Über Hydrate, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert.

Von

E. LÖWENSTEIN.

Mit 9 Figuren im Text.

Durch die Arbeiten von G. WIEDEMANN, K. PAREAU, DEBRAY ISAMBERT, HORSTMANN und anderen ist erwiesen worden, daß der Dissoziationsdruck eines Systemes zweier Komponenten, bestehend aus zwei festen und einer gasförmigen Phase, nur von der Temperatur, nicht aber von den Mengen der einzelnen Phasen des Systemes abhängt. Ein derartiges System vollständigen Gleichgewichtes geben die krystallisierten Hydrate, die bei der Wasserabgabe trübe werden. I. L. ANDREAE¹ wies dann an den Hydraten von Strontiumchlorid, Kupfersulfat und Natriumcarbonat nach, daß bei diesen Hydraten der Dampfdruck von der Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen bei konstanter Temperatur unabhängig ist, und daß, wenn Änderung des Druckes bei einer bestimmten Zusammensetzung des Hydrats vor sich geht, diese Änderung sprunghaft erfolgt. Die Moleküllzahl von Salz und Wasser stehen, wie I. L. ANDREAE nachweisen konnte, zueinander in einfachen rationalen Verhältnissen, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen verlangt. Dieses Verhalten zeigen bei weitem die meisten krystallisierten Hydrate; sie geben ihr Krystallwasser bei einem bestimmten Dampfdruck ab, und dieser fällt diskontinuierlich auf einen geringeren Betrag, wenn das höhere Hydrat vollständig in das niedere (oder in das Anhydrid) umgewandelt ist.

Nun hat G. TAMMANN² an einer Reihe von gut krystallisierten Hydraten, nämlich den Zeolithen, nachgewiesen, daß die Dampfspannung sich bei krystallisierten Hydraten auch kontinuierlich mit dem Wassergehalte der Krystalle ändern kann, und daß die Krystalle bei der Wasserabgabe vollkommen klar bleiben. Verliert also ein

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 241.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 323; *Ann. Phys. u. Chem.* 63 (Neue Folge) (1897), 16.

solcher Krystall einen Teil seines Wassers und bleibt dabei klar, so stellt er in Gemeinschaft mit dem Wasserdampf, vom Standpunkt der Phasenregel betrachtet, ein System im unvollständigen Gleichgewichte dar, denn das System besteht aus zwei Komponenten und zwei Phasen, der Dampfdruck muß daher von der Menge des von der festen Phase abgegebenen Wassers abhängen, und die Dampfspannungskurve wird eine stetig gekrümmte Linie sein.

Dafs sich bei amorphen, hydratischen Stoffen die Dampfspannung mit abnehmendem Gesamtwassergehalte kontinuierlich ändert, ist schon früher von I. M. VAN BEMMELEN¹ am Gel der Kieselsäure nachgewiesen worden; G. TAMMANN² hatte bereits früher die Ansicht ausgesprochen, dafs sowohl für die Niederschlagsmembranen, wie überhaupt für sämtliche amorphen Hydrate, die Dampfspannung kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinken muß; in einer späteren Arbeit zeigte dann G. TAMMANN,³ dafs bei allen Hydraten, die mit steigender Temperatur ihr Wasser kontinuierlich abgeben, der Dampfdruck bei einer konstanten Temperatur kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinkt.

Bei weiterer Verfolgung dieser Angelegenheit hat Herr Prof. TAMMANN gefunden, dafs mehrere Oxalate der seltenen Erden ebenfalls ihren Dampfdruck mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich ändern.

Hieran anknüpfend begann ich meine Arbeit, um möglichst viele Fälle, bei denen der Dampfdruck kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinkt, festzustellen; dabei untersuchte ich unter anderem auch die Salze, von denen G. WYROUBOFF⁴ angegeben hatte, dafs sie bei der Wasserabgabe sich nicht trübten.

Die untersuchten Hydrate gehören folgenden vier Gruppen von Stoffen an:

- I. Zeolithe und deren Substitutionsprodukte.
- II. Hydratische Kieselsäuren.
- III. Tone und verwandte Mineralien.
- IV. Verschiedene Nitrate, Sulfate und Oxalate.

¹ *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 233.

² Permeabilität von Niederschlagsmembranen, *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 255.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 323.

⁴ Recherches sur quelques oxalates. *Bull. Soc. Minéralogique de France* **23** (1900), 65.

Die Versuchsanordnung.

Die Dampfspannungen wurden nach dem von VAN BEMMEL¹ angewandten Verfahren bestimmt, indem die Hydrate in kleinen Glaseimerchen an den Stöpseln von gut schließenden Flaschen über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration gehängt und zuerst in kürzeren, später in längeren Zeitabschnitten gewogen wurden. Die Hydrate wurden so lange über den Schwefelsäurelösungen gelassen, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Gewichtsänderungen ergaben.

Die Konzentration der Schwefelsäurelösungen wurde aus dem spezifischen Gewicht derselben mit Hilfe der Tabellen von LUNGE und ISLER² bestimmt.

Zunächst wurden die Flaschen, in denen die Eimerchen mit den Hydraten hingen, in einem Zimmer verwahrt, dessen Temperatur während der Dauer meiner Versuche zwischen 9 und 11° schwankte. Es stellte sich nun aber heraus, daß bei dieser niedrigen Temperatur die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes eine sehr geringe war. Um den Gleichgewichtszustand in wesentlich kürzerer Zeit zu erreichen, wurden darauf die Eimerchen bei 25° in einem Luftthermostaten verwahrt, dessen Temperatur zwischen 24.5—26° schwankte. Diese Luftthermostaten bestanden aus mehreren ineinander gestellten Blechkästen, die von einem Blechmantel umhüllt waren, um die Wärmeabgabe an die Umgebung tunlichst zu verringern. Die Temperatur wurde, falls es nötig war, durch Regulierung der Höhe einer unter dem Thermostaten brennenden Flamme auf 25° gehalten. Die Temperaturschwankung von 1.5° übt keinen merklichen Einfluß auf die Resultate aus; die dadurch entstehenden Differenzen in den Wägungen sind bei festen Substanzen so gering, daß sie von den Wägungsfehlern übertroffen werden. In meinen Thermostaten war ein Temperaturgefälle von dem wärmeren Boden bis zum kälteren Deckel der Blechgefäße von etwa 0.5° zu konstatieren, woraus man das Temperaturgefälle in den Flaschen von der Schwefelsäurelösung bis zum Hydrat auf höchstens 0.2° schätzen kann. Nun entspricht einem Temperaturunterschiede von 1° bei den verdünnten Schwefelsäurelösungen ein Dampfdruckunterschied von ca. 1 mm, bei den konzentrierten Säurelösungen von ca. 0.1 mm,

¹ *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 233.

² LANDOLT und BÖRNSTEIN, Tabellen S. 326.

dem Temperaturgefälle von 0.2° entspricht also im ungünstigsten Falle ein Unterschied von 0.2 mm in der Dampfspannung. Einer Änderung des Dampfdruckes um 1 mm entspricht bei den Hydraten, deren Dampfdruck kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinkt, über den Schwefelsäurelösungen geringer Konzentration eine Änderung des Wassergehaltes um 0.1% H_2O , den 0.2 mm entsprechen also 0.02% , was innerhalb der möglichen Versuchsfehlergrenzen liegt.

Da das Ausgangsmaterial stets einen bestimmten, einheitlichen Wassergehalt haben muß, wurden die Hydrate vor dem Einwiegen in die Eimerchen stets über einer Schwefelsäurelösung von bestimmter Konzentration ins Gleichgewicht gebracht, meistens, wenn es möglich war, über 5% iger Schwefelsäurelösung, denn der Unterschied im Wassergehalte der untersuchten Hydrate beim Dampfdruck des reinen Wassers und bei dem einer 5% igen Schwefelsäurelösung ist so gering, daß er in den meisten Fällen von den Wägungsfehlern übertroffen wird. Die Sättigung über einer Schwefelsäurelösung geringer Konzentration bietet den Vorteil, daß sich bei Temperaturschwankungen nicht so leicht Wasser auf den Hydraten kondensiert. Bei den einzelnen Hydraten ist stets die Konzentration der Schwefelsäurelösungen angegeben, über welcher die Hydrate ins Gleichgewicht gebracht waren.

Die Wasserbestimmungen wurden teils auf indirektem Wege durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz, teils durch direktes Wägen des durch Erhitzen frei gemachten und von Chlorcalcium absorbierten Wassers ausgeführt.

In der ersten Kolumne der Tabellen finden sich die Konzentrationen der Schwefelsäurelösungen in $\% \text{H}_2\text{SO}_4$; in der zweiten die Zeiten in Tagen, nach denen der Gleichgewichtszustand erreicht war; in der dritten Kolumne die Gewichtsverluste in $\% \text{H}_2\text{O}$, welche die Hydrate über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentrationen erleiden; und in der vierten sind schließlich die Gewichtsverluste in Grammolekülen Wasser verzeichnet.

Die Dampfspannungen der benutzten Schwefelsäurelösungen sind interpoliert nach REGNAULTS Bestimmungen und in der folgenden Tabelle für die mittleren Versuchstemperaturen 10° und 25° zusammengestellt:

Gehalt der Schwefelsäurelösungen in										
$\% \text{H}_2\text{SO}_4$:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Dampfspannung in mm										
bei 10° :	9.2	8.3	7.6	6.87	5.28	3.39	1.65	0.73	0.27	
bei 25° :	23.55	21.58	19.60	17.63	13.45	8.82	4.41	1.75	0.56	0.18

Wasserhaltige Silicate und hydratische Kieselsäuren.

Schon lange ist bekannt, daß der Wassergehalt vieler Silicate bei steigender Temperatur des Trockenschranks sich kontinuierlich vermindert; liegt eine solche kontinuierliche Verminderung des Wassergehaltes mit steigender Temperatur vor, so muß auch, wie G. TAMMANN¹ gezeigt hat, bei konstanter Temperatur der Dampfdruck kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinken.

Über den Wasserverlust der Silicate liegen naturgemäß sehr verschiedene Angaben vor; als besonders wichtig möchte ich hier nur drei Arbeiten erwähnen, nämlich die Arbeit von H. LE CHATELIER,² welcher für Tone beim Erhitzen derselben die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit feststellte und auf Grundlage dieser Beobachtungen zeigen konnte, daß das Wasser in jeder einzelnen Tonart verschieden fest gebunden ist; auf Grund dieser Erhitzungskurven konnte dann LE CHATELIER die Tone in verschiedene Gruppen einteilen. Dann möchte ich hier die Arbeiten von I. M. VAN BEMMELN³ und G. TAMMANN⁴ anführen. VAN BEMMELN zeigte, daß bei Entziehung von Wasser im Kieselsäuregel der Dampfdruck desselben, bis auf ein gewisses Intervall im Wassergehalt, kontinuierlich sinkt, wie das nach einer Bemerkung von G. TAMMANN⁵ bei allen amorphen Stoffen, die als eine homogene Phase vorliegen, der Fall sein muß. Später zeigte dann G. TAMMANN, daß die kontinuierliche Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Wassergehalt nicht nur bei amorphen, sondern auch bei gut krystallisierten Stoffen, nämlich bei den Zeolithen, anzutreffen ist, welche, wie viele amorphe Stoffe, bei Abgabe ihres Wassers in Form einer Phase (eines klaren Krystalles) zurückbleiben.

Auf Grund dieser Erfahrungen habe ich im folgenden gesucht, unsere Kenntnisse über den Dampfdruck von Zeolithen, hydratischen Kieselsäuren verschiedener Darstellung und Tonen zu erweitern.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 335.

² Über die Konstitution der Tone. *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 396.

³ *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 231, ferner *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 14; 36 (1903), 380; 59 (1908), 225.

⁴ *Ann. Phys. u. Chem.* (Neue Folge) 63 (1897), 16; *Zeitschr. phys. Chem.* 1. c.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 10 (1892), 263, ferner *Nachr. der kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen*, Nr. 6 (1891).

Die Dampfspannung von Zeolithen und deren Substitutionsprodukten.

J. LEMBERG hat in einer Reihe von Arbeiten¹ gezeigt, daß man in vielen Silicaten, besonders in Zeolithen, die Alkalien und Erdalkalien durch Behandeln mit Salzlösungen durch andere Basen substituieren kann. Aus diesen Umwandlungsprodukten stellte dann J. LEMBERG durch Behandeln mit den entsprechenden Salzlösungen wieder die ursprünglichen Silicate her.

So konnte LEMBERG durch Behandeln folgender Zeolithe: Chabasit, Desmin und Heulandit (der untersuchte Desmin und Heulandit waren reine Calcium-Aluminiumsilicate mit unbestimmtem Wassergehalt, während der Chabasit außer Calcium und Aluminium auch noch Natrium enthielt) mit einer 10% igen Kaliumchloridlösung diese Kalksalze in fast reine Kali-Zeolithe überführen und durch Behandeln der Kalisalze mit einer Chlorcalciumlösung das Kalium in den Kali-Zeolithen wieder durch Calcium ersetzen. Die so dargestellten Zeolithe bestehen aus 1—2 mm großen doppelbrechenden Krystallen.

Da der Wassergehalt bei der Substitution des Ca durch K sinkt und nachher bei der Substitution des K durch Ca wieder bis fast auf den Wert der natürlichen Ausgangsprodukte steigt, so nahm schon LEMBERG an, daß man bei der Substitution des Ca durch K in den natürlichen Zeolithen und darauf rückfolgender Substitution des K durch Ca zu Zeolithen kommt, welche mit den natürlichen identisch sind. Es kam nun darauf an, diese Vermutung LEMBERG's sicher zu fundieren; zu diesem Zweck bestimmte ich die Dampfspannungen der natürlichen Zeolithe in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalte, führte dann die Substitution des Ca durch K aus, bestimmte für die so erhaltenen Kalisalze wiederum den Dampfdruck in Abhängigkeit von dem Wassergehalte derselben, substituierte das K schliesslich wieder durch Ca und ermittelte zum dritten Male die Dampfspannungskurven.

Wie wir später sehen werden, sind bei gleichem Wassergehalte die Dampfdrucke der natürlich vorkommenden Zeolithe mit denen ihrer künstlich aus den Kalisalzen hergestellten Calciumsalzen

¹ I. LEMBERG, *Zeitschr. d. Deutsch. Geolog. Gesellsch.* 22 (1870), 353; 24 (1872), 187; 28 (1876), 484; 29 (1877), 457; 35 (1883), 557; 37 (1885), 958; 39 (1887), 559; 40 (1888), 357 u. 624; s. auch GMELIN-KRAUT, *Handbuch* II, 1, S. 746. 856. 864. — LEONHARD, *Neues Jahrb. f. Miner.* 1872, 52.

innerhalb der Versuchsfehler nicht unterschieden. Die Vermutung LEMMERGS, daß die künstlichen Calcium-Zeolithe mit den natürlich vorkommenden identisch sind, ist also durch diese Untersuchung als sicher zutreffend erwiesen.

Die bei 25° bestimmten Dampfdrucke der natürlichen Zeolithe, welche auch über 97% iger Schwefelsäurelösung völlig klar blieben,

Fig. 1.

1. Chabasit. — 2. Desmin. — 3. Heulandit. — 4. Kali-Chabasit. — 5. Kali-Desmin. — 6. Kali-Heulandit.

sind in den Tabellen 1—3 (S. 78) zusammengestellt, in welchen in der letzten Rubrik die molekularen Gewichtsabnahmen (bezogen auf das vollständig gewässerte Hydrat), die die Salze über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen erfahren, angegeben sind. Die Dampfspannungskurven sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, in welcher die Dampfspannungen der Zeolithe in Abhängigkeit von

dem abgegebenen Wasser aufgetragen sind, wobei als Nullpunkt des Wassergehaltes auf der Abszisse der Wassergehalt des über 5 %iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Hydrats angenommen ist.

Von demselben Material, welches zu der Feststellung der Dampfdruckkurven der Zeolithe diente, wurde ein Teil außerordentlich fein gepulvert und ca. 100 Stunden lang bei 100° mit einer 10 %igen Chlorkaliumlösung unter ständigen Umrühren und unter häufigen Erneuern der Chlorkaliumlösung behandelt. Durch diese Digestion wurden die Basen Calcium und Natrium im Chabasit, und das Calcium im Desmin und Heulandit durch Kalium soweit ersetzt, daß bei einer qualitativen Prüfung auf Calcium dasselbe nicht mehr gefunden wurde. Die ganze Masse der so umgewandelten Zeolithe bestand bei allen drei Kalisalzen aus kleinen, doppelbrechenden Plättchen von 1—2 mm Größe. Nachdem den Krystallen ein Teil ihres Wassers über den Schwefelsäurelösungen entzogen war, blieben sie ebenfalls völlig klar. Eine Trübung war unter dem Mikroskop nicht zu bemerken. Wie die Tabellen 4—6 und Fig. 1 zeigen, nimmt auch bei den Substitutionsprodukten der Zeolithe die Dampfspannung bei Wasserentziehung kontinuierlich ab. Auch von diesen umgewandelten Zeolithen wird über 97 %iger Schwefelsäurelösung nicht die gesamte Wassermenge abgegeben.

Die Wassergehalte der über 5 %iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Kali-Zeolithe, sowie, zum Vergleich, die der ursprünglichen Zeolithe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Wassergehalte der über 5 %iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen

	Kali-Zeolithe:	natürlichen Zeolithe:
Chabasit	18.37 %	22.22 %
Desmin	15.44	18.70
Heulandit	14.50	16.47

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß, wenn man die natürlichen Zeolithe in die entsprechenden Kalisalze umwandelt, der Wassergehalt abnimmt, und daß hierbei die Reihenfolge der Wassergehalte von Chabasit, Desmin und Heulandit erhalten bleibt. Chabasit und Kali-Chabasit haben die größten, Heulandit und Kali-Heulandit die geringsten Wassergehalte. Auch die Reihenfolge der Dampfspannungskurven (siehe Fig. 1) der natürlichen Zeolithe und ihrer entsprechenden Kalisalze ist dieselbe; während aber die Substitutionsprodukte der Zeolithe einen geringeren Wassergehalt haben, als die natürlichen, sind die Dampfspannungen für die Kali-Zeolithe

bei demselben Wassergehalte größer, als für die natürlichen Kalk-Zeolithe. Man darf also behaupten, daß die Affinität der Kali-Zeolithe zum Wasser bei allen Wassergehalten kleiner ist, als die der ursprünglichen Calcium-Zeolithe.

