II. Beiträge zur Kenntniss einiger Manganverbindungen; von Rudolph Brandes.

Das Mangan gehört zwar zu den schon seit längeren Zeiten bekannten Metallen, indessen sind unsere positiven Kenntnisse auch selbst über mehrere seiner gewöhnlichsten Verbindungen nicht ohne bedeutende Lücken. Dieses sowohl, als die interessanten neuen Arbeiten über dieses Metall durch die HH. Bachmann in Wien und Turner in London, haben mich bewogen, nachfolgende Arbeiten bekannt zu machen, deren Versuche zum Theil schon früher angestellt worden sind, zum Theil aber auch erst jetzt beendet wurden.

Erster Theil.

I. Schwefelsaures Manganoxydul.

1) Analyse des schwefelsauren Manganoxyduls.

Das schwefelsaure Manganoxydul ist von John einer Analyse unterworfen worden, wonach die Bestandtheile dieses Salzes zu

Manganoxydul	31,00
Schwefelsäure	33,66
Wasser	35,34
	<hr/> 100

angegeben werden. John erhielt von 150 Gran des Salzes 118,5 schwefelsauren Baryt, die, nach dem von Berzelius festgestellten Verhältnisse, 33,9 Schwefelsäure auf 100 des Salzes geben würden. Den Manganoxydulgehalt des Salzes hat John aus dem bei 20° R. getrockneten kohlen-sauren Oxydule berechnet, was wohl keine so

scharfe Bestimmung zuläfst, als die Verwandlung des Carbonates in Manganoxydul-Oxyd. Das Fehlende ist für den Wassergehalt berechnet worden *).

Ueber den Wassergehalt des schwefelsauren Manganoxyduls sind von Mitscherlich Versuche angestellt worden. Diese weichen von John's Bestimmungen ab, indem Mitscherlich den Wassergehalt zu 38,46 Procent, nach neueren Versuchen aber zu 32 Proc. angiebt.

Von Pfaff wurden zwei verschiedene schwefelsaure Manganoxydulsalze beschrieben **), von denen das eine in vollkommen weissen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen mit schiefer Abstumpfung, das andere in mehr rhomboidalen, rosenfarbigen Krystallen erschien. Pfaff hat beide Salze analysirt. Das weisse Salz enthielt:

Manganoxydul	43,34
Schwefelsäure	28,66
Wasser	28,00
	<hr/>
	100.

Das rosenfarbige Salz bestand aus:

Manganoxydul	24
Schwefelsäure	32
Wasser	34
	<hr/>
	100.

Das Verhältniß der Säure zum Oxydule ist in beiden Salzen verschieden, und beide weichen auch von dem Verhältniß ab, welches John angiebt. Es ist indessen zu bemerken, daß die Schwefelsäure in dem rosenfarbigen Salze, nach Pfaff, der von John gefundenen absoluten Menge gleich kömmt, in dem Verhältniß der Base zu der Säure finden aber bedeutende Abweichungen statt.

*) John's chem. Schriften, Bd. III. S. 143.

**) Schweigger-Seidel's Journal, Bd. LIII. S. 121.

Was die Farbe des schwefelsauren Manganoxyduls betrifft, so wird gewöhnlich angegeben, daß dasselbe eine blasse Rosenfarbe besitze; auch Bucholz bemerkt in seinen Beiträgen, daß dieses Salz stets röthlich gefärbt sey. Trommsdorff erinnert indessen schon 1803, daß dieses Salz nicht nothwendig röthlich gefärbt sey, indem die Farbe bloß von dem Grade der Oxydation abhängt, da völlig reines kohlenaures Manganoxydul bei seiner Auflösung in Schwefelsäure stets eine farblose Auflösung gebe, aus welcher das Salz in weißen ungefärbten Krystallen anschieße *). Brandenburg giebt zwar zu, daß die röthliche Farbe dieses Salzes im Allgemeinen einem größeren Sauerstoffgehalte zuzuschreiben sey, daß aber zugleich ein Rückhalt von Kupfer aus dem Mangansuperoxyde daran Antheil haben könne **). Bachmann wendet aber mit Recht hiergegen ein, daß reines, farbloses schwefelsaures Manganoxydul durch Kupfervitriol-Zusatz nicht roth, sondern bläulich werde, und daß ein röthlich gefärbtes schwefelsaures Manganoxydul, welches zufällig Kupfer enthält, von diesem befreit werden könne durch Schwefelwasserstoffgas, ohne daß es dabei seine röthliche Farbe verliere ***). Auch Frommherz erhielt das schwefelsaure Manganoxydul in vollkommen wasserhellen, ungefärbten, geschobenen, vierseitigen Tafeln, und leitet die röthliche Färbung von schwefelsaurem Manganoxydul-Oxyd her †). Nicht minder hat Hünefeld gezeigt, daß das reine schwefelsaure Manganoxydul vollkommen durchsichtige, weiße Krystalle liefert ††).

Bei mehrmaligen Darstellungen des schwefelsauren

*) Trommsdorff's Journal, Bd. X. 2. Heft S. 48.

**) Schweigger's Journal, Bd. XIV. S. 346.

***) Bachmann's chemische Abhandlung über das Mangan, S. 62.

†) Schweigger's Journal, Bd. XLIV. S. 333.

††) Schweigger-Seidels Journal, Bd. LIII. S. 121.

Manganoxyduls habe ich dasselbe theils in blafsrosenrothen Krystallen erhalten, genau so wie Bucholz dasselbe beschreibt, theils in wasserhellen, durchsichtigen Krystallen. Letztere habe ich vorzüglich erhalten durch unmittelbare Einwirkung von Schwefelsäure auf Mangan-superoxyd, und Erhitzen und nachheriges Auflösen der Salzmasse und Krystallisiren; erstere nach Befolgung der Methode von Bachmann, durch Glühen des Superoxydes mit Kohle und Oel, und Behandeln dieser Masse mit Schwefelsäure u. s. w. Beide Salze waren völlig frei von Kupfer- wie von Eisenverbindungen. Beide habe ich einer Analyse unterworfen, um zu sehen, ob dieselben in ihrer Zusammensetzung eine wesentliche Abweichung zeigen, und namentlich, ob sie den von Pfaff angeführten Verhältnissen zum Theil entsprechen würden. Ehe ich zu diesen Versuchen übergehe, will ich noch bemerken, daß auch Turner die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes, und zwar auf synthetischem Wege bestimmt hat, in wasserleerem Zustande, zu:

Manganoxydul	47,39
Schwefelsäure	52,61
	<hr/> 100.

A. Analyse des farblosen oder weissen Salzes.

a) 100 Gran des schwefelsauren Manganoxyduls wurden in Wasserdampfbade erhitzt, bis sie keinen merklichen Gewichtsverlust mehr erlitten. Es blieb ein Rückstand von 69 Gran, mithin waren 31 Gr. verloren. Ich setzte das Salz im Platintiegel allmählig einer stärkeren Hitze aus, wodurch es noch 1,5 Gran an Gewicht abnahm; der ganze Verlust stieg also auf 32,5 Gr. Das Salz war undurchsichtig geworden, sah aber völlig weifs aus.

Der Versuch wurde wiederholt, indem ich 25 Gran des Salzes in einem Porcellantiegel über der Weingeistlampe erhitzte. Es entstand ein schwaches Knistern, an einzelnen Stellen ein fast unmerkliches Aufschwellen, ohne

dafs jedoch das Salz begann in seinem Krystallwasser zu fliefsen; es wurde weifs, opak, zuletzt undurchsichtig, und als es diese gleichförmige Beschaffenheit angenommen hatte, betrug der Gewichtsverlust 8,1 Gran = 32,4 Procent. Als ich dieses Salz auf's Neue stärker erhitzte, so nahm es noch 1,65 Gran ab = 6,6 Procent. Lackmuspapier, welches über den Tiegel gehalten wurde, zeigte sich aber deutlich geröthet, und das Salz selbst war an den Stellen, die mit dem Boden des Tiegels in Berührung waren, ziegelroth gefärbt.

Bei einem dritten Versuche erhitzte ich 100 Gran des Salzes in einem mässig erwärmten Sandbade, bis bei der stattgefundenen Temperatur kein fernerer Gewichtsverlust sich mehr zeigte. In diesem Versuche betrug letzterer 32,7 Gran.

b) 100 Gran des weissen Salzes wurden in Wasser aufgelöst, und die Auflösung wurde mit Chlorbaryum zersetzt. Der Niederschlag betrug, ausgewaschen und geglüht, 99,6 Gran, welche 31,168 Procent Schwefelsäure ergeben, nach dem Verhältnifs berechnet, dafs im schwefelsauren Baryt 34,305 Procent Schwefelsäure enthalten sind. Bei einem zweiten Versuche wurden von 50 Gran des Salzes 49,39 Gran schwefelsaures Baryt erhalten, welches auf 100 Salz 98,78 Gran = 33,876 Procent Schwefelsäure ausmacht. Bei einem dritten Versuche wurden aus 100 Gran schwefelsauren Manganoxydul 99,8 Gran schwefelsaures Baryt erhalten, welche 34,235 Procent Schwefelsäure anzeigen.

