tension während der Umwandlung, meist als Zersetzungsdruk oder Dissoziationsspannung bezeichnet, bei konstanter Temperatur diskontinuierlich abhängig ist vom Wassergehalte, indem die Tension bei der Umwandlung in das nächst niedere Hydrat oder das Anhydrid unverändert bleibt, also innerhalb einer solchen Stufe die Tension unabhängig ist von dem Verhältnis des früheren und des neugebildeten Hydrates.

Am deutlichsten ging dies aus den Versuchen Andreae's hervor,¹ welche zeigten, daß alle Salzhydrate derselben Stufe die gleiche Tension besitzen, die der folgenden Stufe wiederum gleiche von geringerem Betrage. So z. B. herrscht zwischen allen Präparaten von Strontiumchlorid, welche Zusammensetzungen zwischen $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen, wenn sie zusammen im Tensimeter eingeschlossen werden, Gleichgewicht. Ebenso ergeben alle Präparate zwischen $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und SrCl_2 Gleichgewicht bei einer niedrigeren Tension. Dieses Verhalten wird durch die Phasenregel bestätigt.

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie, 7 (1891), 241.

Werden solche Gleichgewichtszustände graphisch dargestellt, so zeichnen sich diese, wie schon Tammann bemerkte,¹ als eine Folge von Strecken, die der Konzentrationsachse parallel sind, jede in der Höhe der zugehörigen Tension, z. B. AB und BC in der für Strontiumchlorid geltenden Fig. 1. Es wäre aber nicht richtig, wenn die Statik der Tension beschrieben wird, die Enden der Strecken durch Vertikale zu verbinden, z. B. B mit C und D mit 0 , ferner von einem Sprung auf ein tieferes Niveau zu sprechen, weil bei der Angabe der Gleichgewichte der Zeitbegriff ausgeschaltet bleibt, welcher erst bei Schilderung des zeitlichen Verlaufes oder bei Angabe der Geschwindigkeit in Betracht kommt.

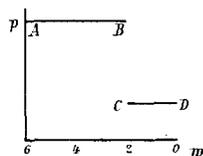


Fig. 1.

Der Betrag der Tension für die einzelnen Stufen der Salzhydrate wurde nach verschiedenen Methoden ermittelt, jedoch weichen die von Wiedemann, Debray, Pareau, Müller-Erzbach, Frowein, Andreae, Schottky und neuerlich von Foote und Scholes mitgeteilten numerischen Ergebnisse nicht unbedeutend voneinander ab, was auf die Schwierigkeiten hindeutet, mit welchen die Bestimmung der Tension fester Körper umgeben ist.² Die mit dem Bremer-Frowein'schen Tensimeter, also nach einer statischen Methode, gewonnenen Resultate haben sich zur Darstellung der Gleichgewichtszustände geeignet erwiesen, wogegen die nach dynamischen Methoden erzielten Ergebnisse nicht diesen Grad von Zuverlässigkeit erreichen, da in solchem Falle die Voraussetzung gemacht wird, daß die Dampfentwicklung aus pulverigen Hydraten in gleicher Art erfolgt wie die Verdampfung des Wassers. Müller-Erzbach's Beobachtungen³ ergeben demnach bisweilen Abweichungen von den tensimetrischen Zahlen und die Versuche Tammann's⁴ führten nach dessen eigener Angabe zu keinem befriedigenden Ergebnis.

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie, 27 (1898), 323.

² Vgl. Schottky, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 64 (1908), 435.

³ Wiedemann's Ann. der Physik, 23 (1884), 607; 26 (1885), 409; 27 (1886), 603.

⁴ Wiedemann's Ann. der Physik, 33 (1888), 322.

Die Sicherheit in der Abgrenzung der Hydratationsstufen wird etwas eingeschränkt durch einen Umstand, auf welchen Roozeboom aufmerksam wurde,¹ als er die Tensionen des Calciumchlorids $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beim Übergang zur nächsten Stufe beobachtete. Das nächst niedere Hydrat hat die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, existiert aber in zwei Modifikationen von etwas verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Löslichkeit. Mischungen von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit dem einen Hydrat ergaben bei 25° eine Tension von $5 \cdot 08 \text{ mm}$, solche mit dem anderen gleich zusammengesetzten Hydrat aber $4 \cdot 32 \text{ mm}$.

Allerdings wurde von Müller-Erbach geltend gemacht,² daß die nach seiner Methode ausgeführten Versuche für die Stufe zwischen $6\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{H}_2\text{O}$ konstant $4 \cdot 5 \text{ mm}$, in einem Falle auch $4 \cdot 7 \text{ mm}$ ergeben, doch können diese Zahlen auch neben den vorgenannten bestehen, da sie sich nicht auf Präparate von vollkommen gleicher Art beziehen. In dem einen Falle waren es absichtlich erzeugte Mischungen zweier bestimmter Hydrate, im anderen Falle beobachtete Müller-Erbach die Tension an einem Präparat, das bei der allmählichen Entwässerung entstanden war und eine Entscheidung darüber, welches der isomeren Hydrate als die nächste Stufe anzunehmen sei, nicht getroffen werden konnte. Der Vergleich zeigt, daß immer eine genaue Kenntnis des Hydrates der nächsten Stufe nötig wäre, um die Zahl der augenblicklich vorhandenen Hydrate zu bestimmen, ferner daß die auf verschiedenen Wegen entstandenen Mischungen von Salzhydraten von gleicher empirischer Zusammensetzung nicht immer als ident zu betrachten sind.

So wie an Salzhydraten wurden auch Tensionsbeobachtungen an Hydroxydhydraten ausgeführt, zuletzt von Müller-Erbach³ und Johnston.⁴ Die erhaltenen annähernden Werte bestätigen die Wahrnehmung, daß bei der Wasserabgabe die Tension konstant bleibt, bis die Zusammensetzung der nächsten Stufe des Hydrates oder dem Anhydrid entspricht.

¹ Zeitschr. f. physikal. Chemie, 4 (1889), 43.

² Zeitschr. f. physikal. Chemie, 21 (1896), 545.

³ Berichte der Deutschen chem. Ges., 20 (1887), 1628.

⁴ Zeitschr. f. physikal. Chemie, 62 (1908), 330.

Die Abstufungen, welche die Tensionen der Salzhydrate darbieten, werden sich auch bei dem Vergleiche der Wärmeinhalte bemerklich machen. Die von Thomsen bestimmten Wärmetönungen¹ ergeben in der Tat in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung, indem die Wassermolekel derselben Stufe gleiche Wärmetönung aufweisen, die der nächsten Stufe wiederum gleiche, die größer sind als die vorigen. In einigen Fällen berechnete sich jedoch eine größere Zahl von Abstufungen als bei der Tensionsbestimmung erkannt wurden, so beim Magnesiumsulfat, Strontiumchlorid. Einige Differenzen hat jedoch Jorisson durch eine neuerliche Berechnung beseitigt,² so beim Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Hier hatte Thomsen für die zuerst entweichenden 9 Molekel Wasser dieselbe Wärmetönung von 1·874 W. E., für die letzten Molekel hingegen eine höhere von 2·360 gefunden, während die Tensionsbestimmung keinen Unterschied erkennen ließ. Nach Berücksichtigung des Wärmeinhaltes der angewandten Substanzen ergab sich jedoch Gleichheit der Wärmetönung für alle 10 Molekel Wasser.

Daß auch die Erwärmungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit für die Ermittlung jener Abstufungen benutzt werden kann, ist von K. Friedrich angegeben worden.³

Da sich die Stufen der Tensionen auch bei höheren Temperaturen geltend machen, so können dieselben auch an dem Temperaturgange bei der Erhitzung erkannt werden. Rinne⁴ hat gezeigt, daß in diesem Falle sich ähnlich wie bei Flüssigkeiten »Siedepunkte« einstellen, bei welchen die Temperatur eine Zeit lang stationär bleibt, bis das nächste Hydrat oder das Anhydrid gebildet ist. So beobachtete er bei der Erhitzung von Bariumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Siedepunkte 105° und 162° für die Stufen $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die auch bei den Tensionsbestimmungen gefunden wurden. Beim Erhitzen von Kupfervitriol traten drei aufeinanderfolgende Siede-

¹ Thermochemische Untersuchungen, Bd. 3 (1883).

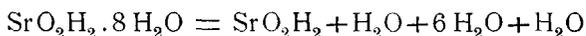
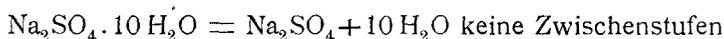
² Zeitschr. f. phys. Chemie, 74 (1910), 308.

³ Zentralblatt für Min., 1912, p. 174 und 207.

⁴ Jahrb. f. Min., 1899, I, 1—31.

punkte ein, welche den von Müller-Erzbach bestimmten drei Stufen der Tension entsprechen.

Als Beispiele der bei Tensionsbestimmungen erkannten Stufen mögen folgende dienen:



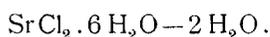
Die zugrunde liegenden Tensionsbestimmungen sind bei der Schwierigkeit der Ausführung nur annähernd genau und die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen weichen bisweilen voneinander ab. So berechnen sich aus den Beobachtungen mit Benutzung der entsprechenden Tensionen des Wasserdampfes für die gleiche Temperatur von 15° in Millimetern Quecksilber:



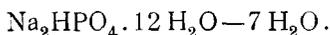
$$p = 2 \cdot 41 \text{ Frowein, } 2 \cdot 39 \text{ Schottky, } 2 \cdot 58 \text{ Foote u. Sch.}$$



$$p = 0 \cdot 57 \text{ Schottky, } 1 \cdot 34 \text{ Foote u. Sch.}$$



$$p = 3 \cdot 34 \text{ Frowein, } 4 \cdot 44 \text{ Andreae}$$



$$p = 8 \cdot 8 \text{ Frowein, } 9 \cdot 56 \text{ Müller-E., } 9 \cdot 71 \text{ Foote u. Sch.}$$

Bei der Zersetzung des Hydrates $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ stellt sich die Tension sogleich richtig ein und bleibt auf derselben Höhe, bei $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ steigt dieselbe sehr allmählich bis zur Konstanz.

Hier wird das Maximum als der richtige Wert angenommen. Bisweilen erscheint aber anfänglich die Tension höher als später, da sich dieselbe konstant erhält. Wenn daraus geschlossen werden dürfte, daß in solchen Fällen der Tension im Anfange der Entwässerung ein geringerer oder höherer

Wert zuzuschreiben ist, so würde eine Ähnlichkeit zwischen den entstehenden Hydratgemischen und den Mischungen von Flüssigkeiten verschiedener Tension bestehen, wie solche von Konowalow, Mangold u. a. untersucht wurden.¹ Diese Ähnlichkeit könnte sich aber nur auf Gemische solcher Flüssigkeiten beziehen, die aufeinander keine chemische Wirkung ausüben.²

Zur Bestimmung der Zersetzungsstufen wurde bisweilen auch die Geschwindigkeit, mit welcher die Abgabe von Wasserdampf aus den Hydraten erfolgt, benutzt und es haben sich auch hier die vorher genannten Abstufungen des Wassergehaltes bemerkbar gemacht. Trotz der Unvollkommenheit aller bisherigen Versuche in dieser Richtung ist doch wegen der Verwendbarkeit des Resultates für die Charakterisierung der Hydrate die damit gestellte Aufgabe von Interesse.

Geschwindigkeit der Zersetzung.

Die Wasserabgabe seitens der Hydrate in trockener Luft ist der Verdampfung analog. Mit dem Problem der Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten haben nach Dalton sich mehrere Forscher, namentlich Stefan, Winkelmann und neuerdings Maché³ eingehend beschäftigt. Diese betrachten den Fall der Verdampfung aus einem zylindrischen Gefäß, wobei die Oberfläche konstant bleibt und die Distanz vom Rande des Zylinders beständig zunimmt.

Bei der Dampfentwicklung aus Hydraten sind die Umstände zumeist andere, namentlich in bezug auf die Oberfläche des Hydrates, deren Größe und Veränderung nicht bestimmbar sind, ferner hinsichtlich der eintretenden Verzögerungen, die sich der Berechnung entziehen.

Die aus einem Hydrat in gleichen Zeiträumen entwickelten Mengen von Wasserdampf stehen im Zusammenhange mit der bei der beobachteten Temperatur τ eintretenden Tension p des

¹ Winkelmann, Handb. d. Physik, III (1906), 1144.

² Vgl. die Abh. von Dolezalek, Zeitschr. f. physikal. Chemie, 64 (1908), 727.

³ Sitzungsber. d. Wiener Akad., 119, Abt. IIa (1910), 1399.

Präparates, dem an der Oberfläche O augenblicklich herrschenden Dampfdrucke p_0 , dem disponiblen Wassergehalte H , ferner der mit der Struktur des Präparates wechselnden Verzögerung R und dem Barometerstande b .

Die Geschwindigkeit u wird in erster Linie proportional sein dem Gradienten $p-p_0$ und ließe sich dementsprechend ableiten, ähnlich wie die Meteorologen die Windgeschwindigkeit nach Maßgabe des Gradienten berechnen. Die übrigen Faktoren wirken jedoch immer mit, wonach

$$u = D(p-p_0)\varphi(O, H, R, b, \tau).$$

Wenn bei den fortlaufenden Versuchen die Temperatur konstant bleibt, der Luftdruck sich nicht ändert und wenn angenommen werden dürfte, daß auch O, R, H dieselbe Größe behalten, so wäre

$$u = K(p-p_0),$$

daher innerhalb derselben Stufe die Geschwindigkeit konstant bliebe. Man könnte also die Geschwindigkeit aus dem Gleichgewichtsdiagramm wie in Fig. 1 ablesen und würde für diese innerhalb derselben Stufe den gleichen Wert, für den Übergang zur nächsten Stufe aber einen plötzlichen und starken Abfall prophezeien, wie es in der Tat geschehen ist. Die Unvollkommenheit dieser Schlußweise ließe sich aber schon erkennen, wenn bedacht wird, daß die Ebene Wassergehalt : Tension und jene für Wassergehalt : Zeit wohl die Konzentrationsachse gemein haben, der Lage nach aber verschieden und die Beziehungen beider nicht bekannt sind.

Die Geschwindigkeit bleibt innerhalb derselben Stufe nicht konstant. Die Tension p jedes Teilchens, das unter den gegebenen Umständen Dampf entwickeln kann, ändert sich hier nicht und der Effekt im engsten Raume, also bei der Tensionsbestimmung, bleibt sich gleich, wenn auch nur wenige zersetzbare Teilchen vorhanden sind, deren Emanation genügt, um den Raum zu sättigen.

Die Tension als Zersetzungsdruck ist also innerhalb derselben Abstufung des Wassergehaltes von der Menge des Präparates unabhängig und bleibt hier konstant. Die Geschwindig-

keit als die in der Zeiteinheit entwickelte Menge des Wasserdampfes ist von der Menge des Präparates nicht ganz unabhängig, sie muß namentlich zuletzt bei starker Abnahme des Gewichtes, also auch der Oberfläche des noch unzersetzten Anteiles herabsinken.

Setzt man einen großen Krystall eines wasserreichen Salzhydrates einem geringen äußeren Dampfdruck aus, so überzieht sich derselbe mit einer trüben Haut, die immer dicker wird, während der unzersetzte Kern sich verkleinert, die Oberfläche des unzersetzten Teiles sich verringert. Häufig macht man dabei die Wahrnehmung, daß die Geschwindigkeit anfänglich klein ist, später steigt und weiterhin wieder abnimmt. Die geschlossene Oberfläche des Krystalls setzt also hier der Entwässerung einen Widerstand entgegen. Diese Ergebnisse lassen sich auf die Teilchen des gepulverten Präparates übertragen, wonach zu erwarten ist, daß in manchen Fällen gleich anfangs die größte Geschwindigkeit eintritt, welche dann allmählich abnimmt und zuletzt sich sehr vermindert, während in anderen Fällen die anfängliche Geschwindigkeit geringer sein wird als das später eintretende Maximum. Ein Beispiel für ersteres Verhalten bietet das Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, für letzteres das Bariumchlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Wenn das gepulverte Präparat in einem zylindrischen Gefäße gleichförmig ausgebreitet wurde, so besteht die Oberfläche aus zwei Anteilen, erstens der meßbaren, der Weite des Gefäßes entsprechenden Niveaulfläche, zweitens der nicht meßbaren restlichen Oberfläche der Teilchen. Somit wird die Geschwindigkeit, was die Oberflächenwirkung betrifft, in zweierlei Art beeinflußt.

Drei Versuche mit Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ gleicher Bereitung bei der Temperatur von $15 \cdot 4^\circ$ mit gleichen Gefäßen bei dem äußeren Dampfdruck von $4 \cdot 84 \text{ mm}$ bei Anwendung verschiedener Gewichte G angestellt, geben hierüber eine Andeutung. Die 24stündigen Anfangsgeschwindigkeiten u und die Anfangsgewichte G sind in Milligramm angegeben.

$u = 676$	$G = 3512$
631	1688
621	1173

Bei gleicher äußerer Oberfläche und übrigens gleichen Umständen sinkt die Anfangsgeschwindigkeit mit dem anfänglichen Gewicht, respektive Volumen des Präparates. Da sich die Beziehung beiläufig durch $u = A + rO$ ausdrücken läßt, so kann man den einen Teil A der Geschwindigkeit der äußeren Oberfläche, den übrigen der Summe der inneren Oberflächen zuschreiben. So wie anfangs wird auch bei der weiteren Zersetzung eine solche Beziehung bestehen und die Geschwindigkeit wird innerhalb derselben Stufe mit Abnahme des Gewichtes, also des Wassergehaltes, sich verringern.

Wie sich die Proportionalität zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und dem Gradienten geltend macht, wird ebenfalls durch das Verhalten von Natriumsulfat illustriert. Drei Proben von demselben Pulver und dem gleichen Gewichte von 1685 mg wurden in gleichen Gefäßen eben ausgebreitet und in gleichen Exsikkatoren mit drei verschiedenen Schwefelsäurelösungen aufgehängt. Die Dampfdrucke p_0 waren 2·27 mm, 4·04 mm, 6·34 mm. Als Tension des Präparates wurde $p = 8·1$ angenommen, welche Zahl sich aus den Angaben von Müller-Erbach für die Beobachtungstemperatur von 12·6° berechnet.

$u = 791$	$p - p_0 = 5·83$	$K \text{ ber.} = 150$
528	3·96	156
174	1·76	151

Wollte man ohne Rücksicht auf die mitwirkenden Umstände nach der Formel $u = K(p - p_0)$ vorgehen, so erhielte man für K die Werte 135·7, 133·2 und 98·9, wonach die Proportionalität wenig deutlich erschiene. Es ist aber sicher, daß die beobachtete Geschwindigkeit hinter der wahren zurückbleibt, weil die letztere durch die Widerstände, welche sowohl durch die Oberfläche der Teilchen als durch die Bedeckung mit dem Zersetzungsprodukt und den Luftdruck verursacht werden, sich verringert. Dazu kommt noch der später zu erwähnende Trägheitsfehler der Schwefelsäurelösung.

Da im vorliegenden Falle die Anfangsgewichte gleich waren, so ist es wahrscheinlich, daß der Überschuß der durch die Widerstände hervorgebrachten Verzögerung über die beschleunigenden Einflüsse ungefähr gleich bleibt. Wird dieser

mit R bezeichnet, so wäre $u = K(p - p_0) - R$. Unter der Annahme, daß $R = 90$, berechnen sich für K die oben angeführten Zahlen, die mit Rücksicht darauf, daß der angenommene Wert von p nur ein beiläufiger ist und auch Beobachtungsfehler mitspielen, als hinlänglich übereinstimmend anzusehen sind.

Das Angeführte gilt nur für die Anfangsgeschwindigkeit. Das allgemeine Gesetz würde viel komplizierter aussehen und könnte nur aus vielen Beobachtungen abgeleitet werden. Die Andeutung dürfte aber genügen, um vorauszusehen, wie die Geschwindigkeit bei fortgesetzter Emanation sich verhalten werde. Solange der Gradient denselben Wert behält, also innerhalb derselben Stufe, wird infolge der Gewichtsabnahme auch die Geschwindigkeit kontinuierlich sinken und zuletzt rasch abfallen. Im übrigen kommt es auf den Wert von R an, ob die Geschwindigkeit gleich anfangs oder erst später den Maximalwert erreicht. Da nichts dagegen spricht, daß auch R sich kontinuierlich ändert, so steht zu erwarten, daß nach Eintritt des Maximalwertes die Geschwindigkeit innerhalb derselben Stufe kontinuierlich abnimmt.