Außerdem wurde der natürliche Desmin in derselben Weise durch Behandeln mit einer 10% igen Ammoniumchloridlösung in

Fig. 2.

1. Natürlicher Desmin. — 2. Kali-Desmin. — 3. Ammoniak-Desmin.

einen Ammoniak-Desmin umgewandelt; auch dieses Substitutionsprodukt bestand, wie die Kali-Zeolithe, aus kleinen doppelbrechenden Plättchen. Der Wassergehalt des über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Ammoniak-Desmins betrug 14.79% H_2O der des Kali-Desmins 15.37% H_2O und der des ursprünglichen Desmins 18.70% H_2O . Der Ammoniak-Desmin hat also einen kleineren Wassergehalt, als der Kali-Desmin, und dieser wiederum einen

kleineren, als der natürliche Desmin. Die Reihenfolge der Dampfspannungen bei gleichem Wassergehalte ist, wie aus Fig. 2 ersichtlich, bei allen Wassergehalten die umgekehrte. (Tabelle 7).

Hierauf wurden die Kali-Zeolithe durch 100 stündiges Behandeln mit einer 20%igen Chlorcalciumchloridlösung bei 100° unter dreimaligem Erneuern der Calciumchloridlösung in die Calciumsalze verwandelt. Die Prüfung auf Alkalien ergab nach Entfernung der Kieselsäure, des Calciums und des Aluminiums nur noch Spuren von Alkalien. Auch die Calcium-Zeolithe bestanden aus ähnlichen, doppelbrechenden Kryställchen wie die Kali-Salze und blieben ebenso wie diese auch über 97%iger Schwefelsäurelösung noch klar. Die Dampfdrucke findet man in den Tabellen 8—10.

In der folgenden Tabelle sind für die natürlichen Zeolithe und die künstlichen Calcium-Zeolithe die Wasserabnahmen in % H_2O , welche die natürlichen Zeolithe und die Calciumsalze über verschieden konzentrierten Schwefelsäurelösungen im Gleichgewichtszustand erfahren, zusammengestellt.

% H_2SO_4	Künstlich. Ca-Chabasit	Natürlich. Chabasit	Künstl. Ca-Desmin	Natürl. Desmin	Künstl. Ca-Heulandit	Natürl. Heulandit
10	0.07	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02
30	0.22	0.20	0.11	0.11	0.09	0.08
60	0.54	0.53	0.34	0.32	0.28	0.27
80	1.49	1.46	0.73	0.69	0.56	0.53
97	2.26	2.22	1.73	1.70	1.57	1.53

Diese Gehalte unterscheiden sich voneinander, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Kali-Zeolithe noch nicht völlig in die Ca-Zeolithe umgewandelt waren, doch liegen die Differenzen dieser Wassergehalte innerhalb der Fehlergrenzen. Auch die Wassergehalte der über 5%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen künstlich dargestellten Calcium-Zeolithe stimmen mit denen der natürlichen annähernd überein, doch ist nicht zu verkennen, daß die natürlichen Zeolithe immer einen etwas größeren Wassergehalt haben, als die entsprechenden künstlich dargestellten Calcium-Zeolithe.

Wassergehalt in % H_2O :

Natürlicher Chabasit	22.22 %
Künstlicher Ca-Chabasit	21.80
Natürlicher Desmin	18.70
Künstlicher Ca-Desmin	18.41
Natürlicher Heulandit	16.47
Künstlicher Ca-Heulandit	16.20

Da aber die Wassergehalte bei ihrer Verminderung für den natürlichen und den künstlichen Calcium-Zeolith bei demselben Dampfdruck sich nicht um mehr, als die möglichen Fehlergrenzen unterscheiden, und da die Kurven vollkommen parallel verlaufen, so ist wohl der Beweis erbracht, daß die künstlich dargestellten Calcium-Zeolithe mit den natürlichen identisch sind.

Konzentr. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelös. in % H_2SO_4	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 1. Chabasit.

10	1	0.20	0.06
20	2	0.40	0.12
30	3	0.64	0.20
40	3	0.84	0.26
50	3	0.97	0.30
60	3	1.73	0.53
70	3	2.94	0.90
80	20	4.76	1.46
90	30	6.90	2.12
97	36	7.24	2.22

Tabelle 2. Desmin.

10	1	0.11	0.04
20	1	0.20	0.07
30	1	0.32	0.11
40	2	0.43	0.15
50	2	0.63	0.22
60	3	0.92	0.32
70	3	1.32	0.46
80	3	1.98	0.69
90	20	4.21	1.47
97	30	4.87	1.70

Tabelle 3. Heulandit.

10	2	0.06	0.02
20	2	0.12	0.04
30	2	0.24	0.08
40	3	0.35	0.12
50	3	0.50	0.17
60	3	0.79	0.27
70	10	1.15	0.39
80	10	1.56	0.53
90	30	3.70	1.26
97	30	4.50	1.53

Konzentr. der Schwefel- Zeit Gewichtsverluste
säurelösg. in % H_2SO_4 in Tagen in % H_2O in g-Molekülen Wasser

Tabelle 4. Kali-Chabasit.

10	1	0.24	0.08
20	1	0.43	0.14
30	2	0.82	0.27
40	2	1.16	0.38
50	5	2.19	0.72
60	5	3.54	1.16
70	5	4.74	1.56
80	10	6.79	2.23
90	20	9.36	3.07
97	20	9.58	3.14

Tabelle 5. Kali-Desmin.

10	2	0.11	0.04
20	2	0.30	0.11
30	2	0.49	0.18
40	6	0.71	0.26
50	6	1.21	0.44
60	6	1.81	0.66
70	14	2.44	0.89
80	14	4.41	1.61
90	24	5.86	2.14
97	24	6.14	2.24

Tabelle 6. Kali-Heulandit.

10	2	0	0
20	2	0.18	0.07
30	3	0.39	0.14
40	3	0.56	0.20
50	3	0.98	0.36
60	5	1.40	0.51
70	5	1.99	0.72
80	10	3.12	1.13
90	20	5.75	2.08
97	30	6.02	2.18

Tabelle 7. Ammoniak-Desmin.

10	1	0.12	0.04
20	1	0.42	0.14
30	3	0.62	0.21
40	3	1.01	0.34
50	6	1.55	0.52
60	6	2.41	0.81
70	12	3.74	1.26
80	20	5.59	1.88
90	20	6.95	2.34
97	30	7.31	2.46

Konzentr. der Schwefel- Zeit Gewichtsverluste
säurelsg. in % H_2SO_4 in Tagen in % H_2O in g-Molekülen Wasser

Tabelle 8. Calcium-Chabasit.

10	2	0.23	0.07
20	2	0.42	0.13
30	3	0.72	0.22
40	3	0.85	0.26
50	6	1.01	0.31
60	6	1.76	0.54
70	10	3.02	0.93
80	20	4.85	1.49
90	20	7.00	2.15
97	30	7.35	2.26

Tabelle 9. Calcium-Desmin.

10	2	0.11	0.04
20	2	0.20	0.07
30	6	0.32	0.11
40	6	0.46	0.16
50	6	0.69	0.24
60	10	0.98	0.34
70	10	1.41	0.49
80	20	2.09	0.73
90	20	4.30	1.50
97	30	4.96	1.73

Tabelle 10. Calcium-Heulandit.

10	1	0.06	0.02
20	1	0.12	0.04
30	2	0.27	0.09
40	2	0.38	0.13
50	5	0.53	0.18
60	5	0.83	0.28
70	10	1.24	0.41
80	20	1.65	0.56
90	20	3.80	1.29
97	30	4.63	1.57

Hydratische Kieselsäuren.

G. TSCHERMAK¹ hat eine für die Chemie der Silicate außerordentlich wichtige Frage, nämlich die nach der chemischen Identität der aus verschiedenen Mineralien abgeschiedenen Kieselsäuren aufgeworfen und durch Versuche zu entscheiden gesucht, ob in den

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 349; *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 112 I (1903), 355.

aus Silicaten hergestellten hydratischen Kieselsäuren das Verhältnis des Wassers zum Anhydrid ein einfaches, ganzzahliges ist, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen verlangt, und ob ferner ein Zusammenhang zwischen der Konstitution dieser hydratischen Kieselsäuren und der der Mineralien, aus denen sie abgeschieden sind, besteht. TSCHERMAK bestimmte die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers aus Kieselsäurehydraten, die aus verschiedenen Silicaten hergestellt waren, an freier Luft und stellte die pro Zeiteinheit verdampfte Menge in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dar; auf den so erhaltenen Kurven fand er Knickpunkte. Den Wassergehalt, bei dem ein solcher Knickpunkt auftritt, sprach er als den Wassergehalt eines bestimmten Hydrats an.

O. MÜGGE¹ und I. M. VAN BEMMELEN² haben gegen die Realität der von TSCHERMAK angenommenen Hydrate Bedenken geäußert. MÜGGE weist zunächst darauf hin, daß die Lage des Knickpunktes auf den TSCHERMAKschen Kurven nicht scharf zu bestimmen ist, und daß daher verschiedene Formeln für das aus einem und demselben Mineral dargestellte Kieselsäurehydrat möglich sind; dann zeigte MÜGGE, daß sich die Lage des Knickpunktes mit der Verdampfungsgeschwindigkeit und mit der Temperatur beträchtlich ändert. Er fand z. B. bei verschiedenen Temperaturen für die aus Natrolith abgeschiedenen hydratischen Kieselsäuren folgende Wassergehalte:

$t = 9^{\circ}$	$\text{H}_2\text{O} = 33.5\text{—}46\%$
18.5	$\text{H}_2\text{O} = 37.9\text{ (}37\text{—}40\text{)}\%$
32.5	$\text{H}_2\text{O} = 35.1\text{ (bis }31.9\text{)}\%$
33.3	$\text{H}_2\text{O} = 20.0\% \text{ (ca.)}$

Ferner hegt MÜGGE Bedenken, „ob die von TSCHERMAK durch Behandlung einiger Mineralien bei erheblich oberhalb 40° dargestellten Säuren wirklich die in ihnen enthaltenen sind“.

VAN BEMMELEN ist der Ansicht, daß die bei der Zersetzung von Silicaten erhaltenen Kieselsäurehydrate keine chemischen Verbindungen sind, in denen H_2O und SiO_2 in stöchiometrischen Verhältnissen enthalten sind, sondern „Absorptionsverbindungen“, die das Wasser mechanisch gebunden enthalten. In seinen Arbeiten³

¹ *Centrbl. für Mineralogie, Geolog. usw.* 1908, Nr. 5, S. 129.

² *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 225.

³ *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 233; 18 (1898), 14. 98; 20 (1899), 185; 23 (1899), 111 u. 321; 30 (1902), 265; 36 (1903), 380; 49 (1906), 125.

zeigte VAN BEMMELEN, daß die Dampfspannungskurven der hydratischen Kieselsäuren wohl Richtungsänderungen, aber keine Sprünge aufweisen, die auf Hydrate hindeuten, in denen das Verhältnis von H_2O und SiO_2 ein ganzzahliges ist. Er zeigte dann, daß die Dampfspannungskurven der aus Wasserglaslösungen und anderen Siliciumverbindungen abgeschiedenen Kieselsäuregels ganz verschiedenes Aussehen haben, je nachdem dieselben aus verdünnten oder konzentrierten Wasserglaslösungen abgeschieden waren; ferner konnte er beweisen, daß das Alter des Gels und die Geschwindigkeit, mit der das Wasser aus demselben verdampfte, von großem Einfluß auf die Dampfspannung der Kieselsäurehydrate sind. Er erhielt so für identische Hydrate ganz verschiedene Dampfspannungskurven. VAN BEMMELEN fand auch auf seinen Entwässerungskurven Knickpunkte, die nahe bei den von TSCHERMAK gefundenen liegen; er erklärt dieselben aber durch Umwandlungen, die im inneren Bau des Gels vor sich gehen, was dadurch bestätigt wurde, daß der Gel trübe wurde.

Wenn die Kieselsäurehydrate wirkliche Hydrate sind, analog den wohlbekannten Salzhydraten, dann müßte sich die Verdampfungsgeschwindigkeit mit dem Wassergehalte diskontinuierlich ändern. Ein Knickpunkt auf der Kurve der Verdampfungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration kann unter keinen Umständen die Existenz eines Hydrats beweisen, sondern würde nur auf Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers aus dem Innern zur Oberfläche des Hydrats bei Änderung des Wassergehaltes im Gel hinweisen.

Vor allen Dingen schien es wichtig die Frage zu entscheiden, ob die Kieselsäurehydrate, welche aus verschiedenen Mineralien abgeschieden werden können, bei gleichem Wassergehalte dieselben Gleichgewichtsdrucke besitzen.

Die Silicate wurden, um Umwandlung der abgeschiedenen Kieselsäuren möglichst zu vermeiden, bei 15° mit konzentrierter HCl mehrere Wochen stehen gelassen; die Salzsäure wurde häufig erneuert; dann wurden die Kieselsäurehydrate nach TSCHERMAKS Angaben¹ durch wiederholtes Dekantieren mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gereinigt und abgenutscht. Durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure überzeugte ich mich von der Reinheit der Kieselsäuregallerte.

Bekanntlich scheidet sich die Kieselsäure, wie auch sonst be-

¹ l. c.

obachtet, aus wasserhaltigen Silicaten durch Salzsäure schon in der Kälte schnell und leicht ab. Daher wurden zunächst Chabasit, Desmin und Heulandit durch Salzsäure zersetzt; die Abscheidung war bereits nach 10—12 Tagen quantitativ erfolgt. Auch der Olivin war bereits nach 3 Wochen vollkommen zersetzt; beim Labradorit war eine Einwirkung der Salzsäure von 2 Monaten erforderlich, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden. Albit war selbst nach 3 Monaten noch nicht merklich von konzentrierter Salzsäure in der Kälte angegriffen.

Beim Übergießen des Chabasits mit konzentrierter Salzsäure scheidet sich die Kieselsäure bekanntlich gallertförmig aus; nach 2 Tagen setzte sie sich alsdann als feines Pulver ab.¹ Beim Behandeln von Heulandit und Desmin mit konzentrierter Salzsäure schied sich die Kieselsäure gleich als feines Pulver ab, welches Polarisationserscheinungen zeigte, worauf schon früher von RINNE² hingewiesen wurde. Die aus Olivin und Labradorit abgeschiedenen hydratischen Kieselsäuren waren körnig.

Ich habe zuerst versucht, alle Kieselsäurehydrate über 5%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht zu bringen; da sich jedoch die Hydrate, nachdem sie über 5%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommen waren, noch feucht anfühlten, konnte ich wohl annehmen, daß die verschiedenen Schichten verschiedenen Wassergehalt besaßen. Da ich aber ein pulverförmiges Ausgangsmaterial gebrauchte, das gut gemengt werden konnte, wurden die aus Chabasit, Desmin und Heulandit abgeschiedenen Kieselsäurehydrate über einer 10%igen, die hydratischen Kieselsäuren, die durch Zersetzung von Olivin und Labradorit entstanden, über einer 20%igen Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht.

Es wurden nun die Dampfspannungen in Abhängigkeit von dem Wassergehalte der aus den verschiedenen Mineralien abgeschiedenen Kieselsäurehydrate bestimmt, wobei sich herausstellte, daß sich die Dampfspannungen mit abnehmendem Wassergehalte bei sämtlichen hydratischen Kieselsäuren kontinuierlich änderten, und daß die aus verschiedenen Mineralien abgeschiedenen Kieselsäuren bei gleichem Wassergehalte verschiedene Dampfdrucke aufwiesen, was aus den Tabellen 11—15 (S. 87) und der Fig. 3 zu ersehen ist.

In dem Diagramm sind als Ordinaten die Dampfspannungen

¹ Es ist also möglich, daß hier eine Umwandlung der Kieselsäure eingetreten ist.

² *Centrbl. f. Mineralog. usw.* 1902, 594.

der Schwefelsäurelösungen bei 25° in Millimetern und als Abszissen die Wassergehalte der hydratischen Kieselsäuren in Grammmolekülen Wasser aufgetragen, wobei als Nullpunkt auf der Abszisse die Zusammensetzung des Anhydrids SiO_2 angenommen wurde.

Fig. 3.

1. Kieselsäurehydrat aus Chabasit. — 2. Kieselsäurehydrat aus Desmin. —
3. Kieselsäurehydrat aus Heulandit. — 4. Kieselsäurehydrat aus Olivin. —
5. Kieselsäurehydrat aus Labradorit.

Die Dampfspannungskurven verlaufen bei sämtlichen Hydraten kontinuierlich. Über den Schwefelsäurelösungen geringer Konzentration bewirkt eine kleine Dampfdruckverminderung eine beträchtliche Wasserabgabe, während über den konzentrierten Schwefelsäurelösungen eine erhebliche Druckänderung nur eine geringe Änderung im Wassergehalte hervorruft. Eine Diskontinuität, die auf

ein Hydrat hindeuten könnte, in welchem das Verhältnis von SiO_2 und H_2O ein ganzzahliges ist, wurde auf keiner Kurve beobachtet.

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleiche die Wassergehalte der verschiedenen Kieselsäurehydrate in Grammolekülen H_2O über einigen Schwefelsäurelösungen zusammengestellt.

Konz. d. Schwefelsäurelsg. in % H_2SO_4	Wassergehalt der Kieselsäurehydrate aus				
	Chabasit	Desmin	Heulandit	Olivin	Labradorit
10	0.78	0.60	0.72	1.02	0.80
40	0.53	0.43	0.44	0.38	0.38
70	0.22	0.23	0.21	0.26	0.24
97	0.06	0.03	0.06	0.17	0.12

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die aus verschiedenen Mineralien hergestellten hydratischen Kieselsäuren bei gleichem Dampfdruck verschiedenen Wassergehalt aufweisen. Diese Verschiedenheit kann einmal darauf beruhen, daß die verschiedenen Kieselsäurehydrate wirklich chemisch voneinander unterschieden sind; dann aber kann dieselbe, wie schon VAN BEMMELEN¹ zeigte, auch auf die verschiedene Bereitungsweise, auf das verschiedene Alter der Gels, auf die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der das Wasser aus dem Innern der Gels zur Oberfläche hin diffundiert, und auf die Geschwindigkeit, mit der das Wasser den Gels entzogen wird, zurückzuführen sein. Daß diese Faktoren einen recht erheblichen Einfluß auf die Form der Dampfspannungskurven ausüben, wies VAN BEMMELEN an einer Reihe von Gels nach, die verschieden alt und aus Wasserglaslösungen verschiedener Konzentration sowie aus einigen anderen Siliciumverbindungen dargestellt waren. VAN BEMMELEN führte diese Unterschiede auf Umwandlungen, die im inneren Bau des Gels stattfinden, zurück. Dafür, daß sich der Gel im Laufe der Zeit verändert, spricht die folgende Erscheinung. Bringt man nämlich ein Hydrat, das über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen bereits ins Gleichgewicht gekommen ist, über einer Schwefelsäurelösung höherer Konzentration ins Gleichgewicht, so verliert es mehr Wasser, als ein Hydrat, welches gleich über dieser Schwefelsäurelösung höherer Konzentration ins Gleichgewicht gekommen ist. Diese Erscheinung wiesen die sämtlichen Kieselsäurehydrate auf. Das folgende Beispiel möge diese Erscheinung zeigen. 0.9262 g aus Chabasit abgeschiedene Kieselsäure hatten über 40%iger Schwefelsäurelösung 6.14% H_2O , über 50%iger Säure 8.55% H_2O und

¹ l. c.