Nach den vorstehenden Daten würde das schwefelsaure Manganoxydul enthalten:

	I.	II.	III.	Mittel.
Schwefelsäure	34,305	33,876	34,235	34,139
Wasser	32,500	32,400	32,700	32,533

Rechnen wir das Fehlende für Manganoxydul, so würden sich ergeben 33,328 Procent.

c)

c) Um die Menge des Manganoxyduls aber durch einen directen Versuch zu bestimmen, wurden 50 Gran des Salzes in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der erhaltene ausgestüfte und wohl getrocknete Niederschlag wog 26,5 Gran; derselbe wurde in einem Porcellantiegelchen so lange geglühet, bis sein Gewicht unveränderlich blieb. Er branute sich erst dunkelschwarz und erschien darauf dunkelzimmtbraun. Das Gewicht des erhaltenen rothen Oxydes betrug 16,75 Gr. Wenn nun, nach Turner, 100 des rothen Oxydes 92,951 Oxydul entsprechen, so sind für die erhaltenen 16,75 Gran 15,569 Gr. Oxydul zu berechnen, = 31,138 Proc.

Es sind also in dem Salze gefunden worden:

Manganoxydul	31,138
Schwefelsäure	34,139
Wasser	32,533
	<hr/>
	97,810.

Nach dieser Analyse würde das wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul zusammengesetzt seyn aus:

Manganoxydul	47,701
Schwefelsäure	52,299
	<hr/>
	100.

Dieses stimmt sehr nahe mit den Verhältnissen überein, welche Turner gefunden hat. Dafs bei der Bestimmung des Wassergehaltes dieses Salzes einige besondere Schwierigkeiten stattlinden, und durch ein anhaltendes Glühen eine geringe Menge des Salzes zersetzt werden kann, zeigen die oben angeführten Versuche. Ich werde aber bei dem folgenden Salze auf einen Umstand zurückkommen, durch welchen sich ergibt, dafs die Krystalle mechanisch Wasser eingeschlossen enthalten können. Da nun das Manganoxydul und die Schwefelsäure mit möglichster Genauigkeit bestimmt wurden, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs bei einer so einfachen Analyse

2,2 Procent als Versuchsfehler stattfinden könnten, und dafs es angemessen ist, diese 2,2 Procent noch dem Wassergehalte mit zuzurechnen, oder, wie John, den Wassergehalt durch Abziehen der gefundenen Mengen von Schwefelsäure und Manganoxydul von der bestimmten Quantität des Salzes zu berechnen. Hiernach würden wir erhalten:

Manganoxydul	31,138
Schwefelsäure	31,139
Wasser	31,723
	<hr/> 100.

Diese Untersuchung stimmt nun sehr mit den von John erhaltenen Resultaten, auch rücksichtlich des Wassergehaltes, überein.

B. Analyse des röthlichen Salzes.

a) 100 Gran dieses Salzes im Wasserdampfbade eine geraume Zeit lang erhitzt, verloren 28 Gran; hierauf wurde das Salz noch einige Minuten über der Weingeistflamme erhitzt, wodurch der Verlust desselben auf 37,5 Gran stieg. Durch Erhitzen auf einem ziemlich erwärmten Sandbade verloren 100 Gran des Salzes 30 Gr., und durch nachheriges Glühen im Porcellantiegel noch 8 Gran, so dafs der Verlust im Ganzen 38 Gran betrug. 25 Gran des Salzes wurden in einem Porcellantiegelchen über der Weingeistflamme so lange erhitzt, bis sich kein Knistern mehr zeigte; der Verlust betrug 8,2 Gran, mithin 32,8 Procent. Bei fernerem stärkeren Erhitzen nahm das Salz noch so viel ab, dafs der ganze Verlust 9,5 Gran betrug, mithin 38 Procent. Bei dem stärkeren Erhitzen war jedesmal etwas Schwefelsäure verloren, denn das Salz löste sich nicht völlig mehr im Wasser auf, und war am Boden des Tiegels jedesmal ziegelroth. Als 100 Gran des Salzes in einem Platintiegel nur mäfsig anhaltend erhitzt wurden, betrug der Verlust 31

Gran, und das Salz löste sich jetzt vollkommen in Wasser auf.

b) Eine Auflösung von 100 Gran des röthlichen Salzes gab durch Chlorbaryum 101,4 Gran schwefelsauren Baryt, in einem zweiten Versuche 100,1 Gran, wodurch 31,785 und 31,442 Procent, im Mittel 31,613 Procent Schwefelsäure angezeigt werden.

c) Eine Auflösung von 50 Gran dieses Mangansalzes wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Es wurden dadurch erhalten 26 Gran lufttrocknes kohlensaures Manganoxydul, welches so lange geglüht wurde, bis das Gewicht des Rückstandes constant blieb. Das erhaltene rothe Oxyd betrug 17 Gran = 15,802 Gran Oxydul, mithin 31,604 Procent.

Rücksichtlich des Wassergehaltes läßt auf dieses Salz dasselbe sich anwenden, was ich bei dem vorigen bemerkte. Die Bestandtheile würden sich für dasselbe ergeben in 100:

Manganoxydul	31,601
Schwefelsäure	31,613
Wasser	33,783
	<hr/>
	100.

Das wasserleere Salz würde hiernach enthalten:

Manganoxydul	47,73
Schwefelsäure	52,27
	<hr/>
	100.

Die Verhältnisse der Säure zum Oxyde stimmen auch bei diesem Salze sehr nahe mit den von Turner gefundenen Verhältnissen überein.

Ich glaube aus den vorstehenden Analysen schliessen zu können, daß das farblose und das röthliche schwefelsaure Manganoxydul wesentlich identisch sind, und daß die Färbung des letzteren Salzes nur von einem geringen Antheile rothen Oxydes herrührt.

Es leidet keine Frage, daß beide Salze aus gleichen Atomen Base bestehen. Legen wir die von Berzelius gemachten neuen Bestimmungen zum Grunde *), wonach die Schwefelsäure 501,165, das Manganoxydul 455,787, so ergeben sich für das wasserleere Salz:

Manganoxydul	455,787	47,639
Schwefelsäure	501,165	52,371
	<hr/>	<hr/>
	956,952	100.

Bei der Bestimmung des Manganoxyduls haben wir, wie oben bemerkt, die Versuche Turner's über das rothe Oxyd zum Grunde gelegt. Nehmen wir aber die von Berzelius für das Mangan festgesetzte Atomenzahl an, so ergibt sich, daß das rothe Oxyd, $M + \bar{M}$, oder als $2\bar{M} + \bar{M}$ angesehen, aus 72,74 Metall und 27,26 Oxygen oder aus 93,17 Oxydul und 6,83 Sauerstoff bestehen müß; die bei dem farblosen Salze erhaltenen 33,5 Gran rothes Oxyd würden dann 31,212 Oxydul entsprechen, und die bei dem röthlichen Salze erhaltenen 34 Procent rothes Oxyd würden 31,678 Procent Oxydul ergeben. Hiernach sind die beiden untersuchten Salze zusammengesetzt, im wasserleeren Zustande, aus:

	<i>A.</i>	<i>B.</i>
Manganoxydul	47,759	47,771
Schwefelsäure	52,241	52,229
	<hr/>	<hr/>
	100.	100.

Die Resultate dieser Analysen stimmen sehr scharf mit dem berechneten Resultat überein, welchem die Bestimmungen der Atomgewichte des Mangans von Berzelius zum Grunde liegen, noch mehr als mit denen von Turner erhaltenen es der Fall ist.

Was den Wassergehalt des schwefelsauren Manganoxyduls betrifft, so ergeben die Analysen 2 bis 3 Proc. Wasser mehr, als nach der Voraussetzung, daß der Wasser-

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XIV. S. 566 [Nach den neuesten.

gehalt 4 At. betrage, darin sich finden müßten. Nichts desto weniger bin ich der Meinung, daß diese Ansicht, dieses Salz enthalte 4 Atome Wasser, vollkommen richtig ist, und daß der Ueberschuß, welchen die Analyse im Wasser ergibt, davon abzuleiten seyn dürfte, daß zwischen den Lamellen der Krystalle geringe Antheile Wasser mechanisch eingeschlossen sind, woher auch das Knistern beim Erhitzen der Krystalle entstehen mag. In der That, als ich 100 Gran der Krystalle, so wie ich solche zur Analyse genommen hatte, zwischen Josephpapier stark presste, so wurde dieses etwas feucht, und die Krystalle hatten einen Verlust von 1,5 Proc. erlitten. Der Wassergehalt, welcher demnach eigentlich als Krystallwasser zu berechnen ist, verringert sich dadurch bis auf 32,5 Procent. Dieses Resultat beweist, daß das Salz 4 Atome Wasser enthält. Hiernach erhalten wir, mit Zugrundlegung der Analyse A, rücksichtlich der Säure und Base:

		Theorie.		Versuch.
Manganoxydul	1 Atom	455,787	32,488	32,237
Schwefelsäure	1 -	501,165	35,512	35,263
Wasser	4 -	450,301	32,000	32,500
1 Atom		1407,253	100	100.

