

| Nr. | Glasbeschaffenheit | Erweichungs- punkt | Durch- schnitt |
|---|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Römische Gläser (Mainz), 1. bis 4. Jahrh. n. Chr. | | | |
| 28 | Gebblasenes Glas, grün-gelb . . . | 760° | |
| 31 | „ „ fast farblos . . . | 670° | |
| 26 | „ „ gelb-braun . . . | 800° | 761° |
| 30 | „ „ schwach bläulich . . . | 770° | |
| 27 | „ „ grünblau . . . | 805° | |
| Römische Glaswürfel (Salona), 2. Jahrh. n. Chr. | | | |
| — | Dunkelblau, undurchsichtig . . . | 775° | |
| — | Gelb-grün, durchsichtig . . . | 770° | 760° |
| — | Siegellackrot, opak . . . | 735° | |
| Kölner Gläser, 1. bis 5. Jahrh. n. Chr. | | | |
| 37 | Gebblasenes Glas, grünlich-gelb . . | 735° | |
| 38 | „ „ grünlich-gelb . . | 720° | 742° |
| 35 | „ „ farblos . . . | 770° | |

| Nr. | Glasbeschaffenheit | Erweichungs- punkt | Durch- schnitt |
|--|----------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Islamische Gläser (Samarra), 850 n. Chr. | | | |
| 82 | Fensterscheibe | 820° | |
| 83 | Dunkelblau, durchscheinend . . . | 800° | 830° |
| 85 | Farbloses Schüsselchen | 790° | |

Ein Blick auf die Tabelle bestätigt das Vorhergesagte. Die Erweichungstemperaturen verschiedener Gläser gehen tatsächlich bis auf die vorher angegebene eutektische Temperatur von 725° herunter, die des ganz zerfressenen römischen Glases Nr. 31 sogar noch tiefer.

Die Alten haben also ganz empirisch die leichtest schmelzenden Gemenge bei der Glasherstellung herausgefunden. [A. 41.]

Beiträge zur Theorie der Bindung des Kristallwassers. (Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten. V.)

Von M. A. RAKUSIN, Moskau.

(Eingeg. 16. Nov. 1926.)

I. Einleitung.

In 4 Mitteilungen¹⁾*) wurden die kalten und heißen Entwässerungsmethoden einer Reihe der wichtigsten Metallsalzhydrate besprochen, und die entsprechenden Versuchsergebnisse lassen sich in nachstehender Tabelle 1 zusammenfassen:

Während die erste Tabelle uns unter anderem lehrt, wie merkwürdig sich Soda und Glaubersalz selbst gegenüber den kalten Entwässerungsmethoden verhalten, führt uns die zweite Tabelle zu dem theoretisch und praktisch nicht minder wichtigen Schluß, daß die Sulfate der Schwermetalle, wie die des Magnesiums und Calciums,

Tabelle 1
der Kristallwasserverluste bei der Entwässerung von Metallsalzhydraten auf kaltem und heißem Wege.

| | $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ |
|--|--|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A. Kalte Entwässerungsmethoden: | | | | | | | | | |
| I. Kälter Alkohol. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | Keine | 5 H ₂ O | 10 H ₂ O | Keine | 0,6 H ₂ O | Keine | Keine | Keine | Keine |
| Zeit | Wirkung | 24 Stunden | 24 Stunden | Wirkung | 24 Stunden | Wirkung | Wirkung | Wirkung | Wirkung |
| II. Kälter Luftstrom. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | Keine | 9 H ₂ O | 10 H ₂ O | Keine | 6 H ₂ O | 1 H ₂ O | 1 H ₂ O | Keine | Keine |
| Zeit | Wirkung | 14 Stunden | 8 1/2 Stunden | Wirkung | 58 Stunden | 8 Stunden | 13 Stunden | Wirkung | Wirkung |
| III. Aufbewahrung an der Luft. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | Beständig | 8 H ₂ O | 10 H ₂ O | 1 H ₂ O | 4 H ₂ O | 1 HO | 1 H ₂ O | Unverändert | Unverändert |
| Zeit | 75 Tage | 45 Tage | 6 Tage | 30 Tage | 45 Tage | 30 Tage | 15 Tage | 65 Tage | 65 Tage |
| IV. Aufbewahrung über Schwefelsäure. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | 5 H ₂ O | 9 H ₂ O | 10 H ₂ O | 5 H ₂ O | 6 H ₂ O | 1 H ₂ O | 5 H ₂ O | Beständig | 16 H ₂ O |
| Zeit | 65 Tage | 6 Tage | 4 Tage | 45 Tage | 40 Tage | 18 Tage | 70 Tage | 10 Tage | 65 Tage |
| B. Heiße Entwässerungsmethoden: | | | | | | | | | |
| V. Erwärmung im Wasserschrank. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | 5 H ₂ O | 10 H ₂ O | 10 H ₂ O | 4,5 H ₂ O | 6 H ₂ O | 4,5 H ₂ O | 6 H ₂ O | 4 H ₂ O | 15 H ₂ O |
| Zeit | 2 Stunden | 3 Stunden | 2 1/2 Stunden | 3 Stunden | 8 Stunden | 5 1/2 Stunden | 3 Stunden | 5 Stunden | 2 Stunden |
| VI. Siedender Alkohol. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | 6 H ₂ O | 8,5 H ₂ O | 10 H ₂ O | 2 H ₂ O | 6 H ₂ O | 2,5 H ₂ O | 2 H ₂ O | 0,04 H ₂ O | 10 H ₂ O |
| Zeit | 2 Stunden | 2 Stunden | 4 Stunden | 4 Stunden | 2 Stunden | 2 Stunden | 2 Stunden | 2 Stunden | 4 Stunden |
| VII. Trockener Luftstrom auf erwärmte (98°) Hydrate. | | | | | | | | | |
| Verlust . . | Nicht | 10 H ₂ O | Nicht | Nicht | Nicht | Nicht | 6 H ₂ O | Nicht | 19 H ₂ O |
| Zeit | geprüft | 2 Stunden | geprüft | geprüft | geprüft | geprüft | 3 Stunden | geprüft | 56 Stunden |

