

Über den Krystallwassergehalt des Mangano-sulfates

von

W. Schieber.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1898.)

Während das Gebiet der atomistischen Verbindungen durch die auf der Valenz der Elemente aufgebaute Structurlehre stetig erweitert und theoretisch vertieft wird, harren die sogenannten molecularen Verbindungen (im Sinne Kekulé's, Naumann's etc.) noch der wissenschaftlichen Klärung. Freilich lässt sich nicht leugnen, dass viele der früher als molecularen Verbindungen angesprochenen chemischen Individuen gegenwärtig doch schon structurtheoretisch erklärt werden, mit anderen Worten, dass die Reihe der molecularen Verbindungen in steter Abnahme begriffen ist. Nichts destoweniger gibt es noch viele Verbindungen, deren Constitution sich auf Grundlage der Structurlehre, also atomistisch nicht erschliessen lässt, es sei denn, dass man durch gewaltthätige Dehnung der Grösse der Valenz einzelner Elementaratome die monistische Auffassung des Moleküls zu retten sich versucht fühlen würde.

Insbesondere das Gebiet jener molecularen Verbindungen, die unter dem Namen »Krystallwasserverbindungen« bekannt sind, dürfte sich kaum jemals der monistisch aufgefassten Structurlehre unterordnen lassen. Ob dieser Gegensatz einstens doch zu Gunsten der Structurlehre verschwinden wird, wie angesehene Theoretiker, z. B. Horstmann, voraussetzten, erscheint jedenfalls fraglich. Einstweilen tritt an die experimentelle Forschung die Aufgabe heran, durch Herbeischaffung des erforderlichen umfangreichen Materials jene Vorarbeiten

zu liefern, die dereinst den theoretischen Schluss zu ermöglichen berufen sein dürften.

Ein sehr interessantes Beispiel der Krystallwasserverbindungen liefert das Manganosulfat. Es wurde behauptet, und viele der ausführlichen Handbücher der Chemie reproduciren diese Angabe, dass das Manganosulfat je nach den Bedingungen der Entstehungsweise 7, 6, 5, 4, 3, 2 und 1 Moleküle Krystallwasser binden solle. Das Gesetz der multiplen Proportionen trate hier im vollen Umfange hervor. Indess sind diese Angaben relativ alten Datums und wurden bisher meines Wissens überhaupt noch nicht überprüft; ich hielt es daher nicht für überflüssig, alle einschlägigen Beobachtungen nochmals zu controliren, und indem ich im Nachstehenden die gemachten Erfahrungen mittheile, glaube ich gleichzeitig einen Beitrag zur Kenntniss der Krystallwasserverbindungen, welchen bisher ohnehin nur eine stiefmütterliche Behandlung von Seite der Chemiker zu Theil wurde, zu liefern.

Dabei wurde insbesondere im Wege des Experimentes zu ermitteln versucht, ob schon bei einer tieferen Temperatur, als bisher angenommen, ein bestimmter Theil des Krystallwassers abgegeben wird; denn es lässt sich von vorneherein erwarten, dass die zur Bildung eines krystallwasserhaltigen Salzes nötige Temperatur ein Directiv bildet für den Grad der Temperatur, bei welcher das Krystallwasser zu entweichen beginnt.

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen diente ein aus dem Handelspräparate dargestelltes Salz. Käufliches Manganosulfat wurde durch Schwefelammon aus wässriger Lösung gefällt, das entstandene Sulfid in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und nach hinreichendem Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes hinterblieb das Salz, welches nach Auflösen in Wasser und Auskrystallisiren bei den betreffenden Temperaturen rein erhalten wurde.

Die quantitative Bestimmung des Krystallwassers wurde durchwegs indirect aus dem Gewichtsverluste ermittelt. Den Gehalt an Mangansulfat habe ich direct bestimmt, und zwar als wasserfreies Salz, wobei ich noch die Bemerkung hinzufügen möchte, dass im Falle, als der Glührückstand nicht ganz

rein weiß war — eine Erscheinung, die ihre Erklärung in der Reduction des Manganosulfates durch geringe Mengen organischer Substanz, insbesondere des zur Trocknung der Krystalle verwendeten Filtrirpapieres findet —, derselbe nach Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure, Abrauchen und Glühen schliesslich stets rein weiss erhalten werden konnte.

I.

A. MnSO₄ + 7 H₂O.

Dieses Manganosulfatsalz habe ich aus der wässerigen Lösung bei der Temperatur unter 0° rein in Formen der Vitriole erhalten.

Analyse: 0·8372 g des rasch zwischen Filtrirpapier in einem kalten Raume getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0·3814 g an Gewicht, entsprechend 45·55%.

Die Theorie fordert 45·51%.

Das Salz verwittert rasch an der Luft und gibt schon bei nicht hoher Temperatur nach entsprechender Zeit sämmtliches Krystallwasser bis auf ein Molekül ab, ein Verhalten, welches bekanntlich allen Vitriolen eigen ist.