über einer Schwefelsäurelösung von 60% H_2SO_4 11.89% H_2O verloren, während die direkt über 60%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen 0.7612 g Kieselsäurehydrat nur 11.01%, also fast 0.9% H_2O weniger abgegeben hatten.

Die Frage, ob die aus verschiedenen Mineralien hergestellten hydratischen Kieselsäuren verschiedene chemische Hydrate sind, muß also noch offen bleiben.

Konz. der Schwefelsäurelösungen in % H_2SO_4	Zeit in Tagen	Wassergehalte	
		in % H_2O bezogen auf SiO_2	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 11. Kieselsäure aus Chabasit.

2	15	53.11	1.78
5	15	32.21	1.08
10	15	23.28	0.78
20	20	19.11	0.64
30	20	17.32	0.58
40	20	15.83	0.53
50	30	12.54	0.42
60	30	9.85	0.33
70	30	6.57	0.22
80	30	3.28	0.11
90	40	2.09	0.07
97	40	1.79	0.06

Tabelle 12. Kieselsäure aus Desmin.

2	20	34.04	1.14
5	20	23.00	0.77
10	20	17.91	0.60
20	20	17.02	0.57
30	20	16.12	0.54
40	30	12.83	0.43
50	30	10.74	0.36
60	30	8.65	0.29
70	30	6.87	0.23
80	40	2.69	0.09
90	40	1.19	0.04
97	40	0.90	0.03

Tabelle 13. Kieselsäure aus Heulandit.

2	15	54.02	1.81
5	15	31.04	1.04
10	15	21.50	0.72
20	15	18.81	0.63
30	20	15.52	0.52
40	20	13.13	0.44
50	20	10.45	0.35

Konz. der Schwefel- säurelösungen in % H_2SO_4	Zeit in Tagen	Wassergehalte	
		in % H_2O bezogen auf SiO_2	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 13. Fortsetzung.

60	20	8.05	0.27
70	30	6.27	0.21
80	30	4.18	0.14
90	40	2.39	0.08
97	40	1.79	0.06

Tabelle 14. Kieselsäure aus Olivin.

5	20	67.78	2.27
10	20	30.44	1.02
20	20	17.02	0.57
30	20	13.73	0.46
40	20	11.34	0.38
50	30	10.15	0.34
60	30	8.65	0.29
70	30	7.76	0.26
80	30	6.57	0.22
90	40	5.37	0.18
97	40	5.07	0.17

Tabelle 15. Kieselsäure aus Labradorit.

5	20	51.40	1.72
10	20	23.87	0.80
20	20	14.03	0.47
30	25	12.54	0.42
40	25	11.34	0.38
50	30	10.15	0.34
60	30	8.65	0.29
70	30	7.16	0.24
80	40	5.97	0.20
90	40	4.78	0.16
97	50	3.58	0.12

Über die Dampfspannung und Konstitution der Tone.

Im wesentlichen sind die Tone wasserhaltige Aluminiumsilicate, die durch Verwitterung von Mineralien, besonders von Feldspaten entstanden sind. Meistens sind die Tone durch Beimengungen verunreinigt, so daß es sehr schwierig ist, unter der großen Menge von Tonarten bestimmte Verbindungen zu charakterisieren und Formeln für sie aufzustellen. Wie sehr die Angaben über die Zusammensetzung der Tone bei den einzelnen Autoren schwanken,

sollen die folgenden Beispiele zeigen. RAMMELSBERG und BISCHOFF¹ gaben für reinen Ton die Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an, oder, da ein Teil des Wassers fester gebunden ist, als der andere, die Formel: $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. FORCHHAMMER¹ erteilte dem Kaolin von Passau nach seinen Analysen die Zusammensetzung: $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. BROUGNIART und MALAGUTI stellten für gewisse Tone die Formel: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf. Besonders groß sind die Differenzen in den Wassergehalten der verschiedenen Tonarten.

H. LE CHATELIER² hat betreffs der Konstitution der Tone einen wesentlichen Fortschritt angebahnt, indem er das Verhalten der verschiedenen Tone beim Erhitzen untersuchte. Er nahm Erhitzungskurven auf, indem er die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit bestimmte, und fand, daß bei der Wasserabgabe nicht nur Verzögerungen in dem Temperaturanstiege eintreten, die dem Verluste des Hydratwassers entsprechen, sondern auch plötzliche Beschleunigungen, die auf Reaktionen hindeuten, bei denen Wärme frei wird. LE CHATELIER erhielt auf diese Weise für sämtliche Tonarten fünf wohl voneinander unterschiedene Typen von Erhitzungskurven, auf Grund deren er die Tone in folgende fünf Gruppen einteilte:

- I. Halloysite und feuerfeste, plastische Tone, Lehm, sedimentäre Tone; Zusammensetzung: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O Aq.}$
- II. Kaoline; Zusammensetzung: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O.}$
- III. Collyrit und Allophan; Zusammensetzung: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ Aq.}$
- IV. Pyrophyllit; Zusammensetzung: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O.}$
- V. Montmorillonit; Zusammensetzung: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O Aq.}$

Für diese Tone habe ich die Dampfspannungskurven bestimmt; es zeigte sich hierbei, daß der Dampfdruck des locker gebundenen, hydratischen Wassers kontinuierlich mit dem Wassergehalte des Tones abnimmt, während das Konstitutionswasser selbst über 97% iger Schwefelsäurelösung nach 2—3 Monaten nicht entweicht. Auf diese Weise konnte quantitativ festgestellt werden, wieviel Wasser hydratisch und wieviel als Konstitutionswasser gebunden war. Die Methode von LE CHATELIER ist leicht und schnell auszuführen, aber sie erlaubt nur qualitativ zu prüfen, ob ein Ton neben Konstitutionswasser auch hydratisch gebundenes Wasser enthält, nicht aber die Quantität des hydratischen Wassers zu bestimmen, weil die Menge des ab-

¹ DAMMER, Handb. d. anorg. Chem. III, S. 111 u. 175 (1893).

² *Compt. rend.* 104 (1887), 1443. 1517; *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 396.

gegebenen Wassers bei der LE CHATELIERSchen Erhitzungsmethode schwierig scharf zu bestimmen ist.

Die Tone wurden sämtlich über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht, und ihre Wassergehalte durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die meisten hier untersuchten Tone waren von dem Rheinischen Mineralienkontor von Dr. F. Krantz aus Bonn bezogen. Die sedimentären Tone wurden mir in dankenswerter Weise von Herrn Prof. POMPECKJ zur Verfügung gestellt.

Gruppe I.

Die erste Gruppe umfasst die meisten und wichtigsten Tone. LE CHATELIER fand, daß das Wasser bei diesen Tönen verschieden fest gebunden ist; der eine Teil entweicht bei 150°, während der andere erst über 500° fortzugehen beginnt; er gibt für die hierher gehörenden Tone die Formel $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{OAq}$ an, aus der also hervorgeht, daß sie neben den 2 Molekülen Konstitutionswasser noch eine unbestimmte Menge hydratisches Wasser enthalten.

Zu dem gleichen Resultate führten auch meine Untersuchungen. Von den folgenden hierher gehörenden Tönen wurden die Dampfspannungskurven bei 25° bestimmt.

1. Ton von Grofs-Almerode (Kassel).
2. Plastischer Ton (Kreuzberg bei Bonn).
3. Feuerfester Ton (Lannesdorf bei Bonn).
4. Lehm.
5. Ornatenton (Barkhausen an der Hunte).
6. Ton aus dem unteren braunen Jura.
7. Wealdenton.
8. Roter Bolus.
9. Weißer Bolus.

1. Ton von Grofs-Almerode (bei Kassel).

Dieser Ton war der reinste von den zu dieser Gruppe gehörenden Tönen. Die Wasserbestimmungen des über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Tones ergaben 26.82 und 26.61% H_2O . Beim Erhitzen auf 105—120° verlor er 17.3% H_2O ; die gleiche Menge wurde auch über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration abgegeben, während der Rest (9.5% H_2O) erst bei höheren Temperaturen entweicht; diese 9.5% H_2O entsprechen 1.6 Gramm-Molekülen Wasser bezogen auf 1 Mol. Anhydrid

(2 Gramm-Molekülen Wasserwürden 11.7% H_2O entsprechen). Wegen der Beimengungen wurden keine genaueren Resultate für das Konstitutionswasser erhalten. Um nun zu prüfen, ob der Ton wirklich 2 Gramm-Moleküle Wasser enthält, wurde er von den Beimengungen durch dreimaliges Schlämmen möglichst getrennt; dieser gereinigte Ton enthielt 24.02% H_2O , von denen 11.95% H_2O beim Erhitzen auf 130° und über 97%iger Schwefelsäurelösung abgegeben wurden, während 12.07% H_2O fester gebundenes Konstitutions-

Fig. 4.

1. Ton von Groß-Almerode. — 2. Plastischer Ton. — 3. Feuerfester Ton. —
 4. Lehm. — 5. Ornamenten. — 6. Ton aus dem unteren braunen Jura. —
 7. Wealden-Ton. — 8. Roter Bolus. — 9. Weißer Bolus.

wasser sind. Diesem Prozentgehalte entsprechen 1.97 Gramm-Moleküle Wasser. Hierdurch ist also erwiesen, daß der reine Ton 2 Moleküle Wasser enthält.

Das weniger fest gebundene Wasser wird über den Schwefelsäurelösungen kontinuierlich abgegeben, was aus Tabelle 16 (S. 98) und den Fig. 4 und 5 ersichtlich ist. Dieses Wasser wird wieder auf-

genommen, wenn man den Ton über 5%ige Schwefelsäurelösung bringt; der über einer Schwefelsäurelösung von 97% H_2SO_4 ins Gleichgewicht gekommene Ton wurde wieder gewässert, indem er über Schwefelsäurelösungen geringerer Konzentration ins Gleichgewicht gebracht wurde; hierbei wurden über Schwefelsäurelösungen entsprechender Konzentration die bei der Entwässerung gefundenen

Fig. 5.

1. Ton von Groß-Almerode. — 10. Halloysit. — 11. Kaolin. — 12. Collyrit. — 13. Montmorillonit.

Wassergehalte wieder erhalten. Die Entwässerung und Wiederwässerung sind also reversible Vorgänge; dieses Verhalten zeigen sämtliche Tone.

Die nun folgenden Tone habe ich einer Reinigung durch den Schlämmprozess nicht unterworfen, so daß ich mich hier nur auf den Nachweis beschränken konnte, daß das Wasser auch in diesen Tönen verschieden fest gebunden ist.

2. Plastischer Ton vom Kreuzberg bei Bonn.

Die plastischen Tone enthalten wenig Sand, aber viel Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und etwas Eisenoxyd beigemengt. Die Wasserbestimmungen des vollständig gewässerten Tones ergaben die Werte 14.69 und 14.73% H_2O ; über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration, sowie beim Erhitzen auf 110—130° verlor dieser Ton 9.3% H_2O (s. Tabelle 17 und Fig. 4). Man sieht also, daß auch bei diesem Tone das Wasser in zwei Anteilen gebunden ist; wegen der oben angeführten Beimengungen ist es aber nicht möglich, das Verhältnis von Wasser zu der Substanz des eigentlichen Tons zu bestimmen.

3. Feuerfester Ton von Lannesdorf bei Bonn.

Im Gegensatz zum plastischen Ton enthält der feuerfeste Ton viel Sand und nur geringe Mengen von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat. Die Wasserbestimmungen ergaben 10.87 und 10.86% H_2O ; auf 110—130° erhitzt, verlor der feuerfeste Ton 8.1% H_2O ; die gleiche Menge wurde über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration abgegeben (siehe Tabelle 18 und Fig. 4).

4. Lehm.

Lehm ist ein mit viel Quarzsand, Eisenoxyd und Calciumcarbonat gemengter Ton von gelber Farbe; der untersuchte Lehm enthielt 16.38—16.55% H_2O , von denen über 97% iger Schwefelsäurelösung und beim Erhitzen auf 110—130° 13.28—13.40% H_2O abgegeben wurden. Also auch beim Lehm ist das Wasser in zwei verschiedenen Teilen an das Silicat gebunden (siehe Tabelle 19 und Fig. 4).

5., 6. und 7. Ornatenton von Barkhausen an der Hunte (Tabelle 20).
Ton aus dem unteren braunen Jura (Tabelle 21). Wealden-Tonschiefer
von Osnabrück (Tabelle 22).

Diese Tone bildeten harte, dunkelgrau gefärbte Gesteinsmassen; sie enthielten besonders kohlensauen Kalk und Eisenoxyd beigemengt. Der Ornatenton verlor beim Erhitzen auf 110—130°, sowie über den konzentrierteren Schwefelsäurelösungen 6.1% H_2O , der Ton aus dem unteren braunen Jura 10.9% H_2O und der Wealden-Tonschiefer 4% H_2O . Die Wasserbestimmungen der über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Tone ergaben

für den Ornatenton 12.66 und 12.85% H_2O , für den Ton aus dem unteren braunen Jura 18.40 und 18.56% H_2O und für den Wealden-Tonschiefer 13.39 und 13.61% H_2O ; auch diese sedimentären Tone zeigen ein ähnliches Verhalten, wie der reine Ton (Fig. 4).

8. und 9. Roter Bolus (Tabelle 23). Weißer Bolus (Tabelle 24).

Die Bole sind wasserhaltige Silicate von Tonerde und Eisen-oxyd von sehr wechselnder Zusammensetzung; der weiße Bolus enthält außerdem noch kohlen-saures Calcium und Magnesium beigemengt. Der Wassergehalt des roten Bolus wurde zu 11.94 und 11.92% H_2O , der des weißen zu 12.09 und 12.08% H_2O bestimmt. Beim Erhitzen auf 110—130° verlieren die beiden Bole die gleiche Menge, wie über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration, und zwar der rote Bolus 8% und der weiße 5.2% H_2O (Fig. 4).

Fassen wir nun die gefundenen Resultate zusammen, so sieht man, daß bei sämtlichen in diese Gruppe gehörenden Tonen das Wasser in zwei getrennten Anteilen gebunden ist; bei den reinen Tonen liefs sich zeigen, daß der fester gebundene Anteil 2 Molekülen Wasser pro 1 Molekül Anhydrid entspricht, während die Menge des lockerer gebundenen Wassers unbestimmt ist. Dies Resultat stimmt also mit LE CHATELIERS Befunden vollkommen überein.

Betrachten wir die in Fig. 4 zusammengestellten Dampfdruckkurven der verschiedenen Tone, so sehen wir, daß die Kurven für den plastischen Ton (2), den Lehm (4), den Ornatenton (5), Wealdenton (7) und für den roten Bolus (8) annähernd einander parallel verlaufen; ein solcher Parallelismus ist dann zu erwarten, wenn sich die Tone voneinander durch den Gehalt an Beimengungen, die einen Wasserdampfdruck gleich 0 haben, unterscheiden. Im allgemeinen verlaufen aber die Dampfdruckkurven der verschiedenen Tone nicht parallel; man kann also diesen Nichtparallelismus nicht auf derartige Beimengungen zurückführen, sondern muß annehmen, daß die Ursache der Differenzen in den Dampfspannungskurven dieser Tone entweder durch Beimengungen anderer hydratischer Stoffe, wie Zeolithe, bedingt oder aber vielleicht auf das verschiedene Alter der Tone zurückzuführen ist. Diese Fragen könnten durch fraktioniertes Schlämmen der Tone und durch Bestimmung der Dampfspannungskurven der einzelnen Fraktionen entschieden werden, und mir scheint dieser Weg vielleicht für die nähere Untersuchung der Ackerkrume für die Zukunft von Bedeutung.

Halloysit.

Nur betreffs eines Tons sind meine Resultate von denen LE CHATELIERS verschieden, nämlich betreffs des Halloysits. LE CHATELIER fand auch für diesen Ton die Formel $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Aq, während ich für einen von KRANTZ unter der Bezeichnung Halloysit bezogenes Mineral nicht 2, sondern 1 Molekül Konstitutionswasser fand. Dieser Halloysit von LAURION enthielt 27.58—27.62% H_2O , 38.41% SiO_2 und 32.79% Al_2O_3 . Diese Prozentgehalte von SiO_2 und Al_2O_3 ergeben das molekulare Verhältnis 0.636 SiO_2 zu 0.321 Al_2O_3 oder 2SiO_2 zu $1\text{Al}_2\text{O}_3$, welches die Formel ja auch verlangt. Beim Erhitzen auf 110—130°, sowie über einer 97%igen Schwefelsäurelösung verliert der Halloysit 21.4% H_2O ; der Rest, das fester gebundene Konstitutionswasser, beträgt 6.2% H_2O ; 1 Mol. H_2O entsprechen 5.9% H_2O . Die 21.4% H_2O werden über den Schwefelsäurelösungen kontinuierlich abgegeben, was aus Fig. 5 und der Tabelle 25 ersichtlich ist. Diese Differenz zwischen LE CHATELIERS und meinen Befunden ist wohl auf eine Verschiedenheit des so schwierig zu identifizierenden Mineralen zurückzuführen.

Gruppe II.

Kaolin.