Wenn beim Beginn der nächst niederen Tensionsstufe der Gradient sich plötzlich verkleinert, indem der Wert von p rasch herabsinkt, so wird die Geschwindigkeit vermindert, es tritt eine Hemmung ein, deren Betrag jedoch kleiner sein wird, als er dem Unterschiede der Gradienten entspricht, weil u schon vorher etwas abgenommen hat.

Daß der Gradient für die Größe der Geschwindigkeit nicht allein maßgebend sei, haben schon die von Hannay angestellten Versuche gezeigt.¹ Bei gleichbleibender Temperatur wurde ein konstanter Strom trockener Luft über das Präparat gesandt und durch Wägungen in bestimmten Zeitintervallen die Gewichtsabnahme ermittelt. Bei Anwendung von Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ergab sich bei höheren Temperaturen bloß zuletzt eine Herabminderung der Geschwindigkeit, bei 33° und bei 10° eine allmähliche Abnahme und bei den Wassergehalten $7\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$ und H_2O außerdem eine wenn auch geringe Abstufung. Da bei den Tensionsbestimmungen sich

¹ Journ. chem. soc., 32 (1877), 381.

keine solche herausgestellt hat, so erscheint es möglich, daß durch Geschwindigkeitsbestimmungen eine Gliederung des Wassergehaltes erkannt werden kann, die bei der Tensionsbestimmung sich nicht bemerkbar macht. Bei Anwendung von Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde Ähnliches beobachtet: außer dem Herabsinken der Geschwindigkeit noch Abstufungen bei $3\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{H}_2\text{O}$, während bei den Tensionsbestimmungen nur die letztere Stufe bemerkt wurde.

Müller-Erzbach¹ verglich die Geschwindigkeit der Zersetzung mit der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers über Schwefelsäure, um aus dem Verhältnis die Tension des Präparates zu berechnen. Dabei zeigte sich ebenfalls, daß die Geschwindigkeit innerhalb derselben Stufe zuletzt merklich abnahm.

Andraee² stellte einen Versuch mit Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ so an, daß das ursprüngliche Salzhydrat bei 20° im geschlossenen Raume an das wasserärmere Präparat $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Wasser abgab. Die Geschwindigkeit war auch hier eine allmählich abnehmende bis zum Nullwerte.

Dieses bei jedem Versuche beobachtete Herabsinken der Geschwindigkeit war also lange bekannt.

Die in der Literatur sich wiederholende Angabe, daß die Geschwindigkeit innerhalb derselben Abstufung des Wassergehaltes konstant sei, bezieht sich nicht auf die beobachtete, sondern die theoretische Geschwindigkeit $u = K(p - p_0)$.

Methode.

Bisher ist es noch nicht gelungen, eine genaue Methode zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit zu finden. Es ist nicht möglich, den Präparaten eine gleiche Oberfläche zu geben, die Unterbrechungen, die beim Wägen durch das Herausnehmen des Präparates aus dem geschlossenen Raume an diesem und in der Umgebung eintreten, also die Störungen des Zersetzungsganges zu vermeiden, die Fehler der Wägung,

¹ Wiedemann's Ann. der Physik, 26 (1885), 409, und 27 (1886), 603.

² L. c.

den Einfluß der Schwankungen der Temperatur und des Luftdruckes zu korrigieren. Am ehesten lassen sich Temperaturschwankungen vermeiden.

Die schon erwähnte, von Hannay angewandte Methode, bei welcher der entwickelte Wasserdampf sogleich weggenommen wird, ist der anderen, bei der das Präparat im geschlossenen Raume über einer Schwefelsäurelösung aufgehängt wird, vorzuziehen, ist aber viel umständlicher als letztere. Da ich nicht darauf ausging, den Betrag der Geschwindigkeit genau zu bestimmen, sondern bloß den Verlauf der Wasserabgabe zu verfolgen, um die hier auftretenden Hemmungen zu ermitteln, so konnte ich die auch sonst vielfach benutzte letztere Art der Beobachtung anwenden.

Die benutzten Glasgefäße faßten 3·3 l, davon waren 1·6 l durch die Schwefelsäurelösung eingenommen. Die Präparate waren in flachzylindrischen Schälchen von 1·2 cm Höhe und 6 cm Durchmesser ausgebreitet. Die Wage stand neben den Glasgefäßen, alles in einem Raume, in dem die Temperatur im Winter, da die Wägungen ausgeführt wurden, innerhalb einer Beobachtungsreihe nur sehr wenig variierte. Die Wägungen geschahen meistens in gleichen Intervallen. Jedesmal wurden Temperatur und Barometerstand notiert.

Die Gewichtsabnahme, als Zersetzungsgeschwindigkeit betrachtet, wird durch die Trägheit der Schwefelsäurelösungen beeinflusst. Der entwickelte Wasserdampf wird von der letzteren nicht augenblicklich und vollständig absorbiert und es bildet sich an der Oberfläche eine wasserreichere Schichte, die sich nicht sogleich mit der übrigen Lösung mischt. Jedesmal eine neue Lösung anzuwenden, ist aber schwer ausführbar, jedoch nimmt der so entstehende Fehler, der sich nicht berechnen läßt, mit der Verminderung der Geschwindigkeit gleichförmig ab. Derselbe verschiebt zwar den beobachteten Verlauf gegenüber dem theoretischen, doch bleibt der Abfall beim Eintreten einer neuen Stufe gut erkennbar und der Betrag wenig verändert.

Der Fehler, welcher durch die Störung des Regimes beim Öffnen der Gefäße zwecks der Wägung entsteht, ist nicht unbedeutend. Durch eine Reihe von Beobachtungen unter

gleichen Umständen, die zum Teil in gleichen Intervallen, dazwischen auch in dem doppelten oder dreifachen Intervall von acht Stunden ausgeführt wurden, ergab sich nach Aufstellung der Interpolationsgleichung in einer Reihe bis zur dritten Potenz dieser Fehler, wie zu erwarten war, als negativ, d. i. durch die Störung wurde die Geschwindigkeit vermindert, und zwar bei 12° und einem Druckgefälle $p - p_0$ von 6.1 mm um 4 mg , was 0.37% der beobachteten Geschwindigkeit ausmacht. Dieser Störungsfehler steigt mit der Temperatur und fällt mit der Größe der Intervalle.

Die Schwankungen des Luftdruckes sind nicht ohne Einfluß auf den Gang der Zersetzung. Da das Präparat sich im geschlossenen Raume befindet, so könnte man glauben, daß die barometrischen Schwankungen sich nicht bemerkbar machen. Der Verschuß der Gefäße ist aber kein vollkommener und auch, wenn man das Gefäß nach jeder Wägung sorgfältig verkitten wollte, so würde doch beim Öffnen die Luft mit dem nunmehr veränderten Drucke eintreten und würden die Schwankungen nicht allmählich, sondern plötzlich sich geltend machen. Im letzten Winter ließen die zuweilen bedeutenden Sprünge des atmosphärischen Druckes die Wirkung deutlich erkennen.

Bei gleichbleibender Temperatur entsprach dem Steigen des Luftdruckes eine Vergrößerung der Geschwindigkeit, dem Fallen eine Verminderung, somit erfolgt das Gegenteil von dem, was zu erwarten war. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei höherem barometrischen Drucke die Absorption des entwickelten Wasserdampfes rascher erfolgt als bei einem niedrigeren. Demnach scheint diese Wirkung bei steigendem Luftdrucke größer zu sein als die gleichzeitige Abnahme der Tension vermöge der Zunahme des äußeren Druckes. Aus mehreren Beobachtungsreihen ergab sich bei einer Temperatur von 13° für die Differenz von 1 mm ein Unterschied der Geschwindigkeit von 0.1 bis 0.15% der letzteren im selben Sinne.

Bei geringeren Schwankungen des Luftdruckes beträgt dies nun sehr wenig. Die Barometerstände werden daher bei den später mitgeteilten Beobachtungen nicht angeführt. Im Falle größerer Schwankungen wird darauf hingewiesen werden.

Bei den später anzuführenden Bestimmungen wird vorausgesetzt, daß die Temperatur innerhalb jeder Versuchsreihe konstant bleibt. Wenn sich die Temperatur während der Zeit gleichförmig um einen geringen Betrag, z. B. täglich um $0\cdot06^\circ$ erhöht oder erniedrigt, so wird das Resultat insoweit nicht gestört, als eine Hemmung, also die plötzliche Abnahme der Geschwindigkeit, immer gleich gut erkennbar bleibt. Wenn hingegen von einer bis zur nächsten Wägung die vorher konstante Temperatur sich erheblich, z. B. um $0\cdot5^\circ$, ändert, so entsteht ein merklicher Fehler, der bei der Berechnung der Hemmung störend wirkt. Für Natriumphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich aus den Angaben von Frowein die Tension bei 14° zu $8\cdot23\text{ mm}$, bei 15° zu $8\cdot80\text{ mm}$. Ist dieses Salz über einer Schwefelsäurelösung von 45% aufgehängt, so wäre der äußere Dampfdruck $5\cdot50\text{ mm}$ und $5\cdot86\text{ mm}$, also bei 14° der Gradient $p-p_0 = 2\cdot73\text{ mm}$, bei $15^\circ = 2\cdot94\text{ mm}$, wonach die theoretische Geschwindigkeit sich um $7\cdot4\%$ vergrößert.

Durch die Beobachtungen Henry's wird schon darauf hingewiesen, daß bei Anwendung höherer Temperaturen infolge der großen Geschwindigkeit Hemmungen leicht übersehen werden. Andererseits erhält man bei niederen Temperaturen für die Geschwindigkeit kleine Werte, so daß es vorkommen kann, daß die Hemmung undeutlich wird und sich nicht berechnen läßt. Demnach erfordert auch die Wahl der Beobachtungstemperatur einige Vorsicht.

Der wahrscheinliche Wägungsfehler ist nicht groß, wenn das Präparat gedeckt gewogen wird, die Temperatur und der Dampfdruck im Apparat und im Wägeraum nicht merklich verschieden sind, die Wägungen in kürzester Zeit ausgeführt werden. Er beträgt dann höchstens 1 mg . Durch größere Temperaturunterschiede in den beiden Räumen kann derselbe recht erheblich vergrößert werden.

Ein größerer Fehler kann dadurch entstehen, daß die Oberfläche des Präparates durch Faltung oder Zerspringen des letzteren sich stark verändert. Wenn dies zur kritischen Zeit, also beim Übergang zur neuen Stufe eintritt, ist die Beobachtung in der Regel gar nicht brauchbar.

Auch wenn die möglichen Fehler der einzelnen Beobachtung bekannt wären, ließe sich in dem Falle, als fortlaufende Beobachtungen am selben Präparat ausgeführt werden, um die Folge der Geschwindigkeiten zu bestimmen, keine Korrektur vornehmen, weil jede solche auf alle späteren Werte verändernd wirkt und mehrere Korrekturen alles ins Ungewisse umgestalten würden.

Wird durch Geschwindigkeitsbestimmungen das Ziel verfolgt, den Eintritt der Hemmung und den entsprechenden Wassergehalt zu ermitteln, so sind Vorversuche nötig, um für jedes Hydrat den geeigneten Gradienten, das geeignete Intervall und die passende Temperatur zu finden. Auch auf die anzuwendenden Gewichtsmengen ist ein Augenmerk zu richten. Die Außerachtlassung der gebotenen Vorsichtsmaßregeln führt zu unbrauchbaren Resultaten (vide p. 1144).

Beobachtungen innerhalb derselben Abstufung.

Als Beispiel der allmählichen Verminderung der Geschwindigkeit mag das Verhalten des Natriumsulfats $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ angeführt werden. Bei einem Versuche mit einem Präparat, das 752 mg Na_2SO_4 enthielt, entwich der Wasserdampf bei einer Temperatur, die von $12\cdot6^\circ$ allmählich auf $13\cdot1^\circ$ stieg. Der äußere Dampfdruck betrug $6\cdot2$ bis $6\cdot4$ mm. Aus den Beobachtungen von Müller-Erzbach berechnet sich die Tension zu $8\cdot1$ bis $8\cdot3$ mm, sonach der Gradient zu $1\cdot9$ mm. Zuerst sind die Wassergehalte in Milligramm, hierauf die entsprechenden Zahlen der Molekel Wasser w , dann die Geschwindigkeiten u , zuletzt deren Differenzen δ angeführt. Intervall je 24 Stunden.

mg W	w	u	δ
926	9·71	1·82	
752	7·89	1·74	8
586	6·15	1·76	2
419	4·39	1·69	7
257	2·70	1·60	9
105	1·10	1·02	58
8	0·08		
0	0·00		

Aus den Zahlen δ und auch der folgenden Fig. 2 ergibt sich eine geringe Verzögerung ungefähr bei $m = 7$ und zuletzt von $w = 1$ an eine Verminderung der Geschwindigkeit, was auch schon von Hannay bemerkt wurde, der Abstufungen bei den Hydraten mit $7\text{H}_2\text{O}$ und H_2O annahm. Die letztere Verminderung hat aber nicht diese Bedeutung und auch die Tensionsbestimmungen haben keine Abstufung erkennen lassen.

Natriumphosphat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Nach den Tensionsbestimmungen bildet sich zunächst das Hydrat mit $7\text{H}_2\text{O}$, wonach in der ersten Stufe $5\text{H}_2\text{O}$ entweichen bei einer konstanten Tension, die sich aus den Beobachtungen von Frowein zu $8 \cdot 0 \text{ mm}$ bei $13 \cdot 5^\circ$ berechnet. In der angewandten Menge von 3163 mg waren 1920 mg Wasser enthalten. Die Beobachtungstemperatur betrug anfänglich $13 \cdot 6^\circ$ und sank allmählich auf $13 \cdot 0^\circ$ herab, was den Dampfdrucken von $6 \cdot 58$ und $6 \cdot 34 \text{ mm}$ entspricht, da eine Schwefelsäurelösung von $40 \cdot 52\%$ verwendet wurde. Der Gradient war sonach gering und betrug ungefähr $1 \cdot 5 \text{ mm}$. Die Wägungen wurden bis zum konstanten Gewicht fortgeführt. Intervall je 24 Stunden.

Milligramm Wasser	w	u	δ
1920	12·169		
1757	11·145	1·024	47
1603	10·168	977	83
1462	9·274	894	107
1338	8·487	787	166
1240	7·866	621	227
1178	7·472	394	185
1145	7·263	209	127
1132	7·181	82	37
1126	7·136	45	20
1121	7·111	25	12
1119	7·098	13	0
1117	7·085	13	1
1115	7·073	12	—1
1113	7·060	13	

Hier zeigt sich eine allmähliche, bei $w = 7.5$ stärker einsetzende Abnahme der Geschwindigkeit. In der beistehenden Fig. 2 ist die Kurve, welche durch Verbindung der am Natriumsulfat beobachteten Geschwindigkeiten erhalten wird, mit S und jene für Natriumphosphat mit P bezeichnet.

Ein Beispiel, welches den Einfluß der Oberflächengröße auf die Geschwindigkeit illustriert, gibt das Verhalten von Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das bei dem ersten Versuch I in Gestalt von Körnern und kleinen Krystallen, bei dem anderen Versuch II als feines Pulver angewandt wurde. Der Wassergehalt wurde zu 40.47% bestimmt, während der theoretische

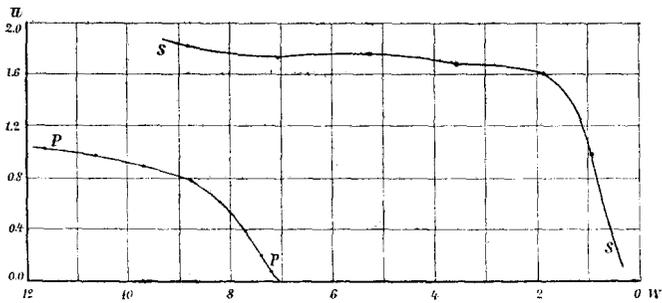


Fig. 2.

40.54% beträgt. Der ursprüngliche Gehalt von $6\text{H}_2\text{O}$ sinkt hier auf die nächste Stufe von $2\text{H}_2\text{O}$ herab.

Der erste Versuch wurde bei 16.3° angestellt, doch sank die Temperatur bei den drei letzten Wägungen auf 15.9° herab. Die Tension der Schwefelsäurelösung von 58% beträgt für den Anfang 2.83 mm und für die drei letzten Bestimmungen 2.76 mm . Bei dem zweiten Versuche war die Temperatur anfangs 15.6° , dieselbe sank allmählich auf 15.4° , was den Tensionen von 2.71 und 2.67 entspricht. Die Tension des Präparats berechnet sich aus den Beobachtungen von Andraea zu 4.55 mm bei 16° . Der Gradient betrug sonach ungefähr 1.7 mm . Das Intervall wurde 24stündig genommen. In beiden trat nach 13 Tagen Gewichtskonstanz ein.

I.			II.		
Milligramm Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	Milligramm Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>
2210	5·981		2213	5·983	
2068	5·597	0·384	2045	5·529	0·454
1919	5·194	403	1882	5·088	441
1768	4·785	409	1719	4·648	440
1614	4·368	417	1558	4·212	436
1459	3·948	420	1397	3·777	435
1299	3·515	433	1241	3·355	422
1148	3·107	408	1091	2·950	405
1014	2·744	363	955	2·582	368
893	2·417	327	842	2·277	305
795	2·151	266	772	2·087	190
740	2·003	148	744	2·012	075
729	1·972	0·031	743	2·009	0·003

Während beim Versuch II, der mit feinem Pulver angestellt wurde, die Geschwindigkeit anfangs größer war und allmählich herabsank, zeigte sich bei dem Versuch I mit dem körnigen Präparat anfänglich ein Zurückbleiben derselben und das Maximum wurde erst nach 6 Tagen erreicht. Dies entspricht der Beobachtung bezüglich der Einstellung der Tension, die bei manchen Präparaten erst nach längerer Zeit zum Maximalwert gelangte.

Ist schon der Unterschied der Anfangsgeschwindigkeiten bei feinem und größerem Pulver merklich, so vergrößert sich derselbe noch mehr, wenn ganze Krystalle benutzt werden. Bei Anwendung von Krystallen gleichen Gewichtes, wie das der vorgenannten Pulver, bestimmte sich für den gleichen Gradienten und dieselbe Temperatur die Anfangsgeschwindigkeit zu 0·25 Mol. Wasser.

Wiederwässerung.

Es ist eine seit langer Zeit bekannte Tatsache, daß die wasserreichen Hydrate, nachdem sie teilweise oder ganz entwässert und wiederum Wasserdämpfen ausgesetzt wurden,

das Wasser nicht so rasch wieder aufnehmen, als es verloren ging. Natriumsulfat, das ursprünglich 1700 *mg* wog und bei einem Dampfdruck von 0·64 *mm* in einem Tage den ganzen Wassergehalt im Gewichte von 947 *mg* verlor, hatte, über Wasser gestellt,

nach einem Tage 323 *mg*,
 nach dem zweiten Tage ferner . . . 340
 nach dem dritten Tage ferner . . . 284

gewonnen, somit den früheren Wassergehalt erreicht. Solche Versuche wurden auch mit Magnesiumsulfat und Strontiumchlorid angestellt, mit ähnlichem Ergebnisse. Die wiedergewässerten Präparate besitzen aber andere physikalische Eigenschaften als das ursprünglich angewandte Pulver. Die Oberfläche der beiden ersteren ist nicht mehr eben, sondern gekrümmt, aufwärts gebogen, das Präparat ist faltig, zusammenhängend und haftet am Gefäß. Bei der mikroskopischen Prüfung aller drei Präparate zeigten sich an der Oberfläche der früheren Körnchen kleine, neugebildete Krystalle, deren Verschränkung das Zusammenbacken hervorruft. Somit hat sich durch das Wiederwässern die Struktur des Präparats erheblich verändert.

Dem entspricht das Verhalten bei der Prüfung der 24stündigen Anfangsgeschwindigkeit:

	Gewicht	p_0	τ		Anfangs- geschwindigkeit
Na-Sulfat	1173 <i>mg</i>	4·72	15°	frisch	621 <i>mg</i>
				wiedergewässert	527
Na-Sulfat	1708	2·12	12·6°	frisch	794
				wiedergewässert	738
Mg-Sulfat	3003	2·60	15°	frisch	44
				wiedergewässert	30

Die Anfangsgeschwindigkeit ist demnach bei Anwendung der wiedergewässerten Präparate geringer als bei der Prüfung der frisch gepulverten Hydrate. An einem zinkhaltigen Kupfer-

vitriol beobachtete Müller-Erbach nach der Wiederwässerung eine etwas höhere Tension als an dem frischen Salze.¹ Dies würde einer Vermehrung der Geschwindigkeit entsprechen.