Die Zusammensetzung dieses Mangansalzes dürfte so nach als wohlbestimmt anzusehen seyn. Die angestellten Versuche zeigen zugleich, daß die von John gegebene Analyse sehr genau ist, und der größere Wassergehalt, welchen dieselbe giebt, ist durch die vorstehende Darlegung hinlänglich erörtert. Die Salze, welche Pfaff analysirt hat, zeigen indess eine ganz andere Zusammensetzung.

Obige analysirte Salze waren im Sommer 1829 dargestellt.

von Berzelius selbst angestellten Versuchen ist das Atomgewicht des Manganoxyduls etwas kleiner, nämlich: 445,9 (a. a. O. Bd. XVIII. S. 74.). P.]

2) Opakes schwefelsaures Manganoxydul.

Am Boden des Gefäßes, in welchem das farblose schwefelsaure Manganoxydul sich gebildet hatte, bemerkte ich weiße, undurchsichtige, ein krystallinisch körniges Gefüge habende Salzrinden; auch unter den Krystallmassen selbst befanden sich ähnliche Salzrinden, welche sich leicht von denselben ablösen ließen. Dieses Salz erregte meine Aufmerksamkeit. Ich zersetzte dasselbe zwischen Papier, um es von aller anhängenden Salzflüssigkeit zu befreien, und vermied absichtlich, dasselbe mit Wasser zu behandeln. Dieses Salz reagirte schwach sauer; aber ein Tropfen einer verdünnten kohlensauren Natronlösung reichte schon hin, einen bleibenden Niederschlag darin zu bewirken.

a) 50 Gran dieser Salzrinden wurden im Porcellan-
tiegel geglüht. Sie verloren dadurch 12,75 Gran. Es
liefs sich deutlich wahrnehmen, dafs während des Glü-
hens etwas Schwefelsäure mit fortgerissen wurde. Ich
liefs das Salz noch eine halbe Stunde lang über der
Weingeistflamme glühen; es nahm indessen nur noch 0,6
Gran ab. An mehreren Stellen war es ziegelroth gewor-
den; löste sich in Wasser nicht vollkommen mehr auf,
sondern setzte einen geringen rothen Satz ab, über wel-
chem die Flüssigkeit wasserhell sich aufhellte.

b) 50 Gran des Salzes mit Chlorbaryum gefällt, ga-
ben 38,712 Procent Schwefelsäure zu erkennen.

c) 50 Gran des Salzes mit kohlensaurem Natron ge-
fällt, gaben einen Niederschlag, der 34,75 Proc. Mangan-
oxydul anzeigte.

Hiernach besteht dieses Salz aus:

Manganoxydul	34,750
Schwefelsäure	38,712
Wasser	26,100
	<hr/>
	99,562.

Es ist ersichtlich, dafs dieses Salz, rücksichtlich der

Verhältnisse der Säure und Base mit dem neutralen Salze übereinstimmt, daß es aber durch einen anderen Wassergehalt wesentlich davon sich unterscheidet, und darin dem einen Salze sich nähert, welches Pfaff untersucht hat; die Verhältnisse der Säure und Base aber, welche Pfaff angiebt, weichen gänzlich ab. Der Wassergehalt in unserem Salze dürfte mit dem Verhältnisse von 3 Atomen Wasser auf 1 Atom Salz übereinkommen. Legen wir dieses Verhältniß zum Grunde, so finden wir:

Manganoxydul	1 Atom	455,787	35,212
Schwefelsäure	1 -	501,165	38,718
Wasser	3 -	337,440	26,070
		<hr/>	<hr/>
		1294,392	100.

Mit diesem Resultat der Theorie stimmt das des Versuches wesentlich überein, und wenn im letzteren im Verhältniß der Säure zum Manganoxydul 0,16 Manganoxydul weniger erhalten wurden, so liegt dieses hauptsächlich darin, daß dem untersuchten Salze noch eine geringe Menge freier Säure anklebte.

Da ich in L. Gmelin's vortrefflichem Handbuche der Chemie dieses Salz nicht aufgeführt fand, so glaubte ich bereits ein noch unbekanntes Hydrat des Manganoxydulsulfates gefunden zu haben. Berzelius bemerkte indessen in seinem Lehrbuche der Chemie, Bd. II. S. 710: „Unter schnellem Einkochen der Auflösung wird das Salz als ein weißes Pulver niedergeschlagen.“ Dieses Pulver ist ohne Zweifel das hier untersuchte Salz mit 3 Atomen Wasser. In Fechner's Ausgabe der Thénard'schen Chemie, Bd. III. S. 182., findet sich dieselbe Bemerkung von Berzelius, und ferner eine Angabe von Thomson, daß dieses Salz gegen 3 Atome Wasser auf 1 At. Salz enthalte, und in Wasser schwer auflöslich sey. Die erste Angabe über den Wassergehalt dieses Salzes haben die vorstehenden Versuche vollkommen bestätigt, was aber die Schwerlöslichkeit dieses Salzes betrifft, so kann ich

damit nicht übereinstimmen. Auch scheint es mir unwahrscheinlich; denn wenn dieses Salz mit hinreichender Menge Wasser in Berührung kömmt, so wird es bald in das Salz mit 4 Atomen Wasser übergehen, welches viel auflöslicher ist, als selbst die vorhandenen Angaben darüber aussagen, wie ich weiter unten zeigen werde. Indessen ist das Salz mit 3 Atomen Wasser eine wohl bestimmte Hydratstufe des schwefelsauren Manganoxyduls, die, wie ich später anführen werde, auch unter anderen Verhältnissen sich bilden kann.

3) Schwefelsaures Manganoxydul mit mehr als 4 Atomen Wasser.

Bei der Darstellung von schwefelsaurem Manganoxydul nach der Bachmann'schen Methode, erhielt ich, als die Lauge im Winter bei einer mittleren Temperatur von $+3$ bis 4° R. dem Krystallisiren überlassen wurde, ein Salz von nur wenig röthlich gefärbten durchsichtigen Krystallen, in mehr rhomboidalen Formen. Ungeachtet dieses Salz mehrere Wochen zwischen öfter gewechseltem Papier gelegen hatte, fühlte es sich immer noch etwas feucht an, wenn es kurze Zeit in der Hand gehalten wurde. Das äufsere Ansehen dieses Salzes veranlafste mich, dasselbe auf seinen Wassergehalt zu prüfen.

a) 50 Gran dieses Salzes wurden im Porcellantiegelchen über der Weingeistlampe erhitzt. Schon nach kurzer Zeit floss dieses Salz vollkommen in seinem Krystallwasser. Dieses Verhalten deutete auf einen grösseren Wassergehalt, als bei dem Salze mit 4 Atomen Wasser; denn dieses Salz knistert zwar etwas beim Erhitzen, aber es fließt nicht in seinem Krystallwasser. Nach und nach wurde es trocken, knisterte stark und wurde zuletzt fast rein weifs und undurchsichtig. Der Verlust betrug 225 Gran = 45 Procent. Wenn dieses Salz 7 Atome Wasser enthält, so würde dasselbe zusammengesetzt seyn wie folgt:

Schwefelsaures Manganoxydul	1 At.	956,952	54,975
Wasser	7 -	787,360	45,025
	1 At.	1744,312	100.

b) Da dieses Salz rücksichtlich des Wassergehaltes sehr mit dem übereinstimmt, welches Pfaff untersucht hat, in diesem Salze aber, nach Pfaff, die Verhältnisse der Säure sehr abweichen von dem Verhältniß von 1 At. Säure zu 1 At. Base, so hielt ich es nicht für überflüssig, dieses Salz zu analysiren. Eine Auflösung von 100 Gran des Salzes wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Der entstandene Niederschlag wog 40,5 Gran. Durch scharfes Glühen gab dieses Manganoxydul-Carbonat 28,5 Gran Oxydul-Oxyd = 26,753 Oxydul. Eine andere Auflösung von 100 Gran des Salzes wurde mit Chlorbaryum gefällt. Es entstanden dadurch 80,25 Gran Schwerspath, die 28,338 Gran Schwefelsäure anzeigen. Diese Verhältnisse weichen von den von Pfaff gefundenen merklich ab, und stimmen vielmehr mit dem des neutralen Manganoxydulsulfates überein, welches folgende Zusammenstellung zeigt:

	Theoric.		Versuch.
Manganoxydul	1 Atom	26,222	26,753
Schwefelsäure	1 -	28,753	28,338
Wasser	7 -	45,025	45,000
	1 Atom	100	100,191.