Anmerkung: Alle Werte für die Kristallwasserverluste sind abgerundet.

Die Daten dieser Tabelle lassen sich durch folgende in der Tabelle 2 zusammengefaßten Daten der schönen, mittels eines Luftstroms speziell an Sulfaten ausgeführten Versuche von Hofmann und Wanjukow²⁾ ergänzen:

Tabelle 2.

| Sulfate | T Grad | H ₂ O-Verluste Mol. | Sulfate | T Grad | H ₂ O-Verluste Mol. |
|------------------|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------------------------------|
| Ferrosulfat . . | 80 | 6 | Magnesiumsul- fat | 112 | 6 |
| Kupfersulfat . . | 93 | 4 | Cadmiumsulfat . | 41 | 5/3 |
| Mangansulfat . . | 60 | 6 | Calciumsulfat . | 30 | 1 |
| Zinksulfat . . . | 115 | 6 | Alaun | 82 | 14 |
| Nickelsulfat . . | 106 | 6 | „ | 97 | 17 |
| Kobaltsulfat . . | 58 | 6 | „ | 109 | 20 |

durch einen Luftstrom bei Temperaturen in der Umgebung von 100° in Monohydrate verwandelt werden, während Alaun unter diesen Bedingungen der Bildung eines Tetrahydrats anstrebt.

Wir wollen nun versuchen, die Ursache des so verschiedenen Verhaltens der einzelnen Kristallhydrate gegen ein und dieselbe Entwässerungsmethode zu ergründen, und wir wollen ferner sehen, ob nicht manche von den von uns beobachteten Erscheinungen sich voraussagen läßt; mit anderen Worten, wir wollen versuchen, eine Theorie der Bindung des Kristall-

^{1)*)} Anmerkung: Die im Text angegebenen Zahlen beziehen sich auf den am Ende der Arbeit befindlichen Literaturnachweis.

wassers (Kristallammoniaks, -alkohols usw.) auszu-
arbeiten resp. die herrschende Theorie weiter auszu-
bauen.

II. Die thermochemischen Daten.

A. Allgemeine Betrachtungen. Hinsicht-
lich der drei uns interessierenden Dekahydrate
(Borax, Soda und Glaubersalz) haben wir mit unzweifel-
hafter Sicherheit festgestellt, daß ihr Entwässerungs-
verhalten oder, richtiger gesagt, ihr Verhalten bei der
Aufbewahrung an der Luft, sich thermo-
chemisch gut erklären läßt. Im großen ganzen läßt
sich dasselbe, soweit die Literatur ausreicht, auch
von einigen anderen Kristallhydraten sagen, wie das aus
folgender Zusammenstellung erhellt:

Tabelle 3.

| | Hydra- tations- wärmen Cal. | Verhalten gegen Aufbewah- rung an der Luft | Literatur (Fußnote) |
|---------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|
| Borax | + 36,1 | Beständig 75 Tage | 3 |
| Magnesiumsulfat | + 24,8 | Verlust: 1 Mol. in 30 Tagen | 4 |
| Zinksulfat | + 22,61 | " 4 " " 45 " | 4 |
| Soda | + 21,80 | " 8 " " 45 " | 4 |
| Glaubersalz | + 18,82 | " 10 " " 6 " | 3 |
| Kupfersulfat | + 18,55 | Beständig 65 Tage | 5 |

