

Fluornatriumlösung bei Stammstück V das Stammende in 22 bzw. 24 Stunden passieren, braucht bei Stammstück IV die Dinitrophenollösung 100 Stunden. Demnach scheinen auch bei der Kiefer äußerlich nicht erkennbare Unregelmäßigkeiten im Wachstum, Abweichungen in der Tränkzeit herbeiführen zu können. Jedoch sind diese Unregelmäßigkeiten verhältnismäßig unbedeutend gegenüber den bei der Fichte beobachteten.

Vergleicht man die Tränkversuche mit Fluornatrium untereinander (V, VI), so scheint eine Vorbehandlung mit Ammoniaklösung günstiger als diejenige mit Natriumhydroxydlösung bezüglich der Laufzeiten zu wirken.

Auffällig rasch, obwohl ohne Vorbehandlung mit Quellungsmitteln dringen Tetramincuprisulfat und Quecksilberchloridlösung in das mit Wasser ausgelaugte Kiefernholz ein. Das Quecksilberchlorid, das nach dem üblichen Kyanisierverfahren (Einlegen in Quecksilberchloridlösung) nur wenige Millimeter tief in die äußerste Randzone der Stämme eindringt, durchläuft den gesamten Splint der Hirnfläche in relativ sehr kurzer Zeit. Die Fig. 5 (I, II, III) läßt die Verteilung des Quecksilberchlorids und diejenige anderer Imprägniermittel im Splint des Kiefernholzes deutlich erkennen. Beim Kiefernholz ist der störende Einfluß der Frühjahrssäfte weit weniger groß als bei der Fichte. Wie das Kiefern-Stammstück 7 zeigt, wird die Laufzeit für Wasser und Fluornatrium zwar vergrößert, aber lange nicht in dem Maße wie bei der Fichte.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe Stammstücke von 1 m Länge in verhältnismäßig kurzer Zeit imprägniert bzw. ausgelaugt werden können.
2. Es werden einige neue Methoden zur Sichtbarmachung von Imprägnierungsmitteln im Holz beschrieben.
3. Durch Spülung mit Wasser bzw. verdünntem Ammoniak lassen sich kolloide bzw. reduzierende Stoffe aus dem Holz auslaugen.
4. Durchtränkungen mit einer Reihe von Konservierungsmitteln bei waldfeuchter Fichte (Winterfällung) lassen erkennen, daß Winterholz weit leichter durchtränkbar ist als Frühjahrsholz (Maifällung).
5. Bei Kiefer tritt dieser Unterschied nicht so stark hervor.
6. Die Tränkzeiten sind bei Fichte sehr viel unregelmäßiger als bei Kiefer.
7. Alle angewandten Tränkmittel imprägnieren bei waldfeuchter Fichte wie Kiefer nur den Splint. Unterschiede im Verhalten von Fichte und Kiefer, wie sie im lufttrocknen Zustand auftreten, sind im waldfeuchten Zustand nicht vorhanden.
8. Quecksilberchlorid von der Hirnfläche aus zugeführt, durchtränkt sowohl bei Fichte wie bei Kiefer den Splint völlig.

[A. 227.]

Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten

von M. A. RAKUSIN und D. A. BRODSKI, Moskau.

2. und 3. Mitteilung.

(Eingeg. 1. und 2. Sept. 1928.)

Verhalten von Borax, Soda und Glaubersalz bei Aufbewahrung an der Luft und über konzentrierter Schwefelsäure.

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir die kalten Entwässerungsmethoden der drei erwähnten Dekahydrate besprochen, namentlich das Verhalten gegen Alkohol bzw. einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur. Zum Teil haben wir schon gesehen, wie

sich das Verhalten dieser Salze gegen Aufbewahrung an der Luft und über Schwefelsäure gestaltet, und die Verwitterungsverhältnisse des Glaubersalzes erwiesen sich sogar von hohem praktischen Interesse. Während der Drucklegung unserer Arbeit stellte es sich aber heraus, daß die Versuchsergebnisse der Aufbewahrung an der Luft und über Schwefelsäure nicht nur unsere Vorstellungen über die kalten Entwässerungsmethoden einer ganzen Reihe von Metallsalzhydraten in konsequenter Weise ergänzen, sondern uns auch auf eine Reihe theoretisch überaus wichtiger Schlüsse führen. Wir wollen deshalb auch diese zwei kalten Entwässerungsmethoden etwas eingehender besprechen, als wir es anfangs beabsichtigten.

1. Aufbewahrung an der Luft.

A. Borax. Wie wir bereits sahen, ist Borax an der Luft so gut wie unveränderlich, was mit den Beobachtungen früherer Forscher gut übereinstimmt, und worauf wir noch im theoretischen Teil zurückkommen werden. Die mit einer Einwägung 0,5200 gewonnenen zahlenmäßigen Versuchsdaten waren die folgenden:

Versuchsdauer Tage	Verluste	
	Gramm	Proz.
30	0,0006	0,01
75	0,0006	0,01

B. Soda. Daß das Dekahydrat der Soda an der Luft in das beständige Dihydrat übergeht, war bereits in der ersten Mitteilung angegeben, und zwar an der Hand der zugehörigen Zahlendaten. Auch haben wir gesehen, daß das Monohydrat bei längerer Aufbewahrung an der Luft mit fast derselben Geschwindigkeit ebenfalls in das Dihydrat übergeht. Wir haben somit folgende zulässige Normen für die Handhabung von Soda (Dekahydrat) bzw. „Kristallcarbonat“ der Engländer und Amerikaner (Monohydrat). Soda darf während des Transports nicht mehr als 2 Mol. Wasser verlieren, während „Kristallcarbonat“ maximal 1 Mol. Wasser aufnehmen darf.