Analyse: 1·5688 g Substanz verloren nach 24 Stunden im Acetonbade (circa 55° C.) bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·6094 g Substanz, entsprechend einem Verluste von 38·85%; für (MnSO₄+7H₂O)—6H₂O berechnen sich 39·01%.

B. MnSO₄ + 6 H₂O.

In seiner Abhandlung bespricht R. Brandes¹ die Entstehungsweise von MnSO₄+6H₂O mit folgenden Worten: »Wenn das Salz mit 7 Atomen Wasser in einer Temperatur von 6—8° R. zwischen Papier gepresst wird, so verliert es nach und nach gegen 3% Wasser und wird farblos, so dass der Stich ins Rosenfarbene fast völlig verschwindet. Stellt man dasselbe Salz der Einwirkung der Luft in einer Temperatur von 7—9° R. bloss, so verliert es nach einigen Tagen gegen 4·9% Wasser, dann aber verliert es in dieser Temperatur nicht merklich mehr. Dieses scheint dafür zu sprechen, dass sich in

¹ Poggend. Annalen der Physik und Chemie, 1830, Bd. 20, S. 556 ff.

diesem Falle ein Salz mit 6 Molekülen Wasser bildet.« Ob seither diese Angabe von Brandes nachkontrollirt wurde, konnte ich aus der mir zugänglichen Literatur nicht entnehmen. Bezeichnend ist, dass in grösseren neueren Werken das in Rede stehende Salz nicht mehr angeführt wird. So in Dammer's Handbuch der organischen Chemie, Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie und Graham Otto's Lehrbuch der anorganischen Chemie. Dagegen findet sich noch in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie¹ die Angabe von Brandes, betreffend die Existenz dieses Salzes. Ich hielt es nicht für überflüssig, die Frage der Existenz dieses Salzes durch experimentelle Prüfung zu entscheiden.

Von dem rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Manganosulfat $MnSO_4 + 7H_2O$ verloren im Versuche Nr. 1 bei $10-12^\circ C.$:

$0\cdot9358 g$ nach 24stündigem Stehen $0\cdot1345 g$, entsprechend $14\cdot37\%$;

$0\cdot9358 g$ nach weiterem 24stündigen Stehen $0\cdot162 g$, entsprechend $17\cdot31\%$;

$0\cdot9358 g$ nach weiterem 24stündigen Stehen $0\cdot1778 g$, entsprechend $18\cdot99\%$;

im Versuche Nr. 2 bei $3-4^\circ C.$:

$0\cdot8235 g$ nach 24stündigem Stehen $0\cdot0408 g$, entsprechend $4\cdot95\%$;

$0\cdot8235 g$ nach weiterem 24stündigen Stehen $0\cdot073 g$, entsprechend $8\cdot86\%$;

$0\cdot8235 g$ nach weiterem 24stündigen Stehen $0\cdot0935 g$, entsprechend $11\cdot35\%$.

Für den Übergang von $(MnSO_4 + 7H_2O)$ zu $(MnSO_4 + 6H_2O)$ ergibt sich theoretisch $10\cdot18\%$ Gewichtsverlust.

Wie die vorstehend angeführten Versuche lehren, findet somit keine längere Zeit anhaltende Constanz des Gewichtes statt, welche auf das Salz mit 6 Molekülen Krystallwasser stimmen würde; vielmehr schreitet der Verwitterungsprocess

¹ Bd. 7, S. 83.

regelmässig fort, so zwar, dass sogar mehr als 2 Moleküle Wasser abgegeben werden.

C. $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz krystallisiert in dem Kupfervitriole ähnlichen Formen bei einer Temperatur von 15—20° C.

Analyse: 1·1468 g des rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0·4288 g Substanz, entsprechend 37·39%. Die Theorie fordert 37·37%.

Regnault¹ führt für die Existenzphase dieses Salzes die Temperatur von 7—20° C., Marignac² 15—20° C. an. Nach meinen Erfahrungen schliesse ich mich der Angabe von Marignac an, da ich Gelegenheit hatte zu beobachten, dass unterhalb 10° C. neben dem Salze mit 5 Molekülen Wasser auch jenes mit 7 Molekülen Wasser sich oft bildet. Das Salz mit 5 H_2O verwittert ebenfalls leicht an der Luft, bei mässiger Wärme getrocknet verliert es, wie das Salz mit 7 Molekülen Krystallwasser, alles Krystallwasser, ausgenommen das letzte Molekül. Im Acetonbade vollzog sich dieser Wasserverlust bereits nach zwölfstündigem Trocknen, im Ätherdampfbade (circa 35° C.) nach circa 60 stündiger Einwirkung.

I. Analyse: 1·6488 g lufttrockener Substanz verloren, im Acetondampfbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 0·4886 g an Gewicht, entsprechend einem Prozentgehalte von 29·63.

II. Analyse: 1·1494 g lufttrockener Substanz verloren, im Ätherdampfbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 0·342 g an Gewicht, entsprechend einem Prozentgehalte von 29·76. Für $(\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}) - 4 \text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 29·89% Gewichtsverlust.