Als einziges Pentahydrat steht das Kupfer-
sulfat in dieser Tabelle wohl allein. Für den Alaun
findet man in der Literatur leider keine Angabe für die
Hydratationswärme, was wahrscheinlich darauf zurück-
zuführen ist, daß die vorhandenen Daten für Doppel-
salze sich auf solche im geschmolzenen Zustande be-
ziehen. Die Hydratationswärme des Alauns wird aber
wohl recht groß sein müssen und somit der beobachteten
Gesetzmäßigkeit entsprechen, da diese Größe für das
Kristallhydrat des Aluminiumsulfats + 32,2 Cal.⁶⁾ be-
trägt. Zuletzt sei bemerkt, daß auch für Nickel- und
Kobaltsulfat Daten für die Hydratationswärmen fehlen.

B. Soda und Glaubersalz. Für Soda hat
bekanntlich Thomsen⁷⁾ die Wärme bestimmt, die bei
der Verbindung mit einer verschiedenen Molekelzahl
Wasser entwickelt wird, und zwar entwickeln: das erste
Mol. Wasser 3390 Cal., die folgenden 7 Mol. je
2120 Cal. und die letzten 2 Mol. je 1700 Cal. Im großen
ganzen stimmen auch diese Daten mit dem Verhalten
der Soda an der Luft usw. überein. Was nun die Existenz
eines recht beständigen Monohydrats anbetrifft, so
unterliegt sie auch aus thermochemischen Gründen
keinem Zweifel.

Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen über das
Verhalten des Glaubersalzes gegen Entwässerungs-
methoden findet man in der Literatur Hinweise auf die
Existenz eines Monohydrats auch beim Glaubersalz.
Nach Thomsen⁸⁾ werden bei der Bindung der ersten
9 Mol. Wasser je 1873 Cal. frei, während bei der Bin-
dung der letzten Mol. 2360 Cal. frei werden. Obgleich
diese Angabe eher für die Existenz eines beständigen
Monohydrats (Enneahydrats) sprechen dürfte,
nehmen die Technologen sogar an, daß das Produkt der
Verwitterung des Glaubersalzes (im großen) annähernd
die Zusammensetzung des Monohydrats aufweist. Eine
solche Annahme finden wir beim bekannten russischen
Technologen P. P. Fedotiew⁹⁾, dessen Schrift
über die industrielle Bedeutung des Karabugasschen
Glaubersalzes (Mirabilit) ich die obigen Daten Thom-
sens entnehme.

Zu irgendwelchen Verallgemeinerungen darf das Ge-
sagte natürlich keine Veranlassung geben, da die che-
mische Verwandtschaft der Bildungswärme,
wie wir wissen, nicht proportional ist.

III. Die relative Belastung der Molekel durch das Kristallwasser.

(Zugleich ein Versuch der Klassifikation der Kristall-
hydrate.)

A. Allgemeine Betrachtungen. Eine
weitere Ursache der verschiedenen Verwitterungs-
fähigkeit der Metallsalzhydrate sehe ich in der ver-
schieden Belastung der Molekel durch
das Kristallwasser, welche aus folgender Zu-
sammenstellung erhellt und welche besonders deutlich
zum Vorschein kommt, wenn man diese Belastung auf
die Molekel des Anhydrids bezieht.

Tabelle 4.

| | Molargewicht des | | Wasserbelastung des | |
|---------------------------|------------------|-----------|---------------------|--------------------|
| | Hydrats | Anhydrids | Hydrats Proz. | Anhydrids Proz. |
| Borax | 382,3 | 202,3 | 47,06 | 88,97 |
| Soda | 286,3 | 106,1 | 62,87 | 169,33 |
| Glaubersalz | 322,4 | 142,4 | 55,83 | 133,43 |
| Magnesiumsulfat | 246,6 | 120,6 | 51,09 | 104,47 |
| Zinksulfat | 287,6 | 161,6 | 43,81 | 77,97 |
| Nickelsulfat | 280,9 | 154,9 | 44,85 | 81,34 |
| Kobaltsulfat | 281,2 | 155,2 | 44,80 | 81,18 |
| Kupfersulfat | 249,7 | 159,7 | 36,05 | 53,36 |
| Alaun | 949,2 | 517,2 | 45,51 | 83,52 |