Diese Versuchsdaten sind aber auch von theoretischer Bedeutung, denn sie beweisen, daß in der Molekel des Dekahydrrats der Soda die 8. bzw. 9. Mol. Wasser anders gebunden sind, als die übrigen 8 Mol. (s. erste Mitteilung). Bei der Besprechung des Verhaltens im Exsiccator über Schwefelsäure werden wir uns hiervon noch besser überzeugen.

C. Glaubersalz. Auch die auffallend leichte Verwitterungsfähigkeit dieses Dekahydrates haben wir bereits in der ersten Mitteilung kennengelernt: wir haben wohl gesehen, daß in 6 Tagen selbst bei unbeschädigten Kristallen vollständige Entwässerung eintritt. Während des Druckes unseres Aufsatzes fanden wir übrigens in der Literatur²⁾ eine Angabe, aus der hervorgeht, daß das Glaubersalz an trockner Luft leicht verwittert, indem es 8 Mol. Wasser verliert. Offenbar war der Versuch nicht bis zu Ende geführt. Auf jeden Fall muß diesem merkwürdigen Verhalten des Glaubersalzes bei der Ausarbeitung von Normen für den Verkehr mit Glaubersalz Rechnung getragen und Glaubersalz vielleicht auch zu den rasch verderbenden Gütern gezählt werden, denn im großen, wo man doch gewiß mit beschädigten Kristallen, der Möglichkeit des Umschaufelns usw., zu tun hat, muß die Verwitterung bedeutend rascher verlaufen.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1845 [1926].

²⁾ F. Rüdorff, Grundr. d. Mineralogie, Berlin 1884, S. 61.

Zahlenmäßig gestalten sich die mit Glaubersalz (Einwägung = 0,9830 g) erzielten Versuchsdaten, wie folgt:

Versuchsdauer: 6 Tage; Verluste: 0,5742 g; 55,67%; 9,96 Mol.

Die theoretische Deutung dieser Daten, die, wie gesagt, mit dem Verhalten gegen einen Luftstrom im Einklange stehen, wäre die, daß in der Molekel des Glaubersalzes, im Gegensatz zur Sodamolekel, alle 10 Mol. Wasser gleich fest gebunden sind.

Thomsen wies übrigens seinerzeit auch beim Glaubersalz auf die Möglichkeit der Existenz eines Monohydrats hin, denn die ersten 9 Mol. Wasser entwickeln bei ihrer Bindung je 1873 cal., während bei der Bindung der 10. Mol. 2360 cal. frei werden.

Die Frage über die Verwitterung des Glaubersalzes gewinnt noch größeres Interesse, wenn man sie im Zusammenhang mit der Wiederwässerung studiert. Unter gleichen Bedingungen dauert die Verwitterung, wie wir sahen, 6 Tage, während die Wiederwässerung noch nach 10 Tagen nicht eingetreten ist. Wenn wir nun beachten, daß der Thénardit von Kara-Bugas oder Castellar bei Villarubis de Santjago, Toledo, doch ein Verwitterungsprodukt des Mirabilits darstellt und seit Jahrtausenden als Anhydrid existiert, so wird uns unsere Beobachtung an der Wiederwässerung begreiflich.

Diese paradoxe Erscheinung ist aber auch von praktischer Bedeutung, und zwar für die Ausarbeitung von Normen für den Transport und die Aufbewahrung von kristallisiertem und calciniertem Glaubersalz: während jenes (s. o.) zu den rasch verderbenden Gütern zu zählen ist, läßt sich dieses unter gleichen Bedingungen lange aufbewahren und transportieren.

2. Aufbewahrung im Exsiccator über Schwefelsäure.

Im Anschluß an das in der ersten Mitteilung Gesagte sei hier bemerkt, daß die von den an der Luft so beständigen Kristallohydraten, wie Borax (s. o.) entwickelten Wasserdämpfe von der Schwefelsäure begierig aufgenommen werden, so daß allmählich Entwässerung eintritt. Daß diesem Prozeß Korrosion der Kristallflächen und in entsprechenden Fällen auch Farbenänderungen des Kristalls vorangehen, versteht sich von selbst.

Die Methode der Aufbewahrung im Exsiccator über Schwefelsäure ist deshalb besonders bei der Untersuchung solcher Kristalle angebracht, die nur sehr geringe Dampftension aufweisen bzw. beim Aufbewahren an der Luft verschwindend kleine Gewichtsverluste erleiden. Ja, wir möchten sagen, daß die Aufbewahrung über Schwefelsäure sich bei tensimetrischen Bestimmungen wohl als Vorprüfung und Kontrolle eignet. Folgende Versuchsdaten sollen das Gesagte klarlegen.

A. Borax. 1,533 g Boraxdekahydurat wurden im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt und wiesen, im Gegensatz zu den Angaben von Lescœur, folgendes Verhalten auf:

Versuchsdauer Tage	Gewichtsverluste		
	Gramm	Proz.	Mol.
15	0,0836	5,47	1,16
30	0,2200	13,01	2,8
65	0,3576	24,44	5,2

Wir sehen somit, daß Borax im Exsiccator sehr langsam in das Pentahydrat übergeht, und daß

sogar die Entwässerung des letzteren beginnt. Dieser langsame Verlauf der Entwässerung ist auch der Grund, warum Lescœur von der Unveränderlichkeit des Borax im Exsiccator spricht. An der Luft ist also Borax beständig, nur über Schwefelsäure tritt langsame und partielle Entwässerung ein. Die Dampftension des Borax kann bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering sein, und das stimmt auch mit den in der Literatur vorhandenen tensimetrischen Daten, auf die wir noch zurückkommen werden.