Schon im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, verliert das Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser nach längerer Zeit die vorerwähnten 4 Moleküle.

Analyse: 1·3871 g lufttrockener Substanz ergaben nach 35tätigem Stehen einen Verlust von 0·4096 g, entsprechend 29·53%, eine Grösse, die mit der theoretisch berechneten gut übereinstimmt.

¹ Annal. Chim. Phys., 76, 200.

² Recherches, 39.

Sogar bei gewöhnlichem Luftdruck, über Schwefelsäure unter einer Glasglocke stehen gelassen, verliert das Sälz nach entsprechend langer Zeit 4 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: $1 \cdot 4476 \text{ g MnSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ verloren nach circa 50 tägigem Stehen, wobei inzwischen naturgemäß das Gewicht der Substanz controlirt und eine stete Abnahme constatirt wurde, $0 \cdot 4282 \text{ g}$ an Gewicht, entsprechend einem Verluste von $29 \cdot 59\%$, statt der theoretisch berechneten Menge $29 \cdot 89\%$.

Das Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser soll nach den Angaben von Brandes auch entstehen, indem man das Salz mit 7 Molekülen Krystallwasser »mit absolutem Alkohol übergossen, einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen lässt«. Ähnlich äussert sich R. Biedermann in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, nach welchem der Manganvitriol ($\text{MnSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$), mit wasserfreiem Alkohol befeuchtet, einige Zeit bei 10° C . stehen gelassen, zu einem Pulver von der Zusammensetzung $\text{MnSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ zerfallen soll. Es befremdet nicht, wenn das Salz mit 7 Molekülen Krystallwasser unter diesen Bedingungen einen Theil des Krystallwassers verliert; unwahrscheinlich jedoch erschien es mir, dass sich auf diesem Wege glatte stöchiometrische Beziehungen ergeben sollten, zumal Brandes überhaupt keine Temperaturangaben anführt. Meine Versuche bestätigten die Brandes'schen Angaben nicht.

Versuch Nr. 3.

Manganvitriol zu einem feinen Pulver verrieben, mit absolutem Alkohol unter öfterem Umschütteln bei der Temperatur von $10 - 12^\circ \text{ C}$. durch 4 Stunden stehen gelassen, gab an letzteren bereits $12 \cdot 78\%$ Krystallwasser ab, statt $8 \cdot 15\%$.

Analyse: $0 \cdot 4401 \text{ g}$ des rasch bei 10° C . vom Alkohol befreiten Salzes verloren beim Glühen $0 \cdot 1441 \text{ g}$ an Gewicht, entsprechend einem Verluste von $32 \cdot 74\%$.

Versuch Nr. 4.

Dasselbe Salz, ähnlich behandelt, jedoch 24 Stunden dem Alkoholeinfluss ausgesetzt, gab sogar $24 \cdot 69\%$ Krystallwasser ab.

Analyse: 1·2632 g lufttrockener Substanz ergaben bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von 0·2632 g, entsprechend einem Verluste von 20·83%.

Versuch Nr. 5.

Manganvitriol, mit circa 100facher Menge absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln durch 8 Tage bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, gab an letzteren 27·85% Krystallwasser ab.

Analyse: 0·5900 g vorstehend behandelter lufttrockener Substanz verloren beim Glühen 0·1043 g an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 17·67%.

Versuch Nr. 6.

Manganvitriol, mit circa 200facher Menge absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln durch 20 Tage bei mittlerer Temperatur (20° C. nicht übersteigend) stehen gelassen, gab an letzteren bereits 31·57% Krystallwasser ab.

Analyse: 0·4039 g vorstehend behandelter lufttrockener Substanz verloren beim Glühen 0·0664 g an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 13·95%.

Das heisst:

Das Manganosulfat enthielt:	Entsprechend Moleküle Krystall- wasser:
Nach vierstündiger Einwirkung von Alkohol 32·74% Krystallwasser	4·07
Nach 24stündiger Einwirkung von Alkohol 20·83% Krystallwasser	2·21
Nach achttägiger Einwirkung von Alkohol 17·67% Krystallwasser	1·79
Nach 20tägiger Einwirkung von Alkohol 13·95% Krystallwasser	1·35

Für $MnSO_4 + 5H_2O$ berechnet sich 37·37%. Diese Analysen lehren, dass die durch Alkohol bewirkte Wasserentziehung in ähnlicher Weise erfolgt, wie dies durch meine Versuche für die Wasserabgabe im Vacuum nachgewiesen wurde. Wenn manche Forscher aus einzelnen leidlich stimmenden Analysen Schlussfolgerungen auf scharfe stöchiometrische Beziehungen zogen, so haben sie offenbar einer zufälligen Übereinstimmung

zu grosse Bedeutung beigelegt. Edo Classen¹ erwähnt, dass man das Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser erhält, wenn eine wässerige Lösung desselben mit 95% Alkohol versetzt wird. Hiebei scheidet sich sämmtliches Salz als syrpartige Flüssigkeit ab, aus der das Salz beim ruhigen Stehen in Form grosser Krystalle, bei starkem Umschütteln als Krystallmehl erhalten wird.² Nach den vorerwähnten Darlegungen ist dieses von vornherein wenig wahrscheinlich, und ein von mir unter Einhaltung der von Classen vorgeschriebenen Bedingungen angestellter Versuch hat dessen Angabe nicht bestätigt.