Die Daten dieser Tabelle sind überaus lehrreich.
Vor allem sehen wir ohne weiteres, wie einfach sich das
so merkwürdige Verhalten der Soda und des
Glaubersalzes gegen einen kalten Luft-
strom erklären läßt, denn eben diesen zwei Kristall-
hydraten entsprechen die Maxima der Belastung
der Anhydridmolekel; wir haben vor uns ein-
fach zwei überlastete, labile Gebilde, die sich
deshalb schon durch einen kalten Luft- oder Gasstrom
zerstören lassen, denn durch die geringste Störung des
Gleichgewichts des Kristalls kann, wie wir sehen, die
Entwässerung eingeleitet werden und dann bis zu Ende
gehen. Wir sehen ferner, daß dem Kupfersulfat,
das sich unter den von uns untersuchten 9 Kristall-
hydraten am beständigsten erwies, eben das Minimum
der Belastung der Anhydridmolekel entspricht. Analog
weisen die an der Luft so beständigen Borax und
Alaun Belastungswerte unter 100% auf. Das
Magnesiumsulfat erscheint schwach über-
lastet (104,47%), müßte somit einem kalten Luft-
strom Wasser abgeben, was nach Hofmann
und Wanjukow²⁾ auch der Fall ist, indem es
bei 19° 1 Mol. Wasser verliert (s. 3. Mitt.). Warum uns
dieser Versuch nicht gelang, soll später nachgeprüft
werden. Übrigens gibt dieses Heptahydrat beim Auf-
bewahren an der Luft, auch nach unseren Beobachtungen,
langsam 1 Mol. Wasser ab. — Was nun die übrigen drei
Heptahydrate anbetrifft, so weisen sie Zwischen-
werte für die Belastung der Anhydridmolekel auf, was
ihrem Verhalten gegen einen kalten Luftstrom ent-
spricht.

Wir kommen somit zu der überaus wahrscheinlichen
Regel, daß bis zu einer Belastung des An-
hydrids von 100% Wasser Gleichgewicht
des Kristalls möglich ist (Beständigkeit an der
Luft usw.).

Auf Grund dieser Regel können wir den Beständigkeitsgrad eines Kristallhydrats mit Sicherheit voraussagen. So müssen z. B. solche Salze wie Schwefelnatrium mit 9 aq. (207, 69% auf das Anhydrid bezogen) oder Natriumphosphat mit 12 aq. (152, 11%) äußerst leicht verwittern. Gerade für das letztere Salz und das mit demselben isomorphe Natriumarseniat (116, 13%) fand ich während des Druckes dieser Schrift eine Bestätigung in der historisch denkwürdigen, von Groth aus dem Schwedischen übertragenen Schrift von Mitscherlich¹⁰⁾ „Über die Verhältnisse zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Kristallform arseniksaure und phosphorsaure Salze“ vom Jahre 1821. Hier heißt es buchstäblich:

„Die Bestimmung des Wassergehaltes in Salzen, die so leicht anfangen zu verwittern und soviel Wasser enthalten, ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, denn ein Teil des Salzes beginnt zu verwittern, ehe der andere seine mechanisch anhaftende Feuchtigkeit verloren hat, und der Versuch ist daher einer Art Glücksfall unterworfen, den rechten Punkt zu treffen, wo das Salz so trocken wie möglich ist, ohne gleichwohl etwas von seinem Kristallwasser verloren zu haben. Daher kommt der Unterschied, den die vorigen Bestimmungen zwischen dem Ergebnis der Berechnung und dem des Versuchs in bezug auf den Wassergehalt des arseniksauren Natrons zeigt. Da ein solches sich auch bei dem phosphorsauren Salze zeigen muß, so habe ich geglaubt, mich lieber auf die Untersuchung dieses Salzes durch Prof. Berzelius (Afb. i. Fysik, Chemi usw. V, 412) berufen zu müssen, nach welcher das Kristallwasser zwölfmal den Sauerstoff der Basis enthält.“^{***)}

Neuerdings hat Dobrosserdow in Gemeinschaft mit Erdmann¹¹⁾ zwei überaus interessante Perchlorate des Aluminiums mit 15 resp. 9 Mol. Wasser beschrieben: $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 15 \text{ aq.}$ und $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{ aq.}$ Auch die Entwässerungsverhältnisse dieser zwei Salze entsprechen der oben ausgesprochenen Regel.

Zuletzt möchte ich bemerken, daß die relative Belastung der Anhydridmolekel (gleich- oder ungleichmäßig) durch die entsprechende räumliche Lagerung der H_2O -Mol. bedingt ist. Mit Rücksicht darauf, daß die Kristallhydrate sich so leicht in vortrefflichen Kristallen darstellen lassen, gebe ich der Überzeugung Ausdruck, daß die Röntgenographie uns ein treues Bild dieser Lagerung geben wird. Ich stelle mir sogar vor, daß eine vergleichende röntgenographische Untersuchung des Eises und beispielsweise der Sodakristalle uns eine Aufklärung geben könnte über die räumliche Lagerung der Atome in der Wassermolekel in Form des Eises einerseits und über die räumliche Lagerung der chemisch oder als Kristallwasser gebundenen Wassermolekel andererseits.