Wenn das Salz mit 7 Atomen Wasser in einer Temperatur von 6 bis 8° R. zwischen Papier geprefst wird, so verliert es nach und nach gegen 3 Procent Wasser und wird farblos, so daß der Stich in's Rosenfarbene fast völlig verschwindet. Stellt man dasselbe Salz der Einwirkung der Luft bloß, in einer Temperatur von 7 bis 9° R., so verliert es nach einigen Tagen gegen 4,9 Procent Wasser, dann aber verliert es in dieser Temperatur nicht merklich mehr. Dieses scheint dafür zu

sprechen, daß sich in diesem Fall ein Salz mit 6 Atomen Wasser bildet. Ein solches würde bestehen aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	1 At.	956,952	58,645
Wasser	, 6 -	674,880	41,355
		<hr/>	
		1631,832	100.

Der oben bemerkte Gewichtsverlust von 4,9 Procent, welchen das Salz mit 7 Atomen Wasser in der angegebenen Temperatur erleidet, würde ergeben 42,138 Procent Wasser.

Wenn das Salz, welches bis dahin vom Wasser befreit worden ist, ferner einer Temperatur von 10 bis 12° R. ausgesetzt wird, so verwittert es, wird völlig opak, und nach 8 bis 10 Tagen beträgt der Gewichtsverlust gegen 16 Proc. Die weitere Abnahme erfolgt nun langsamer und steigt endlich auf 18,6 Procent. Dieses würde geben für das rückständige Salz:

Schwefelsaures Manganoxydul	67,58
Wasser	32,42
<hr/>	
100.	

Das Salz verliert demnach so viel Wasser in der bemerkten Temperatur, bis es das Salz mit 4 Atomen Wasser darstellt. Es bildet dann eine völlig weiße Masse von einem verwitterten Ansehen.

Da aus den vorstehenden Versuchen sich ergibt, daß das schwefelsaure Mangan je nach den Temperaturen, die bei seiner Bildung wirken, verschiedene Hydrate giebt, so versuchte ich noch, ein Salz in einer noch niedrigeren Temperatur darzustellen, als die vorigen. Es wurde demnach eine concentrirte Auflösung des Salzes in eine Temper. gestellt, die fast stets 1 bis 3° unter 0° R. war. Nach einigen Wochen hatten sich in der Auflösung kleine rhomboïdale Tafeln gebildet; prismatische Formen zeigten sich nicht dabei. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und in derselben kalten Temperatur das kry-

stallisirte Salz auf feines Löschpapier gelegt, bis dieses nicht mehr genäßt wurde. Zwischen den Fingern zerflossen die Krystalle nach kurzer Zeit; sie waren völlig durchsichtig und besaßen ein eisartiges glänzendes Aussehen.

Von diesem Salze wurden 100 Gran in einem Porcellantiegelchen erhitzt, das Salz kam bald in Fluß, knisterte sehr stark und verhielt sich in der Wärme genau wie das Salz mit 7 Atomen Wasser. Der Gewichtsverlust betrug 45,69 Gran. Es hatte sich also in der bemerkten Temperatur dasselbe Salz mit 7 Atomen Wasser gebildet, womit der Wassergehalt genau übereinstimmt, und es war kein Salzhydrat mit mehr Wasser entstanden, wie ich anfangs zu vermuthen geneigt war.

4) Verhalten des geglühten schwefelsauren Manganoxyduls an der Luft.

100 Gran krystallisiertes schwefelsaures Manganoxydul wurden im Wasserdampfbade 2 Stunden lang erhitzt. Sie hatten dadurch 29,5 Gran abgenommen. Nach fernern zweistündigen Erhitzen betrug der Verlust im Ganzen 31 Gran; durch darauf eingeleitetes vorsichtiges Glühen stieg der Verlust auf 32,7 Gran. Das Salz wurde hierauf in einer Platinschale lose bedeckt, der Einwirkung der Luft bloß gestellt. Nach zwei Stunden hatte sich das Gewicht desselben durch Anziehen von Feuchtigkeit um 2 Gran vermehrt, am folgenden Tage wiederum um 2 Gran, am dritten Tage auf's Neue um 2,5 Gran; nach mehreren Tagen endlich betrug die ganze Menge des absorbirten Wassers 21,7 Gran, indem die ganze Gewichtsmenge des Salzes 89 Gran wog. Jetzt nahm das Gewicht auch nach mehreren Wochen nicht mehr zu.

Das Salz, welches zu diesem Versuche diente, war das röthliche Salz, worin wir 66,217 Procent wasserleeres Salz fanden. Der ganze Wassergehalt desselben betrug also jetzt $89 - 66,217 = 22,783$ Gran.

Es scheint hiernach, daß das wasserleere Salz an der Luft zum größten Theil seinen Gehalt an Krystallwasser wieder anzieht; aber nicht völlig, sondern nur in so weit, daß es zu dem Salze mit 3 Atomen Wasser wird. Berechnen wir die 66,217 wasserleeres Salz mit den absorbirten 22,783 Wasser nach dem Verhältniß des Wassergehaltes des Salzes mit 3 Atomen Wasser, so erhalten wir:

Schwefelsaures Manganoxydul	73,281
Wasser	26,719
	<hr/> 100.

Dieses Verhältniß stimmt zu nahe mit der Zusammensetzung des analysirten opaken Salzes überein, als daß über die aufgestellte Ansicht noch ein Zweifel obwalten könnte. Dieser Versuch beweist ferner, daß diese Hydratstufe eine wohl bestimmte sey. Hiefür sprechen auch noch folgende Versuche:

a) 25 Gran krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser wurden auf ein Uhrgläschen neben einer Schale mit rectificirter Schwefelsäure unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht. Die Luftentziehung wurde nicht bis zur äußersten Grenze getrieben. Nach einigen Tagen hatten die Krystalle ihre Durchsichtigkeit gänzlich verloren und waren milchweiß, opak. Sie hatten nach dieser Zeit nur 1 Gran an Gewicht abgenommen. Auf's Neue der Einwirkung des Vacuum ausgesetzt, stieg der Verlust, als das Schälchen nach 6 Tagen wieder gewogen wurde, auf 2,5 Gran, folglich auf 10 Procent. Bei Wiederholung eines Versuches, wo statt der Schwefelsäure Chlorcalcium als absorbirendes Mittel für das Wasser gebraucht wurde, wurde dasselbe Resultat erhalten. Unter diesen Umständen war also die Wasserentziehung nur so weit gegangen, daß sie nahe mit der Absorptionsgrenze des wasserleeren Salzes für Wasserdunst übereinstimmt, indem wir in letztbe-

merktem Falle 89 Salz erhielten, und in diesem Versuche mit dem Vacuo das wasserhaltige auf 90 Procent reducirten. Man kann daher annehmen, daß auch in diesem Falle das Salz mit 3 Atomen Wasser sich bildet.

5) Schwefelsaures Mangan mit 4 Atomen Wasser und Alkohol.

a) Ueber einen Theil des Mangansalzes wurde absoluter Alkohol geschüttet, und 8 Tage, unter häufigem Umschütteln, damit in Berührung gelassen. Ein Theil der Krystalle war durch das Schütteln zu einem opaken Pulver zerfallen, die Krystalle waren von Aussen ebenfalls matt geworden, im Innern waren sie unverändert. Das Alkohol wurde abgegossen, das Salz zwischen Papier geprefst und kurze Zeit an die Luft gelegt, um den noch anhängenden Alkohol zu entfernen. In der Meinung, daß der Alkohol dem Salze vielleicht Krystallwasser entzogen haben könne, nahm ich 25 Gran des zu Pulver zerfallenen Salzes, welches dem Alkohol die meiste Berührung dargeboten hatte, und ließ diese glühen. Der Verlust betrug 8,25 Gran; bei stärkerem Glühen wurde der Verlust noch um 0,3 Gran vermehrt, das Salz war aber am Boden roth geworden.

Denselben Versuch wiederholte ich mit 25 Gran der ganzen Krystalle; diese gaben einen Verlust von 8,2 Gr.

Das Salz knisterte etwas beim Erhitzen, kam aber nicht in Fluß, und die aufsteigenden Dämpfe rochen nicht im Mindesten nach Alkohol.

Der Alkohol entzieht unter den obigen Verhältnissen, wo die Temperatur im Durchschnitt 10° R. betrug, dem Salze mithin nichts von seinem Krystallwasser.

b) Um bestimmt zu erfahren, ob das schwefelsaure Manganoxydul in Alkohol auflöslich sey oder nicht, wurde der im vorigen Versuch von dem Salze getrennte Alkohol einer Destillation unterworfen, und die letzten Antheile der Flüssigkeit in einem Uhrgläschen verdunstet.