B. Soda. Dieses Dekahydrat weist bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure folgendes Verhalten auf:



Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverluste		
	Gramm	Proz.	Mol.
2	0,0390	3,75	0,59
4	0,0651	6,26	0,995
24	0,2836	22,48	3,57
96	0,5521	54,22	8,60
120	0,5863	56,34	8,94
144	0,5872	56,51	8,98
168	0,5872	56,51	8,98
312	0,5872	56,51	8,98

Man sieht, wie rasch die Entwässerung der Soda über Schwefelsäure vor sich geht: bereits nach 4 Stunden fehlt 1 Mol. Wasser, nach 24 Stunden fehlen schon über $3\frac{1}{2}$ Mol. und in weniger als 4 Tagen ist die Umwandlung in das Dihydrat vollendet, wonach auch das Monohydrat am 5. Tage so gut wie vollständig gebildet ist. Hiernach tritt auf längere Zeit Gleichgewicht ein, und die letzte Mol. Wasser scheint auch der Einwirkung der Schwefelsäure zu widerstehen. Doch lehrten uns zwei weitere Versuche, daß bei noch längerem Aufbewahren über Schwefelsäure vollständige Entwässerung der Soda eintreten kann. Die diesbezüglichen Versuchsdaten waren die folgenden:



Versuchsdauer Tage	Gewichtsverluste		
	Gramm	Proz.	Mol.
50	0,6284	60,05	9,53
65	0,6315	61,2	9,71

Wir haben wohl gesehen, daß unter der Einwirkung eines Luftstroms nur 9 Mol. Wasser entweichen, während über Schwefelsäure auch die 10. Mol. entweicht. Wir sehen somit, daß nur die Entwässerung durch Luft, Kohlensäure (s. erste Mitteilung) usw. uns lehrt, daß in der Soda-Mol. die 8. bzw. 9. Mol. Wasser fester, und vielleicht auch anders gebunden sind, als die übrigen 8 Moleküle. Im Exsiccator läßt sich somit der ganze Entwässerungsprozeß Schritt für Schritt verfolgen.

Die vorstehenden Zahlen illustrieren die relative Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Mol. Wasser entweichen. Mit gewisser Begründung können wir hieraus auch auf die relative Festigkeit dieser Bindung schließen, die bei der 10. Mol., wie man sieht, etwa zehnmal größer ist, als bei den ersten 9. Wir haben bereits in der I. Mitteilung gesehen, daß die thermoochemischen Daten hier nicht maßgebend sind, und so sehen wir auch, daß Thomsen folgende Hydratationswärmen angibt: für die 1. Mol. 3390 cal., für jede der 7 anderen je 2120 cal. und für die letzten 2 Mol. je 1700 cal. Die letzten 2 Mol. Wasser sind also auch hier etwa zweimal fester gebunden als die ersten 8, und die Existenz eines beständigen Dihydrats ist auch thermisch unzweifelhaft bewiesen.

C. Glaubersalz. Im Anschluß an das in der ersten Mitteilung Gesagte seien hier folgende Versuchsdaten über die Aufbewahrung des Glaubersalzes (Einwägung = 1,6138 g) über Schwefelsäure angeführt:

Versuchsdauer: 4 Tage; Verluste: 0,8911 g; 55,30%; 9,89 Mol.

Die Entwässerung ist also vollständig und verläuft bedeutend rascher als an der Luft (s. o.).

3. Schlußbetrachtung.

Zwischen der Entwässerung durch einen trockenen Luftstrom und der Aufbewahrung an der Luft bzw. über Schwefelsäure existiert ein leicht begreiflicher Parallelismus: man kann mit gewisser Begründung voraussagen, daß Kristallohydrate, die leicht verwittern, wahrscheinlich auch der Einwirkung des Luftstroms nicht widerstehen werden. Zum Teil war hiervon in der ersten Mitteilung die Rede, hier sei darauf näher eingegangen.

	Borax	Soda	Glaubersalz
Einw.d.Luftstroms Aufbew. a. d. Luft " üb. H_2SO_4	Keine Wirkung 65 Tage unveränd. 65 " Pentahydr.	14 Std. Monohydr. 45 Tage Dihydrat 6 " Monohydr.	8½ Std. H_2O -frei 6 Tage H_2O -frei 4 " H_2O -frei

In dieser Zusammenstellung bleibt folgende Frage auffallend und vorläufig unerklärlich: Warum das Verhältnis der Entwässerungsgeschwindigkeiten bei der Aufbewahrung an der Luft bei Soda und Glaubersalz so unverhältnismäßig groß ist? Es ließe sich doch zwischen diesen zwei Größen ein Verhältnis erwarten, welches dem der Geschwindigkeiten bei den zwei anderen kalten Entwässerungsmethoden nahezu gleich kommt. Wir werden noch auf diese Frage zurückkommen; doch glauben wir schon jetzt, daß der Grund dieses merkwürdigen Verhaltens in der verschiedenen Bindungsart der letzten 2 Mol. Wasser in der Soda (s. o.), im Gegensatz zum Glaubersalz, zu suchen ist.

Anwendung der kalten Entwässerungsmethoden auf die Kristallohydrate der Sulfate von Magnesium, Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer sowie auf Alaun.