Ähnliche Betrachtungen über die Stereochemie der Kristallohydrate verdanken wir Arrhenius (l. c.), der annimmt, daß die Gruppierung der Atome im Kristallwasser sich von der des Wassers in freiem Zustande nicht unterscheidet.

Vielleicht sprechen für die Richtigkeit einer solchen Annahme folgende von Mitscherlich¹⁰⁾ bereits 1821 gelieferten experimentellen Daten: „Wenn das Salz in kleinen Prismen kristallisiert“, so heißt es im Original, und „diese Prismen sich zu einem größeren Kristall zusammenfügen, so entstehen in diesem viele Höhlen. Diese nehmen viel Wasser auf, das zum großen Teil durch Pulverisierung und Trocknung des Kristalls ent-

fernt werden kann. Wenn man ein solches Salz zerreibt, wird es im Mörser ganz naß.“ Diese Beobachtung Mitscherlichs stimmt ganz mit der unserigen überein, nach der die Kristallohydrate an der Luft usw. im allgemeinen um so beständiger sind, je geringer ihre Beschädigung.

B. Klassifikation der Kristallhydrate. Im Sinne der obigen Betrachtungen erscheinen Soda und Glaubersalz als überlastete, labile Perhydrate. An der Luft, und zwar in Abwesenheit von Entwässerungsmitteln, geht Soda in das beständige Dihydrat über und Glaubersalz in das Anhydrid, dessen Wiederwässerung so langsam vonstatten zu gehen scheint, daß mächtige Lager davon (Thenardit) in der Natur vorkommen. Worauf dieser Unterschied im Verhalten der Soda und des Glaubersalzes gegen Aufbewahrung an der Luft (und die anderen kalten Entwässerungsmethoden) beruht, werden wir bald sehen. — In allen übrigen, von uns untersuchten Fällen, sind die stabilen Hydrate entweder beständig an der Luft, wie Borax, Kupfersulfat und Alaun, oder partiell anhydrierbar, wie die uns interessierenden drei Heptahydrate der Sulfate des Zinks, Nickels und Kobalts (s. o.). Diese werden an der Luft, wie gesagt, teilweise anhydriert, und ich möchte die so entstehenden Entwässerungsprodukte als Rest- oder Subhydrate bezeichnen. Zu solchen Subhydraten würden z. B. gehören: 1. das Dihydrat der Soda, 2. das Hexahydrat des Magnesiumsulfats, 3. das Hexahydrat des Nickelsulfats usw. Mit gewisser Begründung läßt sich hierher auch das Borax-Pentahydrat einreihen, welches allerdings nur bei der Aufbewahrung des Dekahydrats über Schwefelsäure entsteht (s. 2. Mitt.). Diese Rest- oder Subhydrate können in begreiflicher Weise keine Dampftension bei gewöhnlicher Temperatur aufweisen, was wir in besonders auffallender Weise am Hexahydrat des Nickelsulfats (s. 3. Mitt.) nachgewiesen haben.

Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Tension der an der Luft partiell verwitternden Kristallhydrate nur ein Ausdruck für die Bindung des bei der Entstehung des Resthydrats entweichenden Wassers ist. Wir werden uns bald überzeugen, von welcher Bedeutung diese Tatsache für die Theorie der Bindung des Kristallwassers ist.

C. Die Kristallhydrate der Soda und deren Struktur. Wir kamen bei unseren Entwässerungsversuchen zu folgenden Kristallhydraten der Soda:

| Darstellungsmethode aus dem Dekahydrat | |
|---|---|
| 1. Monohydrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Kalter Luftstrom (s. I. Mitteilung). |
| 2. Sesquihydrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ | Heißer Alkohol (s. IV. Mitteilung). |
| 3. Dihydrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Verwitter. an d. Luft (s. I. u. II. Mitteil.) |

Das Dihydrat entsteht auch (s. 1. u. 2. Mitt.) bei längerem Aufbewahren an der Luft des für die Technik so wichtigen Monohydrats. Was nun das Sesquihydrat anbetrifft, so scheint dasselbe hier zum erstenmal beschrieben zu werden, während für das Kaliumcarbonat ein Sesquihydrat bereits bekannt ist: dieses Kristallhydrat ist exothermisch¹²⁾ und entsteht beim Eindampfen der Pottaschelösungen bei niedriger Temperatur¹³⁾; bei 100° verlieren die Kristalle nur $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und gehen also in das Monohydrat über¹⁴⁾, das also bei dieser Temperatur beständig ist.