Es blieb aber keine Spur eines Salzurückstandes zurück. Unter den obigen Verhältnissen ist also das schwefelsaure Mangan in Alkohol unlöslich.

c) Es wurde jetzt ein Theil des Mangansalzes mit 4 Atomen Wasser mit absolutem Alkohol eine Viertelstunde lang gekocht. Der Alkohol wurde abgegossen, das Salz war durch und durch opak geworden. Es wurde geprefst, und als es von anhängender Feuchtigkeit befreit worden war, wurden 50 Gran desselben geglüht. Der Verlust betrug 13,25 Gran. Dieses opake Salz bestand demnach aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	73,5
Wasser	26,5
	<hr/>
	100.

Dieser Versuch zeigt, daß der absolute Alkohol in höheren Temperaturen dem Salze ein Atom Wasser entzieht, und es zu dem opaken Salze mit 3 Atomen zurückführt.

Schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser
und Aether.

Absoluten Aether liefs ich mehrere Tage mit dem Salze unter öfteren Umschütteln in Berührung. Das Salz zeigte keine Veränderung, es war nicht opak geworden, sondern hatte seine Durchsichtigkeit völlig behalten. 25 Gr. des vom Aether befreiten Salzes wurden erhitzt. Der Verlust betrug 8,6 Gran. Es hatte demnach das Salz seinen völligen Wassergehalt behalten. Auch hatte der Aether nichts von dem Salze aufgelöst, denn er hinterliefs nach dem Verdunsten keinen Rückstand.

Schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser
und Terpentinöl.

Ein Theil des Salzes wurde mit Terpentinöl zum Sieden erhitzt. Als das Oel kochte, sank das Salz zu-

sammen, wurde compact, opak und hart. Das abgessene Oel hinterliess nach Verdunsten keinen Salzrückstand. Das Salz wurde ausgepresst und gegläht; 20 Gr. verloren dabei 5,25 Gran = 26,25 Procent Wasser. Es hatte sich also das Salz mit 3 Atomen Wasser gebildet.

Schwefelsaures Manganoxydul mit 4 Atomen Wasser und Wasser.

In den Lehrbüchern der Chemie wird gewöhnlich angegeben, dafs dieses Salz $2\frac{1}{2}$ Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordere. Nicht nur um dieses zu prüfen, sondern auch um zu versuchen, wie ein Salz mit diesem Wassergehalte in höheren Temperaturen sich verhalte, hielt ich es für angemessen, diese Verhältnisse einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

a) Einen Theil des Salzes liess ich in Berührung mit Wasser unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Die hell abgessene Flüssigkeit war durchsichtig, dicklich von Syrupconsistenz und hatte eine Temperatur von 5° R. 135 Gran dieser Auflösung liess ich in einer Platinschale verdunsten und den trocknen Rückstand ausglühen. Es hinterblieben 43 Gran wasserleeres Salz. Hiernach sind in der Auflösung bei 5° R. 32 Procent wasserleeres Salz enthalten. Der Versuch wurde mit einer neuen Auflösung auf gleiche Weise wiederholt. 112 Gran dieser Auflösung gaben 40 Gran wasserleeres Salz = 33,1 Procent. Ich mufs bemerken, dafs man beim Erhitzen der Auflösung sehr behutsam verfahren mufs; denn wenn das Salz anfängt trocken zu werden, so knistert es sehr bei starkem Erhitzen, und springt in Stücken weg.

Eine concentrirte Auflösung des Salzes, die beim Kochen noch unaufgelöstes Salz enthielt, liess ich erkalten bis zu 5° R. Von der hellen Auflösung, die von dem ungelösten Salze abgesssen worden war, wurden 231 Gran verdunstet und der Rückstand gegläht. Die-

ser betrug 81 Gran = 35 Procent. Bei einer nochmaligen Wiederholung des Versuchs gaben 122 Gran der Auflösung 26 Gran wasserleeres Salz = 36,1 Procent. Nehmen wir an, dafs dieser letztere Versuch als der richtigste anzusehen sey, weil die meiste Menge Salz darin aufgelöst wurde, so finden wir für die gesättigte Auflösung von 5° R.:

Salz krystallisirt	53,1	1,000	1,132
Wasser	46,9	0,883	1,000
	100	1,883	2,132.

Um die Richtigkeit dieses, von den früheren Angaben über die Auflöslichkeit dieses Salzes so bedeutend abweichenden Resultats nochmals zu controlliren, gab ich in ein Probirgläschen 80 Gran Wasser und 90 Gr. Salz. Nach einiger Zeit hatte sich letzteres völlig aufgelöst, ich gab nun nach und nach Salz in einzelnen Granen nach. Es lösten sich auf diese Weise noch 8 Gran auf. Jetzt war die Flüssigkeit gesättigt, denn selbst nach 8 Tagen nahm sie nichts mehr auf. Es waren hier also in 80 Gran Wasser 98 Gran krystallisirtes Salz aufgelöst worden. Dieses würde 55 Procent krystallisirtes Salz für die Auflösung von 5° R. geben. Da aber das krystallisirte Salz oft 1 bis 2 Procent Wasser mechanisch eingeschlossen hält, so bin ich geneigter, das vorige Resultat als das der Wahrheit am nächsten kommende und dieses mehr als ein bestätigendes zu betrachten.

b) Eine bei 5° R. gesättigte Auflösung des Salzes erhitze ich und setzte nach und nach noch Salz hinzu. Das Ganze fand sich in einem weitmündigen Glase, und in die Flüssigkeit tauchte ein Thermometer mit einer auf das Glas eingezöhlten Skale. Die Auflösung war durchsichtig, bei 74° R. aber begann sie von ihrer Durchsichtigkeit zu verlieren, bei 75° bildeten sich auf der Oberfläche Salzrinden, die ganze Flüssigkeit begann sich zu trüben, bei 78° war der Boden mit Salzrinden bedeckt, bei 80°

war

war die ganze Flüssigkeit dick, trübe, gallertartig. Sie erreichte eine Temperatur von $81,7^{\circ}$ R., wo der Siedepunkt constant blieb. Ich liefs die Flüssigkeit, die gegen 2000 Gran des Salzes enthalten mochte, mit hineingestelltem Thermometer erkalten. Sie hellte sich nach und nach wieder auf, die Salzirinden verschwanden, und als die Temperatur auf 17° R. gesunken war, hatte das ausgeschiedene Salz völlig sich wieder aufgelöst.

Wenn die Flüssigkeit lange erhitzt wurde, so dafs ein merklicher Theil Wasser verdunstete, so verlor sie beim Erkalten zwar einen grofsen Theil ihrer trüben Beschaffenheit, wurde aber auch bei 5° R. nicht völlig klar, und am Boden schieden sich nach und nach kleine Krystalle aus.

Wurde eine völlig klare Auflösung, die bei 5° R. ganz gesättigt war, in einem Glase mit enger Mündung bis zum Sieden erhitzt, so trübte sie sich, und wurde endlich ganz weifs und undurchsichtig. Stellt man sie jetzt zum Erkalten hin, so wird sie nach und nach völlig wieder klar.

Es ergibt sich also deutlich, dafs das Salz in der Siedhitze schwerer auflöslich ist, als in der Kälte, und zu denen mithin gehört, deren in der Kälte gesättigte Auflösungen in der Siedhitze gerinnen.

Um zu versuchen, wie viel die Menge des sich ausscheidenden Salzes betrage, gab ich in ein Gläschen mit engem Halse eine bei 5° R. gesättigte Auflösung. Das Gewicht derselben betrug 460 Gr. Als sie bis zum Sieden erhitzt worden war, und dieses einige Minuten gedauert hatte, schlugen sich in der Flüssigkeit kleine krystallinische Salzkörner nieder, die nach und nach Salzirinden bildeten. Die Ausscheidung konnte nicht von Verdunstung des Wassers herrühren, denn während der ganzen Dauer des Erhitzens waren nur 1,2 Gran Wasser verdunstet. Ich gofs die heifse Flüssigkeit von dem Salze ab. Letzteres wog 5 Gran. Während der kurzen Zeit

des Siedens, einige Minuten, scheidet sich also etwas mehr als 1 Procent des Salzes aus. Erhitzt man länger, so wird die Abscheidung beträchtlicher.