Versuch Nr. 7.

Analyse: 0·5877 g des nach Edo Classen in Form von Krystallen abgeschiedenen, bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Filtrirpapier rasch getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0·2086 g an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 35·49%. Die Theorie fordert für 5 Moleküle 37·37%.



In der neuesten, im Jahre 1897 erschienenen Auflage des Gmelin'schen Handbuches der anorganischen Chemie von Kraut-Hilger findet sich die Angabe, dass das Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser nach früherer Annahme rhombisch, nach neueren Untersuchungen von Marignac³ monoklin krystallisire. Als specifisches Gewicht dieser Verbindung wird die Kopp'sche Zahl 2·092 und die Topsöe'sche Zahl 2·261 angegeben, zwei so differirende Zahlen, dass die Verfasser des Handbuches sich veranlasst fühlten, an der Richtigkeit der Kopp'schen Zahl zu zweifeln und die Vermuthung auszusprechen, dass Kopp vielleicht das Salz mit 5 Molekülen Wasser zu seinen Bestimmungen verwendet habe. Meine diesbezüglichen Untersuchungen lehrten, dass das Manganosulfat mit 4 Molekülen Krystallwasser in zwei verschiedenen Krystallformen, also dimorph, je nach den Temperaturverhältnissen auftrete, eine Thatsache, die, wie ich nachträglich bei Sichtung

¹ Centralblatt, 1887, S. 382; Pharm. Rundschau, 5, S. 35.

² Die unerlässliche Angabe der Temperatur, bei welcher die Abscheidung der Krystalle stattfand, ist in der citirten Abhandlung nicht enthalten.

³ Recherches, 38; Jahresber. für Chemie, 1855, 380.

der vorhandenen Literatur fand, im Arzruni'schen Werke¹ »Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung« bereits erwähnt ist. Demnach krystallisiert das $MnSO_4 + 4H_2O$ sowohl rhombisch, als monoklin.

a) Rhombisches $MnSO_4 + 4H_2O$.

Lässt man eine gesättigte Lösung von Manganosulfat bei ungefähr 25—31° C. auskrystallisiren, so erhält man prismatische Formen, welche nach Regnault rhombisch sind.

Analyse: 0·9780 g des zwischen Filtrerpapier getrockneten Salzes erlitten bei dem Glühen einen Verlust von 0·3170 g, entsprechend 32·41%. Für 4 H_2O berechnen sich theoretisch 32·39%.

Das Salz verliert, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, nach circa 40 Tagen 3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: 1·2884 g des zwischen Filtrerpapier getrockneten Salzes verloren 0·3094 g, entsprechend 24·01%. Theoretisch berechnet sich hiefür der Werth 24·23%.

b) Monoklines $MnSO_4 + 4H_2O$.

In der Absicht, ein wasserärmeres krystallisiertes Manganosulfat etwa mit 3 Molekülen Krystallwasser zu erhalten, liess ich eine gesättigte Manganosulfatlösung bei etwas höherer Temperatur (35—40° C.) im geheizten Luftbade auskrystallisiren. Allmälig schieden sich Krystalle von zweierlei Habitus neben undurchsichtigen Rinden ab. Die Ersteren, mechanisch gesondert, ergaben theils Formen des bei der Krystallisation zwischen 25—30° C. auf 4 Moleküle Krystallwasser stimmenden, an der Luft ziemlich beständigen Salzes, theils an der Luft rasch verwitternde, briefcouvertartige Krystalle, deren sorgfältige und rasch ausgeführte Analyse gleichfalls auf 4 Moleküle Krystallwasser stimmte. Diese Form der Krystalle scheidet sich oft bloss in geringeren Mengen ab, wie denn überhaupt ihre Entstehung von gewissen äusseren Einflüssen abzuhängen scheint, die genau festzustellen mir nicht gelang. Jedenfalls ist die richtige Einhaltung der Temperatur einer der wichtigsten Factoren.

¹ Graham Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie, 1893, Bd. I, Abth. 3, S. 44.

Analyse: $0 \cdot 702$ g des sehr rasch zwischen Filtrerpapier getrockneten und sofort gewogenen Salzes verloren beim Glühen $0 \cdot 2266$ g an Gewicht, entsprechend einem Prozentverluste von $32 \cdot 27$. Die Theorie verlangt $32 \cdot 37\%$.

Die gleichzeitig abgeschiedenen Krusten waren nach nachstehender Analyse mehr oder weniger verwittertes Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser.

I. Analyse: $0 \cdot 9698$ g der isolirten und rasch getrockneten Krusten verloren beim Glühen $0 \cdot 2246$ g an Gewicht, entsprechend $23 \cdot 16\%$.