Auf das Monohydrat der Soda zurückkommend, wollen wir uns die Frage stellen, warum es als „Ausblaseprodukt“ der Soda erscheint, d. h. warum es, im Gegensatz zum Glaubersalz, an einen kalten Luft-

**) Vgl. Abbe 2, 249 [1908], betreffend $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{ aq.}$ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 4\frac{1}{2} \text{ aq.}$

| | Molargewicht des | | Wasserbelastung des | | Verhalten geg. Calciumcarbid |
|--|------------------|-----------|---------------------|--------------------|---------------------------------|
| | Hydrats | Anhydrids | Hydrats Proz. | Anhydrids Proz. | |
| $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 141,7 | 123,7 | 12,69 | 14,55 | Wird erst bei 100° zersetzt |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 278,2 | 152,2 | 45,27 | 82,78 | Beständig bei 150°. |

Hinsichtlich des Eisenvitriols ist übrigens zu bemerken, daß dasselbe nach Hofmann und Wanjukow (s. Tab. 2) schon bei 21° an einen Luftstrom 3 Mol. Wasser abgibt, und bei 80° sogar in das Monohydrat übergeht.

Wissenschaft eingeführt wurde, und daß diese Regel auf die Hydrate des Fe_2Cl_6 usw. erst 1888 von Bakhuiss-Roozeboom angewandt wurde) entspricht nicht immer dem Verhalten der Kristallhydrate an der Luft, wie das aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Tabelle 6.

| | T^0 | p mm | P mm | P—p mm | Verhalten an der Luft | | Literatur (Fußnote) |
|-----------------------|-------|---------|---------|-----------|-----------------------|--------------|------------------------|
| | | | | | Beobachtet | Theorie | |
| Borax | 20 | 8,7 | 17,397 | 8,697 | 75 Tage unverändert | zerfließlich | 20 |
| Soda | 20 | 24,2 | 17,397 | —6,803 | 45 „ Dihydrat | verwitternd | 21 |
| Glaubersalz | 20 | 27,8 | 17,397 | —10,403 | 6 „ Anhydrid | „ | 22 |
| Mg-Sulfat | 14,9 | 4,87 | 12,65 | 7,78 | 30 „ Hexahydrat | zerfließlich | 23 |
| „ | 20 | 7,58 | 17,89 | 10,31 | 30 „ „ | „ | 23 |
| Zn-Sulfat | 17,8 | 7,63 | 15,16 | 7,53 | 45 „ Trihydrat | „ | 24 |
| „ | 20,4 | 9,47 | 17,87 | 8,40 | 45 „ „ | „ | 24 |
| Cu-Sulfat | 13,9 | 2,99 | 11,76 | 8,77 | 65 „ unverändert | „ | 25 |
| „ | 20,46 | 5,06 | 17,83 | 12,77 | 65 „ „ | „ | 25 |

Für die Kristallohydrate des Natriumsulfats liegen noch folgende Tensionsdaten von Fotte und Scholes²⁶⁾, resp. Lescœur²²⁾ vor:

| | | | | | | | |
|---|----|-------|--------|-------|---|---|----|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 25 | 18,2 | 23,55 | 5,35 | — | — | 26 |
| „ | 25 | 19,22 | 23,55 | 4,33 | — | — | 26 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 20 | 10,5 | 17,397 | 6,897 | — | — | 22 |

Für die Kristallohydrate des Kupfersulfats liegen folgende Daten von Pareau vor, der die Entwässerung bei konstanter Temperatur führte, nach welcher Methode man sich überhaupt von der Existenz intermediärer Hydrate überzeugt:

| | | | | | | | |
|---|----|-----|----|------|---|---|----|
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 50 | 47 | 91 | 44 | — | — | 27 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 50 | 30 | 91 | 61 | — | — | 27 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 50 | 4,4 | 91 | 86,6 | — | — | 27 |

Ephraim und Wagner verdanken wir folgende Tensionsdaten für Alaun:

| | | | | | | | |
|-----------------|----|------|----|------|---|---|----|
| Alaun | 50 | 27,5 | 91 | 64,5 | — | — | 28 |
|-----------------|----|------|----|------|---|---|----|

Was nun das durch Kristallwasser schwach überlastete Magnesiumsulfat anbetrifft, so ist seine Beständigkeit gegen Calciumcarbid selbst bei 150° überaus bemerkenswert, da nach unseren Beobachtungen (s. 4. Mitt.) $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser schon beim Erwärmen im Wasserschrank verlorengehen.

Neuerdings berechnete Moles¹⁸⁾ das Molarvolumen des Hydratwassers in einer ganzen Reihe von Metallsalzhydraten und fand meist den Wert 14,6, welcher letzterer dem von Wasser beim absoluten Nullpunkt eingenommenen Molarvolumen (14,3) nahe kommt. Vielleicht läßt sich darauf die Beständigkeit der nicht überlasteten Kristallhydrate zurückführen.