Ich hielt es für angemessen, zu untersuchen, ob das Salz, welches auf diese Weise durch Kochen sich abscheidet, rücksichtlich seines Wassergehaltes Veränderungen zeige. Es war aber schwierig, dieses Salz in einiger Menge zu erhalten. Auf dem Filter erkältete die Flüssigkeit sich zu schnell; es löste sich fast Alles wieder auf, und die Auflösung war auch so dickflüssig, daß sie kaum sich filtriren liefs. Setzte man den Filtrirapparat in eine Atmosphäre von Wasserdampf oder in ein heißes Wasserbad, so wurde auch kein genügendes Resultat erhalten. Ich verfuhr daher so, daß ich die kochende trübe Flüssigkeit von den sich gesenkt habenden Salzirinden abgofs, diese schnell auf warmes Papier brachte, und zwischen oft erneuerten Lagen presste. Die Masse wurde aber dessen ungeachtet so weich beim Abkühlen, daß der größte Theil sich in's Papier sog, und jedesmal nur einige Grane festes Salz zurückblieben; so daß ich diese Procedur oft wiederholen mußte, ehe ich eine zum Versuch hinreichende Menge des Salzes erhielt. Das so erhaltene Salz war weiß, hart, knisterte beim Erhitzen etwas, wurde weich, zerfloß aber nicht. 30 Gran verloren durch Erhitzen 9,7 Gran = 32,33 Procent. Das Salz hatte sich also wieder als Salz mit 4 Atomen Wasser ausgeschieden. Es folgt also, daß wenn dieses Salz aus einer heißen Auflösung sich abscheidet, wo es also mit einer überflüssigen Menge Wasser noch in Berührung, es unverändert seinen Wassergehalt wieder aufnimmt. Wir werden weiter unten sehen, daß bei dem Salz mit 7 Atomen Wasser, wenn dieses durch Erhitzen in seinem Krystallwasser zum Schmelzen gebracht worden ist, andere Verhältnisse eintreten, indem alsdann ein Salz mit 2 Atomen Wasser sich ausscheidet.

Eine concentrirte Auflösung des Salzes liefs ich eine

ziemliche Zeit kochen in einem weitmündigen Glase, so daß nicht alles ausgeschiedene Salz beim Erkalten sich wieder auflösen konnte. Das Unaufgelöste setzte sich in dicken Rinden zusammen, und bildete endlich eine undurchsichtige, schneeweiße, sehr harte Masse von dichtem Gefüge. Ungeachtet dieses Ansehens war auch dieses Salz das mit 4 Atomen Wasser, denn 31 Gran desselben verloren durch Glühen 9,5 Gran = 30,8 Procent.

Um die Auflöslichkeit des Salzes bei andern Temperaturgraden zu bestimmen, erhitze ich eine ziemliche Menge Salz mit Wasser, bis die trübe gewordene Auflösung 81,5° R. Temperatur zeigte. An eine Filtration dieser Auflösung liefs sich nicht denken, ohne daß die Temperaturveränderung auf ihren Gehalt einen bedeutenden Einfluß ausgeübt hätte. Ich zog es daher vor, nachdem sich die entstandenen Salzrinden abgesetzt hatten, einen Theil der nun weniger trüben Auflösung auszugießen in ein tarirtes und erwärmtes Platinschälchen, und nun tropfenweise mittelst eines Tropftrichters heißes Wasser in einzelnen Tropfen unter Umrühren zufallen zu lassen, bis eine klare Flüssigkeit entstanden war. Es waren hierzu auf fast 200 Gran der Auflösung kaum 8 bis 9 Tropfen nöthig, so daß hierdurch jedenfalls kein bedeutender Fehler entstehen konnte, und das Resultat sicherer ausfallen mußte, als ohne dieses Verfahren. Die Temperatur nahm während des Absetzens und Ausgießens der Auflösung aber um 0,5° R. ab, so daß sie nur noch 81° betrug.

Auf diese Weise erhielt ich von einer Auflösung, die 206 Gran wog, 66 Gran wasserleeres Salz = 32,04 Procent, in einem anderen Versuche 34 Procent, und als ich die trübe Auflösung, ohne den bemerkten Wasserzusatz verdunstete, nachdem aber so viel wie möglich die entstandenen Salzrinden sich abgelagert hatten, von einer Auflösung, die 96 Gran betrug, 35 Gran wasserleeres Salz = 36,6 Procent. Es ist klar, daß dieser Versuch

nicht in Betracht kommen kann, er zeigt indeß, daß die die Auflösung trübenden Theile, die sich beim Kochen der Auflösung abscheiden, nicht sehr bedeutend sind. Nehmen wir das Mittel aus den beiden ersten Versuchen als richtig an, daß die kochende Auflösung 32,04 und 34 Procent enthält, so erhalten wir 33,02 Procent als Mittel. Der Versuch, wo 34 Procent gefunden wurden, stimmt auch einigermaßen mit dem Versuch überein, wo die Auflösung von 5° R., die 36,1 Procent wasserleeres Salz enthält, nach sehr kurzem Erhitzen schon fast 1,25 Procent Salz fallen liefs, und danach eine Auflösung zurückliefs, die 34,75 Procent wasserleeres Salz noch enthalten mußte. Die Auflösung von 81° R. ist also zusammengesetzt aus:

Krystallisirt. Salz	48,4	1,00	0,93
Wasser . . .	51,6	1,07	1,00
	<hr/> 100	<hr/> 2,07	<hr/> 1,93.

Ich liefs die Flüssigkeit erkalten, bis sie eine Temperatur von 60° erreicht hatte. Diese Auflösung gab 40,1 Proc. wasserleeres Salz. Hiernach enthält die Auflösung von 60° R.

Krystallisirtes Salz	59	1,00	1,44
Wasser	41	0,69	1,00
	<hr/> 100	<hr/> 1,69	<hr/> 1,44.

Als die Auflösung bis zu 30° R. erkaltet war, liefs ich 102 Gr. derselben verdunsten. Diese Auflösung war völlig durchsichtig und frei von trübendem Stoff, der theils sich wieder aufgelöst, theils zu Boden gesenkt hatte. Nach Verdunsten der Flüssigkeit und Ausglühen des Rückstandes blieben 70 Gran wasserleeres Salz zurück = 40,7 Procent. Die Auflösung von 30° R. enthält sonach:

Krystallisirtes Salz	59,9	1,00	1,49
Wasser	40,1	0,67	1,00
	<hr/> 100	<hr/> 1,67	<hr/> 2,49.

Die Auflösung von 30° hat also fast dieselben Verhältnisse, wie die Auflösung von 60°.

Als die Temperatur der Auflösung bis zu 15° R. herabgesunken war, gab sie 37,5 Procent wasserleeres Salz. Dieses giebt:

Krystallisirtes Salz	55	1,00	1,22
Wasser	45	0,82	1,00
	100	1,82	2,22.

Endlich prüfte ich noch den Gehalt der Auflösung von 8° R., und fand darin 38 Procent wasserleeres Salz. Dieses würde ergeben:

Krystallisirtes Salz	56	1,00	123
Wasser	44	0,79	100
	100	1,79	123.

Es erfordert sonach:

1 Salz bei	5° R.	0,883	Wasser
1 - -	8	0,790	-
1 - -	15	0,820	-
1 - -	30	0,670	-
1 - -	60	0,690	-
1 - -	81	1,070	-

Es dürfte aus diesen Resultaten der Schluss sich ergeben, daß das Salz von 8 bis 15° R. in seiner Auflöslichkeit sich ziemlich gleich bleibe, von 30 bis 60° nimmt die Auflöslichkeit zu, dann aber nimmt sie merklich ab, und in der löslichen Temperatur, in der Siedhitze, ist das Salz am schwerlöslichsten. Es ist dieses gewiß eine interessante Erscheinung. Beim schwefelsauren Eisenoxyd habe ich ähnliche Verhältnisse gefunden, dieses Salz nimmt bis zu 70° R. an Auflöslichkeit zu, und darauf wieder ab; aber dessen ungeachtet ist es bei 80° R. viel auflöslicher, als bei 12° R. *).

*) Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland, Bd. VII. S. 88.

löslichkeit des schwefelsauren Manganoxyduls von 5° bis zu 81° ist überhaupt nur sehr gering.

Die früheren Angaben über die Löslichkeit dieses Salzes bedürfen demnach eine bedeutende Berichtigung, da dasselbe so leichtlöslich ist, dafs es bei mittlerer Temperatur nicht einmal sein gleiches Gewicht Wasser erfordert.

Verhalten des schwefelsauren Mangans mit 7 Atomen Wasser in der Wärme.

Etwas dieses Salzes wurde in einer Platinschale über der Weingeistlampe erhitzt. Schon bei 10° R. wurde das Salz weich; bei 15° wurde es zum Theil dickflüssig; bei 20° R. war es eine breiartige weifse Masse; bei 30° zeigten sich einzelne durchscheinende Stellen, und die Masse wurde dünnflüssiger, ohne dafs indefs eine völlige Auflösung des Salzes im Krystallwasser entstand, vielmehr erhielt sich dieser opake dickflüssige Zustand der Masse selbst bis zu 60° und endlich bis zum Kochen, wo sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Salzirinden anlegten. Die warme dickflüssige Masse gofs ich auf Papier und presste sie schnell aus. Auf diese Weise wurde ein harter, fester, schneewefser Körper erhalten. Da ich schon nach dem äufsern Ansehn und dem ganzen Verhalten des Salzes beim Erhitzen schliessen konnte, dafs sich ein anderes Hydrat des Salzes gebildet haben müsse, so liefs ich, um dieses durch einen Versuch zu prüfen, 50 Gr. des festen Körpers glühen. Es entstand dadurch ein Verlust von 10,5 Gran = 21 Procent. Mit hin bestand dieses Salz aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	79
Wasser	21
	<hr/>
	100.