1. Einwirkung von kaltem Alkohol.

A. Heptahydrate des Magnesium- und Zinksulfats. Diese zwei Kristallohydrate verhalten sich gegen 95%igen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (Aufgußmethode, 24 Stunden, unbeschädigte Kristalle usw.) folgendermaßen:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Versuchs- dauer Std.	Zinksulfat			Verluste
		Stärke des Alkohols Proz.	Ein- wägung	Gramm	
Keine Wirkung	24	95,75	1,3873	0,0520	0,64
	48	95,75	1,4582	0,0584	0,64
	24	79,24	1,5837	0,0386	0,39
	24	60	1,2567	—	—

B. Heptahydrate des Nickel- und Kobaltsulfats, Pentahydrat des Kupfersulfats und Alaun. Unter den gleichen Bedingungen verhalten sich diese vier Kristallohydrate völlig indifferent.

2. Einwirkung eines trockenen Luftstroms bei gewöhnlicher Temperatur.

A. Allgemeine Betrachtungen. Bereits in der 1. Mitteilung¹⁾ war von den verdienstvollen Ver-

suchen von Hofmann und Wanjukow die Rede, die zehn Kristallohydrate von Sulfaten untersuchten (hierunter auch die sechs uns interessierenden), und die Temperaturen bestimmten, bei denen die Hydrate an einem Luftstrom in merklicher Weise Wasser zu verlieren beginnen. Wenn auch eine scharfe Temperaturangabe nicht möglich ist, sind die Zahlen von theoretischem Wert, weil aus ihnen zu ersehen ist, wie verschieden fest das Kristallwasser gebunden ist, und wie sich das Anhydrid als Entwässerungsmittel eignet. Da unsere Versuchsergebnisse oft denen von Hofmann und Wanjukow nahe kommen, und da letztere Ergebnisse auch für unsere Betrachtungen über die später zu beschreibenden heißen Entwässerungsmethoden von Bedeutung sind, so entnehmen wir dem Werke des unlängst verstorbenen v. Rechenberg die folgende Tabelle als Vergleichstabelle.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	\geq	$FeSO_4 \cdot 4H_2O +$ Wasser	21°
$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	\geq	$FeSO_4 \cdot H_2O +$ " "	80°
$FeSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 +$ "	406°
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	\geq	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O +$ "	51°
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O$	\geq	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O +$ "	82°
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$	\geq	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O +$ "	97°
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	\geq	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O +$ "	109°
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	\geq	$Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O +$ "	180°
$Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	\geq	$Al_2(SO_4)_3 +$ "	316°
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	\geq	$CuSO_4 \cdot 3H_2O +$ "	27°
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	\geq	$CuSO_4 \cdot H_2O +$ "	93°
$CuSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$CuSO_4 +$ "	155°
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	\geq	$MnSO_4 \cdot 2H_2O +$ "	25°
$MnSO_4 \cdot 2H_2O$	\geq	$MnSO_4 \cdot H_2O +$ "	60°
$MnSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$MnSO_4 +$ "	152°
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	\geq	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O +$ "	25°
$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	\geq	$ZnSO_4 \cdot 2H_2O +$ "	28°
$ZnSO_4 \cdot 2H_2O$	\geq	$ZnSO_4 \cdot H_2O +$ "	115°
$ZnSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$ZnSO_4 +$ "	225°
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	\geq	$NiSO_4 \cdot 4H_2O +$ "	40°
$NiSO_4 \cdot 4H_2O$	\geq	$NiSO_4 \cdot H_2O +$ "	106°
$NiSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$NiSO_4 +$ "	279°
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	\geq	$CoSO_4 \cdot 4H_2O +$ "	19°
$CoSO_4 \cdot 4H_2O$	\geq	$CoSO_4 \cdot H_2O +$ "	58°
$CoSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$CoSO_4 +$ "	276°
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	\geq	$CdSO_4 \cdot 2H_2O +$ "	30°
$CdSO_4 \cdot 2H_2O$	\geq	$CdSO_4 \cdot H_2O +$ "	41°
$CdSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$CdSO_4 +$ "	170°
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	\geq	$MgSO_4 \cdot 6H_2O +$ "	19°
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	\geq	$MgSO_4 \cdot 2H_2O +$ "	38°
$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	\geq	$MgSO_4 \cdot H_2O +$ "	112°
$MgSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$MgSO_4 +$ "	203°
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	\geq	$CaSO_4 \cdot H_2O +$ "	30°
$2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	\geq	$2CaSO_4 \cdot H_2O +$ "	80°
$2CaSO_4 \cdot H_2O$	\geq	$2CaSO_4 +$ "	149°

B. Magnesium- und Zinksulfat. Diese zwei Heptahydrate verhalten sich gegen die Wirkung eines trocknen Luftstroms bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Versuchs- dauer Stunden	ZnSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 1,0991)		
		Gramm	Proz.	Mol.
Keine Wirkung	5	0,1008	7,40	1,18
Nach Hofmann und Wanjukow (s. o.) verliert das Salz bei 19°	10	0,1775	12,90	2,05
1 Mol. H ₂ O.	15	0,3054	22,25	3,55
	20	0,3735	27,23	4,34
	58	0,5167	37,45	5,97

Nach Hofmann und Wanjukow verliert das Salz bei 28° 5 Mol. H₂O.

Das Zinksulfat ist somit bestrebt, in das Monohydrat überzugehen, welch letzteres nach W. Eu-

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1345 [1926].

ler²⁾) beim Eindampfen der Lösungen des Salzes entsteht, was später von E. Cohen³⁾ bestätigt wurde.