B. Die Entwässerungsprozesse im Lichte der tensimetrischen Daten. Seit Mitscherlich¹⁵⁾ weiß man, daß die Frage nach der Beständigkeit eines Kristallhydrats an der Luft sich einfach, wie folgt, lösen läßt: Ist die Differenz zwischen dem Druck des Wasserdampfes in der das Hydrat umgebenden Atmosphäre (P) bei der Temperatur T^0 und dem Dampfdruck des Hydrats (p) positiv, d. h. wenn $P > p$ ist, so nehmen die Kristalle die Feuchtigkeit der Luft auf und zerfließen; ist dagegen $P < p$, so verlieren die Kristalle ihr Kristallwasser mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit und verwittern; ist endlich $P - p = 0$, also $P = p$, so haben wir Gleichgewicht. Diesen Fall sieht Arrhenius¹⁹⁾ in sinnreicher Weise im Eis, das ja eigentlich 100%iges Kristallwasser repräsentiert, denn bei 0° weisen Eis und Wasser gleichen Dampfdruck (4,76 mm) auf. Es ist übrigens klar, daß bei gewöhnlicher Temperatur dieser Fall bei jedem beliebigen Kristallhydrat vorkommen kann.

Soweit die Literatur ausreicht, ist das vorhandene tensimetrische Zahlenmaterial recht spärlich, und diese aprioristische Regel (man beachte nur, daß die Phasenregel erst 1878 von J. W. Gibbs in die

Die vorgeführten Daten bedürfen wohl keiner weiteren Erläuterung. Man sieht ohne weiteres, daß den zwei Perhydraten (Soda und Glaubersalz) auch hier Maximalwerte für $P - p$ entsprechen, die mit den Verwitterungsverhältnissen im besten Einklange stehen. Man sieht aber zugleich, daß es an Widersprüchen nicht fehlt, die ihrer Erklärung harren. Speziell beim Glaubersalz entsprechen nur die Daten von Lescœur den Verwitterungsverhältnissen, während die Angaben von Fotte und Scholes sowohl mit den Entwässerungsverhältnissen als mit den Daten von Lescœur im unbegreiflichen Widerspruch stehen. Diese Widersprüche kann man sich nur dadurch erklären, daß die Entwässerungsverhältnisse der Kristallhydrate noch nicht genügend studiert wurden. Auch die außerordentliche Beständigkeit der nicht überlasteten Kristallhydrate, auf die hier mehrmals hingewiesen wurde, ist noch nicht genügend bekannt. Vom Kupfersulfat z. B. lesen wir sowohl in den älteren als in den neueren Lehrbüchern der Chemie, daß es „an der Luft etwas verwittert“²⁰⁾, oder daß es „das Kristallwasser recht leicht abgibt“²⁰⁾, während es in Wirklichkeit, wie der Versuch lehrt, sich selbst über Schwefelsäure tagelang aufbewahren läßt (s. 3. Mitt.). Aber auch in manchem nach dem Kriege erschienenen Lehrbuch²¹⁾ finden wir keinen Unterricht in der uns interessierenden Frage.

Diese beständigen Kristallhydrate, hierunter auch die Subhydrate (s. o.), weisen natürlich bei gewöhnlicher Temperatur eine fast Nullgleiche Tension auf (also $p = 0$), welchen Fall die erwähnte Regel, streng genommen, auch nicht voraussieht. Für das Kupfersulfat stimmt das auch mit den Beobachtungen von Frowein²⁵⁾ überein, und deshalb sah sich auch Pareau²⁷⁾ veranlaßt, seine Beobachtungen am Kupfersulfat bei 50° zu unternehmen. Das Gesagte gilt auch von den bei 50° ausgeführten Versuchen am Alaun von Ephraim und Wagner²⁸⁾, denn die Dampftension

eines an der Luft so beständigen Salzes nur 0 oder nahezu 0 gleich sein kann. Auch beim Borax kann nur von einer verschwindend kleinen Tension die Rede sein, da Lescœur²⁰⁾ selbst, der eine Tension von 8,7 mm bei 20° angibt, auf die Beständigkeit des Borax beim Aufbewahren über Schwefelsäure (s. 1. u. 3. Mitt.), also auf die völlige Abwesenheit von Wasserdämpfen hinweist. — So wird es begreiflich, warum Lescœur seine tensimetrischen Messungen am oktaedrischen Boraxpentahydrat sogar bei 65° vorgenommen hat. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß über die Hydrate des Natriumphosphats: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ aq.}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$ (s. o.) bei Temperaturen 12,3–40° Tensionsdaten von Debray (1868)³²⁾ vorliegen. Ferner ermittelte seinerzeit Horstmann³³⁾ die Tensionswerte (Dissoziationsdrucke) für Kupfersulfat innerhalb 20 und 99,5°, während G. Wiedemann³⁴⁾ innerhalb derselben Grenzen Daten für die Heptahydrate des Magnesium-, Zink- und Ferrosulfats angab.