Es läfst sich denken, dafs dieses Salz eine Verbindung mit 2 Atomen Wasser ist, nämlich:

Schwefelsaures Manganoxydul	1 At.	956,952	19,1
Wasser	2 -	224,960	80,9
	1 At.	1181,912	100.

Die Analyse des Salzes ergibt zwar einen etwas größeren Wassergehalt, indessen rührt derselbe höchst wahrscheinlich von noch mechanisch beigemengten Salztheilchen mit mehr Wassergehalte her.

Das schwefelsaure Mangan mit 7 Atomen Wasser bietet also hier sehr merkwürdige Verhältnisse dar, wenn es für sich erhitzt wird, Verhältnisse, die denen analog sind, welche das schwefelsaure Natron mit seinem Krystallwasser zeigt, wenn es höheren Temperaturen ausgesetzt wird, und die ich bereits früher ausführlich untersucht habe *). Nach den Resultaten des vorstehenden Versuchs zerfällt das schwefelsaure Manganoxydul mit 7 Atomen Wasser demnach in der Wärme in ein Salz mit 2 Atomen Wasser, und tritt 5 Atome Wasser an den übrigen Theil des Salzes ab, welches eine Auflösung dieses Theils bewirkt, in welchem das Salz mit 2 Atomen Wasser sich nicht mehr auflösen kann, wegen Mangel an Wasser, und daher den undurchsichtigen Zustand der Auflösung bewirkt.

Das Verhalten des Salzes beim Erhitzen zeigt ferner, daß dasselbe mit 6 Atomen Wasser nur bei Temperaturen von 5 bis 8° R. noch bestehen kann, indem es bei 10° R. schon weich wird, und Wasser ausgießt, in welchem sich ein Theil des Salzes auflöst.

Verhalten des schwefelsauren Salzes mit 6 und 7 Atomen Wasser gegen absoluten Alkohol und Bildung eines Salzes mit 5 Atomen Wasser.

Ich übergoss einen Theil des Salzes mit absolutem Alkohol, und liefs dieses unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Das Salz verlor nach kurzer Zeit seine

*) Archiv des Apothekervereins im nördlichen Teutschland, Bd. VII. S. 151. 1824.

Durchsichtigkeit, wurde ganz opak und weiß. Schon dieses deutete auf eine Veränderung des Wassergehaltes. Der Alkohol wurde abgegossen, das Salz zwischen Papier gepresst, und alsdann wurden 50 Gran desselben geglühet. Das Salz wurde anfangs zwar etwas weich, kam aber gar nicht in Fluß, zischte merklich und hatte endlich 19 Gran an Gewicht verloren. Dieses Salz bestand demnach aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul	62
Wasser	38
	<hr/>
	100.

Es ist ersichtlich, daß dieses Salz eine Verbindung von 1 Atom Salz mit 5 Atomen Wasser darstellt. Eine solche Verbindung würde bestehen aus:

Schwefelsaurem Manganoxydul 1 At.	956,952	62,98
Wasser 5	- 562,400	37,02
	<hr/>	
3 At.	1519,352	100.

Ohne Zweifel hat Mitscherlich früher dieses selbige Salz untersucht, indem er früher 38,46 Procent Krystallwasser fand, und wahrscheinlich krystallisirt dieses Salz auch von selbst bei geeigneten Temperaturen, und kann auf den größeren Wassergehalt Einfluß haben, den das Salz mit 4 Atomen Wasser bei der Analyse mehr gab, und den ich von mechanisch beigemengten Wasser dort ableitete.

b) Einen Theil des Salzes mit 7 Atomen Wasser übergoss ich mit absolutem Alkohol und erhitzte das Ganze mit der Weingeistlampe, während ein Thermometer in die Flüssigkeit tauchte. Bei 12° R. wurde das Salz weich, aber nicht mehr flüssig, als wenn es für sich erhitzt wird; wahrscheinlich weil es schnell dem Alkohol den dazu nöthigen Theil Wasser abgibt. Bei fernerem Erhitzen bis zu 15° wurde es wieder härter, weiß, opak, und bei 20° war es fast gänzlich zu einem feinen Krystallmehl

zerfallen. Ich liefs das Ganze erkalten, gofs den Wein-geist ab und presste das Salz aus; es stellte ein weisses körniges Pulver dar. 50 Gr. dieses Salzes liefs ich ausglühen, und fand, dafs sie genau 16 Gr. verloren, mithin 32 Procent. Es ist klar, dafs sich unter diesen Verhältnissen das Salz mit 4 At. Wasser gebildet hatte.

c) Um zu sehen, ob dieses Salz in der Kälte seinen dem Alkohol abgetretenen Wassergehalt wieder anzüge, liefs ich ein Theil desselben mit dem wieder aufgegossenen zuvor davon getrennten Alkohol vier Tage lang in Berührung, entfernte alsdann den Alkohol wieder und brachte das Salz zwischen Papier. 50 Gr. des von der Feuchtigkeit befreiten Salzes wurden geglühet, sie verloren 15,8 Gr. = 31,6 Proc. Wasser. Dieses ergibt; dafs das Salz dem Alkohol das abgetretene Wasser nicht wieder entzogen hatte.

d) Um zu versuchen, ob das Salz mit 7 At. Wasser unter Mitwirkung von Alkohol bei einer höheren Temperatur zu einer noch niedrigeren Hydratstufe zurückgeführt würde, liefs ich einen Theil dieses Salzes mit absolutem Alkohol kochen. Das Salz wurde anfangs weifs, undurchsichtig, bei einer Temperatur gegen 20° R. wurde es zu einem körnigen Pulver, und bildete nach und nach ein sich nicht weiter veränderndes Krystallmehl. Das Ganze kochte und erreichte eine Temperatur von 61° R. Der Alkohol wurde schnell abgegossen, das Salz war zu einem schneeweissen Pulver geworden, als es ausgepresst worden war. 50 Gran dieses Salzes wurden erhitzt. Es kam dadurch nicht in Flufs, der Wassergehalt entwich unter geringerem Geräusch, als bei dem vorigen Salze, und der Verlust betrug 13,1 Gran = 26,2 Proc. Wasser. Es ist folglich das Salz mit 3 At. Wasser durch den bemerkten Vorgang gebildet worden.

e) Um zu sehen, ob dieses Salz mit 3 At. Wasser dem Alkohol das abgetretene Wasser zum Theil wieder entziehen würde, brachte ich einen Theil desselben mit

dem abgegossenen Alkohol wieder in Berührung. Nach 4 Tagen entfernte ich den Alkohol wieder, und fand, daß 50 Gr. des ausgepressten Salzes 13,0 Gr. verloren. Das Salz hatte unter diesen Verhältnissen dem Alkohol also das abgetretene Wasser nicht wieder entzogen.

Verhalten des Salzes mit 7 Atomen Wasser gegen
Weingeist von 55 Procent.

Einen Theil dieses Salzes erhitzte ich mit Weingeist von 55 Procent. Schon bei 9° R. wurde das Salz weich, bei 10° fiel es aus einander zu feinem Krystallmehl, bei 12° wurde es weich, bei 15° war ein Theil schon ziemlich dickflüssig, bei 20° bildete das Salz eine weiße, undurchsichtige, dickflüssige Masse, bei 30° wurde diese ziemlich dünnflüssig, durchscheinend; dieses nahm zu, bis die Temperatur 60° erreicht hatte, wo die Masse wieder anfang dickflüssiger zu werden, bei 65° aber erstarrte plötzlich das Ganze zu einem weissen, opaken Krystallmehl. Ich goß die weingeistige Flüssigkeit heiss davon ab und presste das Salz. 35 Gr. desselben wurden geglähet, sie verloren 7,1 Gr. = 20,25 Proc. Wasser. Es resultirt hieraus, daß unter diesen Umständen in der höheren Temperatur das Salz mit 2 At. Wasser sich gebildet hatte. Zugleich zeigt auch dieser Versuch, daß das Salz mit 7 At. nur in niedrigeren Temperaturen existiren kann.