Beobachtungen innerhalb zweier aufeinanderfolgender Abstufungen.

Wenn bei fortgesetzter Dampfentwicklung aus einem Hydrat der Gradient infolge der Verminderung von p herabsinkt, so wird sich der Abfall gleichzeitig auch durch eine Hemmung bemerkbar machen. Zur Demonstration der letzteren Erscheinung wird sich ein Hydrat eignen, das bei einem bestimmten Gradienten sowohl vor als nach der Hemmung Geschwindigkeiten ergibt, deren erste nicht unverhältnismäßig groß gegen die folgende ist, weil sonst eine rationelle Berechnung des Eintrittes der Hemmung nicht ausführbar wäre. Ein solches ist das Bariumchlorid mit den Stufen $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Für die erste läßt sich für 15° aus den Beobachtungen von Schottky $p = 2 \cdot 39$, aus jenen von Frowein $2 \cdot 41$ und jenen von Foote und Scholes $2 \cdot 58$ berechnen. Für die zweite Stufe zwischen $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und BaCl_2 nach Schottky $p = 0 \cdot 57$, nach Foote und Scholes $1 \cdot 34$.² Letztere Zahl dürfte zu groß sein. Der Wassergehalt wurde zu $14 \cdot 79\%$ bestimmt, während die Formel $14 \cdot 75\%$ fordert. Die angewandte Menge betrug $10 \cdot 005 \text{ g}$. Das pulverisierte Salz wurde über einer $88 \cdot 3\%$ prozentigen Schwefelsäurelösung aufgehängt, deren Tension unter $0 \cdot 1 \text{ mm}$ liegt. Die Temperatur von anfänglich $15 \cdot 6^\circ$ hielt sich nahe konstant, da sie in der Zeit von 34 Tagen gleichförmig auf $15 \cdot 2^\circ$ sank. Die Wägungen wurden in Intervallen von 48 Stunden ausgeführt.

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 17 (1895), 453.

² Journ. Americ. chem. soc., 33 (1911), 1309.

	Milligramm Wasser	w	u		Milligramm Wasser	w	u
1.	1486	2·017	0·078	10.	715	0·970	0·025
2.	1429	1·939	0·142	11.	702	0·953	0·017
3.	1325	1·797	0·162	12.	690	0·936	0·017
4.	1205	1·635	0·167	13.	674	0·915	0·021
5.	1082	1·468	0·165	14.	657	0·892	0·023
6.	960	1·303	0·139	15.	640	0·869	0·023
7.	858	1·164	0·111	16.	622	0·844	0·025
8.	776	1·053	0·058	17.	605	0·820	0·024
9.	733	0·995					

Die Gewichtsabnahme beträgt noch längere Zeit hindurch täglich 8 *mg*.

Die Geschwindigkeit setzt hier mit einem geringeren Wert ein und erreicht erst mit dem dritten Intervall die maximale Höhe. Dies entspricht dem früher angeführten Verhalten bei der Bestimmung der Tensionen. Nach Erreichung des Maximums bleibt die Geschwindigkeit eine Zeit auf dieser Höhe und sinkt vom fünften Intervall an allmählich herab.

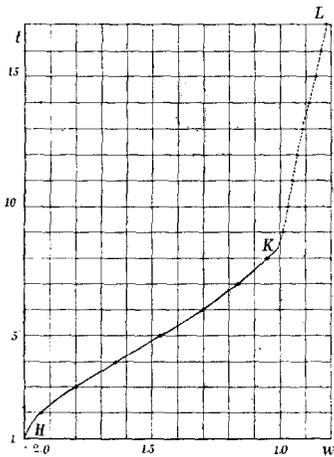


Fig. 3.

In der beistehenden Fig. 3 sind die aufeinanderfolgenden Zeiten und die entsprechenden Wassergehalte eingetragen, wonach sich für die erste Stufe die Kurve *HK*, für die zweite Stufe die Kurve *KL* ergibt. Diese beiden Gewichtskurven schneiden einander in einem Knickpunkte bei 1 Mol. Wasser,

In dem achten Intervall erfolgt ein Abfall um ungefähr die Hälfte des letzten Wertes und hierauf ein Absinken zu geringen Beträgen. Die Hemmung erfolgt an der Grenze beider Stufen, dort, wo das ursprüngliche Hydrat verschwunden und nur das Hydrat $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist.

also an der Grenze beider Stufen. Die Interpolationen von der achten Beobachtung bis zum Knickpunkt, ebenso von hier zur neunten Beobachtung sind keine willkürlichen, sondern sie bestimmen sich gemäß dem Charakter der ersten und der zweiten Gewichtskurve nach der Zeitfolge.

Ermittlung der Grenze.

Wenn der Verlauf einer Erscheinung in dem einen Stadium und in dem darauf folgenden durch je eine Interpolationsformel oder durch je eine Kurve dargestellt wird, so kann für jedes der beiden Stadien die Formel, respektive Kurve eine andere sein, in welchem Falle die beiden nicht zu einer Einheit zusammengefaßt werden können.

In dem vorigen Beispiele gilt bezüglich der aufeinanderfolgenden Konzentrationen die eine Formel oder Gewichtskurve für die entstehenden Mischungen von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die andere für Mischungen von $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und BaCl_2 . Dieselben sind ganz verschieden. Dort, wo das gemeinsame Glied $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ allein vorhanden ist, liegt der Schnittpunkt beider Kurven.

Die Verschiedenheit der beiden Gewichtskurven wird hier dadurch ausgedrückt, daß die eine ausgezogen, die andere punktiert erscheint. Jede der beiden bezieht sich auf ein anderes System, sie treffen einander an der Grenze der beiden Stadien. Daß die Verschiedenheit hier besonders hervorgehoben wird, geschieht deshalb, weil von manchen Forschern in ähnlichen Fällen ein kontinuierlicher Übergang von der einen zur anderen angenommen und daraus der Schluß gezogen wird, daß eine Grenze der Stadien nicht existiere. Hier beim Bariumchlorid besteht allerdings kein Zweifel, denn die Geschwindigkeit der Zersetzung, welche aus der Gewichtsverminderung abgeleitet wird, hängt mit dem Dissoziationsdruck zusammen und dieser ist in jedem Stadium konstant und im zweiten verschieden. Im ersten beträgt er 2.4 mm , im zweiten ungefähr 0.6 mm bei 15° .

Aus dem Verlaufe der beiden Gewichtskurven läßt sich die Lage des Schnittpunktes, also der Grenze beider Stadien, ableiten. Dies gelingt aber nur, wenn die zugrunde liegenden

Beobachtungen keine zu großen Fehler aufweisen und in der genügenden Zahl vorliegen. In dieser Beziehung ist zu bemerken, daß die Wägungsintervalle nicht zu groß genommen werden dürfen, weil sonst die Interpolation eine sehr willkürliche ist. Bei sehr kleinen Intervallen wirkt andererseits der Störungsfehler zu stark auf die Ergebnisse.

Ist eine zweckmäßige Wahl der Intervalle getroffen, so erübrigt noch eine Prüfung der beiden Kurven in der Nähe des Schnittpunktes. Aus der Differenz der Wägungen wird die mittlere Geschwindigkeit für jedes Intervall bestimmt, hierauf werden die Differenzen der Geschwindigkeiten für gleiche Intervalle zusammengestellt. Wenn diese keine irregulären Sprünge aufweisen, so erscheint die Serie der Beobachtungen für eine Berechnung geeignet.

In der Nähe des Zusammentreffens beider Kurven zeigt sich bisweilen eine stärkere Krümmung und es erscheint die Lage des Schnittpunktes unbestimmt. Dies rührt daher, daß das Präparat nicht an allen Stellen in demselben Grade zersetzt ist, also die Wägungen nicht, wie vorausgesetzt wird, die Gewichte gleichartiger Mischungen angeben. Die Erscheinung kann so auffallend werden, daß eine Serie von Beobachtungen für eine Berechnung unbrauchbar wird. Dies ereignet sich häufiger bei Anwendung höherer Temperaturen. Keinesfalls ist daraus der Schluß abzuleiten, daß ein kontinuierlicher Übergang stattfindet, daß also eine Grenze der beiden Stadien nicht vorhanden sei.

Auf meine Bitte hat Herr Dr. A. Himmelbauer alle Mühe angewandt, um die Wägungen so auszuführen, daß jede Willkür bei Ermittlung des Schnittpunktes ausgeschlossen ist. Er stellte mit verschiedenen Präparaten Wägungen in mehreren aufeinanderfolgenden Tagen und Nächten in dreistündigen Intervallen an und konnte das Eintreten einer Abrundung am Schnittpunkte konstatieren. Da hier der Störungsfehler zu groß wird, so wurden Versuche mit einer selbstregistrierenden Wage ausgeführt, jedoch erwies sich die Konstruktion derselben noch nicht geeignet, Aufzeichnungen bei längerer Dauer der Exposition zu liefern. Demnach mußte es bei der Anwendung der früheren Methode verbleiben.

Dort, wo die beiden Gewichtskurven sich nähern, wird keine willkürliche Interpolation angewandt, sondern es wird jede der beiden Kurven ihrem letzten Verlauf entsprechend verlängert, um den Schnittpunkt zu finden. Durch ein graphisches Verfahren können aber leicht Zweifel und Irrtümer entstehen, daher man vorziehen wird, eine Berechnung anzuwenden.

Auffindung des Grenzwertes. Wenn gleiche Zeitintervalle $\Delta\tau$ vorausgesetzt werden, so hat man für drei Beobachtungen w vor und drei nach der Hemmung, ferner für die mittleren Geschwindigkeiten u , endlich für deren Differenzen ∂ das folgende Schema:

				Bariumchlorid	
				u	∂
$\tau = 0 \dots$	w_0		$w_0 = 1.303$		
	u_1			0.139	
1 ...	w_1	∂_1	$w_1 = 1.164$		28
	u_2			0.111	
2 ...	w_2	∂_2	$w_2 = 1.053$		53
	u_3			0.058	
3 ...	w_3	∂_3	$w_3 = 0.995$		33
	u_4			0.025	
4 ...	w_4	∂_4	$w_4 = 0.970$		8
	u_5			0.017	
5 ...	w_5		$w_5 = 0.953$		

Vor dem Eintritte der Hemmung nimmt die Geschwindigkeit ab, viel mehr aber in dem Hemmungsintervall $w_2 \dots w_3$, daher $u_1 - u_2 < u_2 - u_3$ oder $\partial_1 < \partial_2$. Nach der Hemmung nimmt die Geschwindigkeit wiederum ab, daher $u_3 - u_4 > u_4 - u_5$ oder $\partial_3 > \partial_4$. Das Schema

$$\partial_1 < \partial_2 \dots \partial_3 > \partial_4$$

zeigt an, daß zwischen ∂_1 und ∂_4 ein Anschwellen der Werte von ∂ eintritt.

Was die Werte ∂_2 und ∂_3 betrifft, sind drei Fälle möglich: $\partial_2 > \partial_3$, dann $\partial_2 < \partial_3$ und $\partial_2 = \partial_3$.

Im ersten Fall ergibt sich das Schema:

$$\partial_1 < \partial_2 > \partial_3 > \partial_4$$

Ist also das Anschwellen der Werte ∂ vor dem Abfall auf den kleinen Wert ∂_4 gefunden, so ist auf den Maximalwert zu

achten. Liegt dieser vor dem nächst größeren, hier ϑ_3 , also im Niveau von w_2 , so ist diese die letzte Beobachtung vor dem Schnittpunkte beider Kurven, also vor der Hemmung. Das vorher angeführte Zahlenbeispiel, aus der Beobachtungsreihe am Bariumchlorid entnommen, illustriert diesen Fall.

Im zweiten Falle hat man das Schema:

$$\vartheta_1 < \vartheta_2 < \vartheta_3 > \vartheta_4.$$

Liegt der Maximalwert ϑ nach dem zunächst größeren Wert und knapp vor dem kleinsten Werte ϑ_4 , also im Niveau von w_3 , so ist diese Beobachtung die erste nach dem Schnittpunkt, also nach der Hemmung.

Der dritte Fall:

$$\vartheta_1 < \vartheta_2 = \vartheta_3 > \vartheta_4$$

ereignet sich nur selten. Dann liegt der Hemmungspunkt ungefähr in der Mitte zwischen w_2 und w_3 .

Die angeführte Regel erleichtert die Auffindung des Grenzintervalls. Sie ist in den meisten Fällen anwendbar, da in der Nähe des Hemmungspunktes fast immer die folgende Geschwindigkeit kleiner ist als die vorige.

Berechnung der Hemmung. Gleichheit der Zeitintervalle vorausgesetzt, das Intervall als Einheit genommen, möge τ_1 den Zeitraum angeben, der seit der Beobachtung w_2 bis zur Hemmung verflossen ist. Wird nun unter Vernachlässigung der allmählichen Verminderung der Geschwindigkeit angenommen, daß vor der Hemmung dieselbe Geschwindigkeit u_2 herrscht wie im vorigen Intervall, nach der Hemmung dieselbe u_4 wie im folgenden, so setzt sich die im Hemmungsintervall herrschende mittlere Geschwindigkeit u_3 aus zwei Teilen zusammen:

$$u_3 = u_2\tau_1 + u_4(1 - \tau_1),$$

woraus $\tau_1 = (u_3 - u_4)/(u_2 - u_4)$. Der vorigen Annahme zufolge ist der Wassergehalt im Augenblick der Hemmung:

$$W = w_2 - u_2\tau_1 = w_2 - u_2 \frac{u_3 - u_4}{u_2 - u_4}. \quad (I)$$

Die Rechnung kann ein annähernd richtiges Resultat ergeben, wenn die Geschwindigkeiten, namentlich u_2 , keine großen Beträge darstellen, denn bei großen Geschwindigkeiten wird auch deren Abnahme zu einer größeren Ziffer, deren Vernachlässigung das Ergebnis beeinträchtigt.

Sowohl hier als im folgenden ist zu berücksichtigen, daß die der Rechnung dienenden Werte von u Differenzen der Beobachtungsdaten sind, folglich die Fehler der letzteren im ungünstigen Falle sich verdoppeln, endlich daß im obigen Ausdrucke Differenzen von u vorkommen, also der Fehler mit dem Vierfachen sich geltend machen kann.

Ist der für τ_1 erhaltene Wert größer als 0·5, womit angedeutet wird, daß die Hemmung näher an w_3 rückt, so ist die Annahme, daß auch hier noch die Geschwindigkeit u_2 herrsche, recht gewagt und das Ergebnis der Rechnung kann zweifelhaft sein. Dann wird besser die folgende Methode zur Anwendung kommen können.

Eine zweite Art der Berechnung benutzt eine bis zur zweiten Potenz von τ reichende Interpolationsformel für die Beobachtungen w_0 , w_1 und w_2 und eine zweite für w_3 , w_4 und w_5 . Die Beobachtungen können auch ungleichen Zeiträumen entsprechen, doch soll die Ungleichheit nicht zu groß sein. Die erste Gleichung wäre

$$w = a - b\tau + c\tau^2, \quad (\text{II})$$

die zweite

$$w' = \alpha - \beta\tau + \gamma\tau^2. \quad (\text{III})$$

Wird nun eine Extrapolation in das Hemmungsintervall vorgenommen, so gilt für den Hemmungspunkt, da $w = w'$, die Gleichung

$$a - b\tau + c\tau^2 = \alpha - \beta\tau + \gamma\tau^2, \quad (\text{IV})$$

aus der sich τ' , der Zeitpunkt der Hemmung, berechnen läßt. Wird dieser Wert in eine der beiden vorher angeführten Gleichungen gesetzt, so ergibt sich der Wert von W , also der Wassergehalt bei der Hemmung.

Bei dieser Berechnung fällt die für die früher gemachte Annahme bezüglich der Geschwindigkeiten innerhalb des

Hemmungsintervalls weg, das Resultat ist also im Prinzip genauer. Bezüglich des Einflusses der Fehler gilt das früher Gesagte.

Sind die Wägungen in gleichen Zeitintervallen ausgeführt worden, so können die Gleichungen (II) und (III) durch Benützung der folgenden Ausdrücke gebildet werden:

$$\begin{aligned} a &= w_0, & \alpha &= w_3 + 9u_4 - 6u_5, \\ b &= \frac{1}{2}(3u_1 - u_2), & \beta &= \frac{1}{2}(9u_4 - 7u_5), \\ c &= \frac{1}{2}(u_1 - u_2), & \gamma &= \frac{1}{2}(u_4 - u_5). \end{aligned}$$

Auf das graphische Verfahren übertragen, bedeutet die Rechnung nach (I) das beiläufige Anlegen von Tangenten an die erste und die zweite Gewichtskurve und Bestimmung des Durchschnittspunktes als Hemmungspunkt. Die zweite Art der Berechnung entspricht der Ableitung zweier parabolischer Kurven und Bestimmung des Hemmungspunktes als Durchschnitt derselben.

Für Bariumchlorid berechnet sich aus den früher angeführten Zahlen nach (I):

$$W = 1.053 - 111 \frac{33}{86} = 1.010,$$

womit gesagt ist, daß die Hemmung eintritt, wenn das Präparat die Zusammensetzung $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Wird aus jenen Beobachtungen die Gleichung (II) gebildet, so ergibt sich

$$w = 1.303 - 0.153\tau + 0.014\tau^2$$

und nach (III) für das folgende Stadium

$$w' = 1.118 - 0.035\tau + 0.004\tau^2,$$

worauf nach der Gleichstellung $w = w'$ sich $\tau' = 2.45$ berechnet. Dieser Wert, in eine der beiden vorigen Gleichungen eingesetzt, führt auf

$$W = 1.012,$$

wodurch das obige Resultat bestätigt wird. Die Abweichungen von 1·00 sind den unvermeidlichen Fehlern der Beobachtung zuzuschreiben.

Ableitung der Geschwindigkeiten. Die Gleichungen (II) und (III) gestatten eine annähernde Berechnung der Geschwindigkeiten innerhalb der beobachteten Wassergehalte und können auch dazu dienen, durch Extrapolation dieselben bis zur Hemmung zu verfolgen. Sind die Zeitintervalle und entsprechend die mittleren Geschwindigkeiten nicht zu groß, so läßt sich die Geschwindigkeit $u = \frac{dw}{d\tau}$ beiläufig berechnen.

Wird für den Zeitpunkt der Hemmung der früher gefundene Wert τ' eingesetzt, so ergibt sich für die Geschwindigkeit am Ende des ersten Stadiums aus (II):

$$u = \frac{dw}{d\tau} = b - 2c\tau' \quad (\text{V})$$

und für die Geschwindigkeit am Beginn des zweiten Stadiums nach (III):

$$u' = \frac{dw}{d\tau} = \beta - 2\gamma\tau'. \quad (\text{VI})$$

Demnach wäre die Zersetzungsgeschwindigkeit des Bariumchlorids vor der Hemmung, solange noch eine Spur des ursprünglichen Hydrats $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist, 0·084, hierauf aber, nach Eintritt der Hemmung, sobald das Hydrat $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ allein herrscht und nun zur Zersetzung gelangt, 0·033. Somit würde die Verminderung der Geschwindigkeit im Augenblicke der Hemmung 0·051 Mol. betragen, also mehr als die Hälfte der Endgeschwindigkeit im ersten Stadium.

Wird die Tension bei 15° im ersten Stadium nach der Frowein'schen Bestimmung zu 2·4 *mm* angenommen, im zweiten Stadium zu 0·57 *mm*, so ergibt sich der Abfall zu 1·83, also auch mit mehr als der Hälfte des ersten Wertes.

In der nachstehenden Fig. 4 sind die Beobachtungen am Bariumchlorid verzeichnet, wobei die Geschwindigkeiten mit dem 2·5fachen Betrag angenommen und die Punkte durch Kurven verbunden sind. Es zeigt sich das allmähliche Ansteigen

bis zu einem Maximalwert, ähnlich wie dies bei der Bestimmung der Tension beobachtet wurde, später jedoch eine allmähliche Abnahme und bei der Grenze der beiden Stadien, dem Wassergehalte von 1 Mol., die Hemmung. Hier fällt der Betrag bei *R* auf ein niederes Niveau bis *S* herab und hält sich später auf gleicher Höhe. Nach Beginn des zweiten Stadiums macht sich eine Verzögerung bemerklich, ähnlich wie beim Beginn des ersten.