Meistens wird dem Kaolin die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben; oft findet man auch die Formel $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$,¹ also 1 Molekül Konstitutionswasser und 1 Molekül lockerer gebundenes hydratisches Wasser, denn man fand, daß ein Teil des Wassers schon bei niedrigerer Temperatur entweicht, während der andere Teil erst durch längeres Glühen vertrieben werden konnte. LE CHATELIER fand hingegen nach seiner Erhitzungsmethode nur eine einzige, sehr ausgesprochene Verzögerung des Temperaturanstieges, die bei 770° aufhörte, und schloß hieraus, daß der Kaolin kein hydratisches Wasser enthält. Von diesem von LE CHATELIER gefundenen Resultat weichen aber meine Versuchsergebnisse ab. Die Wasserbestimmungen ergaben nämlich die Werte 14.03 und 14.20% H_2O ; die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 13.7% H_2O . Beim Erwärmen auf 110—130° wurden 3.34—3.55% H_2O abgegeben; die gleiche Wassermenge verlor der Kaolin über den Schwefelsäure-

¹ I. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 314. — TH. I. THUGGTT, *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 65.

lösungen höherer Konzentration. Die Wasserabgabe über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen erfolgte kontinuierlich (Tabelle 26 und Fig. 5). Hieraus folgt also, daß auch der Kaolin, genau wie die in Gruppe I beschriebenen Tone das Wasser in zwei getrennten Anteilen gebunden enthält; nur ist hier das Verhältnis des fest und des hydratisch gebundenen Wassers bezogen auf das Anhydrid $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ein anderes. Im Kaolin sind 10.6% H_2O als Konstitutionswasser enthalten; diesem Gehalt entsprechen 1.5 Gramm-Moleküle Wasser, bezogen auf das Anhydrid. Man muß also dem Kaolin die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{OAq}$ geben, oder besser $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{OAq}$.

Gruppe III.

Collyrit.

LE CHATELIER stellte für die in diese Gruppe gehörenden Tone Collyrit und Allophan die Formel $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Aq}$ auf. Er gibt an, daß „das Wasser teilweise hygroskopisches, teilweise gebundenes sein muß, wenn überhaupt ein Unterschied zwischen diesen beiden Zuständen des Wassers besteht; jedenfalls war es mir unmöglich, die beiden Zustände zu unterscheiden“. Die von mir am Collyrit von Laubach in Hessen angestellten Versuche ergaben, daß auch in diesem Tone das Wasser verschieden fest gebunden war. Die Analyse des Collyrits ergab 25.21—25.39% H_2O , 45.14% Al_2O_3 und 27.03% SiO_2 ; aus diesen Prozentgehalten von Al_2O_3 und SiO_2 ergibt sich das molekulare Verhältnis von Al_2O_3 zu $\text{SiO}_2 = 0.443$ zu 0.448. Beim Erhitzen des Collyrits auf 110—130° wurden 9.9 bis 10.1% H_2O abgegeben; die gleiche Menge verlor er über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration (siehe Tabelle 27 und Fig. 5). 15.2% H_2O sind also festgebundenes Konstitutionswasser. Bezogen auf das Anhydrid $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, entsprechen 15.53% H_2O 2 Gramm-Molekülen Wasser. Man kann also dem Collyrit die Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{OAq}$ geben.

Gruppe IV.

Pyrophyllit.

Als Repräsentant dieser Gruppe wurde Pyrophyllit von Nord-Karolina (Granville Co.) untersucht. Dieses Mineral war, im Gegensatz zu den anderen untersuchten Tonen, schön krystallisiert; die Krystalle bilden Lamellen, sind leicht spaltbar und von grünlicher

Farbe; beim Glühen schwellen sie an und werden silberweifs. Die Wasserbestimmungen ergaben 5.13 und 5.12% H_2O ; die Formel $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$, welche dem Pyrophyllit von LE CHATELIER erteilt wurde, verlangt 4.97% H_2O . Weder beim Erwärmen auf 110 bis 130°, noch über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration gab der Pyrophyllit Wasser ab; er enthält also kein hydratisches, sondern nur fest gebundenes Konstitutionswasser. Zu demselben Resultate gelangte LE CHATELIER nach seiner Erhitzungsmethode; er bemerkte „eine ziemlich deutliche Verlangsamung erst bei 700°“; bei dieser Temperatur entweicht also das Konstitutionswasser; bei niedrigeren Temperaturen hatte LE CHATELIER auch keine Verlangsamung beobachtet, der Pyrophyllit enthält also auch nach ihm kein hydratisches Wasser.

Gruppe V.

Montmorillonit (von Montmorillon, Dordogne).

Das Mineral ist derb und sehr weich; die früheren Analysen¹ von DAMOUR, SALVÉTAT und HELMHACKER ergaben keine übereinstimmenden Resultate. LE CHATELIER gibt die Formel $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{OAq}$ an. Montmorillonit hat also eine ähnliche Zusammensetzung wie Pyrophyllit; er unterscheidet sich nur dadurch von diesem, daß er außer dem einen Molekül Konstitutionswasser noch locker gebundenes Wasser enthält; dies geht auch aus meinen Untersuchungen hervor. Beim Glühen gab dieser Ton nämlich 25.68 bis 25.81% H_2O ab, während er beim Erhitzen auf 110—130° sowie über einer 97%igen Schwefelsäurelösung nur 21.75—22.04% H_2O verlor; dieser letztere Anteil ist also hydratisches Wasser, während die fester gebundenen 4% H_2O Konstitutionswasser sind. Dies entspricht auch vollkommen der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2\text{H}_2\text{OAq}$, welche für das eine Molekül Konstitutionswasser 3.84% H_2O verlangt. Die 21.75% H_2O weniger fest gebundenes Wasser werden, wie aus der Tabelle 28 und Fig. 5 ersichtlich ist, über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration ganz kontinuierlich abgegeben. Meine Resultate stimmen also vollkommen mit LE CHATELIERs Befunden überein. Nach ihm ist im Montmorillonit und den zu dieser Gruppe gehörenden Tonen das Wasser in zwei Anteilen enthalten, von denen der erste bei 150°, der zweite nicht unter 500° entweicht.

¹ NAUMANN, Mineralogie, S. 678.

Die Resultate der die Tone betreffenden Dampfspannungsmessungen sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 5 leicht zu übersehen.

- I. Feuerfeste und plastische Tone; Lehm; sedimentäre Tone.
Zusammensetzung: $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O Aq.}$
- II. Halloysite: $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O Aq.}$
- III. Kaoline: $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O Aq.}$
- IV. Collyrit: $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O Aq.}$
- V. Pyrophyllit: $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O.}$
- VI. Montmorillonit: $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O Aq.}$

Man hat also fürs erste mindestens sechs Gruppen von Tonen zu unterscheiden, die sich betreffs des Verhältnisses von SiO_2 zu Al_2O_3 , ihres Konstitutionswassers und ihres hydratischen Wassers unterscheiden. Außerdem ersieht man aus Fig. 5, daß die Dampfspannungskurven dieser sechs Typen sich voneinander recht wesentlich unterscheiden. Am ähnlichsten sind noch die Dampfspannungskurven des Halloysits und des Montmorillonits; diese Tone unterscheiden sich aber im Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 , sowie ihres Konstitutionswassers wesentlich voneinander.

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

I. Gruppe.

Tabelle 16. Ton von Grofs-Almerode.

10	2	2.82	0.48
20	4	7.56	1.29
30	4	12.29	2.09
40	4	14.07	2.39
50	7	15.19	2.58
60	7	16.02	2.73
70	7	16.79	2.85
80	7	17.28	2.94
90	26	17.56	2.99
97	26	17.56	2.99

Tabelle 17. Plastischer Ton (Kreuzberg Bonn).

10	2	0	0
20	3	3.91	0.57
30	3	6.17	0.89
40	3	6.93	1.00
50	6	7.60	1.10
60	6	8.23	1.19
70	6	8.66	1.25
80	8	9.05	1.31
90	25	9.30	1.35
97	25	9.30	1.35

Konz. der Schwefel- Zeit Gewichtsverluste
säurelösungen in Tagen in % H_2O in g-Molekülen Wasser

Tabelle 18. Feuerfester Ton (Lannesdorf Bonn).

10	2	0	0
20	2	2.81	0.39
30	3	3.77	0.52
40	3	4.51	0.63
50	5	5.16	0.72
60	5	5.73	0.79
70	7	6.29	0.87
80	7	7.01	0.97
90	30	7.90	1.10
97	30	8.01	1.11

Tabelle 19. Lehm.

10	4	4.73	0.70
20	4	7.35	1.09
30	4	8.78	1.30
40	4	9.82	1.45
50	8	10.40	1.54
60	8	11.28	1.67
70	8	12.02	1.78
80	10	12.68	1.87
90	40	13.01	1.92
97	40	13.28	1.97

Tabelle 20. Ornatenton.

10	3	0	0
20	3	1.08	0.15
30	3	1.70	0.24
40	3	2.38	0.34
50	6	3.07	0.43
60	6	3.93	0.56
70	6	4.74	0.67
80	10	5.32	0.75
90	25	5.78	0.82
97	25	6.10	0.87

Tabelle 21. Ton aus dem unteren braunen Jura.

10	3	0	0
20	3	2.61	0.40
30	3	4.85	0.74
40	5	6.50	0.99
50	7	8.00	1.21
60	7	8.87	1.35
70	10	9.74	1.48
80	10	10.20	1.55
90	25	10.56	1.60
97	25	10.90	1.66

Konz. der Schwefel- Zeit Gewichtsverluste
säurelösungen in Tagen in % H_2O in g-Molekülen Wasser

Tabelle 22. Wealden-Tonschiefer.

10	2	0.45	0.06
20	2	0.91	0.13
30	4	1.27	0.18
40	4	1.62	0.23
50	4	2.25	0.32
60	4	2.88	0.41
70	6	3.36	0.48
80	6	3.86	0.55
90	15	3.96	0.57
97	15	3.96	0.57

Tabelle 23. Roter Bolus.

10	2	0	0
20	2	2.12	0.30
30	2	4.00	0.56
40	4	5.24	0.74
50	4	6.06	0.85
60	4	6.64	0.93
70	5	7.14	1.00
80	5	7.49	1.05
90	15	7.54	1.06
97	15	7.70	1.08

Tabelle 24. Weißer Bolus.

10	2	0	0
20	2	1.37	0.19
30	2	2.68	0.38
40	4	4.10	0.58
50	4	4.52	0.64
60	4	4.80	0.68
70	5	5.05	0.71
80	5	5.15	0.73
90	15	5.15	0.73
97	15	5.15	0.73

Tabelle 25. Halloysit (Laurion).

10	2	0	0
20	2	1.44	0.25
30	2	2.87	0.49
40	4	5.31	0.91
50	4	10.02	1.71
60	4	13.54	2.32
70	8	17.23	2.95
80	8	19.51	3.34
90	15	20.15	3.44
97	15	20.93	3.58

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

II. Gruppe.

Tabelle 26. Kaolin.

10	3	0.40	0.06
20	3	1.92	0.28
30	3	2.34	0.34
40	6	2.74	0.39
50	6	2.95	0.42
60	6	3.04	0.44
70	8	3.06	0.44
80	8	3.16	0.45
90	20	3.16	0.45
97	20	3.16	0.45

III. Gruppe.

Tabelle 27. Collyrit.

10	4	0	0
20	4	1.06	0.14
30	4	2.18	0.28
40	4	3.27	0.42
50	7	4.32	0.56
60	7	5.49	0.71
70	15	6.67	0.86
80	15	7.62	0.98
90	30	8.86	1.14
97	30	9.91	1.28

IV. Gruppe.

Tabelle 28. Montmorillonit.

10	4	0.50	0.13
20	4	4.05	1.05
30	4	5.98	1.56
40	4	7.42	1.93
50	7	9.76	2.54
60	7	13.07	3.41
70	7	15.92	4.14
80	7	18.23	4.74
90	30	19.78	5.16
97	30	19.97	5.21

Speckstein.

Der untersuchte Speckstein von Göpfersgrün bei Wunsiedel war derb, fast weiß und fühlte sich sehr fettig an. Man findet meistens für den Speckstein die Formel $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an-

gegeben; diese Formel verlangt 4.73% H_2O ; meine Wasserbestimmungen des über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Specksteins ergaben aber 6.41 und 6.32% H_2O . Von diesem Wasser wurden beim Erhitzen auf 110—130°, sowie über 97% iger Schwefelsäurelösung 1.81% H_2O abgegeben, während die übrigen 4.6% H_2O erst bei Rotglut entweichen, also fester gebundenes Konstitutionswasser sind. Die 1.8% H_2O werden über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen kontinuierlich abgegeben, was aus Tabelle 29 zu ersehen ist. Dieses Wasser wird wieder aufgenommen, wenn der Speckstein über 5% ige Schwefelsäurelösung gebracht wird. Man muß also dem Speckstein die Zusammensetzung $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O Aq}$ geben.

Weißer Bauxit (von Brignoles).

Reiner Bauxit ist Aluminiumhydroxyd, er hat also die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Diese Formel verlangt 34.5% H_2O ; der untersuchte Bauxit von Brignoles war aber durch Aluminiumsilicat und kohlensauren Kalk stark verunreinigt; er enthielt nur 17.10% H_2O . Beim Erhitzen auf 110—130°, sowie über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration verliert er 3.84% H_2O (siehe Tabelle 30); diese Wassermenge ist daher weniger fest gebundenes hydratisches Wasser; es wird über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen kontinuierlich abgegeben und über einer 5% igen Schwefelsäurelösung wieder aufgenommen.

Weißer Bauxit (Linwood, Barton Co., U. S. A.).

Dieser Bauxit war fast reines Tonerdehydrat; die Wasserbestimmungen ergaben 35.85 und 35.86% H_2O . Wie aus Tabelle 31 ersichtlich ist, werden über Schwefelsäurelösungen höherer Konzentrationen 4.28% H_2O abgegeben; die gleiche Menge verliert der Bauxit auch beim Erhitzen auf 110—130°. Man kann wohl annehmen, daß das weniger fest gebundene Wasser in den Bauxiten von Beimengungen an tonhaltigen Mineralien herrührt.

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 29. Speckstein (Göpfersgrün).

10	4	0.48	0.10
20	4	0.81	0.17
30	4	1.30	0.27
40	7	1.52	0.32
50	7	1.67	0.35

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 29. (Fortsetzung.)

60	7	1.75	0.37
70	15	1.81	0.38
80	15	1.81	0.38
90	15	1.81	0.38
97	15	1.81	0.38

Tabelle 30. Weißer Bauxit (Brignoles).

10	3	0	0
20	3	0.98	0.04
30	3	1.76	0.08
40	6	2.73	0.12
50	6	3.18	0.14
60	6	3.41	0.15
70	12	3.60	0.16
80	12	3.75	0.16
90	20	3.80	0.16
97	20	3.83	0.17

Tabelle 31. Weißer Bauxit (Linwood, Barton Co., U. S. A.).

10	3	0	0
20	3	1.69	0.07
30	3	2.64	0.11
40	6	3.11	0.13
50	6	3.72	0.16
60	6	4.04	0.17
70	12	4.13	0.18
80	12	4.21	0.18
90	20	4.28	0.19
97	20	4.28	0.19

Die Nitrate von Cer, Lanthan, Yttrium und Zirkonium, sowie Uranyl nitrat.

Bei den untersuchten Nitraten änderte sich mit abnehmendem Wassergehalte die Dampfspannung diskontinuierlich, wobei die Krystalle trübe wurden. Auf diese Weise konnte die Zusammensetzung von einigen bisher noch nicht bekannten Hydraten der Nitrate bestimmt werden.

Da die Nitrate über den Schwefelsäurelösungen niedrigerer Konzentrationen zerflossen, wurden sie über 50% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht. Die Wassergehalte wurden durch direktes

Wägen des durch Erhitzen frei gemachten Wassers bestimmt;¹ die hierbei entstehenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen wurden durch ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisuperoxyd zurückgehalten. Diese Wasserbestimmungen wurden dadurch kontrolliert, daß die Nitate durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in die Oxyde übergeführt wurden. Durch Umrechnung wurden auch auf diese Weise die Wassergehalte ermittelt; bei den Berechnungen wurden die Atomgewichte vom Jahre 1908 zugrunde gelegt.

Ceronitrat.

Das vollständig gewässerte Hydrat enthielt 24.51% H_2O und 38.20% Ce_2O_3 ; die Formel $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verlangt 24.79% H_2O und 38.00% Ce_2O_3 .

Nach JOLIN und LANGE² verliert $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen auf 100° 5 H_2O . Aus Tabelle 32 ist ersichtlich, daß diese Menge Wasser auch über den Schwefelsäurelösungen von 90—97% H_2SO_4 abgegeben wird. Über 70 und 80% iger Schwefelsäurelösung verliert das Hexahydrat 2 Moleküle Wasser. Bei der Entwässerung des $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entstehen also Hydrate mit 4 und 1 Molekül Wasser. Ein Hydrat mit 5 H_2O , welches HERZFELD und KORN (l. c.) angeben, wurde bei 25° nicht erhalten.

Lanthannitrat.

Meine Bestimmungen ergaben 24.85% H_2O und 37.49% La_2O_3 . Die Formel $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verlangt 24.95% H_2O und 37.61% La_2O_3 .

Aus Tabelle 33 ersieht man, daß das $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über 70 und 80% iger Schwefelsäurelösung 2 Gramm-Moleküle Wasser, über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration 5 H_2O verliert. Das Lanthannitrat bildet also dieselben Nitate wie Ceronitrat.

HERMANN³ fand, daß das $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über konzentriertem H_2SO_4 2½ Moleküle H_2O abgibt; wahrscheinlich hat er aber den Endzustand der Entwässerung nicht abgewartet.

Yttriumnitrat.

Die Formel $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verlangt 28.13% H_2O und 29.64% Y_2O_3 ; ich fand 27.97% H_2O und 29.89% Y_2O_3 .

¹ P. JANNASCH, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, (2. Aufl., 1904), S. 14.

² DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie III, S. 22. — J. HERZFELD und O. KORN, Chemie der seltenen Erden, (Berlin, J. Springer 1901). — J. TRUCHOT, Les Terres rares, (Paris, Georges Carré et C. Naud, 1898).

³ Journ. prakt. Chem. 82 (1861), 402.

Wie Tabelle 34 zeigt, bildet das Yttriumnitrat andere Nitrate, wie Cer- und Lanthannitrat, nämlich ein Nitrat mit 6, 5 und 3 H_2O . Bisher waren nur das Hexa- und das Trihydrat bekannt; letzteres wurde von CLEVE und HÖGLUND durch Erhitzen des $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 100° erhalten.

Zirkoniumnitrat.