II. Analyse: $0 \cdot 779$ g einer zweiten Partie solcher Krusten verloren beim Glühen $0 \cdot 1720$ g an Gewicht, entsprechend $22 \cdot 08\%$.

Die Theorie fordert für 2 Moleküle Krystallwasser $19 \cdot 27$, für 3 Moleküle $26 \cdot 36\%$ Glühverlust.

Die monokline Form des $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ gibt ihren Krystallwassergehalt, exclusive das letzte Molekül, ebenfalls leicht ab.

Analyse: $1 \cdot 2846$ g des rasch getrockneten und gewonnenen Salzes gaben bereits nach 12 stündigem Erhitzen im Acetonbade $0 \cdot 3106$ g Wasser ab, entsprechend $24 \cdot 16\%$, eine Zahl, welche mit der theoretisch aus $(\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}_2\text{O})$ berechneten — $24 \cdot 23\%$ — gut übereinstimmt.

E. $\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Die Thatsache, dass das Krystallwasser des Manganosulfates mit 7, 5 und mit 4 Molekülen Krystallwasser schon bei mässiger Temperatur bis auf ein letztes Molekül abgegeben wird, sowie die weitere Thatsache, dass schon beim Krystallisierenlassen der gesättigten Manganosulfatlösung bei 40° Krusten abgeschieden werden, deren Krystallwassergehalt kleiner ist als 3 Moleküle, legt den Gedanken nahe, ein Manganosulfat mit 3 Molekülen Krystallwasser existire überhaupt nicht; wenigstens gaben mir zahlreiche, in der Absicht unternommene Versuche, ein Salz von der Zusammensetzung $\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, stets ein negatives Resultat. Da aber in der vorhandenen Literatur von verschiedenen Forschern Angaben über die Entstehung dieses Salzes vorliegen, so hielt ich für nöthig, dieselben durch Controlversuche zu prüfen.

Zunächst zeigten meine sub $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ mitgetheilten Versuche im Gegensatze zu den Angaben von Brandes,¹ dass

¹ Poggendorff, Ann., 20, 585.

Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Versuch nicht zu rasch unterbricht, sondern der Einwirkung des Alkohols die nötige Zeit gewährt, dem Manganvitriol mehr Krystallwasser entzieht, als dem Salze mit 3 Molekülen Krystallwasser entspricht. Siedender Alkohol wird offenbar noch energischer und rascher wasserentziehend wirken müssen. Thatsächlich konnte ich bereits bei dreistündiger Einwirkung von siedendem Alkohol auf Manganvitriol ($MnSO_4 + 7 H_2O$) constatiren, dass dieses Salz beinahe 6 Moleküle Krystallwasser verloren hat.

Versuch Nr. 8.

Die zu einem feinen Pulver verriebenen Krystalle von Manganvitriol mit Alkohol übergossen und in einem Kolben auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung durch 3 Stunden erhitzt, gaben an Alkohol 34·19% Wasser ab.

Analyse: 1·0536 g des rückständigen, zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Pulvers verloren beim Glühen 0·1194 g an Gewicht, entsprechend 11·33%.

Die Theorie verlangt für $(MnSO_4 + 7 H_2O) - 6 H_2O \dots\dots 10\cdot65\%$
 > > > > $(MnSO_4 + 7 H_2O) - 5 H_2O \dots\dots 19\cdot27\%$
 > > > > $(MnSO_4 + 7 H_2O) - 4 H_2O \dots\dots 26\cdot36\%$.

Nach diesem Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass der heisse Alkohol stärker wasserentziehend wirkt und ein Salz mit weit weniger als 3 Molekülen Krystallwasser liefert, und hätte ich den Versuch, was ich für unnötig erachtete, noch auf längere Zeit als auf 3 Stunden ausgedehnt, so hätte ich bei der Analyse höchstwahrscheinlich ein genau auf $MnSO_4 + H_2O$ stimmendes Resultat erhalten.

Zeisel erwähnt im Damer'schen¹ Handbuche der anorganischen Chemie, dass nach Brandes $MnSO_4 + 3 H_2O$ aus $MnSO_4$ durch Aufnahme von Wasser an der Luft entstehen soll.

Ich habe zum Zwecke der Controle dieser Angabe genau im Sinne von Brandes die α -Modification des $MnSO_4 + 4 H_2O$

¹ Bd. III, S. 571.

bis zur Gewichtsconstanz schwach gechlüht und auf das Verhalten bezüglich der Wasserabsorption geprüft.

Versuch Nr. 9.

0·7194 g bis zur Gewichtsconstanz gechlühten $MnSO_4 + 4H_2O$ wurden in einem Tiegel unter einer Glasglocke hingestellt, unter welcher sich ein Porzellangefäss befand, in welches zeitweise einige Tropfen Wasser eingeführt wurden, um die unter der Glasglocke befindliche Luft schwach mit Wasserdämpfen zu sättigen. Das Salz nahm thatsächlich Wasser aus der Umgebung auf, und zwar in nachfolgender Weise:

Nach	24 stündigen Stehen	0·1048 g Wasser, entsprechend 14·56%
> weiterem	>	0·1992 g > > 27·68
> »	>	0·2339 g > > 32·51
> »	>	0·2571 g > > 35·73
> »	>	0·2918 g > > 40·56
> »	>	0·3218 g > > 44·79
> »	>	0·3492 g > < 48·54
> »	>	0·4168 g > > 57·93.