C. Nickel- und Kobaltsulfat. Wie aus nachstehenden Versuchsdaten zu ersehen ist, sind beide Kristallohydrate zur Bildung der Hexahydrate geeignet:

NiSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 0,5015)				CoSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 1,6242)			
Versuchs-dauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchs-dauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
8	0,0275	5,4	0,85	4	0,0940	5,85	0,91
				6	0,1204	7,41	1,15
				18	0,1237	7,62	1,19

Das Produkt ist blau gefärbt.
Nach Hofmann u. Wanjukow beginnt die Wirkung der Luft erst bei 40° und entweichen hierbei 3 Mol. H₂O.

Das Produkt weist eine Mischfarbe unbestimmten Charakters auf (s. u.).
Nach Hofmann u. Wanjukow entweichen schon bei 19° 3 Mol. H₂O.

D. Pentahydrat des Kupfersulfats. Nach unseren Beobachtungen erwies sich dieses Salz gegen die Wirkung eines trocknen Luftstroms bei gewöhnlicher Temperatur als völlig indifferent, was, wie wir sehen werden, vielfache Bestätigung findet, während nach Hofmann und Wanjukow schon bei 27° 2 Mol. Wasser entweichen.

E. Alaun. Auch der Alaun verhält sich gegen einen trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur, wie wir uns überzeugten, völlig indifferent, was mit seiner äußersten Beständigkeit an der Luft (s. u.) im besten Einklang steht, während nach Hofmann und Wanjukow schon bei Zimmertemperatur 8 Mol. Wasser verloren gehen.

3. Aufbewahrung an der Luft.

Von der Existenz eines gewissen Parallelismus zwischen dem Verhalten der Metallsalzhydrate gegen einen Luftstrom und bei der Aufbewahrung an der Luft bzw. über Schwefelsäure war schon oben die Rede. Nachstehende Daten veranschaulichen das Gesagte aufs beste.

A. Magnesium- und Zinksulfat. Diese zwei Salze verhalten sich an der Luft folgendermaßen:

MgSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 0,6283)				ZnSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 0,9697)			
Versuchs-dauer Tage	Gewichtsverluste			Versuchs-dauer Tage	Gewichtsverluste		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
30	0,0493	8,00	1,09	30	0,2416	24,92	3,97
45	0,0493	8,00	1,09	45	0,2644	27,27	4,30

Somit ist das Magnesiumsulfat zur Bildung eines Hexahydrats bestrebt, ein Trihydrat zu bilden.

B. Nickel- und Kobaltsulfat. Für das Verhalten des NiSO₄ · 7H₂O an der Luft haben sich schon früher einige Forscher interessiert, während wir das Verhalten von CoSO₄ · 7H₂O lediglich an der Hand eigener Versuchsdaten besprechen, die sich, wie folgt, gestalten:

NiSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 0,3249)				CoSO ₄ · 7H ₂ O (Einwägung 0,4768)			
Versuchs-dauer Tage	Gewichtsverluste			Versuchs-dauer Tage	Gewichtsverluste		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
30	0,0206	6,34	1	15	0,0330	6,92	1,08
45	0,0206	6,34	1	50	0,0480	7,30	1,14

Das Produkt ist blau (s. o.). Das Produkt ist röthlich-lila (s. o.).

Beide Kristallohydrate sind also bestrebt Hexahydrate zu bilden.

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 25, 146 [1900].

³⁾ E. Cohen u. C. Hettterschij, Die Lösungskurven d. Zinksulfats. Ztschr. physikal. Chem. 115, 440 [1925].

Für das Heptahydrat des Nickelsulfats, im Vergleich zu dem des Kobaltsulfats, stimmen unsere Beobachtungen mit den von Philips und Koppe⁴⁾ überein, die die Bildung eines beständigen Hexahydrats der Wirkung des Lichtes zuschreiben, ferner mit den Beobachtungen von Dobrosserdow⁵⁾, der die Erscheinung ganz richtig als eine partielle Verwitterung auffaßte, und endlich mit den Beobachtungen von Tanzow⁶⁾, der das Hexahydrat des Nickelsulfats als ein Konglomerat von blauen Kristallen beschreibt.

C. Kupfersulfat. An diesem Pentahydrat konnten wir bei der Aufbewahrung an der Luft im Laufe von 65 Tagen nicht die geringste Gewichts-, Gestalt- oder Farbenveränderung beobachten, was, wie wir sehen werden, vielfache Bestätigung findet.

D. Alaun. Die Beständigkeit des Alauns an der Luft ist ebenfalls auffallend groß, und steht der des Kupfersulfats, das, wie es scheint, das beständigste Metallsulfat (s. u.) ist, sehr nah. Die mit einer Einwägung 1,5113 gewonnenen Versuchsdaten waren die folgenden:

Versuchsdaten Tage	Verluste	
	Gramm	Proz.
50	0,0014	0,09
65	0,0014	0,09

Es sei bemerkt, daß die von uns und anderen beobachtete Beständigkeit des Alauns an der Luft durchaus nicht als allgemeine Eigenschaft der Alaune zu betrachten ist, denn vor einigen Jahren untersuchte A. N. Bach⁷⁾ den namentlich für die Lederindustrie wichtigen Natrium-Chromalaun CrNa(SO₄)₂ · 12H₂O und fand folgendes Verhalten bei der systematischen Bestimmung des Kristallwassers, welches auch unsere später zu beschreibenden Versuche der Entwässerung auf heißem Wege ergänzt:

Zwischen 25 und 30°	6 Mol.
" 30 "	Unveränderlich
" 60 "	4 Mol. und dann langsam bis 120° 1/2 Mol.

Der Verlust der 4 Mol. Wasser zwischen 60 und 70° entspricht dem Übergang der Lilafärbung der Kristalle in die grüne Färbung, während der Verlust der 6 Mol. zwischen 25 und 30° als Anfang der Verwitterung zu betrachten ist.