Andere Hydrate zeigen gleiches oder ähnliches Verhalten wie das vorige. Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das bei den Tensionsversuchen als nächste Abstufung $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er-

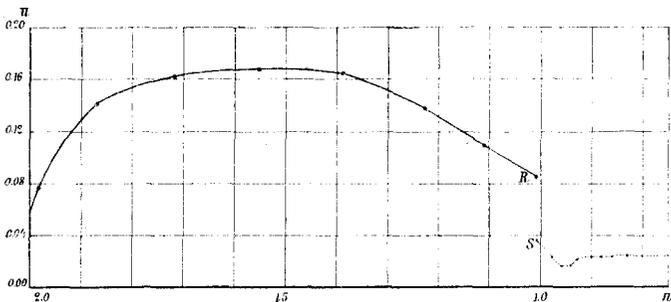


Fig. 4.

kennen ließ, verhielt sich demgemäß bei Ermittlung der Geschwindigkeit der Dampfentwicklung.

Die 24stündige Wägung eines Präparats von 3000 *mg* Gewicht, das bei $15 \cdot 1^\circ$ einem Dampfdruck von 2.6 *mm* ausgesetzt war, ergab die Zahlen: 7.0, 6.8, 6.4, 6.12, 6.02, 5.98, 5.97, 5.965 Mol. *W*, also eine Hemmung bei ungefähr 6 Mol.

Von den Hydroxyhydraten wurde die Strontiumverbindung $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gewählt, für welche nach den Tensionsbestimmungen von Müller-Erzbach als nächste Abstufung $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und als folgende $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelten. Die Wägungen an solchen Verbindungen leiden darunter, daß bei der angewandten Methode der Zutritt von Kohlendioxyd aus der Luft nicht vermieden werden kann. Die Beobachtungen wurden bei einem äußeren Dampfdruck von 2.6 *mm* und der Temperatur von 15° angestellt. Das Anfangsgewicht betrug 2.971 g, das Intervall 24 Stunden. Es zeigte sich bei dem

Hydrat $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eine fast unmerkliche Hemmung, dagegen eine deutliche bei der Zusammensetzung $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ebenso bei $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nach diesen Wahrnehmungen möchte ich glauben, daß die Tensionsbestimmungen einer Wiederholung bedürfen.

Geschwindigkeit und Tension.

Alle vorher für die Geschwindigkeiten angeführten Zahlen beziehen sich auf die hier angewandte Methode und die dabei benutzten Apparate. Sie stehen zwar mit den Größen der wahren Geschwindigkeit in Beziehung, doch gestatten sie keine Berechnung der letzteren. Der Verlauf der Änderungen beider ist aber ein korrespondierender, daher eine rasche Änderung der wahren Geschwindigkeit sich durch eine gleichzeitige Änderung der gefundenen scheinbaren Geschwindigkeit kundgibt.

Wenn die Tension einen raschen Abfall erfährt, so wird infolge des Zusammenhanges mit der Geschwindigkeit diese gleichzeitig herabsinken. Erfolgt jener Abfall bei einem bestimmten Verhältnis der Zusammensetzung, so wird dasselbe auch bei dem Abfall der Geschwindigkeit eintreten.

Das Verhalten des Bariumchlorids beim Anfang des zweiten Stadiums macht dies deutlich. Wenn angenommen wird, daß die gefundene maximale Geschwindigkeit $0\cdot167$ Mol. innerhalb des ersten Stadiums der dort herrschenden Tension entspricht und wenn der Übersicht wegen der 15fache Betrag der Geschwindigkeit angesetzt wird, so läßt sich ein Vergleich mit den aus Schottky's Versuchen berechneten Werten von p anstellen.

	Maximum	am Ende des ersten Stadiums	am Beginn des zweiten Stadiums
u	2·50	1·29	0·46 Mol.
p	2·39	2·39	0·57 mm

Beobachtungen an der Lösung und dem daraus entstehenden Hydrat.

Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe wird auch eine Abstufung zeigen, wenn die Lösung eines Salzhydrats bei

konstantem äußeren Dampfdruck das Wasser verliert und das Hydrat zur Krystallisation kommt. Wenn demnach an einer solchen Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem äußeren Dampfdruck Wägungen angestellt werden, so wird die beobachtete Geschwindigkeit mit der Konzentration bis zu jenem Betrag abnehmen, welcher der übersättigten Lösung entspricht, hierauf aber, sobald die Krystallisation des Hydrats stattgefunden hat und kein freies Wasser mehr vorhanden ist, rasch auf jenen Betrag herabsinken, welcher der nun beginnenden Zersetzung des krystallisierten Hydrats unter den gegebenen Umständen entspricht.

In der Abgabe von Wasser an die Schwefelsäurelösung wird also eine Hemmung eintreten, sobald das Präparat jenen Wassergehalt zeigt, der dem krystallisierten, unveränderten Hydrat zukommt.

Obwohl das Stattfinden dieser Erscheinung außer Zweifel steht, wurden doch Versuche in dieser Richtung angestellt, um die bei der gewählten Methode wahrzunehmende Art der Übereinstimmung der Hemmung mit dem vorausbestimmten Punkte der Skale des Wassergehaltes darzutun und um den Beleg für die Analogie des Verhaltens der kolloidalen Verbindungen zu gewinnen.

Bei der Aufsuchung des Hemmungsintervalls ist hier zu berücksichtigen, daß bei anfänglich großen Werten von u bisweilen für ∂_1 ein Wert gefunden wird, der nicht kleiner ist als der für ∂_2 .

Bezüglich der Genauigkeit der Resultate ist zu bemerken, daß außer den Beobachtungsfehlern hier noch der Umstand eintritt, daß bei der Krystallisation des Hydrats eine Wärmeentwicklung stattfindet, wodurch die Temperatur und damit die Geschwindigkeit erhöht wird und daß eine Berechnung dieser Störung vorläufig nicht ausführbar ist.

Die an der Lösung beobachteten Geschwindigkeiten können auch geringe Hemmungen darbieten, wenn, wie es nach den Untersuchungen von Jones und Bassett¹ wahrscheinlich ist, hier bestimmte Abstufungen der Bindung von Wasser und

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 52 (1905), 231, und 74 (1910), 325.

Hydrat vorkommen. An einer Lösung von Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ beobachtete ich in einem Fall eine Abstufung, die auf eine Bindung von $4\text{H}_2\text{O}$ mit dem obigen Hydrat hinweist.

Natriumphosphat $\text{Na}_3\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung enthielt 1243 mg Anhydrid, die absorbierende Schwefelsäurelösung $40 \cdot 52\%$ Säure. Die Temperatur betrug anfänglich $10 \cdot 4^\circ$ und stieg allmählich auf 11° . Dem entsprechen die Dampfdrucke von $5 \cdot 38$ und $5 \cdot 58 \text{ mm}$. Intervall 24 Stunden. Das abgeschiedene Salz bildete ziemlich große geschlossene Krystalle, die alle in einer Ebene endigten.

Wasser	w	u	ϑ
4275	27·115		
3450	21·884	5·231	366
2683	17·019	4·865	1484
2150	13·638	3·381	1675
1881	11·932	1·706	1496
1848	11·722	0·210	102
1831	11·614	0·108	1
1814	11·507	0·107	6
1798	11·406	0·101	

Das Maximum von ϑ , dem noch ein größerer Wert folgt, gibt an, daß nach $w = 13 \cdot 638$ die Hemmung erfolgt. Wird der Eintritt derselben nach der Formel (I) berechnet, so ergibt sich

$$W = 13 \cdot 638 - 1 \cdot 595 = 12 \cdot 043.$$

Drei Beobachtungen vor und drei nach der Hemmung führen auf Gleichungen, die gemäß (IV) ergeben:

$$21 \cdot 884 - 5 \cdot 607\tau + 0 \cdot 742\tau^2 = 13 \cdot 174 - 0 \cdot 576\tau + 0 \cdot 051\tau^2,$$

woraus $\tau' = 2 \cdot 8136$, welcher Wert

$$W = 11 \cdot 985$$

liefert. Damit ist gesagt, daß die Hemmung eintritt, wenn das Präparat 12 Mol. Wasser enthält, was der anfangs angeführten Zusammensetzung entspricht.

Die Tagesgeschwindigkeit wäre:

vor der Hemmung 1·433 Mol.,
nach » » » 0·280 »

bei der Temperatur von $10\cdot7^\circ$. Der letztere Wert u ist viel geringer als jener, der für die Anfangsgeschwindigkeit des pulverisierten Hydrats gefunden wurde, weil hier fest verbundene, große Krystalle gebildet waren.

In der umstehenden Fig. 5 sind die beobachteten Geschwindigkeiten mit Bezug auf die Wassergehalte verzeichnet. Die Kurven P beziehen sich auf Natriumphosphat, S auf den Versuch I mit Natriumsulfat.

Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. In der Lösung waren 1326 mg Anhydrid enthalten. Für die angewandte Schwefelsäurelösung von 30·5% und die Temperatur, welche von $16\cdot8$ allmählich auf $17\cdot2^\circ$ stieg, berechnen sich die Dampfdrucke von 10·63 und 10·88 mm. Intervall 24 Stunden. Das entstandene Hydrat krystallisierte in kurzen Prismen. Resultate unter I.

I.				II.			
Wasser	w	u	δ	Wasser	w	u	δ
3842	22·85			4797	50·64		
3256	19·36	3·49	9	3607	38·08	12·56	41
2683	15·96	3·40	5	2456	25·93	12·15 _x	115
2120	12·61	3·35	87	1414	14·93	11·00	302
1704	10·13	2·48	244	658	6·95	7·98 _x	336
1697	10·09	0·04	3	241	2·60	4·35	207
1695	10·08	0·01	0	30	0·32	2·28	
1693	10·07	0·01		0			

Aus I berechnet sich für den Eintritt der Hemmung nach Gleichung (I)

$$W = 10\cdot 14.$$

Demnach fand die Hemmung statt, als das bezeichnete Hydrat auskrystallisiert und das anhängende Wasser fast ganz verflüchtigt war.

Wenn die Lösung einem viel geringeren Dampfdruck ausgesetzt wird, erhöht sich die Geschwindigkeit und kann solche Werte erreichen, daß die Berechnung der Hemmung unrichtige Zahlen ergibt.

Um auch ein Beispiel für mißlungene Versuche anzuführen, sind die Zahlen unter II angegeben. Hier enthielt die Lösung 747 *mg* Anhydrid. Die Temperatur sank von 15° zuletzt auf 14·7°, dementsprechend der äußere Dampfdruck von 5·96 auf 5·85 *mm*. Das Salz erschien zum Teil in großen, zum Teil in sehr kleinen Krystallen. Die Beobachtung wurde im verfloßenen Dezember zur Zeit stark schwankenden Luft-

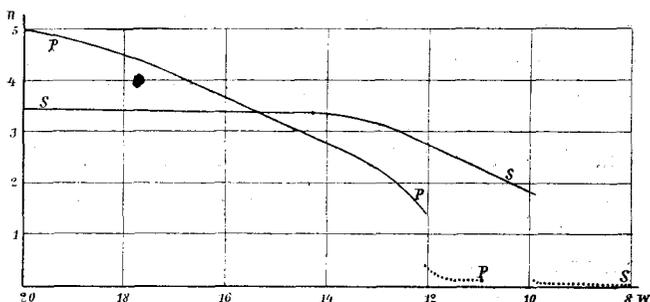


Fig. 5.

druckes angestellt. Bei der Geschwindigkeit 12·15 fiel während des 24stündigen Intervalls das Barometer um 6 *mm*, die Temperatur um 0·5° und bei der Geschwindigkeit 7·98 stieg es um 4·8 *mm*, die Temperatur um 0·1°.

Für den Eintritt der Hemmung berechnet sich $W = 8·93$, also um 1·07 Mol. Wasser zu gering.

Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Menge des gelösten Anhydrids betrug 2986 *mg*. Die Temperatur blieb während des Versuches konstant bei 15·6°, der Dampfdruck im Apparat bei 1·33 *mm*. Intervall 24 Stunden. Das entstandene Salz bildete große Krystalle.

Die Wägungen wurden bis zum konstanten Gewichte fortgesetzt.

Wasser	w	u	δ
3448	9·868		
2887	8·509	1·359	127
2469	7·277	1·232	97
2084	6·142	1·135	18
1705	5·025	1·117	—3
1325	3·905	1·120	159
999	2·944	0·961	254
759	2·237	0·707	445
676	1·975	0·262	

In dem Intervall mit der Geschwindigkeit 1·135 fiel das Barometer um 7 *mm*, daher diese Zahl ungenau ist.

Im vierten und fünften Intervall sind die Geschwindigkeiten nahezu gleich. Sie liegen in einer Geraden, während vorher und nachher je eine Kurve, beide von verschiedener Art, anschließen. Dies ergibt eine Folge von drei verschiedenen Gesetzen und es ist die Anwendung der Regel zur Auffindung der Hemmung, ebenso die Gleichung (I) nicht anwendbar. Die Hemmung tritt ein, wenn jene Gerade beginnt. Die drei vorhergehenden Werte von w führen, wenn von der Ungenauigkeit des dritten abgesehen wird, auf

$$w_1 = 8·509 - 1·2805\tau + 0·0485\tau^2$$

und die Gerade folgt der Gleichung

$$w_2 = 8·385 - 1·12\tau.$$

Nach Gleichstellung $w_1 = w_2$ ergibt sich $\tau' = 2·104$ un

$$W = 6·03.$$

Die erste Hemmung tritt also ein, wenn das bezeichnete Salz allein vorhanden ist. Eine zweite Hemmung scheint stattzufinden, wenn das Hydrat $\text{SrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gebildet ist. Auch die Zahlen unter II, p. 1105, sprechen dafür. Darüber geben die bisherigen Tensionsbestimmungen keine Andeutung. Vielleicht liegt hier die Erklärung der großen Differenz in den Tensionsbestimmungen von Frowein und Andreae verborgen. Das

Ende der Wägungen gibt wiederum an, daß unter den angeführten Umständen das Hydrat $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt.

Anwendbarkeit der benutzten Methode.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die vorher bezeichnete Methode, obwohl sie die wahre Geschwindigkeit nicht ermitteln läßt, doch geeignet erscheint, jene Änderungen der Tension, welche beim Eintritt in ein neues Stadium der Wasserabgabe stattfinden, kenntlich zu machen.

Sowohl die Abstufungen des Wassergehaltes der Hydrate als die Entstehung der Hydrate aus der übersättigten Lösung lassen sich durch solche Versuche bestimmen. Bezüglich der Genauigkeit der Zahlen wird man keine unbilligen Anforderungen stellen, wenn man sich erinnert, daß auch die Tensionsbestimmungen untereinander bisweilen merklich abweichen.

Hydrate zweiter Art.

Einige Salzhydrate zeigen Abstufungen des Wassergehaltes wie die vorerwähnten, jedoch innerhalb einer oder mehrerer Stadien der Zersetzung nicht eine konstante, sondern eine mit dem Wassergehalt abnehmende Zersetzungstension. Tammann beobachtete ein kontinuierliches Herabsinken der Tension bei der Dampfentwicklung aus einigen Zeolithen,¹ doch reichen die Bestimmungen nicht über das Entweichen der ersten Molekel Wasser hinaus. Genau genommen dürfte es noch als fraglich zu bezeichnen sein, ob die untersuchten Zeolithe sämtlich als Salzhydrate zu betrachten seien. Nach meiner Ansicht² wären diese von einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten, auch sind dieselben zumeist isomorphe Mischungen. An einigen einfachen krystallisierten Verbindungen, die meist Oxalathydrate sind, wurden von Löwenstein Beobachtungen angestellt.³ Dieselben sind nach der von van Bemmelen

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 27 (1898), 323.

² Lehrbuch der Mineralogie, 6. Aufl. (1905), 562.

³ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 63 (1909), 69.

befolgten Methode der Bestimmung des Wassergehaltes nach Eintreten konstanten Gewichtes beim Aufhängen der Präparate über bestimmten Schwefelsäurelösungen ausgeführt. Die Beobachtungstemperatur war 25°.

Tensionsbestimmungen nach dieser Methode sind, wie schon Tammann bemerkte, nicht fehlerfrei. Der Umstand, daß die angenommenen Tensionen der Schwefelsäurelösungen sehr indirekt bestimmt, die Wägungen oft in verschiedenen temperierten Räumen vorgenommen werden, daß die Präparate bei der langen Dauer der Versuche ihre Struktur ändern, zumeist aber der Fehler, welcher dadurch entsteht, daß das Gleichgewicht sich erst viel später einstellt, als bei eintretender Konstanz des Gewichtes angenommen wird, beeinflussen die Genauigkeit der Resultate in ungünstiger Art. Ich konnte mich bei der Prüfung von Kieselsäuren überzeugen, daß der letztere Fehler nicht unbedeutend ist, da bei einem Wassergehalt von 1·5 Mol. durch 2 Tage konstantes Gewicht eingetreten und doch erst nach 46 Tagen bei dem Gehalt von 1·4 Mol. ein völliges Gleichgewicht erreicht war.

Im folgenden mögen einige der mitgeteilten Beobachtungen angeführt werden.

Zuerst unter I die Angaben bezüglich Strychninsulfat ($C_{21}H_{22}N_2O_2$)₂H₂SO₄·6H₂O; unter II jene für Cerocalat Ce₂(C₂O₄)₃·10H₂O, wobei mit p die gefundene Tension, mit w der entsprechende Wassergehalt bezeichnet ist.

I.			II.	
p	w	$\Delta p/\Delta w$	w	$\Delta p/\Delta w$
22·3	5·94		9·94	
		16·4	9·85	20
20·5	5·83			23
		19·8	9·73	
17·73	5·69			47
		14·1	9·64	
13·50	5·39			19·5
		13·4	9·40	
8·82	5·04			14·2
		4·85	9·09	
4·41	4·13			6·82
		1·03	8·70	
1·75	1·54			0·39
		1·38	5·65	
0·56	0·68			0·08
		0·72	0·71	
0·18	0·15			

In beiden Fällen zeigen die Quotienten $\Delta p/\Delta w$ an, daß die Folge der Tensionen bis zum Verlust von 1 Mol. Wasser einem anderen Gesetze gehorcht als nachher, daß also hier sich ein völliger Umschwung vollzieht.

Daraus darf man wohl schließen, daß hier eine Abstufung des Wassergehaltes konstatiert ist und in den beiden Hydraten die zuerst fortgehende Mol. Wasser in anderem Grade gebunden ist als die folgenden. Aus den vorliegenden Beobachtungen läßt sich nicht genau erkennen, bei welchem Wassergehalte der Umschwung eintritt. Dazu wären tensimetrische Bestimmungen, wie solche Andreae am Strontiumchlorid ausführte, nötig. Es ist aber höchstwahrscheinlich, daß dies für I bei $w = 4$, in II bei $w = 9$ eintritt.

Werden Interpolationsgleichungen aus den drei vorhergehenden Beobachtungen und ebenso aus den drei folgenden abgeleitet, so wird für den Austritt der ersten Mol. Wasser gefunden

in I für das Ende des ersten Stadiums $p = 8.3 \text{ mm}$,
 für den Beginn des zweiten Stadiums $p = 5.0 \text{ mm}$,
 in II für das Ende des ersten Stadiums $p = 3.47 \text{ mm}$,
 für den Beginn des zweiten Stadiums $p = 1.87 \text{ mm}$,

also in beiden Fällen ein Abfall der Tension im Augenblick des Eintrittes des neuen Stadiums.

Ich hatte die Absicht, am Strychninsulfat Versuche über die Geschwindigkeit der Dampfwicklung anzustellen, doch gelang es mir nicht, das Hydrat mit 6 Mol. Wasser rein zu erhalten. Beim Umkrystallisieren entstand immer dabei auch das Hydrat mit 5 Mol. Wasser. Hier möchte ich aber bemerken, daß beide Hydrate durch Wasserverlust trübe und weiß werden, was mit der Annahme nicht übereinstimmt, daß die Hydrate zweiter Art in solchem Falle klar bleiben. Die Schwierigkeit, die sich hier angesichts der Phasenregel ergibt, ist nicht zu verkennen. Die Anwendung derselben auf feste Körper begegnet nicht selten derlei Hindernissen.

An einem Präparat von Ceroxalat, bezogen von Kuhlmann in Berlin, konnte ich einige Wägungen ausführen, als dasselbe über 87prozentiger Schwefelsäurelösung bei 15° aufgehängt war.

Intervall 24 Stunden. Anfangsgeschwindigkeit 85 *mg*. Nach dem Wasserverlust erschienen die winzigen Kryställchen bei mikroskopischer Betrachtung noch ziemlich durchsichtig.

<i>w</i>	<i>u</i>		<i>w</i>	<i>u</i>
10·0		nach 3 Tagen	8·30	
9·05	0·95		8·21	0·09
8·85	0·20			
8·71	0·14	nach folgenden 4 Tagen .	7·86	
8·61	0·10		7·78	0·08

Hier zeigt der Abfall der Geschwindigkeit das Ende des ersten Stadiums an. Die Rechnung ergibt für die Hemmung $w = 8·98$, also sehr nahe 9.