Das krystallwasserfreie Salz nimmt demnach so ziemlich gleichmässig Feuchtigkeit aus der Umgebung auf, erweist sich mithin hygroskopisch, allein stöchiometrische Beziehungen sind nirgends genau feststellbar. Bei hinreichend langem Stehen (ein besonderer Versuch erforderte 4 Wochen) nimmt das wasserfreie Salz unter den angeführten Umständen sogar über 80% Wasser auf, eine Zahl, die sich bereits dem Verhältnisse $MnSO_4 + 7H_2O$ nähert. Dem auf den Nachweis der Existenz eines Manganosulfates mit 3 Molekülen Krystallwasser abzielenden Versuch von Brandes kann ich folglich nach meinen Versuchen keine Beweiskraft zusprechen.

Graham¹ will unterhalb der Kochhitze aus entsprechend concentrirten Manganosulfatlösungen die Abscheidung von weissen undurchsichtigen Rinden beobachtet haben, deren Zusammensetzung auf ein Manganosulfat mit 3 Molekülen Krystallwasser stimmen soll. Weiters will Regnault² beim

¹ Phil. Mag., Ser. 6, 420.

² Annal. Chim. Phys., 76, 200.

Krystallisiren des Manganosulfates zwischen 20 und 30°, Marignac¹ zwischen 30 und 40° Abscheidung von Krusten von der vorangeführten Zusammensetzung gewonnen haben.

Alle diese Angaben stehen mit meinen vielen einschlägigen Untersuchungen in Widerspruch. Was die letztere Angabe Marignac's betrifft, so ist diese durch die sub β) $MnSO_4 + 4H_2O$ angeführten Versuche und Analysen als widerlegt zu betrachten. Bei der Krystallisation zwischen 20—30° beobachtete ich überhaupt keine Bildung von Krusten; wenn Regnault trotzdem bei seinen Versuchen Krustenbildung wahrgenommen hat, so möchte ich diesen Umstand dadurch erklären, dass in Folge zu langen Stehens ausserhalb der Mutterlauge die abgeschiedenen Krystalle von $MnSO_4 + 4H_2O$ theilweise im Verwitterungsprocesse des Krystallwassers beraubt wurden.

Vergleicht man den Wassergehalt von Salzen, die bei einer bestimmten Temperatur aus einer Lösung sich ausgeschieden haben, mit solchen, die aus einer Lösung von höherer Temperatur gewonnen wurden, so zeigt sich, dass derselbe geringer ist, allenfalls auch gleich sein kann, niemals aber grösser ist. Nun erhielt ich, wie der früher sub β) $MnSO_4 + 4H_2O$ erwähnte Versuch zeigt, zwischen 35—40° Krystalle von der Zusammensetzung $MnSO_4 + 4H_2O$, gemischt mit Krusten, welche einen Wassergehalt aufwiesen, der in allen Fällen geringer war als es die Formel $MnSO_4 + 3H_2O$ verlangt. Ein ergänzender Krystallisationsversuch, bei der Temperatur 55° angestellt, ergab, wie dies nach dem früher Gesagten vorauszusehen war, Krusten, deren Wassergehalt noch niedriger, nämlich nur 17·9%, betrug, während die Formel $MnSO_4 + 3H_2O$ 26·36%, die Formel $MnSO_4 + 2H_2O$ 19·27% verlangt. Es ist danach klar, dass bei einer der Siedehitze des Wassers nahen Temperatur, wie sie Graham bei seinen Versuchen eingehalten zu haben behauptet, unmöglich Krystalle von der Zusammensetzung $MnSO_4 + 3H_2O$ erhalten werden konnten, wie auch meine Versuche bestätigen.

Versuch Nr. 10.

Analyse: 1·5664 g der rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Krusten verloren beim Glühen 0·2704 g Wasser.

¹ L. c.

Nach Brandes (L. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie) soll endlich das Salz $MnSO_4 + 4H_2O$ durch Stehenlassen im Vacuum neben Vitriolöl entstehen. Diese Angabe ist durch meinen Versuch mit $MnSO_4 + 5H_2O$ indirect als widerlegt zu betrachten.

Unter Zugrundelegung meiner, die einzelnen Literaturangaben controllirenden Versuche muss ich somit die Existenz eines Manganosulfates mit 3 Molekülen Krystallwasser bestreiten.