Das untersuchte $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ enthielt 21.39% H_2O ; die Formel verlangt 21.04% H_2O . Tabelle 35 läßt erkennen, daß das Zirkoniumnitrat über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration sein gesamtes Krystallwasser abgibt. Über den Schwefelsäurelösungen von 40—70% H_2SO_4 verliert das $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3 Moleküle H_2O . Bei der Entwässerung des $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entsteht also ein Hydrat mit 2 H_2O und das Anhydrid.

Uranylnitrat.

Folgende Hydrate sind bis jetzt vom Uranylnitrat bekannt:¹ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das letztgenannte Hydrat haben SCHULTZ-SELLACK² aus sehr stark salpetersaurer Lösung als fluoreszierende Nadeln erhalten. Bei der Entwässerung des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entstanden die folgenden Hydrate: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mit 3 und 2 Molekülen Wasser (siehe Tabelle 36); das Hydrat mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser wurde nicht erhalten; es ist ja auch gar nicht erforderlich, daß bei der Entwässerung dieselben Hydrate entstehen, wie beim Ausrystallisieren aus Lösungen unter verschiedenen Bedingungen. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Hydrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 14.35% H_2O , was 4 Gramm-Molekülen entspricht (4 Gramm-Molekülen entsprechen 14.34% H_2O); es bleibt also das Hydrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurück, welches auch erhalten wird, wenn man das Hexahydrat über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration (80—97% H_2SO_4) ca. 10 Tage stehen läßt. ORDWAY² gibt an, daß bei sehr kleinen Dampfdrucken das Trihydrat entsteht; meine Untersuchungen ergaben aber, daß unter diesen Bedingungen das Dihydrat entsteht. Da das Salz über den Schwefelsäurelösungen unterhalb 25% H_2SO_4 bei 25° zerfließt, wurde es über einer 30%igen Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht. Der Gleichgewichtszustand wurde bei diesem Salze, ob-

¹ DAMMER III, S. 693.

² Zeitschr. f. Chemie 1870, 646.

gleich es verwiterte, in sehr kurzer Zeit erreicht, was darauf zurückzuführen ist, dafs das Salz beim Verwittern zu einem losen Pulver zerfällt, also eine sehr grofse Oberfläche annimmt: Umhüllungen des höheren Hydrats durch das niedere treten kaum ein.

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g Molekülen Wasser

Tabelle 32. Ceronitrat. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

10	}	Über den Schwefelsäurelösungen von 10—40 % H_2SO_4	zerfloß das Salz.
20			
30			
40			
50	}	Das Salz verlor kein Wasser über den Schwefelsäure-	lösungen von 50 und 60 % H_2SO_4 .
60			
70		30	8.32 2.01
80		30	8.32 2.01
90		ca. 100	20.28 4.89
97		ca. 100	20.95 5.05

Tabelle 33. Lanthannitrat. $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

10	}	Das Salz zerfloß über den Schwefelsäurelösungen	dieser Konzentrationen.
20			
30			
40	}	Das Salz gab über diesen Schwefelsäurelösungen	kein Wasser ab.
50			
60			
70		40	8.36 2.01
80		40	8.23 1.98
90		ca. 120	20.45 4.92
97		ca. 120	20.71 4.98

Tabelle 34. Yttriumnitrat. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

10	}	Das Salz zerfloß.	
20			
30			
40			
50		10	0 0
60		30	4.80 1.02
70		30	4.85 1.03
80		ca. 100	14.18 3.01
90		ca. 100	14.18 3.01
97		ca. 100	14.27 3.03

Tabelle 35. Zirkoniumnitrat. $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$.

10	}	Die Krystalle zerflossen.	
20			
30		10	0 0
40		10	12.88 3.06

Konz. der Schwefel- säurelösungen	Zeit in Tagen	Gewichtsverluste	
		in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 35. (Fortsetzung.)

50	10	12.86	3.05
60	10	12.69	3.01
70	10	12.83	3.04
80	60	20.95	4.90
90	60	21.02	4.98
97	60	21.02	4.98

Tabelle 36. Uranylnitrat. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

10 }	Das Salz zerfloß über den Schwefelsäurelösungen von 10—25 % H_2SO_4 .		
20 }			
30	10	0	0
40	10	0	0
50	10	0	0
60	20	10.71	2.94
70	20	10.73	2.99
80	30	14.32	3.97
90	30	14.37	4.01
97	30	14.35	4.00

Die Sulfate von Cer, Lanthan, Yttrium, Didym, Thorium und Zirkonium.

Diese Sulfate gaben ihr Krystallwasser sämtlich diskontinuierlich ab, wobei die ursprünglich klaren Krystalle sich trübten; bei diesen Salzen erfolgte die Wasserabgabe besonders langsam, es traten vielfach Verzögerungen in der Gewichtsabnahme ein; oft wurde das Gewicht konstant, so daß man glaubte den Gleichgewichtszustand schon erreicht zu haben. Wenn die Sulfate jedoch nach längerer Zeit nochmals gewogen wurden, so konnte sehr häufig eine abermalige Gewichtsabnahme konstatiert werden; das höhere Hydrat war also noch nicht völlig in das niedere Hydrat oder das Anhydrid übergegangen. Diese Erscheinung rührt aller Wahrscheinlichkeit nach daher, daß das Hydrat mit dem geringeren Wassergehalte das höhere Hydrat mit einer Hülle umgibt,¹ durch die das Krystallwasser nur langsam nach außen gelangen kann.

¹ Vgl. H. SCHOTTKY, Studien zur Thermodynamik der krystallwasserhaltigen Salze. *Zeitschr. phys. Chem.* **64** (1908), 435.

Cerosulfat.

Es sind 6 Hydrate vom Cerosulfat dargestellt, nämlich $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ mit 12, 9, 8, 6, 5 und $4\text{H}_2\text{O}$; ¹ von diesen ist das Hydrat mit 8 H_2O am leichtesten darzustellen, da es sich beim Einengen einer Cerosulfatlösung bei Zimmertemperatur aus der Lösung als groÙe rhombische Pyramiden ausscheidet; dieses Hydrat wurde über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration entwässert, da die Hydrate mit 12 und 9 Molekülen Wasser bei der Versuchstemperatur (25°) nicht beständig sind. I. KOPPEL ² stellte $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ mit 12, 9, 8, 5 und $4\text{H}_2\text{O}$ her und untersuchte die Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse derselben. Ein Hexahydrat, dessen Existenz von HERMANN und JOLIN (l. c.) behauptet wurde, konnte er nicht erhalten. Beim Entwässern entstehen dieselben Hydrate, welche KOPPEL bei der Krystallisation von Lösungen unter verschiedenen Bedingungen erhielt. Aus Tabelle 37 (S. 43) ist zu ersehen, daÙ bei der Entwässerung des Oktohydrates Hydrate mit 5, 4 und 2 H_2O entstehen; ein Hexahydrat wurde auch von mir nicht erhalten. Über den Schwefelsäurelösungen niedrigerer Konzentration wurde von dem Salz Wasser aufgenommen; hierbei bildete sich aber nicht das 9- oder 12-Hydrat, denn diese Hydrate sind bei 25° nicht beständig; es entstand vielmehr Lösung und 8-Hydrat, was auch mit den Resultaten von I. KOPPEL übereinstimmt, welcher nachgewiesen hat, daÙ zwischen 3° und 33° nur das Oktohydrat in Berührung mit der Lösung beständig ist.

Die Untersuchungen wurden sowohl an einem käuflichen (Drossbach, Freiberg), wie auch an einem aus Ceronitrat durch Abrauchen mit Schwefelsäure dargestellten Präparat angestellt; beide Salze ergaben dieselben Resultate. Das Salz wurde über 30%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht, es enthielt 20.31% H_2O ; die Formel $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ verlangt 20.23% H_2O .

Lanthansulfat.

Bisher waren vom Lanthansulfat nur Hydrate mit 9 und 6 H_2O bekannt. Nach MARIGNAC ³ ist das $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit dem ent-

¹ S. JOLIN, *Bull. soc. chem. Paris* [2] 21 (1874), 536. — MARIGNAC, *Ann. chim. phys.* [3] 27, 212. — OTTO, *Poggend. Ann.* 40 (1837), 404. — BRAUNER, *Monatshefte f. Chem.* 6 (1885), 785.

² I. KOPPEL, *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 377; ferner W. MUTHMANN und H. RÖLIG, *Z. anorg. Chem.* 16 (1898), 450—462.

³ MARIGNAC, *Ann. chem. phys.* [4] 30 (1873), 59.

sprechenden Cerosalz völlig isomorph. Das Hexahydrat bildet sich nach den Angaben von FRERICHS und SMITH,¹ wenn man zu der kaltgesättigten Lösung von Lanthansulfat in Wasser ebensoviel konz. H_2SO_4 hinzufügt, wie Salz gelöst ist, und dann die Lösung verdampft. Tabelle 38 zeigt, daß das $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ über einer 80%igen Schwefelsäurelösung $3\text{H}_2\text{O}$ und über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration $6\text{H}_2\text{O}$ verliert, also Hydrate mit 6 und $3\text{H}_2\text{O}$ bildet. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthält theoretisch 22.26% H_2O ; meine Wasserbestimmungen ergaben 22.48 und 22.19% H_2O .

Yttriumsulfat.

Das Yttriumsulfat wurde aus dem Nitrat durch Abrauchen der wässerigen Lösung mit H_2SO_4 dargestellt; hierbei entstand das Anhydrid; wenn man dieses in Wasser löste und die Lösung einengte, schieden sich monokline Prismen von $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ aus, die 23.36% H_2O enthielten; die Formel $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ verlangt 23.60% H_2O ; dieses Salz gab über den Schwefelsäurelösungen sämtlicher Konzentrationen kein Wasser ab. Vom Yttriumsulfat sind nur das Anhydrid und das Oktohydrat bekannt.

Überblickt man die Formeln der Hydrate, der Nitrate und Sulfate des Cers, Lanthans und Yttriums, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, so sieht man,

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		

daß die isomorphen Hydrate beim Cernitrat und Lanthannitrat ihren Formeln nach identisch sind, daß dagegen beim Yttriumnitrat, dessen Atomgewicht ja bedeutend geringer ist, als das des Cers und Lanthans, neben dem allen diesen Salzen gemeinsamen Hexahydrat auch noch andere Hydrate auftreten. Auch bei den Hydraten der Sulfate nimmt das einzige Hydrat des Yttriumsulfats mit $8\text{H}_2\text{O}$ gegenüber den Hydraten der beiden anderen Salze eine Ausnahmestellung ein.

¹ Lieb. Ann. 191 (1878), 460.

Didymsulfat.

Das untersuchte Didymsulfat bildete rosenrote, glänzende, monokline Krystalle; da das Salz über den Schwefelsäurelösungen geringerer Konzentration Wasser aufnahm, wurde es über einer 30%igen Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht, über der die Krystalle vollkommen durchsichtig blieben; die Wasserbestimmung ergab 19.94% H_2O , die Formel $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ verlangt 20.11% H_2O . Nach ZSCHIESCHE, SMITH und MARIGNAC fällt beim Sieden aus einer Didymsulfatlösung ein Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$ aus; dieses Hydrat entsteht auch bei der Entwässerung (Tabelle 39) über Schwefelsäurelösungen von 50—60% H_2SO_4 . Über Schwefelsäurelösungen von 70—80% H_2SO_4 entsteht ein Hydrat mit $5\text{H}_2\text{O}$, das auch bereits von CLEVE dargestellt ist, und über den Schwefelsäurelösungen höchster Konzentration entsteht das Anhydrid.

Thoriumsulfat.

H. W. BAKHUIS ROOZBOOM¹ hat gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen über die Löslichkeit der verschiedenen Hydrate von Thoriumsulfat in Wasser die folgenden Hydrate dargestellt: $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ mit 9, 8, 6, 4 und $2\text{H}_2\text{O}$. Bei der Entwässerung des Hydrats mit 9 Molekülen Wasser über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration (Tabelle 40) entstehen dieselben Hydrate. Das Gleichgewicht stellte sich bei der Entwässerung des Thoriumsulfats ganz besonders langsam ein, was auch von ROOZBOOM bemerkt wurde, der angibt, daß die Dehydratisierungen der Thoriumsulfate bedeutenden Verzögerungen ausgesetzt sind und sich nur sehr langsam vollziehen. Über den Schwefelsäurelösungen von 10—20% H_2SO_4 nimmt das Salz Wasser auf, wobei es teilweise in Lösung geht; die Wasserbestimmungen der über 30%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen klaren Krystalle ergaben 27.41—27.49% H_2O ; die Formel $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verlangt 27.63% H_2O .

Zirkoniumsulfat.

Das Zirkoniumsulfat wurde dargestellt durch Lösen von Zirkonerdehydrat in Schwefelsäure, Eindampfen der Lösung und Erhitzen bis zur schwachen Rotglut;² das hierbei entstehende Anhydrid wurde in Wasser gelöst und der Lösung etwas Schwefelsäure zugesetzt;

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 198.

² DAMMER II, 1, S. 621.

aus dieser Lösung krystallisiert dann das Hydrat $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; dieses gab über den Schwefelsäurelösungen sämtlicher Konzentrationen kein Wasser ab. Ein anderes Hydrat als das mit 4 Molekülen Wasser ist auch sonst nicht bekannt.¹ Schon BERZELIUS² hat dieses Salz dargestellt. Das untersuchte Salz enthielt 19.95 % H_2O , die Formel $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt 20.32 % H_2O .

Basisches Zirkoniumsulfat.

Das Zirkonhydroxyd besitzt die Fähigkeit, sich reichlich in Zirkonsulfatlösungen zu lösen, was schon von BERZELIUS bemerkt wurde. PAYKULL konnte die Angaben von BERZELIUS bestätigen und suchte für dieses Salz die Formel $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{SO}_4$ aufzustellen. Dieses Salz ist bisher nur als gummiartige Masse erhalten worden, welche beim Einengen einer mit Zirkonhydroxyd gesättigten wässrigen Lösung von Zirkonsulfat auf dem Wasserbade zurückbleibt. Dieser Rückstand ist in Wasser löslich, zerfließt über den Schwefelsäurelösungen unter 25 % H_2SO_4 und gibt sein Wasser mit abnehmender Dampfspannung kontinuierlich ab (Tabelle 41), was ja auch zu erwarten ist, da das Salz amorph ist. Einen bestimmten Wassergehalt besitzt daher dieses Salz nicht; auch wäre es sehr merkwürdig, wenn dieses basische Salz eine bestimmte Zusammensetzung hätte; durch Glühen des sogenannten basischen Zirkonsulfats wurde das Verhältnis $3.1\text{ZrO}_2 : 1.9\text{SO}_3$ gefunden.

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 37. Cerosulfat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

10	20	Das Salz nimmt Wasser auf und bildet Lösungen.	
20	20		
30	20	0	0
40	20	0	0
50	60	7.58	2.99
60	60	7.58	2.99
70	60	9.88	3.91
80	60	10.11	4.00
90	ca. 120	15.16	5.98
97	ca. 120	15.16	5.98

¹ PAYKULL, Oefversigte af Svenska Akadem. Förhandl. 1873; ferner OTTO HAUSER, Die Sulfate der Zirkonerde, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 185.

² BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **4** (1825), 117.

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 38. Lanthansulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

10	20	0	0
20	20	0	0
30	20	0	0
40	20	0	0
50	20	0	0
60	20	0	0
70	20	0	0
80	50	7.54	3.04
90	ca. 100	14.79	5.96
97	ca. 100	14.96	6.03

Tabelle 39. Didymsulfat, $Di_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

10	} Das Salz nimmt Wasser auf und bildet Lösungen.		
20			
30	20	0	0
40	30	0	0
50	60	4.96	1.97
60	ca. 100	5.96	2.00
70	ca. 100	7.59	3.02
80	ca. 100	7.59	3.02
90	ca. 120	20.04	7.96
97	ca. 120	20.04	7.96

Tabelle 40. Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$.

10	} Das Salz nimmt Wasser auf.		
20			
30	20	0	0
40	50	2.88	0.94
50	50	3.14	1.02
60	80	9.31	3.03
70	ca. 100	15.32	4.98
80	ca. 100	15.32	4.98
90	ca. 150	21.57	7.02
97	ca. 150	21.68	7.06

Tabelle 41. Basisches Zirkonsulfat.

10	} Das Salz zerfließt.	
20		
30	30	+4.11
40	10	0
50	30	-1.28
60	30	-2.24
70	50	-2.98
80	50	-3.53
90	80	-3.71
97	80	-3.89

Die Oxalate von Lanthan, Erbium, Yttrium, Cerium, Thorium und Zirkonium.

Im Gegensatz zu den Nitraten und Sulfaten dieser Elemente, die ihre Dampfspannung bei abnehmendem Gesamtwassergehalte diskontinuierlich änderten, nimmt bei den Oxalaten der Dampfdruck kontinuierlich mit dem Wassergehalte ab. Die untersuchten Oxalate waren sämtlich von rein weißer Farbe und krystallisiert; die Krystalle waren allerdings sehr klein, doch unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen; zwischen gekreuzten Nicols zeigten sie eine bestimmte Auslöschung. Wegen der geringen GröÙe der Krystalle war es nicht möglich zu erkennen, ob sie bei der Wasserabgabe ihr Aussehen veränderten, doch müssen dieselben entsprechend der Phasenregel klar geblieben sein. Die bisherigen Angaben¹ über die Wassergehalte der Oxalate schwanken für die einzelnen Salze beträchtlich; diese Differenzen rühren wohl daher, daß die verschiedenen Autoren den Wassergehalt nicht in den vollständig gewässerten Hydraten, sondern in Krystallen, denen ein Teil ihres Wassers an der Luft entzogen war, bestimmten. Meine Wasserbestimmungen beziehen sich stets auf die mit einer 5%igen Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebrachten Oxalate. Die Resultate der Wasserbestimmungen der Oxalate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Wassergehalt:	
	der Formel entsprechen	gefunden
$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	23.05% H_2O	22.89% H_2O
$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	26.62% H_2O	26.21% H_2O
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (rein)	26.86% H_2O	26.39% H_2O
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (technisch)		25.82% H_2O
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^2$	24.88% H_2O	24.98% H_2O
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (roh)		24.23% H_2O

Die Wassergehalte der über 5%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Hydrate entsprechen sehr nahe den Formeln, doch ist nicht zu erwarten, daß der Wassergehalt im allgemeinen der Formel genau entsprechen wird; eine solche Übereinstimmung könnte nur eine zufällige sein. In welcher Weise die

¹ BELLSTEIN, Handbuch der organ. Chemie I, S. 642. — HERZFELD und KORN, sowie TRUCHOT.