Bei der graphischen Darstellung hat man mit Rücksicht darauf, daß zwei Kurven, die verschiedenen Systemen entsprechen, anzulegen sind, so zu verfahren wie bei der Berechnung, nämlich bei der Extrapolation an der Grenze der beiden Stadien jede der beiden Kurven ihrem Charakter gemäß zu verlängern. In der beistehenden Fig. 6 sind bei gemeinschaftlicher Konzentrationsachse die Kurven für die Tensionen und jene für die Geschwindigkeiten in dieselbe Ebene gelegt, jedoch so, daß die Ordinaten für die Tensionen nach aufwärts, jene für die Geschwindigkeiten nach abwärts gerichtet erscheinen. Der ähnliche Verlauf der Tensionen und der Geschwindigkeiten, ferner die Diskontinuität bei $w = 9$ treten deutlich hervor.

In der genannten Abhandlung von Löwenstein ist für alle Salzhydrate dieser Art die erste Kurve mit der zweiten so verbunden, daß dort, wo dieselben sich nähern, eine willkürlich angenommene Kurve eingelegt wird. Im vorliegenden Beispiele Fig. 6 werden die Beobachtungen *f* und *g* willkürlich verbunden, so daß weder ein Bruch noch ein Knick entsteht. Auf diese entweder stillschweigend angenommene oder graphisch dargestellte Vereinigung der beiden Kurven gründet sich die dort wiederholt ausgesprochene Ansicht, daß in den Salzhydraten dieser Art die Tension mit dem Wassergehalte kontinuierlich abnehme. Dies möchte ich jedoch nicht ohne Einschränkung gelten lassen.

Nach meiner schon vorher entwickelten Anschauung sind die beiden Kurven gänzlich verschieden, da sie zwei verschiedenen Hydratmischungen, also verschiedenen Systemen entsprechen. Eine willkürliche Interpolation zwischen Beobachtungen, die zwei Kurven verschiedener Art angehören, erscheint mir nicht zulässig.¹

Wenn jede dieser Kurven in ihrem Sinne verlängert würde, müßten dieselben in einem Knick zusammentreffen. Da nun

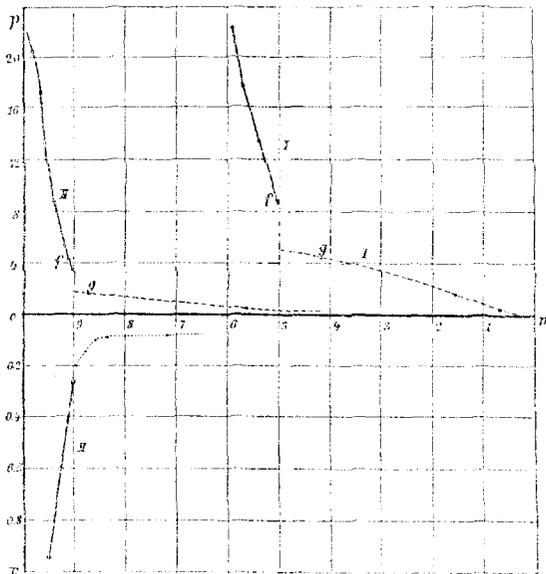


Fig. 6.

dieses Zusammentreffen in der Nähe einer Ordinate stattfindet, die eine ganze Zahl von Molekülen Wasser angibt, so ist es höchstwahrscheinlich, daß jede der Kurven an dieser Ordinate ihr Ende findet, wodurch in vielen Fällen eine Diskontinuität eintritt, welche besagt, daß bei jenem bestimmten Verhältnis des Wassergehaltes eine plötzliche Minderung der Tension stattfindet, wie dies in höherem Maße bei den Salzhydraten erster Art beobachtet wird.

¹ Vgl. meine Abhandlung in der Zeitschr. f. anorg. Chemie, 66 (1910), 202.

Von den übrigen Beobachtungsreihen mögen hier noch zwei angeführt werden. Unter III sind jene für Lanthanoxalat $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, unter IV jene für Thoriumoxalat $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgezählt.

III.			IV.	
p	w	$\Delta p/\Delta w$	W	$\Delta p/\Delta w$
22·2	8·98		5·99	
20·5	8·92	30	5·90	20
17·73	8·88	69	5·78	23
13·50	8·82	70	5·66	35
8·82	8·74	58·5	5·56	47
4·41	8·59	29·5	5·46	44
1·75	8·43	16·6	5·28	14·8
0·54	5·07	0·36	1·94	0·36
0·05	2·11	0·17	1·86	0·61

Auch hier zeigen die Quotienten $\Delta p/\Delta w$ einen jähen Abfall der Tension an, der auf Abstufungen des Wassergehaltes deutet, jedoch ist die Lücke zwischen $w = 8·43$ und $5·07$ in III, ferner zwischen $5·28$ und $1·94$ in IV zu groß, um die hier bestehende Grenze auffinden zu können. Die Annahme einer kontinuierlichen Verminderung der Tension beim Eintritt des nächsten Stadiums findet auch hier keine Stütze.

Andere von Löwenstein untersuchte Oxalate, insbesondere jene von Lanthan, Erbium, Yttrium, Thorium, Zirkonium bieten dieselben Erscheinungen bezüglich der Tensionsänderung bei Austritt von Wasser, doch läßt sich nicht immer erkennen, ob die starke Verminderung der Tension mit einem bestimmten chemischen Verhältnis von Anhydrid und Wasser genau zusammenfällt. Aus dieser Unsicherheit darf jedoch nicht der Schluß gezogen werden, daß ein solches Zusammentreffen nicht stattfindet, weil wie in den vorher angeführten Fällen an der kritischen Stelle häufig die Beobachtungen fehlen und weil die Resultate nicht jene Genauigkeit beanspruchen können, die für eine solche Entscheidung erforderlich wäre. Hier machen sich nicht nur die der Methode anhaftenden Beobachtungsfehler

geltend, sondern auch der Umstand, daß in den zweifelhaften Fällen die angenommene chemische Zusammensetzung nicht durch genaue Analysen bestätigt erscheint.

Den hier betrachteten Hydraten dürften, soweit sich dies aus den vorliegenden Beobachtungen erkennen läßt, ebenso wie den Hydraten der ersten Art bestimmte Abstufungen des Wassergehaltes zukommen und diese können durch Ermittlung der Zersetzungsgeschwindigkeiten aufgefunden werden. Durch die bisherigen Beobachtungen ist erwiesen, daß die Tension innerhalb der ersten Abstufung mit dem Wassergehalte kontinuierlich herabsinkt. Ob diese Kontinuität auch innerhalb jeder der folgenden Abstufungen eintritt, läßt sich jetzt noch nicht entscheiden.

An Zeolithen, von denen manche als einfache Salzhydrate zu betrachten sind, wurden zahlreiche Beobachtungen bei höheren Temperaturen angestellt. Die von Rinne¹ am Heulandit und Desmin erhaltenen Resultate bezüglich des Temperaturganges bei der Dampfentwicklung deuten darauf, daß auch hier Abstufungen bestehen, obwohl eine scharfe Abgrenzung nicht wahrnehmbar ist. Die Zeolithe lassen sich jedoch nicht ohne weiteres mit Salzhydraten vergleichen, solange das Verhältnis des Wasserstoffes im Silikat zu dem allenfalls angelagerten Wasser nicht bekannt ist. Bezüglich des Heulandits wurde dies von S. Hillebrand bemerkt.²

Hydrogele.

Von den Kolloiden eignen sich zum Vergleiche mit den früher besprochenen Hydraten diejenigen, welche sich von einfachen Oxyden ableiten und die ich als einfache Hydrogele bezeichnen will. Im folgenden sind als solche die Gele angeführt, die sich wie Verbindungen von WO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 mit Wasser verhalten. Diese Gele sind von zweierlei Art. Die einen scheiden sich bei ihrer Bildung als feste Körper in Gestalt eines Pulvers ab, die anderen in Form einer

¹ Jahrb. d. Min. 1896, I, 139, und 1899, I, 1.

² Sitzungsber. der Wiener Akad., 115, Abt. I (1906), 697.

scheinbaren Lösung oder als eine Gelatine oder als flockige Masse. Wenn die letzteren als Gelatine oder Flocken durch Waschen gereinigt worden, sind dieselben mit vielem freien Wasser vereinigt, auch die als Pulver erhaltenen Gele werden in feuchtem Zustand erhalten.

Beim Trocknen unter gleichbleibenden äußeren Umständen entweicht in beiden Fällen zuerst das sichtbare Wasser mit derselben Geschwindigkeit wie bei freier Verdampfung. Hierauf aber vermindert sich die Tension und damit die Geschwindigkeit stetig, bis ein Moment eintritt, in welchem eine Hemmung stattfindet und von dem ab Tension und Geschwindigkeit erheblich herabgesetzt erscheinen. Damit hat ein neues Stadium der Wasserabgabe den Anfang genommen. Im späteren Verlaufe kann auch eine fernere Hemmung mit weniger deutlicher Abstufung sich bemerklich machen.

Viele Kolloide sind ungemein veränderlich, indem sowohl im Laufe der Zeit als auch durch äußere Umstände eine Umlagerung der Teilchen eintritt. Dazu gehören auch die einfachen Hydrogele. Sie sind nicht reversibel, die eingetretene Veränderung läßt sich durch Zufuhr von Wasser nicht wieder aufheben, es hat sich eine neue Modifikation gebildet, die sich physikalisch von der ursprünglichen unterscheidet. Dies ist auch bei der Beurteilung der Hemmung zu berücksichtigen. Für den von mir verfolgten Zweck kommen nur die an den frischen Gelen, deren Zustand von dem ursprünglichen sich am wenigsten unterscheidet, in Betracht.

Die Veränderlichkeit der Hydrogele bringt bezüglich der Emanationsgeschwindigkeit eine Ungenauigkeit mit sich, die sich zu den früher betrachteten Beobachtungsfehlern addiert. Die eingetretene Veränderung wird erst auffällig, wenn das Präparat auf einen geringen Wassergehalt gebracht ist, sie wird aber auch schon früher allmählich beginnen, wodurch das Präparat inhomogen werden kann.

Demnach dürften die Beobachtungen der Hemmung weniger genau sein als bei den Hydraten. In der Tat ergeben sich hier unter sonst gleichen Umständen größere Abweichungen in den einzelnen Bestimmungen. Ein einziger Versuch kann also nicht zum Ziele führen und es ist eine Wiederholung der Serien-

beobachtungen erforderlich, um eine Auswahl der übereinstimmenden Resultate zu ermöglichen.

Van Bemmelen, der sich so große Verdienste um die Erforschung des kolloidalen Zustandes erworben hat, verfolgte die hier berührten Erscheinungen durch Bestimmung der Tensionen nach der Methode des Wägens über Schwefelsäurelösungen aufgehängter Präparate bis zur Gewichtskonstanz.¹ Er beobachtete an mehreren einfachen Hydrogelen eine rasche Verminderung der Tension bei ungefähr demselben Wassergehalte, bei dem später von mir eine Hemmung der Emanation wahrgenommen wurde.

Bei der Vergleichung jener Tensionsbestimmungen mit meinen Beobachtungen der Geschwindigkeit ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß bei der Ermittlung der Tension das Präparat längere Zeit, z. B. durch 20 Tage, demselben äußeren Dampfdruck ausgesetzt bleibt, bis das Gewicht konstant wird, wobei sich dasselbe der Struktur nach verändert. Nun folgt eine zweite Bestimmung, wieder nach längerer Exposition, die wiederum eine Veränderung mit sich bringt. Bei der Geschwindigkeitsbestimmung folgt eine Wägung schon nach einem einzigen Zeitintervall, z. B. nach einem Tage auf die vorige und die mittlerweile eingetretene Veränderung der Struktur ist eine geringe. Daraus folgt, daß die Zahlen für Tension und Geschwindigkeit bei gleichem Wassergehalt sich nicht genau auf denselben Zustand, also nicht auf identische Präparate beziehen.

Im folgenden sind neben den neueren Beobachtungen, die ich mit Benutzung von geschlossenen Gefäßen über Schwefelsäurelösungen ausführte, auch einige ältere Bestimmungen angeführt, die bei freier Exposition erfolgten. Hier fallen die Fehler bezüglich der Trägheit der Schwefelsäurelösungen und der Störungsfehler fort, hingegen wird die Geschwindigkeit

¹ Die Absorption. Gesammelte Abhandlungen von J. M. van Bemmelen, herausgegeben von W. Ostwald, Dresden 1910. Durch diese Zusammenstellung der älteren und neueren Abhandlungen van Bemmelen's hat sich der Herausgeber ein großes Verdienst erworben, weil diese wichtigen Arbeiten vielen Forschern bis dahin entweder gar nicht oder bloß durch knappe Auszüge unvollkommen bekannt waren.

durch Schwankungen des äußeren Dampfdruckes, besonders aber durch die Bewegung der Luft, mag sie auch noch so gering sein, beeinflußt. Werden die Wägungen in einem Raume ausgeführt, der gegen außen nicht vollständig abgesperrt und vom Winddrucke nicht vollkommen geschützt ist, in dem auch eine Zirkulation von Personen stattfindet, so sind die Resultate nicht verwendbar.

Meine älteren Beobachtungen sind in einem halbdunklen Raume ausgeführt, in dem die Temperatur zwischen $14\cdot2$ und $16\cdot3^\circ$, der Dampfdruck zwischen $4\cdot3$ und $6\cdot6$ *mm* schwankte und meistens wenig von dem Mittel der Temperatur von $14\cdot9^\circ$ und dem Dampfdruck von $4\cdot9$ *mm* abwich und in dem der Einfluß der Luftbewegung nur sehr gering war.

Beobachtungen.

Wolframsäure. Zu dem Versuche diente ein Präparat, das aus dem Scheelit von Schlackenwald gewonnen war. An reinen Krystallen, die farblos mit einem gelblichen Stich erschienen, bestimmte ich die Zusammensetzung unter I, mit welcher die von Traube¹ an weißen glänzenden Bruchstücken vom selben Fundort erhaltenen Zahlen unter II, ferner die nach der Formel CaWO_4 unter III verglichen werden:

	I	II	III
WO_3	79·72	79·76	80·53
MoO_3	0·05		
CaO	19·98	19·67	19·47
Rückstand	0·03		
	<hr/> 99·78	<hr/> 99·43	<hr/> 100

Die nach Zersetzung mit verdünnter Salzsäure zurückbleibende gelbe Wolframsäure bestand aus einfach brechenden gelben Körnchen mit höckeriger Oberfläche, die nicht die Umrisse der angewandten feinen Splitter des ursprünglichen Minerals zeigten. Bei der mikroskopischen Prüfung während der Zersetzung erschienen an der Oberfläche der Splitter sehr

¹ Jahrb. f. Min., Beilageband 7 (1890), 232.

kleine gelbe Häufchen, die aus winzigen Körnchen oder Kügelchen bestanden und deren Zahl mit dem Fortschreiten der Zersetzung zunahm. Das schließlich bleibende Pulver bestand also nicht aus den durch Salzsäure ausgezogenen ursprünglichen Splintern, sondern aus umgebildeten Körnern, die, wie die später anzuführende Rechnung zeigt, ein größeres Volum besitzen als die angewandten Mineralteilchen.

Das Trocknen erfolgte bei 11.5° über Schwefelsäure von der Dichte 1.81, also bei einem äußeren Dampfdrucke von ungefähr 0.05 mm. Das Präparat enthielt 1932 mg WO_3 . Die Wägungen erfolgten in 12stündigen Intervallen.

Wasser	w	u	δ
3044	20.290	5.706	
2188	14.584	5.639	67
1342	8.945	5.526	113
513	3.419	1.487	4039
290	1.932	0.066	1421
280	1.866	0.040	26
274	1.826	0.033	7
269	1.793		

Die Differenzen der Geschwindigkeiten weisen auf 3.419 Mol. hin, nach welchem Gehalt die Hemmung eintrat. Nach der Gleichung I ergibt sich der Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 1.98 \text{ Mol.}$$

Dies entspricht einem Gehalt von 13.32%, während sich für das Verhältnis $WO_3 : 2 H_2O$ berechnen 13.44%.

Wenn aus den drei Beobachtungen vor und nach der Hemmung Interpolationsgleichungen abgeleitet werden, so ergibt sich für den Augenblick der Hemmung

$$14.584 - 5.6955\tau + 0.0565\tau^2 = 2.286 - 0.157\tau + 0.013\tau^2,$$

woraus $\tau' = 2.263$ und

$$W = 1.99,$$

entsprechend einem Wassergehalt von 13.46%.

Ein Präparat, das 1481 *mg* WO_3 enthielt, wurde bei 15° und freier Exposition unter einem um 5 *mm* schwankenden Dampfdrucke beobachtet. Bei der Hemmung betrug der Wassergehalt 241 *mg*, dem

$$W = 2.09 \text{ Mol.}$$

entsprechen.

Das zuerst genannte Präparat wurde noch weiter über Schwefelsäurelösung von 87% getrocknet, bis nach 40 Tagen völlige Gewichtskonstanz eingetreten war. Der Wassergehalt betrug jetzt 149 *mg*, woraus

$$W = 0.99$$

sich berechnet. Dies entspricht einem Gehalt von 7.15%, während sich für das Verhältnis $\text{WO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ berechnen 7.20%.

Ob bei diesem Betrage eine Hemmung eintritt, könnte durch Beobachtungen bei konstanter höherer Temperatur, wozu mir die Behelfe fehlen, entschieden werden. Es darf dies aber als sehr wahrscheinlich angenommen werden. An einem Präparat der gelben Wolframsäure wurde für den berechneten Wassergehalt von 13.44% pyknometrisch die Dichte zu 4.613 bestimmt. Daraus und aus der Dichte des ursprünglichen Minerals berechnet sich das Molekularvolum

$$\begin{array}{l} \text{für } \text{WO}_4\text{Ca} \dots\dots\dots 47.74 \\ \text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 58.10 \end{array}$$

Daraus ergibt sich eine starke Volumzunahme bei der Bildung der Wolframsäure aus Scheelit.

Die von Artur Müller aus WOC_4 erhaltene gelatinöse Wolframsäure könnte ein wasserreicheres Hydrat enthalten.¹

Tonerde. Dieses Gel zeigt ein eigentümliches Verhalten. Beim Trocknen des frisch bereiteten Niederschlages, den ich hier als α -Tonerde bezeichnen will, ergibt sich nach Abgang des freien Wassers eine relativ geringe Geschwindigkeit der Emanation des Wassers, demnach eine lange Dauer der Trocknung und, erst nachdem es zu einer glasigen Masse geworden,

¹ Gedenkbock a. a. van Bemmelen, 1910, p. 416.

läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur eine Hemmung konstatieren.

Ein Gel, das aus Natrium-Alaun bereitet worden war und 510 *mg* Al_2O_3 enthielt, lieferte in diesem Zustande über 87 prozentiger Schwefelsäurelösung bei einer Temperatur, die von 13° allmählich auf 12° herabging, bei Zeitintervallen von 48 Stunden die Zahlen unter I. Aus den Differenzen δ geht hervor, daß bei einem Gehalt von 4 Mol. Wasser eine Hemmung stattfindet.

Als das Gel noch weiter über Schwefelsäure gehalten wurde, verlor es allmählich noch weiter an Gewicht und gewann an Durchsichtigkeit. An mehreren Präparaten konnte das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{H}_2\text{O}$, auch $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erreicht werden. Solches Gel, das ich hier als β -Tonerde bezeichne, zeigte, über Wasser gesetzt, ein Zerklüften in größere Stückchen und beim Übergießen mit Wasser ein merkwürdiges Verhalten: Es zerspringt nach und nach, jedoch ziemlich heftig in kleine Splitter und bildet zuletzt ein grobes Pulver, das mit Wasser gemengt ist. Als dieses aus dem vorigen erhaltene Gel unter gleichen Umständen wiederum getrocknet wurde, verlor es rasch das anhängende Wasser und ergab bei gleichem Zeitintervall die Zahlen unter II, die gleichfalls eine Hemmung bei dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{H}_2\text{O}$ andeuten.

I				II		
Milligramm				Milligramm		
Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	δ	Wasser	<i>w</i>	δ
620	6·90	2·36		5107	56·80	43·69
408	4·54	0·26	210	1179	13·11	8·93
385	4·28	11	15	376	4·18	0·14
375	4·17	8	3	363	4·04	07
368	4·09	5	3	357	3·97	04
363	4·04	3	2	354	3·93	04
361	4·01	3	0	350	3·89	
358	3·98	2	1			
356	3·96					

Bei der Kleinheit der Differenzen ist eine Berechnung der Hemmung nicht am Platze, doch genügt ein Blick auf die Geschwindigkeiten, um den Eintritt der Hemmung zu erkennen.