Die Bereitung und Kristallisation des Natrium-Chromalauns sind deshalb unterhalb dieser Temperatur zu führen, und die Arbeitsbedingungen im Winter sind also die günstigsten.

In den Beobachtungen von Bach ist der Übergang der Lilafärbung der Kristalle in die grüne Färbung bei 60—70° interessant. Diese Beobachtung stimmt mit der von Grinakowski⁸⁾ für Kalium-Chromalaun gemachten ziemlich gut überein. Grinakowski ermittelte nämlich den Übergangspunkt sowohl auf Grund der Absorptionsspektren als auch auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit zu etwa 78°.

Von dem Kalium-Chromalaun ist es bekannt, daß die violette Modifikation bei 20° die Hälfte des Kristall-

⁴⁾ Pogg. Ann. 6, 194 [1879].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 32, 300 [1900].

⁶⁾ N. W. Tanzow, Die Lösl. d. Kristallhydr. d. Nickel-sulfats. J. d. russ. physiko-chem. Ges. 55, 335—41. — Die Zitate

⁷⁾ u. ⁸⁾ sind d. Abh. von Tanzow entnommen.

⁷⁾ Berichte d. Wiss.-Techn. Abt. d. Höheren Volkswirtschaftsrates 1922/1923 (Russ.), S. 163.

⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1912, 802—18.

wassers (also 12 Mol.) verliert, ohne grün zu werden, während er bei 100° noch mehr Wasser verliert und grün wird (s. o.).

4. Aufbewahrung im Exsiccator über Schwefelsäure.

A. Magnesium- und Zinksulfat. Das Verhalten dieser zwei Heptahydrate beim Aufbewahren über H_2SO_4 veranschaulichen folgende Daten:

$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ (Einwiegung 0,8364)				$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ (Einwiegung 1,0991)			
Versuchsdauer	Gewichtsverluste			Versuchsdauer	Gewichtsverluste		
Tag	Gramm	Proz.	Mol.	Tag	Gramm	Proz.	Mol.
7	0,1014	12,12	1,66	2	0,1366	12,44	1,99
30	0,2703	32,32	4,43	4	0,3807	34,82	5,55
45	0,2908	34,76	4,76	5	0,4064	36,98	5,9
				40	0,4079	37,11	5,93

Magnesiumsulfat ist also geneigt, in das Dihydrat überzugehen. (An der Luft Trihydrat.)

Zinksulfat geht in das Monohydrat über, und der Prozeß verläuft rascher als beim Magnesiumsulfat. (An der Luft Dihydrat.)

B. Nickel- und Kobaltsulfat. Hier konnten wir, im Einklange mit den Beobachtungen früherer Forscher, die außerordentliche Beständigkeit des Hexahydrates von Nickelsulfat konstatieren (s. o.), welch letzteres selbst über Schwefelsäure unverändert bleibt, während beim Kobaltsulfat die Anhydrisierung bei gleicher Versuchsdauer weitergeht und dem Dihydrat zustrebt. Folgende Versuchsdaten veranschaulichen das Gesagte:

$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ (Einwiegung 0,2513)				$CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ (Einwiegung 0,7173)			
Versuchsdauer	Gewichtsverluste			Versuchsdauer	Gewichtsverluste		
Tag	Gramm	Proz.	Mol.	Tag	Gramm	Proz.	Mol.
4	0,0006	2,59	0,4	1	0,0540	7,53	1,17
18	0,0163	7,52	1,18	10	0,0677	9,46	1,47
28	0,0163	7,52	1,18	27	0,0970	12,27	1,91
				55	0,2078	28,97	4,52
				70	0,2285	31,85	4,98

Das Hexahydrat ist blau (s. o.).

Während dieser Beobachtung nehmen die Kristalle Übergangsfarben von rot bis lila an.

C. Kupfersulfat. Unter den neun von uns untersuchten Metallsalzhydraten (s. auch 1. Mitteilung) bildet dieses Pentahydrat die einzige Ausnahme der vollständigen Beständigkeit gegenüber der Aufbewahrung über Schwefelsäure. Wenigstens konnten wir im Laufe von 10 Tagen

weder Gewichts- noch Gestals- oder Farbenveränderung beobachten. Dieses merkwürdige Verhalten steht, wie man sieht, mit dem Verhalten dieses Salzes an der Luft bzw. gegen die Wirkung eines trocknen Luftstroms im Einklange. Wie wir später sehen werden, steht das auch mit den tensimetrischen und anderen Daten im Einklang. Es sei aber ausdrücklich betont, daß das Gesagte lediglich für unbeschädigte Kristalle gilt (und nur solche brauchten wir durchweg). Die geringste Beschädigung des Kristalls genügt, um die partielle Anhydrisierung desselben einzuleiten.

E. Alaun. An der Luft ist Alaun ebenso beständig wie Kupfersulfat. Im Exsiccator dagegen verliert er, wenn auch sehr langsam, beträchtliche Wassermengen. Offenbar ist hier, wie beim ebenfalls luftbeständigen Borax, die Molekel stärker durch Kristallwasser belastet, oder dieses ist ungleichmäßig verteilt. Mit einer Einwiegung 1,7157 wurden folgende Resultate erzielt:

Versuchsdauer	Gewichtsverluste		
	Tag	Gramm	Proz.
15	0,0582	3,38	1,79
50	0,4406	25,56	13,48
65	0,5178	30,18	15,97

Diese Daten stehen mit den Angaben früherer Forscher⁹⁾ im besten Einklang.