² R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 392.

Wasserabgabe über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration erfolgt, ist aus den Tabellen 42—51 und aus der Fig. 6 zu ersehen.

In der Figur sind die Dampfspannungskurven nur für einige Oxalate aufgezeichnet.

Das Wasser wird über 97% iger Schwefelsäurelösung nicht vollständig abgegeben; es bleibt vielmehr ein Teil des Wassers zurück. Die Beiträge dieser Wassermengen sind für die einzelnen

Fig. 6.

1. Lanthanoxalat. — 2. Erbiumoxalat. — 3. Basisches Zirkonoxalat.

Oxalate sehr verschieden; beim Ceroxalat werden z. B. nur 0.8 Gramm-Moleküle Wasser zurückgehalten, während das über einer 97% igen Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommene Erbiumoxalat noch 4.8 Gramm-Moleküle Wasser enthält. Die zurückgehaltenen Wassermengen verhalten sich also zu der Menge des Salzes nicht so, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen verlangt, was ja auch zu erwarten war.

An den folgenden Beispielen soll nun nachgewiesen werden, daß, wenn die Dampfspannungskurve für ein Salz, das Beimengungen enthält, kontinuierlich verläuft, der Verlauf auch für das reine Salz ein kontinuierlicher bleibt. Es wurden zunächst die Dampfspannungskurven bei konstanter Temperatur für ein technisches Yttriumoxalat (Tabelle 45), das noch Ce, Th und Pr enthielt, und für ein reines Präparat von DROSSBACH, in dem keine Beimengungen mehr nachgewiesen werden konnten, bestimmt. (Tabelle 44.) Es zeigte sich, daß die Beimengungen wohl den absoluten Betrag der Dampfspannung beeinflussten, indem sie dieselbe erniedrigten,¹ daß aber die Dampfspannungskurve sowohl für das reine wie auch für das technische Präparat kontinuierlich verlief.

Ein ähnliches Resultat wurde für das Ceroxalat erhalten. Zunächst wurde für ein aus rohem Cerchlorid durch Fällen mit Oxalsäure dargestelltes Ceroxalat die Dampfspannungskurve bestimmt (siehe Tabelle 46). Das so erhaltene rohe Ceroxalat enthielt Th, La und Di. Dann wurde ein sehr reines Ceroxalat nach folgender von MOSANDER² ausgearbeiteten Methode dargestellt. Aus einer Lösung von Ceronitrat in Wasser wurde das Cer mit reinstem Kaliumhydroxyd als Cerohydroxyd gefällt; in diese Suspension wurde dann Chlor eingeleitet, wobei das weiße Cerohydroxyd in gelbes Cerihydroxydhydrat umgewandelt wurde. Hierbei lösen sich bekanntlich die anderen seltenen Erden sämtlich. Der gelbe, gut ausgewaschene Niederschlag von Cerihydroxyd wurde dann in Salzsäure gelöst, wobei sich das Cer als Cerochlorid unter Chlorentwicklung löste; schließlich wurde dann aus dieser Cerochloridlösung das Cer als Oxalat mittels reiner Oxalsäure gefällt; das Ceroxalat wurde dann wieder in heißer konzentrierter HNO_3 gelöst, wobei die Oxalsäure oxydiert wurde und das Cer sich als Ceronitrat löste. Dieser Reinigungsprozeß wurde zehnmal wiederholt; in der zehnten Ceronitratlösung konnte kein Thorium und Didym mehr nachgewiesen werden. Von der ersten, sechsten und zehnten Fällung wurden die Dampfspannungen in Abhängigkeit von dem Wassergehalt bestimmt. Aus den Tabellen 46—49 ist ersichtlich, daß die Beimengungen auch in diesem Falle eine Erniedrigung der Dampfspannung bewirken, was mit den Angaben HOLLMANNs (l. c.) übereinstimmt, und daß der

¹ R. HOLLMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 193; ferner **40** (1902), 561; **42** (1903), 597 und **50** (1905), 567.

² *Journ. prakt. Chem.* **30** (1843), 276; vgl. C. R. BÖHM, Darstellung der seltenen Erden I, S. 131, 1905, (Leipzig, Veit & Co.).

Verlauf der Dampfspannungskurven ein kontinuierlicher bleibt. Da die Unterschiede zwischen den Dampfspannungen der Ceroxalate mit verschiedenen Beimengungen sich wenig voneinander unterscheiden, so konnte der Verlauf der Dampfspannungskurven nicht graphisch dargestellt werden. Man informiert sich am besten über diese Differenzen in dem folgenden Auszug aus den Tabellen 46—49.

Gewichtsverluste in g-Molekülen Wasser über Schwefelsäurelösungen von:					
	10 %	40 %	60 %	80 %	97 %
Ceroxalat roh	0	0.31	0.81	3.93	8.46
Ceroxalat I. Fällung	0.04	0.33	0.83	4.31	9.21
Ceroxalat VI. Fällung	0.04	0.35	0.91	4.34	9.28
Ceroxalat X. Fällung	0.06	0.36	0.91	4.35	9.29

Thoriumoxalat.

Das Thoriumoxalat verhält sich ähnlich, wie die übrigen Oxalate; nach BRAUNER¹ hat es die folgende Zusammensetzung $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, während es nach früheren Angaben² nur zwei Moleküle Wasser enthalten soll. Die Wasserbestimmung des über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Hydrats ergab 21.21% H_2O , die Formel $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verlangt 20.93% H_2O . Tabelle 50 zeigt, daß die Wasserabgabe über den verschiedenen konzentrierten Schwefelsäurelösungen kontinuierlich erfolgt.

Basisches Zirkoniumoxalat.

Von der Zirkonerde sind nur basische und saure, aber keine neutralen Oxalate bekannt.³ Das untersuchte Zirkonoxalat hatte die Zusammensetzung $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_4 \text{aq}$; es war dargestellt durch Zusatz von Oxalsäurelösung zu einer schwach sauren Zirkon-nitratlösung. Dieses Salz bildete bis zu 2 mm große pyramiden-artige, doppelbrechende Krystalle, die über den Schwefelsäurelösungen von 40—97% H_2SO_4 ihr Wasser kontinuierlich abgaben, wobei sie vollkommen klar blieben, während sie über den Schwefelsäure-lösungen niedrigerer Konzentration unter Wasseraufnahme auf-quollen. Diese Erscheinung, daß krystallisierte Stoffe aufquellen, war bisher nur am krystallisierten Eiweiß beobachtet worden; das

¹ BRAUNER, *Journ. Chem. Soc. London* **73**, 951; *Chem. Centrbl.* **1899** I, 882.

² BEILSTEIN l. c.

³ VENABLE und BASKERSVILLE, *Am. Chem. Journ.*; siehe auch *Chem. Centrbl.* **1897**, 905. Ferner A. MANDL, Über komplexe Zirkonverbindungen. *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 252.

Zirkonoxalat ist nun ein Beispiel dafür, daß auch Salze mit anorganischen Basen ein solches Verhalten aufweisen können. Um die Geschwindigkeit des Aufquellens näher zu verfolgen, wurden 6 Krystalle, die über 30%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommen waren, über eine 5%ige Schwefelsäurelösung gebracht. Das Anquellen der Krystalle bei der Wasseraufnahme wurde verfolgt, indem die Zunahme der Länge der Krystalle in bestimmten Zeitabschnitten mikroskopisch bestimmt wurde. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle, in welcher die Länge der Krystalle in Skalenteilen angegeben ist, zusammengestellt.

	Länge der Krystalle					
	I	II	III	IV	V	VI
Ursprüngliche Länge	5	17	27	21	14	15
Nach 3 Stunden	6	22	36	24	16	18
„ 10 „	8	30	41	26	20	23
„ 24 „	9	31	46	28	23	25
„ 3 Tagen	9	32	48	29	24	26
„ 6 „	9	32	48	30	25	27

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß sich die Krystalle fast auf das Doppelte ihrer ursprünglichen GröÙe bei der Wasseraufnahme ausdehnen; die Ausdehnung erfolgt nach allen Richtungen hin, soweit das verfolgt wurde, gleichmäßig, so daß die Krystallform nicht merklich verändert wird; auch bleiben die Krystalle doppelbrechend, bis sie nach 10 Tagen zu einer milchig getrübten Flüssigkeit zerfließen; die angequollenen Krystalle fühlen sich klebrig an.

Wie aus Tabelle 51 und Fig. 6 hervorgeht, ändert sich der Dampfdruck mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich; ausgegangen wurde von den über 30%iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommenen Krystallen, die 21.32% H_2O enthielten; dieser Prozentgehalt entspricht 5.78 g Molekülen Wasser. Über einer Schwefelsäurelösung von 97% H_2SO_4 wurden 12.97% H_2O abgegeben, entsprechend 3.52 g Molekülen Wasser.

Konz. der Schwefelsäurelösungen	Zeit in Tagen	Gewichtsverluste	
		in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 42. Lanthanoxalat, $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$.

10	5	0.06	0.02
20	5	0.21	0.08
30	15	0.31	0.12
40	15	0.46	0.18

Konz. der Schwefel- säurelösungen	Zeit in Tagen	Gewichtsverluste in % H_2O in g-Molekülen Wasser	
--------------------------------------	------------------	---	--

Tabelle 42. (Fortsetzung.)

50	20	0.66	0.26
60	20	1.04	0.41
70	20	1.45	0.57
80	30	10.07	3.93
90	50	17.66	6.89
97	60	17.80	6.95

Tabelle 43. Erbiumoxalat, $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

10	6	0	0
20	6	0.25	0.11
30	10	0.62	0.28
40	10	0.98	0.44
50	20	1.24	0.56
60	20	1.44	0.65
70	30	9.82	4.43
80	50	14.44	6.52
90	50	15.41	6.95
97	60	15.77	7.11

Tabelle 44. Yttriumoxalat (rein), $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

10	4	0	0
20	4	0.19	0.06
30	6	0.48	0.16
40	6	0.78	0.26
50	16	1.02	0.34
60	16	1.48	0.50
70	30	11.82	3.96
80	50	18.52	6.21
90	50	20.46	6.86
97	60	21.05	7.05

Tabelle 45. Yttriumoxalat (technisch).

10	4	0	0
20	4	0.17	0.06
30	10	0.45	0.15
40	10	0.71	0.24
50	10	1.09	0.37
60	20	1.55	0.52
70	30	2.57	0.86
80	50	13.47	4.51
90	60	19.57	6.55
97	60	19.57	6.55

Konz. der Schwefel- Zeit Gewichtsverluste
säurelösungen in Tagen in % H_2O in g-Molekülen Wasser

Tabelle 46. Ceroxalat (roh), $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

10	5	0	0
20	5	0.26	0.10
30	12	0.54	0.22
40	12	0.78	0.31
50	12	1.39	0.56
60	20	2.01	0.81
70	30	2.80	1.12
80	50	9.79	3.93
90	60	21.11	8.48
97	60	21.05	8.46

Tabelle 47. Ceroxalat I. Fällung.

10	4	0.11	0.04
20	4	0.38	0.15
30	14	0.57	0.23
40	20	0.82	0.33
50	30	1.42	0.57
60	30	2.07	0.83
70	40	2.92	1.17
80	50	10.72	4.31
90	60	22.95	9.22
97	60	22.91	9.21

Tabelle 48. Ceroxalat VI. Fällung.

10	4	0.11	0.04
20	4	0.37	0.15
30	14	0.63	0.25
40	18	0.88	0.35
50	30	1.47	0.59
60	30	2.26	0.91
70	40	3.22	1.29
80	50	10.79	4.34
90	60	23.09	9.28
97	60	23.09	9.28

Tabelle 49. Ceroxalat X. Fällung.

10	5	0.14	0.06
20	5	0.38	0.15
30	15	0.66	0.27
40	15	0.90	0.36
50	30	1.50	0.60
60	30	2.27	0.91
70	40	3.23	1.30
80	60	10.82	4.35
90	80	23.14	9.29
97	80	23.14	9.29

Konz. der Schwefel-	Zeit	Gewichtsverluste	
säurelösungen	in Tagen	in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 50. Thoriumoxalat, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

10	4	0.04	0.01
20	4	0.35	0.10
30	14	0.76	0.22
40	20	1.18	0.34
50	20	1.54	0.44
60	30	1.89	0.54
70	40	2.50	0.72
80	60	14.16	4.06
90	60	14.43	4.14
97	60	14.42	4.14

Tabelle 51. Basisches Zirkoniumoxalat.

10	}	Die Krystalle quellen bei Wasseraufnahme an.	
20			
30	10	0	0
40	10	1.74	0.47
50	20	3.92	1.07
60	30	5.94	1.62
70	30	7.69	2.09
80	50	9.41	2.56
90	80	11.26	3.02
97	80	12.97	3.52

Tabelle 52. Gadolinium-Samariumhydrat.

10	10	0.75
20	10	7.00
30	10	11.39
40	30	12.65
50	30	13.49
60	30	14.11
70	60	14.65
80	60	15.63
90	ca. 100	16.95
97	ca. 100	17.00

Gadolinium-Samariumhydrat.

Das untersuchte Präparat war ein amorphes Pulver von rein weißer Farbe. Das über 5% iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gekommene Hydrat enthielt 24.62% H_2O ; beim Erhitzen auf 110—130° verlor dieses Hydrat 17.5% H_2O ; diese Menge wurde auch über den Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration abgegeben. Da ich keine Gadolinium- und Samariumbestimmung ausgeführt habe, konnte ich den Wassergehalt in Gramm-Molekülen Wasser

nicht angeben. Die Wasserverluste über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration sind daher auch nur in Prozents angegeben (siehe Tabelle 52). Die Dampfspannungskurve weist die für alle amorphen Stoffe, welche mit abnehmendem Wassergehalt ihre Dampfspannung kontinuierlich ändern, typische Form auf.

Über die Dampfspannung einiger Doppeloxalate.

G. WYROUBOFF¹ stellte Doppeloxalate vom Typus $R_2'''O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 3R_2'OnH_2O$ dar und untersuchte sie optisch. In den untersuchten Beispielen ist $R''' = Al, Fe''', Cr'''$; $R' = Na, NH_4, Li, K, Rb, Tl$. Gelegentlich der Untersuchung der beiden Doppeloxalate $Al_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$ und $Fe_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$ fand WYROUBOFF, daß beide Salze bei der Entwässerung 2 Moleküle Wasser verlieren, ohne ihren Achsenwinkel und ihre Perlucidität merklich zu ändern; wenn er dann die soweit entwässerten Hydrate in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum brachte, so nahmen beide Doppeloxalate die beiden abgegebenen Wassermoleküle wieder auf.

Natriumammoniumaluminiumoxalat und Natriumammoniumferridoxalat.

Nach Herstellung der beiden Salze $Na_3(NH_4)_3Al_2 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$ und $Na_3(NH_4)_3Fe_2 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$ nach WYROUBOFFS Angaben wurden sie über einer 25%igen Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht und ihre Dampfdrucke bestimmt (siehe Tabelle 53—55 und Fig. 7). Das Natriumammoniumaluminiumoxalat mit $7H_2O$ enthielt 15.30% H_2O ; die Formel verlangt 15.16% H_2O ; das entsprechende Eisensalz enthielt 12.25% H_2O , während die Formel 12.15% H_2O verlangt. Wie aus den Tabellen und der Figur ersichtlich ist, ändert sich die Dampfspannung dieser beiden Doppeloxalate bei Abgabe der beiden Wassermoleküle kontinuierlich, wobei auch in Übereinstimmung mit WYROUBOFF die Krystalle völlig durchsichtig blieben. Entzieht man nun die folgenden 4 Wassermoleküle, so werden die Krystalle trübe und der Dampfdruck wird konstant. Das letzte Molekül Wasser wurde über 97%iger Schwefelsäurelösung nicht abgegeben. Diese Beobachtungen stehen im vollen Einklange mit den Befunden von WYROUBOFF, welcher fand, daß beim Erhitzen dieser Oxalate auf 110° 6 Moleküle Wasser abgegeben

¹ Recherches sur quelques oxalates. *Bull. Soc. Minéral. de France* 23 (1900), 65.

werden, daß aber das letzte Molekül Wasser erst bei höheren Temperaturen entweicht, wobei aber schon Zersetzung der Salze eintritt.

Konz. der Schwefel- säurelösungen	Zeit in Tagen	Gewichtsverluste	
		in % H ₂ O	in g-Molekülen Wasser
Tabelle 53. Natriumammoniumferridoxalat, Na ₃ (NH ₄) ₃ Fe ₂ .6(C ₂ O ₄).7H ₂ O.			
10	5	Nach 5 Tagen war das Salz zerflossen.	
20	5	0	0
30	10	0.37	0.18
40	10	0.97	0.48
50	10	1.86	0.97
60	15	4.05	2.00
70	30	12.11	5.98
80	30	12.11	5.98
90	30	12.11	5.98
97	30	12.11	5.98

Tabelle 54. Natriumammoniumaluminiumoxalat (bei 10°).
Na₃(NH₄)₃Al₂.6(C₂O₄).7H₂O.

10	3	Nach 3 Tagen zerflossen.	
20	12	0	0
30	12	0.38	0.18
40	15	0.66	0.30
50	15	1.24	0.57
60	15	4.28	1.98
70	ca. 100	12.98	6.00
80	ca. 100	13.03	6.01
90	ca. 100	13.03	6.01
97	ca. 100	13.03	6.01

Tabelle 55. Natriumammoniumaluminiumoxalat (bei 25°).

10	6	Das Salz war nach 6 Tagen zerflossen.	
20	10	Das Salz war nach 10 Tagen zerflossen.	
30	10	0	0
40	10	0.34	0.16
50	10	0.94	0.43
60	10	3.50	1.62
63	10	4.23	1.96
70	40	12.91	5.96
80	40	12.91	5.96
90	40	12.91	5.96
97	40	12.91	5.96

Dieses eigentümliche Verhalten weisen aber nur solche Oxalate auf, die drei verschiedene Basen enthalten, nicht aber solche, die nur zwei Basen enthalten, wie z. B. Natriumferridoxalat Na₃Fe₂.6(C₂O₄).9H₂O und Ammoniumferridoxalat (NH₄)₆Fe₂.6(C₂O₄).6H₂O, aus denen die Oxalate mit drei Basen nach Angaben von J. EDER

und E. VALENTA¹ dargestellt wurden. Die Vermutung lag ja nahe, daß auch diese und ähnliche Doppeloxalate einen Teil ihres Wassers kontinuierlich abgeben würden; wie aber die folgende Tabelle zeigt, ändert sich bei sämtlichen anderen, einfachen, wie Doppeloxalaten, wie auch bei der krystallisierten Oxalsäure selbst die Dampfspannung mit abnehmendem Wassergehalte diskontinuierlich.