E. $MnSO_4 + 2H_2O$.

In der Literatur finden sich hinsichtlich der Bildung dieser krystallwasserhaltigen Verbindung folgende zwei Angaben:

I. Nach Thorpe und Watts¹ beim Kochen des $MnSO_4 + 7H_2O$ mit absolutem Alkohol;

II. nach Brandes beim Schmelzen des $MnSO_4 + 7H_2O$ bei 108° , wobei sich »bei der Concentrirung der Schmelzmasse« das Salz mit $2H_2O$ abscheiden soll

Die Angabe von Thorpe-Watts kann ich unter Berufung auf meinen Versuch Nr. 8 als unrichtig hinstellen. Zum Überflusse sei der Angabe Brandes nochmals erwähnt, der zu Folge beim Behandeln des $MnSO_4 + 7H_2O$ mit absolutem Alkohol das Salz mit 3 Molekülen Krystallwasser abgeschieden werden soll.

Brandes hat das Salz $MnSO_4 + 7H_2O$ in einer Platinschale über der Weingeistflamme erhitzt. Dabei soll es schon bei $10^\circ R.$ weich, bei 15° dickflüssig, bei $20^\circ R.$ zu einer breiartigen weissen Masse geworden sein, während sich bei $30^\circ R.$ einzelne durchscheinende Stellen zeigten und die Masse dünnflüssiger wurde, ohne dass jedoch eine völlige Auflösung des Salzes im Krystallwasser erfolgte. Der opake, dickflüssige Zustand erhielt sich bis zur Siedetemperatur, und die nach dem Erkalten erhaltene harte Masse soll das Salz mit 2 Molekülen Wasser gewesen sein.

Es geht wohl nicht an, in einer Platinschale direct über der Weingeistflamme Temperaturen von 10 , 15 und $20^\circ R.$ zu

¹ Graham Otto's Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie IV, I. Abth., S. 501 ff.

messen, und ich hätte dieses unexacte Verfahren von Brandes nicht erwähnt, wenn seine Angaben nicht in den neuesten Auflagen grösserer Handbücher Aufnahme gefunden hätten.

So erwähnt z. B. R. Biedermann in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, dass das siebenfach gewässerte Salz bei 18° schmilzt und dass, wenn man die so erhaltene Flüssigkeit etwas concentrirt, als Abscheidungsproduct ein Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten wird.

Zur Controle dieser Angabe habe ich eine Eprouvette, welche das siebenfach gewässerte Manganosulfat enthielt, in ein auf constant 18° C. erwärmtes Wasserbad eingesenkt und eine halbe Stunde darin gelassen. Anscheinend blieb das Salz ganz unverändert, von einer Verflüssigung oder gar Schmelzung war keine Spur wahrnehmbar. Um jedoch dem Einwande zu begegnen, dass unter anderen Verhältnissen es doch vielleicht gelänge, das betreffende Salz darzustellen, habe ich noch weitere Versuche angestellt. Bei denselben liess ich mich zunächst von der Erfahrung leiten, dass krystallwasserreichere Salze mit der zur Lösung unzureichenden Menge Wasser längere Zeit auf eine höhere Temperatur erwärmt, ebenfalls ihr Krystallwasser verlieren, ein Versuch bei welchem man die Gefahr etwaiger Verwitterung des Salzes völlig ausschliesst.

Anderseits konnte ich mir die Eigenthümlichkeit des Manganosulfates zu Nutze machen, bei mittlerer Temperatur (circa 45° C.) in Wasser das Maximum der Löslichkeit zu erreichen und mit Steigerung der Temperatur allmälig schwerer löslich zu werden. Das bei entsprechend höherer Temperatur ausgesättigter Manganosulfatlösungen sich abscheidende Salz konnte Anhaltspunkte bieten, ob sich Gemenge oder stöchiometrisch scharf definirte Verbindungen unter bestimmten Bedingungen erhalten lassen.

Versuch Nr. 11.

Eine fein verriebene Menge chemisch reiner $MnSO_4 + 7 H_2O$ wurde in eine Stöpselflasche mit soviel Wasser versetzt, dass noch der grössere Theil des Salzes ungelöst blieb, hernach wurde die Flasche sammt Inhalt auf einem Wasserbade von der Temperatur 63—67° C. unter öfterem Umschütteln durch

8 Stunden stehen gelassen, endlich wurde der ungelöst gebliebene Theil des Salzes auf einer Thonplatte abgesaugt, rasch lufttrocken gemacht und auf seinen Wassergehalt analysirt.

Analyse: $1 \cdot 7632 \text{ g}$ des lufttrockenen Rückstandes verloren beim Glühen $0 \cdot 3512 \text{ g}$ vom Gewichte, entsprechend einem Krystallwasserverluste von $19 \cdot 91\%$.

Versuch Nr. 12.

In derselben Art wie Versuch Nr. 11, nur wurde ein Wasserbad von $75 - 80^\circ$ in Anwendung gebracht.

Analyse: $1 \cdot 1378 \text{ g}$ des lufttrockenen Rückstandes verloren beim Glühen $0 \cdot 2278 \text{ g}$ vom Gewichte, entsprechend einem Krystallwasserverluste von $20 \cdot 01\%$.

Versuch Nr. 13.