5. Zusammenfassung der mit den kalten Entwässerungsmethoden erzielten Resultate [vgl. auch Mitt. 1¹⁰⁾].

Untenstehende Tabelle soll die von uns erzielten Resultate der Entwässerung der neun Metallsalzhydrate zusammenfassen.

Die wichtigsten hieraus zu ziehenden Schlüsse wären die folgenden:

1. Kalter Alkohol entwässert vollständig nur Glaubersalz.

2. Außer einer geringen Entwässerung beim Zinksulfat übt kalter Alkohol auf die übrigen Kristallohydrate außer Soda keine Wirkung aus.

3. Soda gibt an kalten Alkohol in 24 Stunden etwa 5 Mol. Wasser ab.

4. Ein kalter trockner Luftstrom entwässert vollständig nur Glaubersalz ($8\frac{1}{2}$ St.). Wie bemerkenswert das ist, folgt wohl daraus, daß über

⁹⁾ V. v. Richter, Lehrb. d. anorg. Ch. (Bonn 1889), 440.

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 1845 [1926].

Tabelle
der Kristallwasserverluste bei der Entwässerung von Metallsalzhydraten auf kaltem Wege.

	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	$Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	$CoSO_4 \cdot 7 H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$
I. Kalter Alkohol.									
Verlust . . .	Keine Wirkung	5 H_2O 24 Stunden	10 H_2O 24 Stunden	Keine Wirkung	0,6 H_2O 24 Stunden	Keine Wirkung	Keine Wirkung	Keine Wirkung	Keine Wirkung
II. Kalter Luftstrom.									
Verlust . . .	Keine Wirkung	9 H_2O 14 Stunden	10 H_2O $8\frac{1}{2}$ Stunden	Keine Wirkung	6 H_2O 58 Stunden	1 H_2O 8 Stunden	1 H_2O 13 Stunden	Keine Wirkung	Keine Wirkung
III. Aufbewahrung an der Luft.									
Verlust . . .	Beständig	8 H_2O 75 Tage	10 H_2O 45 Tage	1 H_2O 6 Tage	4 H_2O 30 Tage	1 H_2O 45 Tage	1 H_2O 15 Tage	65 Tage Unveränderl.	65 Tage Unveränderl.
IV. Aufbewahrung über H_2SO_4 .									
Verlust . . .	5 H_2O 65 Tage	9 H_2O 6 Tage	10 H_2O 4 Tage	5 H_2O 45 Tage	6 H_2O 40 Tage	1 H_2O 18 Tage	5 H_2O 70 Tage	Beständig 10 Tage	16 H_2O 65 Tage

Anmerk.: Alle Werte für die Kristallwasserverluste sind abgerundet.

Schwefelsäure dasselbe nur im Laufe von 4 Tagen geschieht.

5. Soda wird durch einen Luftstrom in Monohydrat übergeführt (14 Stunden), was über Schwefelsäure erst in 6 Tagen geschieht.

6. Auf Borax, die Sulfate von Magnesium und Kupfer sowie auf Alaun übt ein kalter Luftstrom keine Wirkung aus.

7. Borax, Kupfersulfat und Alaun sind an der Luft äußerst beständig.

8. Glaubersalz wird an der Luft vollständig entwässert, während Soda hierbei in das beständige Dihydrat übergeht. Es wäre vielleicht ratsam, eben das so beständige Dihydrat der Soda an Stelle des Monohydrats darzustellen.

9. Jede der vier kalten Entwässerungsmethoden führt Glaubersalz in das Anhydrid über.

10. Die Methoden 2, 3 und 4 führen Nickelsul-

fat in das selbst über Schwefelsäure beständige Hexahydrat über.

11. Die Formel des Heptahydrats des Ni-Sulfats ist deshalb im Sinne der Ansichten von A. Werner zu schreiben: $(\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

12. Die Dampftension (s. u.) des Nickelsulfats ist somit nur ein Ausdruck für die bei gewöhnlicher Temperatur einzige mögliche Dissoziation nach folgender Gleichung:



Von den 7 Mol. Kristallwasser kommt also für die Dampftension und das davon Abhängige, wie man sieht, nur 1 Mol. in Betracht.

13. Von den neun untersuchten Kristallohydraten ist Kupfersulfat am beständigsten, da es selbst über Schwefelsäure unveränderlich bleibt. Analog verhält sich nur, wie gesagt, das Hexahydrat des Nickelsulfats.

[A. 242 u. 243.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

4. Erdöl, Mineralöl, Schmieröl, Asphalt.

Albert Eberhard, Wolfenbüttel. Mechanische Beschickungsvorrichtung für Schachtofen. Die Einrichtung hat den Zweck, die mechanische Begichtung mittels Kübel so zu bewerkstelligen, daß das Fördergefäß, unmittelbar über die Beschickungsöffnung fahrend, sowohl den Ofenverschluß als auch den eigenen Verschluß öffnet und beim Zurückfahren wieder schließt, wobei die Öffnung des Ofens bis zur gänzlichen Entleerung des Kübels verschlossen gehalten wird und nur nach dem Umsteuern kurze Zeit mit der Außenluft in Verbindung ist. Hierdurch wird vermieden, daß das Gut durch mehrmaliges Stürzen ungleichmäßig wird. Beschickungsvorrichtungen mit ähnlicher Arbeitsweise sind bei Müllverbrennungsöfen bekannt. Doch sind dort die verwendeten Mittel andere. Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 357 820, Kl. 80 c, Gr. 16, vom 1. 2. 1921, ausg. 31. 8. 1922.) *on.*