Wenn die α -Tonerde längere Zeit, etwa ein Jahr, unter Wasser gehalten wird, so ändern sich ihre Eigenschaften und es entsteht eine andere Modifikation, die ich hier als γ -Tonerde anführen will. Diese trocknet auch rasch zu einer trüben festen Masse, die durch Säuren nur sehr langsam aufgelöst wird. Nach älteren Beobachtungen scheint auch dieses Gel bei der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ eine Hemmung der Geschwindigkeit darzubieten. Ich habe damit keine Versuche angestellt.

Die beiden letzteren Modifikationen unterscheiden sich von der frischen α -Tonerde dadurch, daß sie vor dem Eintritte der ersten Hemmung eine viel größere Tension besitzen, also Wasser mit viel schwächerer Bindung enthalten.

Frühere Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur deuten darauf hin, daß bei dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{H}_2\text{O}$ eine fernere Hemmung eintritt, und aus dem Verhalten bei höheren Temperaturen geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß auch Hemmungen bei den folgenden niederen Wassergehalten stattfinden. Durch die Annahme, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur gleichzeitig mehrere Hydrate gebildet werden, würde sich die Tatsache ableiten lassen, daß die Hemmungen wenig deutlich hervortreten.

Die Modifikationen des Tonerdegels wurden von vielen Beobachtern studiert. Van Bemmelen gab eine Zusammenstellung der Resultate.¹ In neuerer Zeit hat Weimarn wichtige Beobachtungen hinzugefügt.² Daß die dritte Modifikation auch in dem Verhalten gegen Natronlauge sich anders verhält als die erste, wird von Herz³ und von Slade⁴ erwähnt.

Das Hydrat AlH_3O_3 , welches als krystallinische Bildung erhalten wird, ist bei mehreren Versuchen beobachtet worden. Weimarn ist geneigt, die Gegenwart dieser Verbindung in den Tonerdegehlen anzunehmen.

Für den von mir verfolgten Zweck ist es genügend, darauf hinzuweisen, daß durch die bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommenen Hemmungen zwei Stufen, nämlich $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

¹ Die Absorption, p. 44—54.

² Zeitschr. f. Chem. u. Indust. d. Kolloide, 4 (1909), 36.

³ Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 25, p. 155.

⁴ Zeitschr. f. Elektrochemie, 18 (1912), 1.

und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen wurden. Durch Tensionsbestimmungen dürfte sich diese Abstufung auch ermitteln lassen.

Eisenoxyd. Das Verhalten dieses Gels zeigt Ähnlichkeit mit dem des vorigen. Meine Versuche wurden vor längerer Zeit an dem durch Ammoniak in einer verdünnten Eisenchloridlösung hervorgebrachten und sorgfältig gereinigten Niederschlag angestellt. Damals geschah das Trocknen bei freier Exposition in einem Raume, in dem der Dampfdruck beiläufig 5 mm betrug. Die Zahlen unter *A* beziehen sich auf ein Präparat, das $849\text{ mg Fe}_2\text{O}_3$ enthielt und bei 12° getrocknet wurde,¹ jene unter *B* an einem solchen mit $496\text{ mg Fe}_2\text{O}_3$, das bei 14° getrocknet wurde. In beiden Fällen betrug das Intervall 24 Stunden.

<i>A</i>				<i>B</i>			
Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	δ	Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	δ
2639	26·89			2291	40·92		
2729	17·62	9·27	183	1194	21·33	19·59	458
999	10·18	7·44	208	354	6·32	15·01	1146
473	4·82	5·36	444	155	2·77	3·55	335
383	3·90	0·92	77	144	2·57	0·20	17
368	3·75	0·15	3	142	2·54	0·04	0
357	3·63	0·12		140	2·49	0·04	

Der Abfall der Geschwindigkeiten ist in beiden Reihen ein so starker, daß über den Eintritt einer Hemmung kein Zweifel bleibt, jedoch läßt der große Unterschied der Zahlen vor und nach der Hemmung kein sehr genaues Resultat der Berechnung erwarten. Aus den Zahlen *A* ergibt sich nach der Gleichung I

$$W = 4\cdot03.$$

Die Hemmung trat demnach bei dem Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein.

¹ Vgl. Zeitschr. f. physikal. Chemie, 53 (1905), 353, wo infolge eines Schreibfehlers das dritte Gewicht mit 1748 statt mit 1848 angegeben wurde. An dem Resultat der Berechnung ändert diese Richtigstellung nur wenig: $-0\cdot019$.

Die Beobachtungsreihe *B* führt bei der gleichen Art der Berechnung auf

$$W = 2 \cdot 92,$$

wodurch eine Hemmung bei dem Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angedeutet ist. Ein Blick auf die Zahlenfolge läßt erkennen, daß die Hemmung bei $4\text{H}_2\text{O}$ übersprungen ist, wodurch das Resultat bezüglich der Berechnung der nächsten Stufe beeinträchtigt wird. Immerhin wird durch die aufgezählten Beobachtungen das Bestehen der Hydratstufen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinreichend nachgewiesen.

Van Bemmelen fand, daß das Hydrogel des Eisenoxyds, an der Luft getrocknet, nach einigen Monaten das Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigt und mit einigen Variationen längere Zeit erhält, und er erwähnte der Versuche von W. Spring, der Ähnliches beobachtete.¹ Das von Eakle als Esmeraldit bezeichnete natürliche Hydrogel mit dem gleichen Verhältnis² dürfte dem gleichzustellen sein.

Es ist wahrscheinlich, daß noch andere Modifikationen dieses Gels erhalten werden können, die bei gewöhnlicher Temperatur Hemmungen bei bestimmten Verhältnissen des Wassergehaltes darbieten würden. Zu diesen dürften die von Ruff dargestellten Gele³ gehören, jedoch sind Beobachtungen über den Verlauf der Geschwindigkeit nicht angestellt worden.

Vor längerer Zeit wurden Versuche bei höheren Temperaturen über die Geschwindigkeit der Wasserentbindung von Ramsay angestellt, wobei sich keine deutlichen Hemmungen herausstellten. Das gleiche wurde bei den Beobachtungen an dem Gel der Tonerde wahrgenommen.⁴ Dies ist aber nicht auffallend, weil in diesen Fällen bei der höheren Temperatur infolge der größeren Geschwindigkeit die Hemmungen übersprungen werden. Richtig bemerkte Ramsay, daß, wenn es mehrere Hydrate von Al_2O_3 und Fe_2O_3 gibt, diese sich nur wenig in der Tension unterscheiden.

¹ Die Absorption, p. 388 ff.

² Bull. dep. Geol. of California, 2 (1901), 320.

³ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 34 (1901), 3417.

⁴ Journ. of the chem. soc., 32 (1877), 391.

Metazinnssäure. Meine Beobachtungen wurden an jenem Gel ausgeführt, das durch Einwirkung von ziemlich konzentrierter Salpetersäure auf metallisches Zinn erhalten wird. Sie ergaben eine deutliche Hemmung bei 1·90, 1·99, 2·21 und 2·22 Mol. Wasser. Hier mögen die Zahlen, welche im letzten Fall gewonnen wurden, angeführt werden, weil am selben Präparat auch eine zweite Hemmung konstatiert wurde. Unter I stehen die Ergebnisse der Wägungen in Intervallen von 12 Stunden an einem Präparat, das 1363 mg SnO₂ enthielt bei freier Exposition und einem äußeren Dampfdrucke, der zwischen 5 mm und 5·2 mm schwankte, unter II die Resultate der darauf folgenden Beobachtungen in Tagesintervallen bei einem Gehalt von 1350 mg SnO₂ und einem äußeren Dampfdrucke von 0·1 mm. In beiden Fällen betrug die Temperatur 15°.

I.				II.			
Milligramm				Milligramm			
Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	δ	Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	δ
1560	9·59			185	1·15		
1029	6·32	3·27	79	172	1·07	0·08	2
624	3·84	2·48	108	163	1·01	0·06	4
396	2·44	1·40	114	160	0·99	0·02	1
354	2·18	0·26	21	158	0·98	0·01	0
347	2·13	0·05	4	156	0·97	0·01	0
344	2·12	0·01		154	0·96	0·01	

Aus I ergibt sich nach Berechnung des Wassergehaltes bei der Hemmung:

$$W = 2·22.$$

Beim Eintritte der Hemmung war das Präparat, das früher weiß und vollständig trübe gewesen, jetzt glasig und durchsichtig geworden. An den Zahlen unter II läßt sich ebenfalls eine Hemmung erkennen, doch sind die Differenzen so klein, daß eine Berechnung nicht statthaft erscheint. Immerhin ist eine Hemmung bei dem Wassergehalte

$$W = 1·0$$

nicht zweifelhaft, so daß die Hydratstufen $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen erscheinen.

Als ein Präparat, das über Schwefelsäure getrocknet worden, wiederum einer wasserdampfreichen Umgebung ausgesetzt wurde, verhielt sich dieses jetzt wie eine andere Modifikation.

Die Geschwindigkeit verhielt sich zu der des frischen Präparates bei gleichem Wassergehalt vor der Hemmung wie 6:5 und die Hemmung trat jetzt bei dem Verhältnis $\text{SnO}_2 \cdot 2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ein.

Eine besondere Modifikation, als eigentliche Zinnsäure bezeichnet, wird, wie bekannt, durch Einwirkung von Wasser auf Zinnchlorid SnCl_4 erhalten. An dieser und der zuerst erwähnten hat van Bemmelen Beobachtungen angestellt,¹ welche den Zusammenhang der beiden aufklären und auch auf die Existenz der vorher genannten Verhältnisse hinweisen.

Titansäure. Das durch Einwirkung von Wasser auf Titanchlorid TiCl_4 erhaltene und auch das käufliche Hydrat verhielten sich beim Trocknen gleich. Bei vier Versuchen trat die Hemmung bei Wassergehalten ein, die 1·93, 2·05, 2·09, 2·15 Mol. Wasser entsprachen. Erstere Zahl ergab sich beim Trocknen eines Präparates, das 1320 mg TiO_2 enthielt und, über einer Schwefelsäurelösung, deren Tension 4·42 mm betrug, gehalten, in 24stündigen Intervallen bei der fast konstanten Temperatur von 14° der Wägung unterzogen wurde.

Milligramm	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>δ</i>
Wasser			
3556	11·98	3·73	
2450	8·25	3·46	27
1422	4·79	2·29	117
742	2·50	0·68	161
540	1·82	0·14	54
498	1·68	0·05	9
484	1·63	0·02	3
479	1·61		

¹ Die Absorption, p. 54.

Daraus ergibt sich nach der Gleichung I für den Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 1.93,$$

während die Rechnung nach den Gleichungen II und III auf die Zahl $W = 1.96$ führt.

Das Bestehen des Verhältnisses $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geht aus den Versuchen mit Bestimmtheit hervor. Das Präparat wurde noch weiter über einer 86prozentigen Schwefelsäurelösung gehalten, doch ergab sich keine weitere deutliche Hemmung.

Kieselsäure. Sowohl durch Einwirkung von Wasser auf Siliciumchlorid SiCl_4 als durch Zersetzung von manchen Silikaten durch verdünnte Salzsäure kann ein Sol erhalten werden, das in ein Gel übergeht oder es wird sogleich das Gel erhalten, das hier als frisch bereitete Kieselsäure oder α -Kieselsäure bezeichnet werden mag. Mit dieser habe ich viele Versuche bei freier Exposition und ziemlich konstanter Temperatur angestellt, die alle eine Hemmung bei dem Verhältnis $\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ ergaben.¹ Als Ergänzung sollen jetzt noch Beobachtungen mitgeteilt werden, die, wie in einem früheren Falle, an der aus dem Natrolith von Großpriesen in Böhmen erhaltenen Kieselsäure angestellt wurden. Diesmal wurde ein Präparat benutzt, das 780 mg SiO_2 enthielt und im geschlossenen Gefäß dem äußeren Dampfdrucke von 0.1 mm bei 14.2° ausgesetzt war. Die von Herrn Dr. Himmelbauer ausgeführten Wägungen wurden in Intervallen von 8 und 16 Stunden vorgenommen, daher die zugehörigen Intervalle sich wie 1 : 2 verhalten.

τ	Milligramm		τ	Milligramm	
	Wasser	w		Wasser	w
	2500	10.728	6	257	1.103
0	2020	8.668	8	138	0.592
2	1132	4.858	9	116	0.498
3	777	3.334	11	96	0.412
5	354	1.519	12	90	0.386

¹ Sitzungsber. der Wiener Akad., Abt. I, 114 (1905), 455, und Abt. I, 115 (1906), 218.

Ob nun interpolierte Werte eingeschaltet oder ein graphisches Verfahren befolgt wird, in beiden Fällen stellt sich heraus, daß nach der in der Zeit $\tau = 3$ angestellten Wägung eine Hemmung eingetreten ist. Die Berechnung derselben nach der für periodische Wägungen modifizierten Gleichung¹ liefert

$$W = 1.98.$$

Mit Berücksichtigung der angegebenen Zeiten ergeben sich gemäß den drei Beobachtungen vor und jenen nach der Hemmung die Gleichungen:

$$w = 8.668 - 2.159 \tau + 0.127 \tau^2$$

$$w_1 = 5.204 - 1.0045\tau + 0.0535\tau^2$$

Nach deren Gleichstellung folgt für die Zeit der Hemmung $\tau' = 4.039$, welcher Wert, oben eingesetzt, liefert:

$$W = 2.02.$$

Für die Geschwindigkeit im Augenblick der Hemmung berechnet sich nach der ersten Gleichung $u = 1.133$ und nach der zweiten $u = 0.572$, wonach hier die Geschwindigkeit um 0.561 Mol. herabsinkt. Dieser Versuch hat demnach wie die früheren ergeben, daß eine Hemmung bei dem Verhältnis $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eintritt. Eine zweite Hemmung bei dem Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$, die nach den Tensionsbestimmungen van Bemmelen's zu erwarten ist, entzieht sich bei dem gewählten Gradienten der Beobachtung.

In der folgenden Fig. 7 sind die aus den vorher angeführten Beobachtungen folgenden Geschwindigkeiten verzeichnet.

Im vorliegenden Falle wurde die Hemmung bestimmt, welche bei 14.2° und einem äußeren Dampfdruck von nahe 0.1 mm eintritt und der zugehörige Wassergehalt zu 1.98 Mol. berechnet. Ein anderer Versuch, in welchem ein gleiches Präparat bei 15° einem äußeren Dampfdruck von 5.2 mm ausgesetzt war, ergab bei gleicher Art der Berechnung der 24stündigen Geschwindigkeiten beim Eintritt der Hemmung

¹ Sitzungsber. der Wiener Akad., 115, Abt. I (1906), 217.

$W = 2.00$. Ein dritter Versuch bei 10.4° und dem äußeren Dampfdruck von 3.46 mm führte auf $W = 1.95$. Man darf demnach wohl annehmen, daß der Eintritt der Hemmung bei gewöhnlicher Temperatur von der Höhe des Dampfdruckes der Umgebung unabhängig ist, was mit den theoretischen Voraussetzungen übereinstimmt. Dasselbe folgt auch aus den früher angeführten Beobachtungen.

Die α -Kieselsäure ist in ähnlicher Art wie die vorher genannten Gele veränderlich. Ist der Wassergehalt bei sehr niederem äußeren Dampfdruck auf einen sehr geringen Betrag herabgesunken, so ist das Präparat fähig, aus feuchter Luft wiederum Wasser aufzunehmen, aber die Eigenschaften sind andere geworden, denn es hat sich eine der neuen β -Modifikationen gebildet. Die Geschwindigkeit der Emanation ist größer und die Hemmung tritt bei einem anderen Wassergehalt ein als bei der ersten. Wird eine solche, die glasig und durchscheinend ist, über Wasser gestellt, so zerklüftet sie sich allmählich, wird sie aber mit Wasser übergossen, so zerspringt sie, jedoch nicht heftig, in kleine Teile, die den Zusammenhang verlieren. Ferner können durch langes Liegen wieder andere, die γ -Modifikationen, entstehen. An einer solchen, die über ein Jahr alt war, erhielt ich Geschwindigkeiten von etwas höherem Betrage als bei Anwendung der α -Kieselsäure und eine Hemmung für $W = 2.34$.

Die Veränderlichkeit des Gels leitet auch zu der Frage, ob die Hemmung bei Anwendung einer höheren Temperatur eine Verschiebung erfährt. Um wenigstens für eine mäßig erhöhte Temperatur eine Beobachtungsreihe zu erhalten, benutzte ich einen Raum des pathologisch-anatomischen Institutes mit der konstanten Temperatur von 32.2° , in dem auf meine Bitte Herr Dr. E. Zdarek gütigst die Wägungen in sechsstündigen Intervallen ausführte. Das Gefäß mit der Schwefelsäurelösung, über welcher $p = 4.45 \text{ mm}$, und die Wage befanden sich in demselben Raume, worin der Dampfdruck 7 mm betrug. Der Fehler, der durch die Verschiedenheit der Temperatur im Apparat und im Wägeraume eintritt, war vermieden, doch wird der Störungsfehler erhöht.

Das Präparat enthielt 870 mg SiO_2 .

Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	δ
3712	14·281	4·794	
2466	9·487	3·739	1055
1494	5·748	2·674	1065
798	3·074	1·489	1185
412	1·585	0·562	927
266	1·023	0·330	232
180	0·693	0·108	222
152	0·585	0·012	96
149	0·573		

Der Wassergehalt bei der Hemmung berechnet sich zu $W = 1·90$. Es scheint also bei erhöhter Temperatur die Hemmung sich gegen das Anhydrid zu verschieben, woraus man schließen darf, daß allmählich eine wasserärmere Modifikation entsteht.¹

An einem Gel, das der α -Kieselsäure ähnlich ist, nämlich jenem, das aus Natronwasserglas erhalten wird, hat van Bemelen Tensionsbestimmungen ausgeführt. Dieses Gel besteht zum größten Teil aus α -Kieselsäure, dürfte aber nach den von Kohlrausch, Mylius, Jordis und mir gemachten Wahrnehmungen noch eine geringe Menge eines wasserärmeren Hydrates enthalten. Die daran beobachteten Tensionen werden demnach jenen, die für die reine α -Kieselsäure gelten, ziemlich nahe kommen.

Im folgenden ist eine Zusammenstellung der Tensionen gegeben, die an dem frischen Gel, das auch unter ähnlichen

¹ Mügge, dem die Regel für Aufsuchung des Hemmungsintervalls nicht bekannt war, stellte bei freier Exposition zwei Versuche bei 33·3 und 32·5° an, vermochte aber den Eintritt der Hemmung nicht zu berechnen. Die Versuche wurden in einem nicht genügend geschützten Raume und ohne Rücksicht auf die Vermeidung großer Fehler ausgeführt. Bei dem einen war das Intervall viel zu groß, das Resultat ganz unbrauchbar. Aus dem zweiten läßt sich der Eintritt der Hemmung bei ungefähr $W = 1·93$ berechnen.

Bei einem Versuch, der bei 9° angestellt wurde, betrug die Tagesgeschwindigkeit vor der Hemmung 104 mg, der wahrscheinliche Fehler ± 10 mg. Trotzdem wurde eine Berechnung angestellt, die, wie begreiflich, auf unrichtige Zahlen führte. Solche Versuche sind wohl nicht geeignet, die Brauchbarkeit der Methode in Zweifel zu setzen (Zentralblatt f. Min., 1908, p. 129 und 225).