Fig. 7.

1. Natriumammoniumferridoxalat. — 2. Natriumammoniumaluminiumoxalat.

In der folgenden Tabelle sind die Wassergehalte einiger Hydrate, sowie die Grenzen, zwischen denen die Dampfspannung dieser Hydrate bei 25° liegt, zusammengestellt.

	Wassergehalt	Grenzen der Dampfspannung in mm
Oxalsäure $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ ²	28.63% H_2O	4.4—1.8
Oxalsäure-Anhydrid	0	0
Kaliumoxalat $C_2O_4K_2 \cdot 1H_2O$ ²	9.76% H_2O	1.8—0.6
Kaliumoxalat-Anhydrid	0	0

¹ Berichte der kaiserl. Akad. zu Wien 82 (2. Abt.) (1880), 614; siehe auch ROSENHEIM, Z. anorg. Chem. 11 (1895), 175; ferner: KEHRMANN und PICKERSGILL, Z. anorg. Chem. 4 (1893), 133.

² Auch H. LESCOEUR, Recherches sur la Dissociation des Hydrates salins

	Wassergehalt	Grenzen der Dampfspannung in mm
Ammoniumoxalat $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	12.68 % H_2O	1.8 — 0.6
Ammoniumoxalat-Anhydrid	0	0
Natriumferridoxalat:		
$\text{Na}_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	17.23 % H_2O	13.4—8.8
$\text{Na}_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	5.75 % H_2O	0.6—0.2
Natriumferridoxalat-Anhydrid	0	0
Kaliumferridoxalat:		
$\text{K}_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10.99 % H_2O	1.8—0.6
$\text{K}_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3.67 % H_2O	0.5—0
Ammoniumferridoxalat:		
$(\text{NH}_4)_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	12.62 % H_2O	13.4—8.8
$(\text{NH}_4)_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	10.52 % H_2O	8.8—4.4
$(\text{NH}_4)_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	8.42 % H_2O	4.4—1.8
Ammoniumferridoxalat-Anhydrid	0	0
Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ¹	47.12 % H_2O	8.8—4.4
„ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	23.56 % H_2O	1.8—0.6
„ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	9.42 % H_2O	0.6—0
Phosphorsalz $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	34.46 % H_2O	8.8—4.4
Phosphorsalz-Anhydrid	0	0

Borsäure.

H. LESCOEUR (l. c.) fand, daß bei 100° das Hydrat H_3BO_3 sein Wasser bei konstantem Dampfdruck abgibt, und daß, wenn der Wassergehalt bis zu dem des Hydrats HBO_2 abgenommen hat, der Dampfdruck plötzlich sinkt, und der Rest des Wassers wiederum bei konstanter Dampfspannung abgegeben wird. Außerdem gibt LESCOEUR an, daß unter 15° das Hydrat H_3BO_3 Wasser aufnimmt, doch konnte er bei dieser Temperatur Gleichgewichtsdrucke nicht mit Sicherheit beobachten. Ich konnte feststellen, daß bei 25° das Hydrat H_3BO_3 auch über 97% iger Schwefelsäurelösung keine merkliche Menge von Wasser abgibt.

et des Composés analogues. *Compt. rend.* **104** (1887), 1799; siehe auch *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 761 und Paris, Thèses de la faculté des sciences. Année scolaire 1887—88) hat gefunden, daß die beiden Moleküle Wasser der Oxalsäure bei konstantem Druck abgegeben werden, was mit meinen Befunden übereinstimmt. Auch für Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat erhielt ich das gleiche Resultat.

¹ H. LESCOEUR, *Ann. chim. phys.* [7] **9** (1896), 537—550.

Ferrocyanzink und Ferrocyan kupfer.

G. TAMMANN hatte schon die Vermutung ausgesprochen,¹ daß für sämtliche Niederschlagsmembranen, die ja alle hydratische Stoffe sind, die Kurven ihrer Dampfspannungen nach dem Wassergehalte des Hydrats hin durch eine stetig gekrümmte Linie ohne Sprung dargestellt werden. Diese Folgerungen aus den osmotischen Er-

Fig. 8.

1. Ferrocyanzink. — 2. Ferrocyan kupfer.

scheinungen an Niederschlagsmembranen konnten durch die Bestimmung der Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Wassergehalt im Ferrocyanzink und Ferrocyan kupfer bestätigt werden.

Wie die Fig. 8 und die Tabellen 56 und 57 zeigen, nimmt in der Tat die Dampfspannung dieser Hydrate mit abnehmendem

¹ Permeabilität von Niederschlagsmembranen. *Zeitschr. phys. Chem.* 10 (1892), 255.

Wassergehalt bei konstanter Temperatur kontinuierlich ab. Die Dampfspannung der vollständig gewässerten Hydrate fällt mit der des reinen Wassers, oder was praktisch dasselbe ist, mit der ihrer gesättigten und übersättigten Lösungen zusammen. Die beiden Hydrate wurden durch Fällern aus einer Ferrocyankaliumlösung mittels Zink- resp. Kupfersulfatlösung als amorphe Massen erhalten, sie wurden abgenutzt und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Die über 5 %iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebrachten Hydrate enthielten: $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ — 23.86 % H_2O (die Formel $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹ verlangt 23.96 % H_2O) und $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ — 34.42 % H_2O (die Formel $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ verlangt 34.68 % H_2O). Über 97 %iger Schwefelsäurelösung wurde in beiden Fällen das gesamte Wasser abgegeben. WYROUBOFF gibt außerdem noch an, daß das Ferrocyanzink ein Hydrat mit 4 Molekülen Wasser bildet, während SCHINDLER dem Ferrocyanzink die Formel $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zuerteilt; diese verschiedenen Angaben in den Wassergehalten beruhen wohl darauf, daß die Autoren die Hydrate, nachdem sie mit Wasserdampf sehr verschiedener Spannung ins Gleichgewicht gekommen waren, analysiert haben.

Strychninsulfat $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Bei freiwilligem Verdampfen einer Strychninsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das Salz $\text{Str}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ² in Form von durchsichtigen Quadratoktaedern aus; läßt man aber eine heiß gesättigte Lösung von Strychninsulfat sich schnell abkühlen, so scheiden sich lange, sehr dünne Prismen von der Zusammensetzung $\text{Str}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aus, welche sich aber in der Kälte bei Gegenwart von Wasser in die Quadratoktaeder des Hexahydrats umwandeln. Nützt man aber die dünnen Prismen des Pentahydrats in der Wärme schnell ab, so kann man das Pentahydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur rein erhalten. Ferner ist noch das saure Strichninsulfat $\text{Str} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bekannt.

Ein von MERCK bezogenes Strychninsulfat wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren gereinigt und die so erhaltenen Krystalle von $\text{Str}_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über 5 %iger Schwefelsäurelösung ins Gleichgewicht gebracht; sie enthielten 12.59 % H_2O , die Formel

¹ WYROUBOFF, *Ann. chim. phys.* [5] 8, 453.

² C. RAMMELBERG, Über Form und Zusammensetzung der Strychninsulfate. *Berichte* 14 (1881), 1232.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ verlangt 12.36% H_2O . Wie aus Tabelle 58 ersichtlich ist, nimmt die Dampfspannung mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich ab. Bei der Wasserabgabe bleiben die Krystalle vollkommen klar und geben über 97%iger Schwefelsäurelösung ihr gesamtes Wasser ab. Trotzdem das Strychninsulfat, wie wir oben sahen, Hydrate mit geringerem Wassergehalte und anderer Krystallform, die bei der Versuchstemperatur 25° auch beständig sind, bildet, gibt das Hexahydrat über den Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration sein Krystallwasser kontinuierlich ab, ohne sein Aussehen zu verändern. Das Strychninsulfat $Str_2H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ verhält sich also ähnlich wie die Zeolithe.

Man kann die Erscheinung, daß jene Hydrate bei der Wasserabgabe klar bleiben, darauf zurückführen, daß die zweite feste Phase deshalb nicht entsteht, weil sich kein Kern des wasserärmeren Hydrats, oder des Anhydrids bildet; man kann nun nicht behaupten, daß die wasserärmeren Hydrate überhaupt nicht existieren, doch bilden sie sich unter den gegebenen Umständen nicht, was man besonders am Beispiele des Hexahydrats vom Strychninsulfat beobachten kann.

Konz. der Schwefelsäurelösungen	Zeit in Tagen	Gewichtsverluste	
		in % H_2O	in g-Molekülen Wasser

Tabelle 56. Ferrocyanzink, $Zn_2Fe(CN)_6 \cdot 6H_2O$.

10	10	9.77	2.45
20	10	12.58	3.14
30	10	13.26	3.32
40	15	14.36	3.60
50	15	15.54	3.90
60	30	16.70	4.18
70	30	18.84	4.72
80	40	21.66	5.44
90	65	23.78	5.96
97	65	23.78	5.96

Tabelle 57. Ferrocyan kupfer, $Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$.

10	10	3.31	0.95
20	10	7.89	2.28
30	10	12.48	3.60
40	15	17.04	4.92
50	15	21.30	6.14
60	30	24.78	7.14
70	30	27.12	7.82
80	40	30.36	8.74
90	60	32.25	9.30
97	60	33.93	9.77

Konz. der Schwefelsäurelösungen Zeit in Tagen Gewichtsverluste in % H_2O in g-Molekülen Wasser

Tabelle 58. Strychninsulfat, $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

10	10	0.12	0.06
20	10	0.34	0.17
30	10	0.64	0.31
40	15	1.26	0.61
50	15	1.98	0.96
60	30	3.86	1.87
70	30	9.19	4.46
80	60	10.97	5.32
90	60	12.07	5.85
97	60	12.29	5.96

Über die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen dem Dampf der Hydrate und den Schwefelsäurelösungen herstellt.

Die Zeiten, in denen sich das Gleichgewicht zwischen dem Dampf der Schwefelsäurelösungen und den festen Hydraten herstellt, sind, wie aus den zweiten Kolumnen der Tabellen 1—58

Fig. 9.

1. Chabasit über 50 % H_2SO_4 (bei 25°). — 2. $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4)$ über 30 % H_2SO_4 (bei 10°). — 3. Chabasit über 20 % H_2SO_4 (bei 25°).

ersichtlich, bei den einzelnen Gruppen von Hydraten recht verschieden. Diese Zeiten stehen in unmittelbarem Zusammenhange mit der Geschwindigkeit,¹ mit welcher der Wasserdampf aus dem Inneren des Hydrats nach außen hin diffundiert.

¹ Geschwindigkeit gleich Menge des abgegebenen Wassers dividiert durch Zeit.

Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der Entwässerung, so findet man, daß die Geschwindigkeit der Wasserabgabe zu Beginn der Entwässerung groß ist, später aber abnimmt, um sich schließlich dem Werte Null zu nähern. In Fig. 9 ist der zeitliche Verlauf der Entwässerung: I. für Chabasit über 50%iger Schwefelsäurelösung bei 25°, II. für Natriumammoniumaluminiumoxalat über 30%iger Schwefelsäurelösung bei 10°, III. für Chabasit über 20%iger Schwefelsäurelösung bei 25° graphisch dargestellt, indem als Ordinaten die Gewichtsverluste in Prozent H_2O , als Abszissen die Zeit in Tagen aufgetragen sind. Zuerst verlaufen die Kurven steil, die Geschwindigkeit der Wasserabgabe ist also groß, dann werden die Kurven immer flacher, um sich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Eine ähnliche Abhängigkeit des Gewichtsverlustes von der Zeit war bei der Entwässerung von allen untersuchten Hydraten zu konstatieren.

Vergleicht man nun bei den verschiedenen Hydraten die Zeiten, in denen sich das Gleichgewicht einstellt, so erkennt man, daß die Geschwindigkeit bei denjenigen Hydraten, deren Dampfspannung kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinkt, im allgemeinen größer ist, als bei denen, deren Dampfdruck sich bei der Wasserabgabe diskontinuierlich ändert. Besonders schnell stellte sich der Gleichgewichtszustand bei den Mineralien, den Zeolithen und Tonen, her. Die Korngröße scheint bei denjenigen Hydraten, bei denen sich der Dampfdruck mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich ändert, keinen erheblichen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit auszuüben, denn ein großer Heulanditkrystall erreichte den Gleichgewichtszustand ebenso schnell, wie das äußerst fein zerriebene Krystallpulver dieses Minerals. Diese Erscheinung ist sehr auffallend, denn man sollte eigentlich erwarten, daß die Geschwindigkeit mit Zunahme der Oberfläche ansteigen sollte. Bei diesen Hydraten aber ist die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht herstellt, fast unabhängig von der Oberfläche. Man kann sich diese Erscheinung unter der Annahme, daß sich das Dampfspannungsgleichgewicht an der Trennungsschicht zwischen Krystall und Luft mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit herstellt,¹ nur durch die Voraussetzung erklären, daß man die Diffusionskoeffizienten des Wassers im Krystall und des Dampfes in der Luft

¹ W. NERNST, Theoretische Chemie V, S. 578; *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 52.

annähernd gleich groß annimmt. Das Wasser in den Zeolithen ist also außerordentlich beweglich. Wesentlich längere Zeit, als die Zeolithe und Tone, gebrauchen die meisten anderen Hydrate, deren Dampfdruck kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte sinkt, bis zur Herstellung des Gleichgewichtes zwischen Dampf und Schwefelsäurelösung. Während beispielsweise der Chabasit über 60%iger Schwefelsäurelösung bei 25° schon nach 7 Tagen den Gleichgewichtszustand erreicht hatte, kamen Ceroxalat und die verwandten Oxalate, sowie das Strychninsulfat unter gleichen Bedingungen erst nach ca. 20—30 Tagen ins Gleichgewicht. Ein wesentlicher Unterschied in den Geschwindigkeiten bei den kristallisierten und amorphen Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalt ändert, mit Ausnahme der Tone, die, wie wir sahen, das Wasser sehr schnell abgaben, scheint nicht zu bestehen, denn Ferrocyanzink, Ferrocyan kupfer, Gadolinium-Samariumhydrat kamen ungefähr ebenso schnell über Schwefelsäurelösungen entsprechender Konzentration ins Gleichgewicht, wie die Oxalate von Cer, Yttrium, Lanthan, Erbium und wie das Strychninsulfat.

Im allgemeinen ist die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, bei den Hydraten, die bei der Wasserabgabe trübe werden, und deren Dampfdruck sich diskontinuierlich bei der Entwässerung ändert, wesentlich geringer, als bei denjenigen, die bei der Entwässerung durchsichtig bleiben. Während nun aber bei diesen letzteren die Größe der Krystalle, wie wir am Beispiele des Heulandits sahen, keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit ausübt, hängt bei denjenigen Krystallen, die bei der Wasserabgabe trübe werden, die Geschwindigkeit im hohen Maße von der Krystallgröße ab, worauf auch von H. SCHOTTKY¹ bereits hingewiesen ist. Man nimmt an, daß sich bei der Wasserabgabe zunächst an der Oberfläche des Krystalles das niedere Hydrat, beziehungsweise das Anhydrid bildet, welches dann das noch unzer setzte höhere Hydrat umhüllt und so verhindert, daß das Wasser des umhüllten, wasserreichen Hydrats schnell nach außen hin diffundieren kann. Auf diese Weise werden oft Verzögerungen in der Wasserabgabe herbeigeführt, so daß man, da zwei aufeinanderfolgende Wägungen gleiche Resultate ergeben, annehmen kann, den Gleichgewichtszustand schon erreicht zu haben, während in Wirk-

¹ Studien zur Thermodynamik der krystallwasserhaltigen Salze. *Zeitschr. phys. Chem.* 64 (1908), 435.

lichkeit noch ein Teil des höheren Hydrats unzersetzt zurückgeblieben ist. Man muß daher die Hydrate stets nach längerer Zeit, nachdem Gewichtskonstanz eingetreten ist, noch einmal wägen, um sich davon zu überzeugen, daß auch wirklich das höhere Hydrat vollständig in das wasserärmere, beziehungsweise das Anhydrid, übergegangen ist. Derartige Verzögerungserscheinungen traten in besonders hohem Grade bei den Sulfaten von Cer, Thorium, Lanthan usw. auf, so daß bei diesen Hydraten der Gleichgewichtszustand oft erst nach ca. 100 Tagen erreicht wurde. Einige Krystalle, besonders Uranylнитrat sowie die Nitrate von Cer, Lanthan, Yttrium und Zirkon, zerfallen bei der Entwässerung zu einem lockeren Pulver, welches eine große Verwitterungs Oberfläche hat, so daß sich bei diesen Hydraten der Gleichgewichtszustand zwischen Dampf und Schwefelsäurelösungen schnell herstellen kann.

Die Wiederwässerung.

Bei der Wiederwässerung der teilweise oder vollkommen entwässerten Hydrate zeigen die Hydrate ein verschiedenes Verhalten, indem sie das abgegebene Wasser entweder vollständig, oder nur teilweise wieder aufnehmen. Die meisten Hydrate nehmen, wenn auch häufig mit geringerer Geschwindigkeit, als bei der Wasserabgabe, das gesamte abgegebene Wasser wieder auf; wenn man die über Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration entwässerten Hydrate über Schwefelsäurelösungen geringerer Konzentration bringt, so erhält man die bei der Entwässerung erhaltenen Wassergehalte wieder. Bei diesen Hydraten sind also Entwässerung und Wiederwässerung vollkommen reversible Vorgänge. Hierher gehören die sämtlichen krystallisierten Hydrate, die bei der Wasserabgabe klar bleiben, und deren Dampfspannung sich mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich ändert: die Zeolithe und deren Substitutionsprodukte, das Strychninsulfat, das die über 97%iger Schwefelsäurelösung abgegebenen 6 Mol. Wasser über einer 5%igen Schwefelsäurelösung wieder aufnahm, und das Natriumammoniumaluminiumoxalat bei der Abgabe der beiden ersten Wassermoleküle. Auch bei den folgenden amorphen Hydraten sind der Entwässerungs- und Wiederwässerungsprozesse reversibel: beim basischen Zirkonsulfat, bei dem Gadolinium-Samariumhydrat, beim Ferrocyanzink und Ferrocyan kupfer. Bei den Tonen wurde bereits darauf hingewiesen, daß das locker gebundene hydratische Wasser über 97%iger Schwefelsäure-

lösung abgegeben und dann über 5% iger Schwefelsäurelösung wieder aufgenommen wird.