Albert Eberhard, Wolfenbüttel. Mechanische Beschickungsvorrichtung für Schachtofen nach Patent 357 820, dad. gek., daß der auf wagerechter Bahn gleitende Ofenverschluß durch Belastung gegen den Kübelrahmen gedrückt wird, wobei die Stoßstellen zwischen Kübelrahmen und Gichtschieber entweder metallisch oder durch Packung abgedichtet sind. — Bei der wahren Fahrt der Verschlüsse nach dem Hauptpatent ist der Schluß der Stoßfläche zwischen Rahmenvorderkante des auf der Schieberfläche der Gicht schleifenden Unterteiles des Kübels und dem Gichtverschlußschieber deshalb nicht völlig dicht, weil der Mitnehmerhaken aus praktischen Gründen und wegen der Witterungseinflüsse Spiel haben muß. Da aber der dichte Schluß aus wirtschaftlichen Gründen gefordert wird, ist die Erfindung geeignet und bestimmt, dem Mangel abzuheften. (D. R. P. 431 744, Kl. 80 c, Gr. 13, vom 18. 7. 1925, ausg. 20. 7. 1926.) *on.*

Arnold Beckers, Köln-Kalk. Abdichtung für die Ofenköpfe von Koksöfen, dad. gek., daß die bekannten winkligen Rahmenenteile untereinander nicht starr verbunden, aber gegeneinander und gegen das Mauerwerk durch eine Aschefüllung abgedichtet sind. — Hierdurch ist eine Abdichtung des Mauerwerks erzielt, welche selbst beweglich ist und durch die Ausdehnungen und Zusammenziehungen des Ofenmauerwerks nicht beeinträchtigt wird. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 385 366, Kl. 10 a, Gr. 12, vom 21. 7. 1922, ausg. 22. 11. 1923.) *on.*

Arnold Beckers, Köln-Kalk. Abdichtung der Ofenköpfe von Koksöfen nach Patent 385 366¹⁾, dad. gek., daß die abdichtende und isolierende Aschefüllung durch Bekleidung der gesamten Oberfläche der Ofenköpfe hinter den Rahmenplatten ersetzt ist. — Hierdurch wird die Ausstrahlung von Wärme, das Aus-

treten von Gas aus den Kammern sowie das Eindringen von Luft in die Kammern und Heizzüge vermieden, somit der Gasverbrauch vermindert und die Gasgewinnung erheblich verbessert. (D. R. P. 435 217, Kl. 10 a, Gr. 12, vom 2. 4. 1925, ausg. 8. 10. 1926.) *on.*

Friedrich Jahns, Georgenthal (Thür.). Verfahren zum Vergasen von rohen Brennstoffen, besonders von schlacken- und wasserreichen, im mehrkammerigen Ringgaszeuger, dad. gek., daß die teerarmen Gase einer älteren Kammer einer jüngeren Kammer zur Erzeugung eines hochwertigen Heizgases zugeführt und daraus abgeleitet werden. — Nach dem neuen Verfahren sollen nicht mehr teerarme Gase, sondern wasserdampffreie, teerreiche, möglichst gleichmäßige Gase als Hauptzeugnis abgeleitet werden. Zeichn. (D. R. P. 398 542, Kl. 24 e, Gr. 7, vom 25. 2. 1921, ausg. 19. 7. 1924, vgl. Chem. Zentr. 1926 II 2027.) *on.*

Dr.-Ing. E. h. Heinrich Koppers und Dr.-Ing. Oswald Peischer, Essen. Kammerofen mit senkrechten Ofenkammern zur Destillation von Kohle und dergleichen mit Zugrichtungswechsel in den Heizzügen, dad. gek., daß jeweils die aufwärtsbeaufschlagte Heizzugreihe unten an das obere Ende einer Wärmespeichergruppe (Regeneratoren) angeschlossen ist, während die mit dieser Gruppe zusammenarbeitende, abwärts beaufschlagte Heizzugreihe aus besonderen Rekuperatorräumen neue vorgewärmte Heizstoffe (Gas und Luft) neben den Abgasen zur Beheizung zugeführt erhält, worauf die gesamte Abhitze oben in die betrieblich mit der ersten zusammenarbeitenden Wärmespeichergruppe geleitet wird. — Mit diesem Beheizungsverfahren ist eine intensive gleichmäßige Beheizung gewährleistet. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 427 586, Kl. 10 a, Gr. 1, vom 3. 1. 1925, ausg. 29. 10. 1926.) *on.*

Paul Etienne Verpeaux, Paris. Regenerator für Koksöfen mit Zwillingheizzügen und unter den Kokskammern liegenden, durch eine mittlere Längswand unterteilten Regeneratoren, 1. dad. gek., daß die Unterteilung der Regeneratoren nur über einen Teil der gesamten Regeneratorhöhe durchgeführt ist und die oberen Teilkammern je an einem darunterliegenden Wärmespeicher angeschlossen sind, der zwei benachbarten Heizwänden gemeinsam ist. — 2. dad. gek., daß sich zwischen den oberen Teilkammern für eine Heizwand ein senkrechter Scheideraum erstreckt, der nach unten bis zwischen die je zwei Heizwände gemeinsamen Wärmespeicher reicht. — 3. dad. gek., daß die beiden einer Heizwand zugehörigen Regeneratorkammern mit den unteren gemeinsamen Wärmespeichern durch Einzelkanäle verbunden sind, die durch Schieber absperbar sind. — Die Erfindung betrifft einen Regenerator für Koksöfen und insbesondere einen Regenerator für Öfen mit Zwillingheizzügen. Bei derartigen Koksöfen werden die Gesamtheiten der geradzahligen und ungeradzahligen Heizzüge zweier

¹⁾ Vgl. vorstehendes Patent.