Umständen, wie sie bei meinen Beobachtungen herrschten, entwässert wurde, wahrgenommen wurden. Im folgenden ist unter I das Mittel aus den in der Tabelle V angeführten drei ersten Kolonnen¹ angeführt, unter II eine einzelne Serie von Beobachtungen, die später angestellt wurden. Bezüglich der Genauigkeit der Resultate kann auf das früher Gesagte hingewiesen werden, wonach ein, wenn auch nicht bedeutender Fehler anzunehmen ist, wenn wie hier die Wägung abgeschlossen wird, solange noch eine Gewichtsabnahme von 1 mg zu erwarten ist. Zur Beurteilung der folgenden Zahlen wäre auch die Angabe der Temperatur und des Gewichtes nötig.

p	w	$\Delta p/\Delta w$	p	w	$\Delta p/\Delta w$
10·6	3·15	2·73	8	2·39	0·7
10·0	2·93	2·13	7·75	2·04	16·7
9·5	2·695	2·00	7·5	2·025	7·1
9·1	2·495	3·20	7·25	1·99	7·0
8·7	2·37	3·39	6·9	1·94	0·3
8·1	2·193	6·00	6·77	1·50	0·9
7·2	2·043	3·50	6·45	1·16	2·5
6·2	1·757	5·49	6·05	1·0	2·3
5·2	1·575	12·00	5·35	0·7	11·6
4·9	1·550		0·0	0·24	

Aus der Folge der Quotienten $\Delta p/\Delta w$ ist zu ersehen, daß in der ersten Reihe von einem Betrage w an, der zwischen 2·043 und 1·757 liegt, in der zweiten zwischen 1·94 und 1·50, die Beziehung zwischen p und w einem anderen Gesetze gehorcht als vordem. Die Veränderung im Präparat, die sich hier vollzieht, nennt van Bemmelen den Umschlag. Das Gel, dessen Wassergehalt geringer ist als 2 oder 1·94, zeigt eine andere Beschaffenheit als jenes im früheren Stadium. Die schon früher eintretende Trübung ist hier am stärksten, worauf das Präparat wiederum allmählich heller wird, bis bei $w = 1$ die Trübung wieder verschwindet.

Nach den angeführten Beobachtungen beginnt bei dem Wassergehalt $w = 1·94$ ein neues Stadium der Emanation,

¹ Die Absorption, p. 292 und 522.

wobei die Tension mit einem merklich geringeren Betrage einsetzt, doch ist die hier waltende Differenz nicht berechenbar.

Van Bemmelen hatte die Absicht, auch an dem aus SiCl_4 bereiteten Gel den Umschlag zu bestimmen, jedoch gelangte derselbe nicht mehr dazu, die erforderliche Reihe von Beobachtungen anzustellen. Er bestimmte die Tension eines Präparates, das durch rasches Zusammenfügen von Wasser und Siliciumchlorid erhalten war, das aber infolge der eingetretenen Temperaturerhöhung nicht als unveränderte Kieselsäure gelten kann. Nach Ausschaltung dieser Beobachtung bleiben noch für den Eintritt des Umschlages drei Tensionsbestimmungen, p. 526.

<i>p</i>	<i>w</i>
9 mm	2·4
8	2·0
8	2·15

Diese Zahlen stimmen nahe mit jenen überein, welche vorhin aufgezählt wurden und für ein aus Wasserglas erhaltenes Gel gelten, die außerdem angeführten Serienbeobachtungen lassen bloß einen Tensionsabfall bei ungefähr $w = 1$ erkennen. Die vorher angeführten, für Wasserglas-Kieselsäure geltenden Werte deuten darauf, daß eine rasche Verminderung der Tension bei einem Wassergehalte von nahe 2 Mol. eintritt, doch stimmen die Zahlen untereinander und auch mit der angegebenen Kurve¹ nicht überein. Letztere setzt auch den Umschlag nicht nach $W = 1·94$, sondern nach $W = 1·8$. Da die Zahlen unter I vor dem Umschlag eine regelmäßigere Folge darbieten, habe ich diese in der graphischen Darstellung in Fig. 7 benutzt und für die folgenden Wassergehalte die Zahlen unter II.

Die Geschwindigkeiten für α -Kieselsäure wurden meinen früher angeführten Beobachtungen entsprechend mit 2·5facher Vergrößerung so eingetragen, daß deren Ordinaten nach abwärts gerichtet sind. Es zeigt sich ein Bruch der Tensionskurve bei nahe 2 Mol., andererseits ein Abfall der Geschwindig-

¹ Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 59 (1908), 234.

keit bei 2 Mol. Wasser. Der von van Bemmelen gefundene schwache Knick der Tensionskurve bei $W = 1$, wo er einen zweiten Umschlag auffand, macht sich auch hier, jedoch nur in geringem Maße, bemerkbar.

Van Bemmelen hat seinerzeit mit einem Aufwand von großer Mühe und Sorgfalt die Veränderungsprodukte der Kieselsäure geprüft und gefunden, daß durch verschiedene Bereitung und Behandlung, durch längeres Liegen bei gleichem äußeren Dampfdruck, durch Einwirkung erhöhter Temperatur usw. aus dem Kieselsäuregel Produkte mit veränderten Eigenschaften hervorgehen. Es ist wahrscheinlich, daß die so erhaltenen Präparate Mischungen von bestimmten Modifikationen sind, die bei gleichem Wassergehalt verschiedene Tension zeigen oder auch bezüglich des Wassergehaltes und der Tension

verschieden sind, ähnlich wie die eingangs erwähnten, von Roozeboom am Calciumchlorid beobachteten Modifikationen. Als Ursache der Verschiedenheit gleich zusammengesetzter Präparate kommen aber bei den Gelen Strukturunterschiede in Betracht, welche dabei die Hauptrolle spielen.

Im allgemeinen stellte sich heraus, daß die stark entwässerten Gele, nachdem sie wiederum Wasserdämpfen ausgesetzt worden waren, bei gleichem Wassergehalt eine höhere Tension darbieten als das ursprüngliche Gel und der allenfalls auftretende Umschlag in der Richtung vom Anhydrid weg verschoben erschien und erst bei dem Wassergehalt $W = 1$ wiederum die früher dort beobachtete Tension zeigt. In der Ansicht, daß dies vielleicht auf eine Strukturänderung zurückzuführen sei, wurde ich durch meine Beobachtung an der über Schwefelsäure stark entwässerten glasigen Kieselsäure, die nach Aufnahme von Wasser eine gröbere und feine Zerklüftung zeigt, bestärkt. Es wäre wohl möglich, daß die Zerklüftung

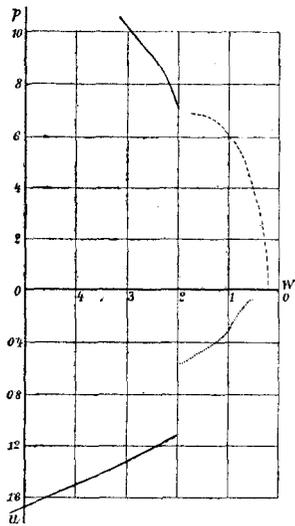


Fig. 7.

bis ins Unsichtbare sich fortsetzt und daß infolge der veränderten Struktur in den feinsten Klüften kapillar gebundenes Wasser vorhanden ist, wodurch die Tension erhöht wird. Beim Wassergehalt von 1 Mol. könnten sich die feinen Klüfte wiederum schließen, worauf hier die ursprünglich beobachtete Tension wieder einträte. Da von hier ab die Tensionskurve gegen die wasserreichere Region steiler ansteigt als jene, die für das ursprüngliche Präparat gefunden wurde, so ergibt sich für den Durchschnitt mit der folgenden Kurve, also für den jetzt eintretenden Umschlag, die vorbezeichnete Lage.

Die an den Veränderungsprodukten gemachten Wahrnehmungen sind nicht so aufzufassen, als ob damit eine Variabilität der Eigenschaften der α -Kieselsäure konstatiert wäre. Für diese gelten hier nur die an dem frischen Präparat angestellten Beobachtungen.

Zigmondy hat, von den Angaben und graphischen Darstellungen van Bemmelen's ausgehend, die an der ursprünglichen Modifikation wahrgenommenen Tensionsänderungen sowie das Verhalten der nach starker Entwässerung erhaltenen Modifikationen vom Gesichtspunkte der Kapillarität aus zu erklären versucht.¹

Leucitsäure. Aus dem Pulver vieler Silikate läßt sich durch Zersetzung mittels verdünnter Salzsäure eine pulverige Kieselsäure gewinnen, deren einzelne Körnchen einfach brechend sind und dieselbe Form zeigen wie jene des angewandten Pulvers. Manche Zeolithe gestatten auch, den Versuch mit Blättchen zu machen, die nach längerer Behandlung mit der Säure die frühere Form behalten und nach den Beobachtungen Rinne's eine schwache Doppelbrechung, zuweilen auch mit Felderteilung zeigen. Diese dürfte wohl durch den inhomogenen Bau der Pseudomorphose verursacht und nicht auf ein Krystallgefüge zu beziehen sein.

Zu den Silikaten, die nach der Zersetzung einen pulverigen Rückstand liefern, gehört auch der Leucit $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{K}_2$. Mit Krystallen vom Vesuv, deren Analyse mitgeteilt wurde,² habe

¹ Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 71 (1911), 356.

² Sitzungsber. der Wiener Akad., 112, Abt. I (1903), 370.

ich schon früher Versuche gemacht und als Wassergehalt der gewonnenen Kieselsäure im lufttrockenen Zustande $W = 1.03$ und 0.95 gefunden. Damals hielt ich die Bestimmung für ausreichend, um in der dargestellten Kieselsäure das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ annehmen zu dürfen, doch ist dies theoretisch nicht richtig, weil erstens der gefundene Wassergehalt sich auf einen nicht bekannten äußeren Dampfdruck bezieht und zweitens keine Hemmung nachgewiesen ist, welche anzeigt, daß im Präparat ein Abfall der Tension eingetreten ist, also ein neues Stadium begonnen hat.

Seither habe ich wiederum Versuche mit dem gleichen Material unternommen, die erhaltene Kieselsäure bei 15.5° einem Dampfdruck von 5 mm ausgesetzt und Wägungen in 24 stündigen Intervallen ausgeführt. Das Präparat enthielt 858 mg. SiO_2 .

Milligramm				
Wasser	w	u		δ
3110	12.132			
1697	6.620	5.512		187
332	1.295	5.325		5005
250	0.975	0.320		305
246	0.960	0.015		15
246	0.960	0.000		

Hier ergibt sich für die Zeit des Eintrittes der Hemmung $\tau = 2.058$ und den zugehörigen Wassergehalt

$$W = 0.99.$$

Mit demselben Leucit habe ich noch zwei Versuche unter Anwendung verdünnter Salzsäure bei der Zersetzung angestellt, weil behauptet worden war, daß unter solchen Umständen eine Kieselsäure von viel größerem Wassergehalt gebildet werde, was wohl möglich ist, aber hier nicht zutrifft. Im ersten wurden 2 g des Pulvers durch drei Wochen der Einwirkung von 200 g einer Salzsäurelösung von der Dichte 1.05 bei der konstanten Temperatur von 40° überlassen. Der Rückstand wurde bei 40° gewaschen, sodann im geschlossenen Gefäß bei 16° und dem

Dampfdruck von 5.03 mm aufgehängt und in 12stündigen Intervallen gewogen. Da bei der Analyse des geglühten Rückstandes gefunden wurde, daß ein Anteil von 45 mg nicht aufgeschlossen war, so wurde dieser Betrag abgezogen. Sodann berechnete sich für das Präparat der Gehalt an $\text{SiO}_2 = 813 \text{ mg}$.

Bei dem zweiten Versuche waren die angewandten Mengen dieselben, doch wurde der Zersetzung bei 14° eine Dauer von zwei Monaten eingeräumt. Der gereinigte Rückstand, welcher im geschlossenen Gefäß bei 14° einem Dampfdruck von 4.46 mm ausgesetzt war, wurde auch in 12stündigen Intervallen gewogen. Nach Abzug von 12 mg nicht aufgeschlossenen Teiles ergab sich ein Gehalt von 979 mg SiO_2 .

I			II		
Milligramm			Milligramm		
Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>	Wasser	<i>w</i>	<i>u</i>
1942	7.995	2.771	1960	6.701	2.205
1269	5.224	2.342	1315	4.496	1.915
700	2.882	1.906	755	2.581	1.459
237	0.976	0.029	328	1.122	0.199
230	0.947	0.004	270	0.923	0.034
229	0.943	0.004	260	0.889	0.007
228	0.939		258	0.882	

Zu den sonst eintretenden Fehlern der Beobachtung kommen hier noch die der Analyse des Rückstandes anhaftenden hinzu, wodurch die Genauigkeit gemindert wird. Die Berechnung des Wassergehaltes bei der Hemmung ergibt nach den beiden Methoden für

$$\begin{array}{cc}
 \text{I} & \text{II} \\
 W = 0.98 \text{ und } 0.98 & W = 0.95 \text{ und } 0.97,
 \end{array}$$

also immer nahe 1 wie im früheren Falle.¹

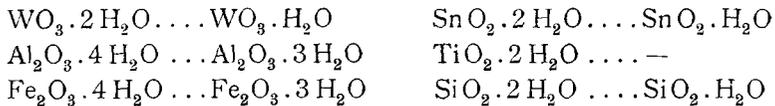
¹ Durch diese beiden Versuche wurde die von Serra (Atti d. Acad. d. Lincei, 19 [1910], 202) gemachte Angabe kontrolliert, nach welcher ein Leucit von nicht näher bekannter Zusammensetzung nach Behandlung mit konzentrierter Salzsäure einen Rückstand hinterließ, der im lufttrockenen Zustande einen Wassergehalt von ungefähr $W = 1$ ergab, während unter den oben angeführten Umständen im lufttrockenen Zustande $W = 1.56$ und $W = 1.24$

An einem gereinigten Präparat wurde schon früher das spezifische Gewicht dieser Kieselsäure pyknometrisch bei dem Wassergehalt von 1 Mol. zu 1·834 bestimmt. Da an dem ursprünglichen Leucit ein spezifisches Gewicht von 2·469 und ein Kieselerdegehalt von 25·25% gefunden wurden, so berechnet sich für 100 g Leucit ein Volum von 40·5 cm^3 und für die daraus hervorgehende Kieselsäure ein Volum von 39·1 cm^3 , wonach die Volumverminderung oder Kontraktion gering ist.

Ergebnisse.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um die Tatsache zu erläutern, daß beim Trocknen der einfachen Hydrogele unter konstanten äußeren Umständen eine Hemmung der Emanationsgeschwindigkeit eintritt, wenn der Wassergehalt einer bestimmten chemischen Proportion entspricht, ferner daß bei der folgenden Dampfbildung oft noch eine zweite Hemmung beobachtet wird, die wiederum mit einem solchen einfachen Verhältnis zusammentrifft.

Mit größerer oder geringerer Sicherheit wurden die folgenden Verhältnisse nachgewiesen:



Man könnte einwenden, daß die gefundenen Zahlen die angenommenen Verhältnisse oft nicht so genau darstellen, wie es eine chemische Analyse fordert, doch ist zu bedenken, daß die in Frage kommenden Werte nicht direkt, sondern durch eine Berechnung abgeleitet sind, die immer nur annähernd richtige Zahlen liefert und daß die der Rechnung zugrunde liegenden Bestimmungen durch eine nicht sehr vollkommene Methode erhalten sind.

Übrigens weichen die für die Hydrogele gefundenen Verhältniszahlen von den angenommenen meistens nicht mehr ab

erhalten wurden. Eine Analyse der Rückstände ist nicht angeführt. Diese nach meiner Überzeugung unrichtigen Resultate wurden für ausreichend gehalten, eine Variabilität der Zusammensetzung je nach der Konzentration der angewandten Salzsäure zu behaupten.

als jene, die bei den Versuchen mit krystallisierten Hydraten sich ergaben, für welche das Statthaben bestimmter einfacher Verhältnisse unzweifelhaft ist.

Analogie des Verhaltens der Hydrate und der einfachen Hydrogele.

Beim Eintrocknen wässriger Lösungen der Hydrate tritt eine Hemmung der Dampfemanation ein, wenn sich das krystallisierte Hydrat gebildet hat und aus dem Krystallbrei die letzten Reste des Lösungswassers abgeschieden sind. Die Hemmung tritt bei jenem Wassergehalt des Präparates ein, der dem krystallisierten Hydrat entspricht. Wenn später eine fernere Hemmung eintritt, so erfolgt dieselbe wiederum bei einem einfachen chemischen Verhältnis von Anhydrid und Wasser. Demnach bedeutet jede solche Hemmung den Beginn der Zersetzung eines bestimmten Hydrates.

Beim Eintrocknen der Hydrogele zeigt sich ebenfalls eine erste Hemmung bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Anhydrid und Wasser, ingleichen, wenn bei fortgesetzter Wasseremanation eine fernere Hemmung beobachtet wird.

Demnach darf geschlossen werden, daß in den einfachen Hydrogelen Abstufungen der Hydratation existieren, analog jenen, die an den krystallisierten Hydraten wahrgenommen werden.

Diese Analogie würde noch deutlicher hervortreten, also das Zusammentreffen der Hemmung mit einem einfachen Verhältnis des Wassergehaltes noch schärfer zu bestimmen sein, wenn die Störungen vermieden werden könnten, die durch die Strukturänderung im Laufe der Versuchsreihe eintreten. Bei den Hydraten zeigte sich schon, daß die Geschwindigkeit durch die Korngröße, die Bildung von Kryställchen, durch das Zusammenkleben der Teilchen modifiziert wird.

Bei den Hydrogelen ändert sich schon ohne irgendeinen Eingriff im Laufe der Zeit das feinste Gefüge und dementsprechend die Tension und die Geschwindigkeit.

Früher konnte gegen die Annahme jener Analogie der prinzipielle Unterschied geltend gemacht werden, der darin

besteht, daß die Zersetzungstension der Hydrate innerhalb derselben Stufe konstant bleibt, während dieselbe bei den Hydrogelen mit dem Wassergehalt abnimmt. Seitdem ist aber durch die Versuche von Tammann und von Löwenstein gezeigt worden, daß es auch krystallisierte Salzhydrate gibt, die sich in dieser Beziehung wie die Hydrogele verhalten, also einen Übergang zu diesen bilden.

Als einen wesentlichen Unterschied betrachtete van Bemmelen den Umstand, daß der Umschlag, also die plötzliche Abnahme der Tension, variabel sei, indem derselbe nicht immer bei demselben Wassergehalt eintrete. Dagegen ist aber zu bemerken, daß van Bemmelen die verschiedenen Modifikationen, welche bei der Veränderung der Gele gebildet werden, bei der Zusammenstellung nicht von der α -Modifikation trennte und das Verhalten so erschien, als ob immer dasselbe Gel vorläge. Sobald aber nur die frischen, also möglichst unveränderten Gele in ihrem Verhalten verfolgt werden, so fällt jene Variabilität weg und es bleiben bloß jene Differenzen, die aus der Unvollkommenheit der Beobachtungs- und Berechnungsmethode resultieren.

Van Bemmelen war der Ansicht, daß die gefundenen bestimmten Verhältnisse des Wassergehaltes nur zufällige seien. Die Hydrogele seien keine chemischen, sondern Absorptionsverbindungen und da in diesen allgemein keine bestimmten Abstufungen des Wassergehaltes wahrgenommen werden, so könne bei den Hydrogelen keine Ausnahme stattfinden.

Die Frage, ob das Zusammentreffen einer Erscheinung mit bestimmten Zahlenverhältnissen zufällig oder gesetzmäßig sei, wird durch die Zahl der Fälle entschieden. Schon die vorher aufgezählten von mir beobachteten machen es wahrscheinlich, daß eine Gesetzmäßigkeit bestehe. Dazu kommen mindestens ebensoviele, die sich aus den Beobachtungen van Bemmelen's ableiten, endlich jene, die bei der Untersuchung der verschiedenen Kieselsäuren sich ergaben. Jenes Zusammentreffen wiederholt sich demnach so oft, daß nach meiner Ansicht von einem Zufall nicht gesprochen werden kann.

Daß die einfachen Hydrogele zu den Kolloiden zu rechnen sind, die als Absorptionsverbindungen oder Kapillarverbin-

dungen bezeichnet werden, steht außer Frage. Dieselben zeigen, sobald das freie Wasser abgegangen ist, die Fähigkeit, Gase und Flüssigkeiten aufzunehmen und festzuhalten, ihr Wassergehalt nimmt beim Eintrocknen allmählich ab und bestimmte chemische Verhältnisse von Anhydrid und Wasser treten nur im Augenblick des Tensionsabfalles und der Hemmung der Dampfentwicklung ein. Vorher und nachher befinden sie sich im Übergangs- oder Umwandlungszustande und sind hier als Gemische bestimmter Hydrate zu betrachten.

Daß in Hydrogelen bestimmte stöchiometrische Verhältnisse als Abstufungen des Wassergehaltes wahrgenommen werden, ist also mit dem Charakter von Absorptionsverbindungen wohl vereinbar.

Was früher als unwahrscheinlich galt, rückt allmählich mehr in den Bereich des Möglichen durch die Beobachtungen von Jones und Barrett, die auch in Lösungen von Salzen und Salzhydraten Abstufungen des gebundenen Wassers erkannten, ferner durch Wahrnehmungen mehrerer Forscher wie Biltz und Pauli,¹ die auf solche Abstufungen in anorganischen und organischen Hydrogelen aufmerksam wurden.