b) Ich wiederholte denselben Versuch. Als die Temperatur 65° R. erreicht hatte, erstarrte das flüssig gewordene Salz zu feinem Krystallmehl. Ich goß den Weingeist nicht ab, sondern liess erkalten. Das Salz wurde beim Erkalten nicht wieder flüssig, sondern behielt seine starre Form, sank aber nach und nach zu einem festen Kuchen zusammen, welcher eine schneeweiße Farbe besaß. Der Weingeist wurde abgegossen; es senkte sich darin nach und nach eine geringe Menge von durchsichtiger, ölähnlicher Flüssigkeit zu Boden, die sich mit dem

Weingeist nicht mischte, und ohne Zweifel eine sehr concentrirte Salzauflösung war; bei $+3^{\circ}$ R. setzte sich nichts Krystallinisches daraus ab. Der entstandene Salzkuchen war dicht, hart und spröde. 50 Gr. dieses Salzes wurden geglüht. Der Verlust betrug 19,6 Gr. = 39,2 Procent. Es scheint hieraus herorzugehen, daß unter den genannten Verhältnissen das Salz mit 5 At. Wasser sich bildet, und bei längerer Berührung und noch niedrigerer Temperatur, diese war im Durchschnitt $+2^{\circ}$ R., vielleicht das Salz seinen Wassergehalt, bis zu 6 oder 7 At., wieder anzieht.

c) Einen Theil des Salzes erhitze ich mit Alkohol von genannter Stärke nur bis zu 50° R., so daß das Salz flüssig blieb, und ließ jetzt erkalten; bei 45° blieb die Masse flüssig, dasselbe noch bei 30° , nur war sie etwas dicklicher geworden, wie Oel. Eben so war sie noch bei 15° ; bei 10° war dieses weniger der Fall, bei 8° begann die Flüssigkeit zu erstarren, bei 6° war sie ganz fest und starr, so wie sie aber wieder bis 10° R. erhitzt wurde, fiel sie zu einem weichen Krystallmehl aus einander, welches alsbald wieder flüssig wurde.

Diese Versuche zeigen, daß das Salz mit 7 At. unter den hier erwähnten Umständen seinen Gehalt an Krystallwasser größtentheils, zu 4 At., bei einer Hitze von 65° R. dem Weingeist abgibt, und daß dieser plötzliche Verlust das rasche Erstarren der Salzflüssigkeit bewirkt; daß dieses Salz bis 65° R. erhitzt beim Erkalten nicht wieder flüssig wird, zeigt, daß es dem Weingeist in dieser Zeit und bei diesen Temperaturen seinen demselben abgetretenen Wassergehalt nicht wieder entzieht, sondern erst bei einer ziemlich niedrigen Temperatur dieses der Fall ist. Wenn es aber nur bis zu 50° erhitzt wird, so behält es die bei 10 bis 12° schon eintretende Flüssigkeit bei, wenn es wieder erkaltet, und giebt also dem Weingeist unter diesen Verhältnissen seinen Wassergehalt nicht ab.

Um zu versuchen, ob Weingeist von 55 Proc. etwas dieses Salzes aufnehme, liefs ich Weingeist mit demselben kochen. 50° Gr. der heifs abgegossenen Flüssigkeit wurden verdampft und hinterliessen 1 Gr. wasserleeres Salz. Schwacher Weingeist nimmt also etwas Salz auf, aber in höchst unbedeutender Menge, kaum 0,2 Procent.

Verhalten des Salzes mit 7 Atomen Wasser gegen
Aether.

Um zu versuchen, ob dieses Salz durch Berührung mit absolutem Aether Wasser verlieren würde, liefs ich einen Theil desselben mit absolutem Aether mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen, die Temperatur war +4 bis 5° R. Der Aether wurde darauf abgegossen und das Salz auf Papier getrocknet.

50 Gr. des Salzes wurden geglühet. Es ging bald in völligen Fluß, welches schon darauf deutete, dafs es keine merkliche Veränderung erlitten hatte. Der Verlust betrug 21,5 Gr. = 43 Proc. Wasser. Dieses beweist deutlich, dafs unter obigen Umständen der Aether dem Salze kein Wasser entzieht.

Verhalten des Salzes mit 7 Atomen Wasser an der Luft.

In einer Temperatur von 4 bis 6° R. erleidet das Salz keine merkliche Veränderung. Als ich indefs 50 Gr. desselben in einer Temperatur von 8° R. mehrere Tage hatte stehen lassen, zeigte es eine Gewichtsabnahme von 3 Gr. Es war undurchsichtig weifs geworden, aber nicht gleichmäfsig, so dafs noch viele Stückchen dabei in einem ziemlich unveränderten Zustande sich befanden. Die fernere Gewichtsabnahme in der bemerkten Temperatur ging aber so langsam von Statten, dafs sie nach mehreren Tagen nur noch 0,5 Gran zugenommen hatte. Ich stellte das Salz hierauf in ein Zimmer, wo die Temperatur im Durchschnitt 10° R. betrug. Nach einigen Tagen betrug der ganze Gewichtsverlust 5 Gran. Nach wie-

derum 8 Tagen war derselbe auf 9,4 Gr. gestiegen, und das Salz zu dem mit 4 At. Wasser verwittert.

Ueber die rothe Färbung, welche das schwefelsaure Manganoxydul mitunter zeigt.

Schon im Eingange dieser Abhandlung ist der rosenfarbigen Färbung des schwefelsauren Manganoxyduls gedacht. Ohne Zweifel rührt diese nur von etwas Oxydul-Oxyd her. Dafür sprechen folgende Versuche:

Durch Erhitzen der Auflösung des röthlichen Salzes mit wenig Salpetersäure verschwindet die rothe Färbung nicht.

Wird die röthliche Auflösung mit einigen Körnchen Zucker gekocht, oder hat man das Salz mit Alkohol oder Aether behandelt, und löst es dann in Wasser auf, so erhält man völlig farblose Krystalle, wenn man die Auflösung dem Krystallisiren unterwirft. Dasselbe erfolgt, wenn man das röthlich gefärbte Salz gegläht hat, den Rückstand auflöst und wieder krystallisiren läßt. Das röthlich gefärbte Salz giebt bekanntlich eine röthlich gefärbte Auflösung mit Wasser, die farblosen Krystalle aber, oder die in eben bemerkten Versuche erhaltenen geben aber eine völlig wasserklare, farblose Auflösung.

Resultate der vorstehenden Versuche.

Die Resultate der vorstehenden Versuche sind wesentlich:

1) Das schwefelsaure Manganoxydul bildet mehrere Hydratstufen, und zwar kann es sich verbinden mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Atomen Wasser. Die Krystalle, welche man gewöhnlich erhält, sind die mit 4 Atomen Wasser, die übrigen Hydratstufen mit mehr Wasser entstehen beim Krystallisiren in niedrigen Temperaturen, und die mit weniger Wasser entstehen, theils durch Behandlung der wasserreicheren Salze mit Alkohol, theils unter andern in der Abhandlung angeführten Verhältnissen.

2) Im reinsten Zustande ist das schwefelsaure Mangan weiß oder farblos, und das röthliche Ansehen rührt von einer höchst geringen Menge Oxydul-Oxyd her, die durch wiederholtes Kochen der Auflösung, oder durch Glühen, oder durch desoxydirende Substanzen entfernt werden kann.

3) Das wasserleere schwefelsaure Manganoxydul zieht aus der Luft so viel Wasser nach und nach an, dafs es zum Salze mit 3 Atomen Wasser wird.

4) Durch Kochen mit absolutem Alkohol wird das Salz mit 4 At. Wasser zu dem mit 3 At. Wasser entwässert, eben so das mit 6 und 7 Wasser zu dieser Hydratstufe zurückgeführt. Bei Anwendung eines Weingeistes von 55 Procent aber entsteht dann aus dem Salze mit 7 Atomen Wasser ein Salz, welches nur 2 Atome Wasser enthält; ohne Zweifel wirkt hier neben der Anziehung des Alkohols auch die höhere Temperatur mit.

5) Das Salz mit 4 Atomen Wasser gehört zu den höchst auflöslichen Salzen, und zeigt die merkwürdige Erscheinung, dafs es in der Siedhitze der Auflösung merklich schwerlöslicher ist, als in kaltem Wasser. Man kann hievon durch einen einfachen Versuch sich leicht überzeugen. Wenn man eine bei mittlerer Temperatur gesättigte Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so wird sie ganz trübe, beim Erkalten aber wird sie völlig wieder klar.

6) Das Salz mit 7 Atomen Wasser zeigt, wenn es für sich erhitzt wird, ein ähnliches Verhalten wie das krystallisirte schwefelsaure Natron. Es fließt zum Theil in seinem Krystallwasser, während bei gewissen Temperaturen ein Salz sich ausscheidet, welches nur 2 Atome Wasser enthält und in der übrigen Flüssigkeit unlöslich ist.

7) Das schwefelsaure Mangan löst sich in Alkohol nicht auf, auch nicht in Terpentinöl, das krystallisirte Salz wird aber dadurch unter Mitwirkung der Wärme in andere Hydratstufen verwandelt.