Eine bei ungefähr 40° bereitete, gesättigte klare Lösung von Manganosulfat wurde in einer Schüttelvorrichtung im Luftbade bei der Temperatur $60 - 62^\circ \text{ C}.$ in einer fest verschlossenen Stöpselflasche in steter Bewegung erhalten. Nach längerer Zeit begann sich die Flüssigkeit zu trüben und schied endlich eine zur Analyse hinreichende Menge eines Salzes ab. Das Präcipitat wurde rasch von der Mutterlauge befreit, auf einer Thonplatte lufttrocken gemacht und untersucht.

Analyse: $0 \cdot 6914 \text{ g}$ des Präcipitates verloren beim Glühen $0 \cdot 147 \text{ g}$ vom Gewichte, entsprechend einem Verluste von $21 \cdot 26\%$.

Versuch Nr. 14.

Ausführung in der Art des vorstehenden Versuches, Luftbadtemperatur $70^\circ \text{ C}.$

Analyse: $0 \cdot 7808 \text{ g}$ des Präcipitates verloren beim Glühen $0 \cdot 1517 \text{ g}$ vom Gewicht, entsprechend einem Verluste von $19 \cdot 94\%$.

Versuch Nr. 15.

Ausführung wie bei Nr. 11, Luftbadtemperatur $80^\circ \text{ C}.$

Analyse: $0 \cdot 578 \text{ g}$ des Präcipitates verloren beim Glühen $0 \cdot 1102 \text{ g}$ vom Gewichte, entsprechend einem Verluste von $19 \cdot 06\%.$

Versuch Nr. 16.

Ausführung wie bei Nr. 11, Luftbadtemperatur $90^\circ.$

Analyse: $0 \cdot 7489\text{ g}$ des Präcipitates verloren beim Glühen $0 \cdot 1359\text{ g}$ vom Gewichte, entsprechend $18 \cdot 19\%$.

Die Theorie fordert für $\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \dots \dots 19 \cdot 27\%$

» » » » $\text{MnSO}_4 + 1\text{H}_2\text{O} \dots \dots 10 \cdot 66\%$.

Die allmähliche regelmässige Verringerung des Krystallwassergehaltes mit Steigerung der Temperatur ist mir der unzweideutige Beweis dafür, dass die Präcipitate Gemische, aber keine einheitlichen Krystallwasserverbindungen darstellen. Die Versuche Nr. 15 und 16 ergeben sogar schon Zahlen die unter 2 Molekülen Krystallwasser liegen.

Nach alledem ist kein Grund vorhanden, die Existenz von $\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gelten zu lassen.

G. $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Der beste Beweis für die Existenz dieses Salzes ist das Mineral Szmikit. Nach vorerwähnten Versuchen bildet sich dasselbe aus dem krystallwasserreicherem Manganosulfat beim entsprechenden Trocknen, wobei die Höhe der Temperatur auch ersetzt werden kann durch eine längere Dauer von Einwirkung der niederen Temperatur. Wenn Pettersson die Temperatur 150° , Graham $194\text{--}210^\circ$, Thorpe 100° etc. gleichsam als Grenze anführen, bei welcher die Krystallwasserreicherem Manganosulfate das Krystallwasser exclusive das letzte Molekül verlieren, so müssen alle diese Angaben als willkürliche angesprochen werden. Aus diesen Zahlen lässt sich nur der Schluss ziehen, dass der Existenzfähigkeit des $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ein entsprechend grosses Temperaturintervall gezogen ist.

Das letzte Krystallwassermolekül wird erst bei höherer Temperatur (nach Thorpe und Watts z. B. bei 280°) abgegeben.

H. MnSO_4 .

Das krystallwasserfreie Salz bleibt als Rückstand (als weisses Pulver) beim schwachen Glühen der krystallwasserhaltigen Manganosulfate zurück. In Krystallen oder als Präcipitat aus Lösungen ist dasselbe meines Wissens bisher noch nicht erhalten worden. Die einzige Angabe über seine Bildung, die ich überhaupt in der Literatur vorfand, röhrt von Gerlach

her,¹ welcher behauptet, dass die in der Siedehitze gesättigte Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls beim Kochen eine Salzhaut bildet, die beim Erkalten verschwindet, und dass bei weiterem Eindampfen ein wasserfreies Salz sich abscheidet. Diese Angabe an und für sich unwahrscheinlich, ist schon durch die Beobachtungen von Kühn und Ohlmann² als widerlegt zu betrachten, welche fanden, dass beim raschen Einkochen einer Manganosulfatlösung sich das Salz mit einem Molekül Krystallwasser abscheidet.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit lässt sich in folgenden kurzen Sätzen zusammenfassen:

1. Manganosulfat scheidet sich je nach der Temperatur aus der wässerigen Lösung mit 7, 5, 4 und 1 Molekül Krystallwasser ab.
 2. Manganosulfat mit 4 Molekülen Krystallwasser ist dimorph.
 3. Manganosulfat mit 6, 3 und 2 Molekülen Krystallwasser existiert nicht.
-

¹ Jahresber. f. Chemie 1866, S. 129.

² Schweiger's Journ. f. Chemie u. Phys. 61, 239.