In den letzten Jahren ist durch den Eifer, mit welchem viele Forscher das Studium der Kolloide verfolgen, nicht nur die Literatur dieses Gebietes enorm angewachsen, es hat sich auch durch die vielen neuen Erfahrungen die Auffassung der Kolloide wesentlich verändert.

Aus zahlreichen Beobachtungen hat sich ergeben, daß sowohl einfache Körper als auch die verschiedensten Verbindungen, wie Sulfide, Oxyde, Hydrate, Chloride, Sulfate etc., als Gele dargestellt werden können. Daß aus Gelen allmählich die entsprechenden krystallisierten Körper hervorgehen können, war schon früher bekannt, so die Bildung von krystallinischem Tonerdehydrat und Kieselerdehydrat aus Gelen. Demnach besteht zwischen Krystalloiden und Kolloiden kein substantieller Unterschied, vielmehr ist es nur die Struktur, welche die beiden verschieden erscheinen läßt.

¹ Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide, 7 (1910), 241.

P. P. v. Weimarn hat sich schon vor mehreren Jahren dahin ausgesprochen, daß jeder beliebige Körper, der Krystalle zu bilden vermag, auch im kolloidalen Zustand erhalten werden kann, daß also kolloidal und krystallinisch nur als zwei verschiedene Zustände desselben Körpers aufzufassen seien,¹ und W. Ostwald hat sich dieser Ansicht vollkommen angeschlossen.² v. Weimarn hat im besonderen darauf hingewiesen, daß jeder Körper, der in einem bestimmten Medium schwer löslich ist, mit diesem ein Gel bilden kann und daß darin Verbindungen mit bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen enthalten sind.

Nach gütiger Mitteilung v. Weimarn's ist es in letzter Zeit ihm in Verein mit seinen Mitarbeitern J. B. Kahan und A. L. Stein gelungen, auch Salzhydrate, wie $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, im kolloidalen Zustande darzustellen, indem bei der Bildung des Hydrats in einem Medium, in welchem es schwer löslich ist, nur die zu seiner Entstehung nötige Menge Wassers dargeboten wurde.

Die einfachen Hydrogele wären demnach als Oxyde oder Hydroxyde im kolloidalen Zustande zu betrachten. Sie zeigen ebenso wie die bei gewöhnlicher Temperatur und geringem äußeren Dampfdruck zersetzbaren Hydrate beim Eintrocknen sowohl bei der ersten als auch bei späteren Hemmungen bestimmte stöchiometrische Verhältnisse von Anhydrid und Wasser. Werden die genannten Hydrate als chemische Verbindungen angesehen, indem das Statthaben stöchiometrischer Verhältnisse als dafür charakteristisch betrachtet wird, so sind auch jene Hydrogele zu den chemischen Verbindungen zu zählen. Somit wären die einfachen Hydrogele gleichwie die krystallisierten Salzhydrate und Hydroxyde chemische Verbindungen, in denen das Wasser zum Teil oder zur Gänze in lockerer Bindung vorhanden ist. Die bestimmten Verhältnisse treten im Augenblick der Hemmung ein. Vor der ersten Hemmung ist neben dem Hydrat auch durch Absorption gebundenes Wasser zugegen. In den Stadien zwischen den einzelnen

¹ Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide, 3 (1908), 284, und Grundzüge der Dispersoidchemie, 1911.

² Grundriß der Kolloidchemie, 2. Aufl., 1911.

Hemmungen befindet sich das Präparat im Übergangs- oder Umwandlungszustand und stellt eine Mischung bestimmter Hydrate oder dieser mit dem Anhydrid dar.

Die Struktur.

Die Absorptionserscheinungen, die Trübung des Gels, das Austreten von Luft beim Eintauchen des trockenen Präparats in Wasser weisen auf eine Porosität des festen Gels hin, dem eine Struktur mit feinen Zwischenräumen zugeschrieben werden kann. Bei der mikroskopischen Untersuchung der genannten Hydrogele, wenn diese bald nach ihrer Entstehung geprüft werden, bieten sich Bilder dar, in denen die einzelnen Teile schwer unterscheidbar sind. Meistens erscheinen die Elemente als Körnchen oder Knötchen, bisweilen zeigen sich Häutchen, selten Körnchen mit fadenförmigen Fortsätzen. Eine Verschiedenheit der Formen wäre dadurch wohl angedeutet und es dürfte von Interesse sein, den bedingenden Umständen nachzuforschen. Ich kann mich aber nur der Ansicht jener anschließen, die in dieser undeutlichen Struktur immer nur eine gröbere Aggregation der submikroskopischen Partikel oder Formelemente der Gele erblicken. Auch die sorgfältig vorbereiteten Beobachtungen Bütschli's, die denselben zu der Annahme eines wabenförmigen Baues mancher Gele führten, dürften sich nur auf solche Aggregatformen beziehen.

In dem gallertartigen Zustande des Gels wären jene Partikel durch die wässrige Lösung getrennt und sie würden erst in dem folgenden halbfesten Zustand in Berührung treten, wodurch ein starkes Schrumpfen des Präparats hervorgerufen wird. Die Tatsache, daß die halbfesten Gele wie das Kieselsäuregel vor dem Eintritt der ersten Hemmung sich trüben und nun Luft enthalten, beweist, daß beim Austritt des dem Hydrat lose angefügten Wassers unzählige kleinste Zwischenräume mit starren oder, wie Zsigmondy annimmt, mit flüssigen Wänden entstehen, deren Oberflächenwirkung die beobachteten Absorptionserscheinungen erklärt. Die nachherige Abnahme der Trübung deutet an, daß diese Vakuolen sich verkleinern, ohne aber ganz zu verschwinden, da das Präparat noch später für Wasser aufnahmefähig bleibt.

Mit der Verkleinerung der Vakuolen müßte, weil die Schrumpfung sehr gering ist, eine Vergrößerung des Volums des Hydrats eintreten, was durch eine Umkrystallisation, eine Polymerisierung und ein Zusammenfließen der Teilchen des nunmehr gleichsam bloßgelegten Hydrats erklärlich wäre, doch ist es schwer, dies anschaulich zu machen. Das Hydrat entwickelt nach der ersten Hemmung bei geringem äußeren Dampfdruck wiederum Wasserdampf, wobei aber die Durchsichtigkeit nicht ab-, sondern zunimmt.

Weil die Menge des jetzt austretenden Wassers nur 1 Mol. beträgt, gegen etwa 10 Mol., die vor der ersten Hemmung entweichen, so wären die jetzt gebildeten Zwischenräume um vieles kleiner als jene Vakuolen und würden die Durchsichtigkeit nicht beeinträchtigen. Die Verminderung der Absorptionsfähigkeit durch das Zusammenfallen der Vakuolen würde durch die Bildung dieser feinsten Zwischenräume einigermaßen kompensiert und sie erhält sich auch noch bis zum Ende der Dampfentwicklung, so daß sie erst beim Glühen durch Verschmelzen der Teilchen aufhört.

Demnach wäre in dem feuchten Gel eine Folge von Strukturen anzunehmen. Wird auch eine Beweglichkeit der kleinsten Teile zugegeben, so dürfte es begreiflich sein, daß die erste Verbindung der Partikel und das nachherige Verfließen derselben durch langes Lagern, durch langsame oder rasche Entwässerung, durch Erhöhung der Temperatur usw. mannigfach beeinflusst werden, womit auch die Absorptionsfähigkeit und die Tension verändert, also verschiedene Modifikationen gebildet werden.

Nach diesen Betrachtungen glaube ich, die Berechtigung ableiten zu dürfen zu der Annahme, daß nur in dem frisch bereiteten Gel die Folge der Zustände eine solche ist, welche den normalen Eintritt der Hemmung und somit die Ermittlung der entsprechenden Hydratstufe gestattet, und daß bei Verfolgung dieses Zieles das Verhalten der übrigen Modifikationen nicht in Betracht kommen kann.

Den im pulverigen Zustand abgeschiedenen Gelen kann man jene Struktur zuschreiben, welche den vorigen knapp vor der ersten Hemmung zukommt. Daß sie ebenfalls im Laufe der

Zeit sich verändern, ist anzunehmen, doch fehlen bezügliche Beobachtungen.

Wiederwässerung.

Als die Gele der Tonerde, Metazinnsäure, Kieselsäure, nachdem sie auf einen geringen Wassergehalt gebracht und hierauf wieder Wasserdämpfen ausgesetzt oder mit flüssigem Wasser behandelt wurden, zeigten sie bei der zweiten Entwässerung etwas andere Eigenschaften. Die Absorptionsfähigkeit, Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, die Zunahme der Durchsichtigkeit im letzten Stadium waren wenig verändert, aber die Tension und die Emanationsgeschwindigkeit waren jetzt bei demselben Wassergehalt größer als bei der ersten Entwässerung. Wie schon früher bemerkt wurde, gelangte ich zu der Ansicht, daß letztere Eigenschaft mit der beobachteten Zerklüftung im Zusammenhange steht. Die frühere Struktur bleibt wohl erhalten, aber es trat jetzt eine neue hinzu und in den feinen Sprüngen, etwa von der Art wie jene, die im Edelopal das Farbenspiel hervorrufen, ist nun Wasser aufgenommen, kapillar gebunden, wodurch die Tension erhöht wird.

Bei der folgenden Entwässerung würden sich jene Sprünge wiederum schließen und wären bei der zweiten Hemmung verschwunden. Dadurch kann die Beobachtung von Bemmelen's an dem Kieselsäuregel erklärt werden, nach welcher in dem Zustande zwischen der zweiten Hemmung und dem Anhydrid keine Erhöhung der Tension eintritt.

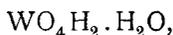
Zusammensetzung der einfachen Hydrogele.

Da sich eine Abstufung des Wassergehaltes bei einem stöchiometrischen Verhältnis ergibt, so ist man berechtigt zu dem Schlusse, daß in den einfachen Hydrogelen zunächst eine Vereinigung von Wasser mit bestimmten Hydraten vorliegt. Nun erübrigt noch die Beantwortung der Frage, wie der Wassergehalt der letzteren gegliedert ist und ob als letzte Grundlage ein Oxyd oder ein Hydroxyd anzunehmen sei.

Keines der untersuchten Hydrogele hinterläßt nach langdauernder Exposition über Schwefelsäure ein Anhydrid, viel-

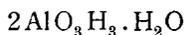
mehr hinterbleibt immer ein Produkt, das bei stärkerem Erhitzen noch Wasser abgibt. Im übrigen zeigt sich ein verschiedenes Verhalten, indem das Produkt entweder die Zusammensetzung eines einfachen Hydroxyds oder die einer Mischung von Anhydrid und Hydroxyd darbietet.

Die gelbe Wolframsäure hat anfänglich die Zusammensetzung $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und liefert nach der Exposition über Schwefelsäure $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nach dem Verhalten dieses Produktes dürfte dasselbe wohl als Hydroxyd, als Wolframsäure anzusehen sein, daher für jenes Gel zu schreiben wäre:



wonach eine Analogie mit krystallisierten Hydroxyden, wie $\text{SrO}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, bemerkt wird, jedoch enthält die Wolframsäure bei ihrer Bildung nur 1 Mol. Wasser in lockerer Bindung.

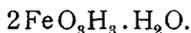
In dem Tonerde-Hydrogel wurde ein Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erkannt. Als nächste Abstufung ergab sich $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, eine Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist und auch krystallinisch erhalten werden kann. Wird letztere als ein Hydroxyd betrachtet, so wäre das erstgenannte Hydrat



und es zeigt sich gleichfalls eine Analogie mit krystallisierten Hydroxyden.

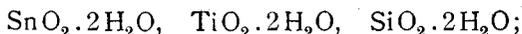
Bei höherer Temperatur oder Anwendung bestimmter Reaktionen können wahrscheinlich auch Gele gebildet werden, die ein wasserstoffärmeres Hydroxyd enthalten.

Das Eisenoxydgel verhält sich zunächst ähnlich dem vorigen, indem ein Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ anzunehmen wäre. Es ist nun fraglich, ob $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als ein Hydroxyd zu betrachten ist, weil diese Verbindung, über Schwefelsäure gesetzt, noch Wasser abgibt. Es ist aber, wie im folgenden angedeutet wird, möglich, daß dieselbe zu jenen Hydroxyden gehört, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zerlegen. Dann wäre auch hier für das zuerst angeführte Hydrat zu schreiben:

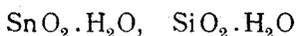


Die übrigen bisher dargestellten Eisenoxyd-Hydrogele dürften ein anderes Hydroxyd enthalten.

Die als Metazinnssäure, Titansäure, Kieselsäure bezeichneten Hydrogele verhalten sich einander ähnlich. Sie ergeben bei der ersten Hemmung die Verhältnisse



außerdem wurden als Abstufungen erkannt:

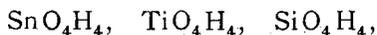


und eine gleiche ist auch für Titansäure anzunehmen. Die letzteren entwickeln über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Wasserdampf und liefern zuletzt ein Produkt, das erst in der Glühhitze den letzten Anteil von Wasser abgibt, also für eine Mischung von einem nicht näher bestimmten Hydroxyd mit dem Anhydrid zu halten ist.

Demnach ist es wohl nicht richtig, wenn die als Kieselsäuren bezeichneten Hydrogele von einigen Forschern als Absorptionsverbindungen des Oxyds SiO_2 mit Wasser angesehen werden, aber es ist unsicher, welches Hydroxyd in den oben genannten Hydrogelen enthalten ist.

Hier wäre aber zu bemerken, daß die Annahme, ein Hydroxyd könne erst bei einer hohen Temperatur zerlegt werden, von dem Verhalten der Metallhydroxyde, wie CaO_2H_2 , SrO_2H_2 , herrührt. Zinn, Titan, Silicium gehören aber einer anderen Reihe von Elementen an und es ist möglich, daß die Verbindungen dieser Elemente anders aufzufassen sind als jene der vorher genannten Metalle. Es ist möglich, daß schon die der ersten Stufe Hydroxyde sind.

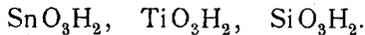
Dies gilt namentlich von der Orthokieselsäure SiO_4H_4 , jenem Hydrogel, das aus Verbindungen wie SiO_4Zn_2 erhalten wird. Beide stehen in demselben Verhältnis wie das Tonerdegel $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6$ und die beim Schmelzprozeß entstehende Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_6\text{Ca}_3$.¹ Nach dieser Betrachtung erscheinen die Hydrogele der Siliciumreihe als Hydroxyde



die schon bei gewöhnlicher Temperatur und niederem äußeren Dampfdruck sich zerlegen.

¹ S. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 74 (1912), 63.

Beständiger sind die Verbindungen der nächsten Stufe



Bei der Metakieselsäure SiO_3H_2 ist zu bemerken, daß Polymere derselben, wie die früher besprochene Leucitsäure, mehrmals erhalten wurden. Außerdem sind abgeleitete Hydroxyde, wie $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$, $\text{Si}_6\text{O}_{17}\text{H}_{10}$ u. a., nachgewiesen.

Übersicht.

An mehreren krystallisierten Salzhydraten und Hydroxydhydraten wurde, wie bekannt, die Tension während der Zersetzung bestimmt und gefunden, daß diese bei gleichbleibender Temperatur sich konstant erhält, bis das Anhydrid oder ein neues Hydrat gebildet ist. Beispiele sind das Natriumsulfat, das alles Wasser bei derselben Tension verliert, Bariumchlorid, das die Hälfte des Wassers bei einer höheren, das übrige bei einer geringeren konstanten Tension abgibt. Der Abfall der Tension erfolgt also bei einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis von Anhydrid und Wasser. Die Abstufungen des Wassergehaltes haben sich bei thermochemischen, bei Siedepunktsbestimmungen usw. bestätigt.

Es war vorauszusehen, daß auch die Geschwindigkeit der Dampfentwicklung den Abstufungen der Zersetzungstension entsprechen werde. Als diese bei konstanter Temperatur durch die Gewichtsabnahme über Schwefelsäurelösungen in bestimmten Zeitintervallen gemessen wurde, zeigte sie sich innerhalb derselben Abstufung nicht konstant, sondern gegen das Ende zu abnehmend. Dennoch wurden jene Abstufungen auch hier wahrgenommen, indem entsprechend dem statisch ermittelten Abfall der Tension eine Hemmung der Dampfemanation stattfindet. Der Eintritt der Hemmung läßt sich nicht direkt bestimmen, jedoch aus den Beobachtungen in zweckmäßig gewählten Intervallen annähernd berechnen. Die Hydrate der Hydroxyde, wie Strontiumhydroxyd, verhalten sich wie die Salzhydrate.

Wird das zum Teil oder ganz entwässerte Präparat wieder Wasserdämpfen ausgesetzt, so wird zwar der ursprüngliche

Wassergehalt wieder hergestellt, aber die Geschwindigkeit erscheint infolge eingetretener Strukturänderung kleiner als die früher bestimmte, was einer Verkleinerung der Oberfläche entspricht.

Wie bekannt, wurden auch solche krystallisierte Salzhydrate gefunden, die während der Zersetzung innerhalb derselben Abstufung des Wassergehaltes nicht eine konstante, sondern eine abnehmende Tension zeigen. Auch bei diesen ergeben sich Abstufungen der Tension und Geschwindigkeit, die, so viel sich erkennen läßt, bei stöchiometrischen Verhältnissen eintreten, z. B. bei Ceroxalat.

Wässrige Lösungen von Salzhydraten zeigen eine mit Abnahme des freien Wassers fallende Tension, bis alles Lösungswasser verschwunden ist. Hierauf beginnt die Zersetzungstension des nun allein vorhandenen Hydrates, die meistens mit einem geringeren Betrag einsetzt, so daß auch hier ein Abfall der Tension beobachtet wird.

Die Emanationsgeschwindigkeit der übersättigten Lösung nimmt ebenfalls mit dem Wassergehalte ab und, sobald alles Wasser, das nicht dem Hydrat angehört, ausgetreten ist und die Zersetzung des Hydrats beginnt, ergibt sich eine Hemmung der Emanation. Kommen dem Hydrat Abstufungen des Wassergehaltes zu, so kann später noch eine zweite oder dritte Hemmung beobachtet werden. Jeder Hemmung entspricht wieder ein stöchiometrisches Verhältnis.

Beispiele lieferten Natriumsulfat, Natriumphosphat, Strontiumchlorid.

Die Geschwindigkeitsmethode ist demnach geeignet, Abstufungen der Hydratation zu erkennen.

Einfache Hydrogele, die im feuchten Zustand einem niederen äußeren Dampfdruck ausgesetzt wurden, ergaben sowohl bezüglich der Tension als auch der Emanationsgeschwindigkeit bestimmte Abstufungen des Wassergehaltes. Wenn sie sich in einem Zustande befinden, der dem Entstehungszustande möglichst nahe liegt (frische Hydrogele), so tritt der erste Abfall der Tension und damit die erste Hemmung bei einem Wassergehalt ein, der einem bestimmten Hydrat entspricht. Bei fortgesetzter Wasserabgabe macht sich oft noch eine zweite

Hemmung, einem fernerem Hydrat entsprechend, also wieder bei einem stöchiometrischen Verhältnis, bemerklich.

In dem Zustände bei der ersten Hemmung bis zum Ende der Wasserabgabe bei gewöhnlicher Temperatur zeigen die Präparate als feinporöse Körper die vielfach untersuchten Absorptionserscheinungen. Beispiele liefern die gelbe Wolframsäure, die Hydrogele von Tonerde, Eisenoxyd, Metazinnsäure, Titansäure, Kieselsäure.

Werden die stark entwässerten Hydrogele wiederum Wasserdämpfen ausgesetzt, so nehmen sie reichlich Wasser auf, doch ist jetzt die Struktur zum Teil verändert, die Tension und Geschwindigkeit im allgemeinen vergrößert, was einer Vergrößerung der Oberfläche entspricht.

Durch langes Liegen, rasches Trocknen, durch Erwärmung und andere Einflüsse verändern sich die Hydrogele und es entstehen Modifikationen mit anderen Eigenschaften als jenen der frisch bereiteten Präparate.

Somit verhalten sich die frischen Hydrogele analog den kristallisierten Salzhydraten und Hydroxydhydraten.

Die Unterschiede sind der Schwerlöslichkeit, der eigentümlichen Struktur und der inneren Beweglichkeit der Hydrogele zuzuschreiben.

Bei der Vergleichung der Resultate zeigt sich, daß einige der Hydrogele bei der ersten Hemmung sich als Hydroxyde darstellen, denen 1 Mol. Wasser angelagert ist, während die übrigen, der Siliciumreihe zugehörigen, in diesem Zustand als Hydroxyde zu betrachten wären, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen.