Auch viele Hydrate, die bei der Wasserabgabe trübe werden, und deren Dampfspannung sich mit abnehmendem Wassergehalte diskontinuierlich ändert, nehmen bei der Wiederwässerung, wenn auch erst nach bedeutend längerer Zeit, als die Hydrate, deren Dampfspannung sich bei der Wasserabgabe kontinuierlich ändert, das gesamte abgegebene Wasser wieder auf; dies wurde an den folgenden Beispielen beobachtet: Lanthansulfat, Zirkonnitrat, Ammoniumferridoxalat und Natriumammoniumaluminiumoxalat. Bei der Wiederwässerung dieser Stoffe war eine Bildung von Hydratkrystallen, die mit dem Mikroskop wahrgenommen werden konnten, nicht zu konstatieren.

Während also bei diesen Hydraten das bei der Entwässerung abgegebene Wasser bei der Wiederwässerung wieder vollkommen aufgenommen wird, gelangt man bei den Wiederwässerungsversuchen an den hydratischen Kieselsäuren stets zu geringeren Wassergehalten, als man bei der Entwässerung erhalten hatte. Hier sind also Entwässerung und Wiederwässerung nicht reversibel. Diese Erscheinung ist von VAN BEMMELEN¹ genauer an den aus Wasserglaslösungen abgeschiedenen Kieselsäuregels untersucht worden. Ein derartiges Verhalten wurde bei keinem Hydrate, für welches Wiederwässerungsversuche angestellt wurden, wieder angetroffen.

Über die Form der Dampfspannungskurven.

Bei näherer Vergleichung der Form der Dampfspannungskurven der verschiedenen Hydrate erkennt man eine deutliche Übereinstimmung in dem mittleren Verlauf der Dampfspannungskurven der krystallisierten Hydrate einerseits, und der amorphen andererseits. Bei den krystallisierten Hydraten ist der zweite Differentialquotient des Druckes nach der Konzentration $\frac{d^2 p}{dc^2}$ positiv, während er bei den amorphen Hydraten negativ ist. Diese Übereinstimmung in der Form der Dampfspannungskurven gilt aber nur für den mittleren Teil der Dampfspannungskurven; an den Enden der Kurven, also bei hohen und geringen Dampfdrucken treten in vielen Fällen Wendepunkte und andere Unregelmäßigkeiten auf den Dampfdruckkurven auf, die aber auf Unsicherheiten in der Bestimmung des

¹ Z. anorg. Chem. 13 (1896), 269.

Dampfdruckes sowohl, wie auch des Wassergehaltes bei sehr hohen und sehr niedrigen Dampfspannungen zurückzuführen sind. Die Dampfspannungen der Schwefelsäurelösungen sind nämlich von REGNAULT nur für Schwefelsäurelösungen von ca. 20—80% H_2SO_4 bestimmt; die Dampfdrucke der Schwefelsäurelösungen von geringerer und größerer Konzentration sind von mir durch lineare Extrapolation berechnet, und können daher wohl von den wahren Werten der Dampfspannungen abweichen.

Wenn man von diesen Unregelmäßigkeiten absieht, kann man die krystallisierten, bei denen also $\frac{d^2p}{dc^2}$ positiv ist, von den amorphen Hydraten, bei denen $\frac{d^2p}{dc^2}$ negativ ist, sehr wohl unterscheiden; in der folgenden Tabelle sind die amorphen und krystallisierten Hydrate zusammengestellt.

$$\frac{d^2p}{dc^2} = + \text{ (kryst.)}$$

$$\frac{d^2p}{dc^2} = - \text{ (amorph.)}$$

I. Zeolithe und deren Substitutionsprodukte.	I. Tone.
II. Oxalate von Ce, La, Er, Y, Th, Zr.	II. Hydratische Kieselsäuren.
III. $Al_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6C_2O_4 \cdot 7H_2O$.
$Fe_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6C_2O_4 \cdot 7H_2O$.	III. Gadolinium - Samarium-hydrat.
IV. Strychninsulfat.	IV. Ferrocyanzink, Ferrocyankupfer.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Regel, daß bei den krystallisierten Hydraten $\frac{d^2p}{dc^2}$ positiv und bei den amorphen negativ ist, für die untersuchten Hydrate zutrifft. Auf Grund dieser Verschiedenheit in der Form der Dampfspannungskurve ist es möglich für diejenigen Hydrate, bei welchen mit Hilfe der mikroskopischen Untersuchungen nicht genau festgestellt werden kann, ob sie krystallisiert oder amorph sind, den Nachweis hierfür zu erbringen.

Wie die Dampfspannungskurven zeigen, ruft bei den krystallisierten Hydraten über den Schwefelsäurelösungen geringer Konzentration eine ziemlich erhebliche Druckänderung nur eine geringe Änderung im Wassergehalte hervor, während bei amorphen Hydraten eine geringe Druckabnahme eine recht beträchtliche Wasserabgabe zur Folge hat. Dies ist wohl durch die Annahme zu erklären, daß in den krystallisierten Hydraten der zuerst fortgehende Teil des

Wassers fester gebunden ist, als in den amorphen, so daß das Wasser erst über Schwefelsäurelösungen höherer Konzentration, also bei niedrigerem Dampfdruck, in größeren Mengen entweicht.

Daß in hydratischen Mischkrystallen Beimengungen die Dampfspannung erniedrigen, ist von R. HOLLMANN¹ gefunden worden und hier an den Beispielen des Cer- und Yttriumoxalats gezeigt worden. Sowohl bei den reinen Hydraten, wie auch bei denen, die Beimengungen enthalten, ist der Verlauf der Dampfspannungskurven ein kontinuierlicher. Andererseits bleibt eine Diskontinuität, die die Dampfspannungskurve eines reinen Hydrats aufweist, auch für ein Hydrat bestehen, das Beimengungen enthält. So nahm z. B. beim Lanthannitrat, welches spektroskopisch deutlich nachweisbare Mengen von Didym enthielt, die Dampfspannung, genau wie bei den verwandten, reinen Nitraten, mit abnehmendem Wassergehalte sprunghaft ab.

Zusammenfassung.

Die wesentlichsten Resultate der vorliegenden Arbeit sind folgende: Für eine Reihe von krystallisierten Hydraten, die bei der Wasserabgabe klar bleiben, wurden die Dampfdrucke in Abhängigkeit von dem Wassergehalte bestimmt und gefunden, daß bei denselben die Dampfspannungen mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich sinken; diese Erscheinung wurde an folgenden Hydraten gezeigt: An den Zeolithen Chabasit, Desmin, Heulandit und an verschiedenen Substitutionsprodukten derselben, ferner am Strychninsulfat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ und an den Hydraten $Al_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$ und $Fe_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$, während sie 2 Moleküle Wasser verlieren. Bei den Oxalaten von Cer, Lanthan, Erbium, Yttrium und Thorium, deren Dampfspannung sich gleichfalls mit abnehmendem Wassergehalte änderte, war es wegen der geringen Größe der Krystalle nicht möglich, durch die mikroskopische Untersuchung festzustellen, ob die Krystalle bei der Wasserabgabe ihr Aussehen veränderten, doch müssen sie klar bleiben, da das Entstehen einer zweiten Phase nach der Phasenregel nicht möglich ist.

Bei der Substitution des Calciums durch Kalium in den Zeolithen Chabasit, Desmin und Heulandit nahm der Wassergehalt der Zeolithe stets ab, während die Dampfspannung bei gleichem Wassergehalte stets wuchs. Die Reihenfolge Chabasit, Desmin, Heulandit blieb sowohl in den Wassergehalten, wie auch in den Dampfspannungs-

¹ l. c.

kurven erhalten, so daß Chabasit und Kali-Chabasit den größten Wassergehalt und die höchsten Dampfdrucke aufweisen, während Heulandit und Kali-Heulandit den geringsten Wassergehalt und Dampfdruck hatten. Als dann diese Kali-Zeolithe durch Behandeln mit einer Calciumchloridlösung in die Calciumsalze zurückverwandelt wurden, stellte sich heraus, daß die so erhaltenen Calcium-Substitutionsprodukte mit den natürlich vorkommenden identisch sind, da sowohl die Wassergehalte, als auch die Dampfspannungen bei gleichen Wassergehalten der künstlich dargestellten mit denen der natürlich vorkommenden Zeolithen innerhalb der Versuchsfehler sich nicht unterschieden. Daß die Wassergehalte und die Dampfspannungen der Zeolithe von den Basen abhängig sind, durch die man die ursprünglich in den Zeolithen vorhandenen Basen substituiert, konnte am Beispiele des Desmins gezeigt werden, in welchem zunächst das Calcium durch Kalium, und dann das Kalium durch Ammonium substituiert wurde; hierbei wurden die Wassergehalte erniedrigt, die Dampfspannungen aber erhöht.

Es wurden dann die Dampfspannungskurven von hydratischen Kieselsäuren, die durch Zersetzung von verschiedenen Mineralien dargestellt waren, bestimmt. Diese Dampfspannungskurven verliefen sämtlich kontinuierlich, woraus geschlossen werden muß, daß die aus verschiedenen Mineralien abgeschiedenen Kieselsäuren keine Hydrate bilden, in denen das Molekularverhältnis von H_2O zu SiO_2 ein ganzzahliges ist, wie es das Gesetz der multiplen Proportionen verlangt. Die Frage, ob die aus verschiedenen Mineralien hergestellten Kieselsäuren identisch sind, konnte nicht beantwortet werden, da die Dampfdrucke der verschiedenen Kieselsäurehydrate bei gleichem Wassergehalte verschieden waren; ob diese Verschiedenheit darauf beruht, daß die verschiedenen hydratischen Kieselsäuren chemisch voneinander unterschieden sind, oder ob sie auf Umwandlungen im Bau des Gels zurückzuführen sind, konnte nicht entschieden werden.

Die Untersuchung von verschiedenen Tonen ergab, daß die meisten Tone das Wasser in zwei verschieden fest gebundenen Anteilen enthalten, nämlich locker gebundenes hydratisches Wasser und fest gebundenes Konstitutionswasser. Das locker gebundene hydratische Wasser wird über Schwefelsäurelösungen ansteigender Konzentration bei kontinuierlich sich änderndem Dampfdruck abgegeben, während das Konstitutionswasser selbst über 97%iger Schwefelsäurelösung nicht entweicht. Auf diese Weise kann quan-

titativ festgestellt werden, wieviel Wasser als hydratisches und wieviel als Konstitutionswasser in den verschiedenen Tönen gebunden ist. In verschiedenen Tönen wurde dann noch das Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 bestimmt. Aus diesen Untersuchungen über die Konstitution der Töne ging hervor, daß man wohl fürs erste mindestens die folgenden 6 Gruppen von Tönen zu unterscheiden hat, die sich betreffs des Verhältnisses von SiO_2 zu Al_2O_3 , ihres Konstitutionswassers und ihres hydratischen Wassers unterscheiden:

- I. Feuerfeste, plastische Töne; Lehm, sedimentäre Töne; Zusammensetzung: $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O Aq.}$
- II. Halloysite: $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O Aq.}$
- III. Kaoline: $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O Aq.}$
- IV. Collyrit: $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O Aq.}$
- V. Pyrophyllit: $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O.}$
- VI. Montmorillonit: $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O Aq.}$

An einem Tone von Grofs-Almerode liefs sich zeigen, daß man die Töne von den Beimengungen durch fraktioniertes Schlämmen trennen und fast rein erhalten kann. Die Beimengungen können aus Mineralien, die einen Wasserdampfdruck gleich Null haben, oder hydratischen Stoffen, wie Zeolithen, bestehen, die einen bestimmten Dampfdruck besitzen, und daher die Dampfspannung der Töne beeinflussen. Welcher Art diese Beimengungen sind, könnte durch fraktioniertes Schlämmen der Töne und durch Bestimmung der Dampfspannungskurven der einzelnen Fraktionen entschieden werden.

Bei der Entwässerung der Nitrats von Cer, Lanthan, Yttrium, Zirkonium sowie vom Uranylнитrat, ferner der Sulfate von Cer, Lanthan, Yttrium, Didym, Zirkonium und Thorium über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration änderte sich die Dampfspannung in allen untersuchten Fällen diskontinuierlich; die Kristalle wurden bei der Wasserabgabe trübe, was auf das Entstehen einer neuen festen Phase, eines wasserärmeren Hydrats, zurückzuführen ist. Da einer Diskontinuität auf der Dampfspannungskurve stets ein Hydrat entspricht, so konnte mit Hilfe dieser Entwässerungsmethode die Zusammensetzung von einer Reihe von Hydraten bestimmt werden; es stellte sich hierbei heraus, daß in sehr vielen Fällen, besonders bei den Sulfaten von Cer und Thorium, bei der Entwässerung dieselben Hydrate entstanden, wie bei der Auskristallisation aus Lösungen bei verschiedenen Temperaturen oder bei

Gegenwart von fremden Stoffen, was ja gar nicht zu erwarten ist. Andererseits konnten einige Hydrate, die verschiedene Autoren durch Auskrystallisieren aus Lösungen dargestellt zu haben glaubten, bei der Entwässerung nicht erhalten werden, während folgende Hydrate, die bisher noch nicht bekannt waren, bei der Entwässerung entstanden:

Gegenüber dem Cer und Lanthan nimmt das Yttrium, welches ja ein bedeutend geringeres Atomgewicht besitzt, als jene, eine Ausnahmestellung ein. Während nämlich die isomeren Hydrate von Cernitrat und Lanthannitrat bei der Entwässerung ihren Formeln nach identische Hydrate bilden, entstehen bei der Entwässerung von Yttriumnitrat Hydrate mit anderem Wassergehalte; auch das Yttriumsulfat weicht insofern von den Sulfaten des Cers und Lanthans ab, als es über sämtlichen Schwefelsäurelösungen kein Wasser abgibt.

Bei den Oxalaten von Cer, Lanthan, Erbium, Yttrium, Thorium und Zirkonium nimmt die Dampfspannung im Gegensatz zu den Nitraten und Sulfaten dieser Elemente mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich ab. An den Beispielen des Yttriumoxalats und des Ceroxalats konnte nachgewiesen werden, daß Beimengungen wohl den absoluten Betrag der Dampfspannung beeinflussen, indem sie dieselbe erniedrigen, daß aber die Dampfspannungskurven sowohl für die reinen, wie auch für die Hydrate, die Beimengungen enthalten, kontinuierlich verlaufen. Wenn andererseits die Dampfspannungskurve für ein reines Hydrat diskontinuierlich verläuft, so bleibt der Verlauf auch für ein Hydrat, das Beimengungen enthält, ein diskontinuierlicher.

Während die Oxalate von Cer, Lanthan, Erbium, Yttrium und Thorium aus sehr kleinen Krystallen bestehen, bildete ein basisches Zirkonoxalat bis zu 2 mm große pyramidenartige, doppelbrechende Krystalle, welche bei der Wasseraufnahme anquollen, wobei sie sich auf fast das doppelte ihrer ursprünglichen Größe ausdehnten. Hierbei wird die Krystallform nicht merklich verändert, auch bleiben die Krystalle doppelbrechend, bis sie nach einiger Zeit zu einer milchig getrübbten Flüssigkeit zerfließen. Diese Erscheinung erinnert an das schon früher beobachtete Aufquellen von krystallisiertem Eiweis.

Bei den beiden nach G. WYROUBOFFS Angaben dargestellten Doppeloxyalaten $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ änderte sich die Dampfspannung bei der Abgabe der beiden ersten Wassermoleküle kontinuierlich, wobei die Krystalle völlig klar blieben. Wenn dann die folgenden vier Moleküle Wasser entzogen wurden, so wurden die Krystalle vollkommen trübe und der Dampfdruck blieb konstant; das letzte Molekül Wasser wurde auch über 97%iger Schwefelsäurelösung nicht abgegeben. Diese Erscheinung weisen nur die Oxalate auf, die drei verschiedene Basen enthalten, während sich bei den Oxalaten, die nur zwei Basen enthalten, wie $\text{Na}_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}_2 \cdot 6(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Dampfspannung bei der Entwässerung diskontinuierlich ändert, wobei verschiedene wasserärmere Hydrate entstehen.

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht zwischen dem Dampfe und den Schwefelsäurelösungen herstellt, ist bei denjenigen Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte ändert, im allgemeinen grösser, als bei denen, deren Dampfdruck diskontinuierlich bei der Wasserabgabe sinkt. Diese Geschwindigkeiten stehen in unmittelbarem Zusammenhange mit der Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser aus dem Inneren des Hydrats nach der Oberfläche hin diffundiert. Besonders groß war diese Diffusionsgeschwindigkeit bei den Zeolithen und Tonen. Die Korngröße übt bei denjenigen Hydraten, deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit abnehmendem Wassergehalte ändert, keinen erheblichen Einfluss aus, wohl aber bei denjenigen, deren Dampfdruck bei der Entwässerung diskontinuierlich sinkt, was entweder auf die Bildung einer Hülle des wasserärmeren Hydrats, welche das unzersetzte höhere Hydrat umgibt, oder auf die geringere Beweglichkeit des Wassers in dem Hydrat zurückzuführen ist.

Die Wiederwässerungsversuche ergaben, dass nicht nur die Hydrate, die bei der Wasserabgabe klar blieben, sondern auch diejenigen, die bei der Entwässerung undurchsichtig wurden, sowie die amorphen Stoffe, mit Ausnahme der hydratischen Kieselsäuren, das bei der Entwässerung abgegebene Wasser bei der Wiederwässerung wieder aufnehmen. Die Prozesse der Entwässerung und Wiederwässerung sind also bei diesen Hydraten reversibel. Bei der Wiederwässerung der hydratischen Kieselsäuren wurden die bei der Entwässerung erhaltenen Wassergehalte nicht wieder erhalten, was auf Umwandlungen im inneren Bau des Gels zurückzuführen ist.

Es liefs sich schliefslich zeigen, dafs die Form der Dampfspannungskurven bei den krystallisierten und amorphen Hydraten voneinander verschieden sind; während nämlich bei den krystallisierten Hydraten der zweite Differentialquotient $\frac{d^2 p}{d c^2}$ positiv ist, ist er bei den amorphen negativ.

Zum Schlufs möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. TAMMANN für die freundlichen Ratschläge und Belehrungen, die er mir jederzeit in lebenswürdigster Weise hat zuteil werden lassen, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1909.