Wenn auch die Dampftension der Kristallhydrate meist geringe Werte aufweist und sie für manche Hydrate, wie wir sahen, nahezu 0 ist, ist die Bedeutung dieser Konstante durchaus nicht zu unterschätzen. Mit vollem Recht sagt van't Hoff (s. o.), daß „auch die schwächsten chemischen Kräfte sehr groß sind“. Stellte doch Faraday z. B. die Flüchtigkeit des Quecksilbers selbst bei –6° fest, ungeachtet dessen, daß die zugehörige Dampftension kaum meßbar ist.

C. Die Berechnung der „freien Energie“. Die Arbeit (A), die zur Überwindung der chemischen Verwandtschaft des Kristallwassers notwendig ist, kann bekanntlich nach folgender Formel von Helmholtz³⁵⁾ berechnet werden, in der T, P und p die oben angegebene Bedeutung haben:

$$A = 1,99 \text{ T. Ig. nat. } P/p.$$

Auf einen sehr nahen Wert für A kam rechnerisch auch van't Hoff (s. o.)

Für den Fall $T=0$ oder $P=p$, was dasselbe ist, haben wir Gleichgewicht (Eis), wovon bereits oben die Rede war¹⁹⁾.

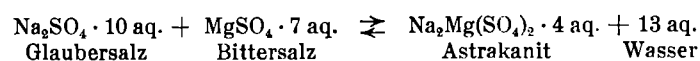
Im Falle $p=0$ haben wir $A=\infty$, d. h. wird der Dampfdruck eines Kristallhydrats verschwindend klein, so nähert sich die Arbeit („freie Energie“ nach der Terminologie von Helmholtz) der ∞ . Diesen Fall hatten wir in den schwach, resp. minimal belasteten, beständigen Kristallhydraten, deren Beständigkeit von uns und anderen auf die verschiedenste Weise bewiesen und oben aufs deutlichste erklärt wurde.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß mich speziell das Problem der „freien Energie“ der Kristallhydrate interessiert, und ich hoffe in nicht allzu ferner Zeit eine Arbeit über experimentelle Bestimmung an konkreten Beispielen abzuschließen und hierüber a. a. O. zu berichten.

V. Kondensierte Systeme.

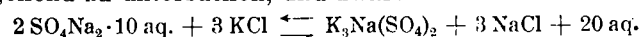
Die von uns beschriebenen Entwässerungsprozesse repräsentieren einen Spezialfall der „kondensierten Systeme“. Als solche bezeichnet van't Hoff³⁶⁾ Systeme, bei denen den Lösungen und Gasgemischen nur untergeordnete Bedeutung zukommt, und deren einfachstes Beispiel wir im Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser haben.

Hier sei auf folgende zwei überaus interessante Entwässerungsfälle hingewiesen. Ein System aus drei Bestandteilen ist:



Dieses System hat bei 22° einen sogenannten „Übergangspunkt“, unterhalb dessen die beiden Salze nur gleichzeitig mit ihrer gesättigten wässerigen Lösung existieren können. Oberhalb desselben findet Umwandlung in Astrakanit unter Abspaltung von 13 aq. statt.

Es gelang van't Hoff nur ein einziges Beispiel eines kondensierten Systems mit vier Bestandteilen eingehend zu untersuchen, und zwar:



Durch Einwirkung von KCl auf Glaubersalz gelang es also van't Hoff künstlich Glaserit darzustellen, wobei NaCl und alle 10 Mol. Wasser des Glaubersalzes abgespalten werden.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

A. Schlüsse allgemeinen Charakters.

1. Die Aufbewahrung an der Luft resp. über Schwefelsäure ist eine unbedingt notwendige Vorprüfungsmethode bei jeder tensimetrischen Untersuchung von Kristallhydraten.

2. Bleibt selbst bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure ein Gewichtsverlust aus, so kann von meßbaren Tensionswerten keine Rede sein, da die gravimetrischen Bestimmungen mindestens ebenso genau sind wie die tensimetrischen. Höchstens könnte von der Zuhilfenahme der Mikro- und Ultrawage die Rede sein.

3. Auch ist vor jeder tensimetrischen Prüfung eines Kristallhydrats der Belastungsgrad des Anhydrids durch Kristallwasser zu berechnen, denn aus demselben ist leicht vorauszusehen, um welche Tensionswerte (p) es sich handeln kann.

4. In bezug auf die Belastung des Anhydrids mit Kristallwasser sind die Kristallhydrate einzuteilen in: 1. Überlastete (über 100%) oder Perhydrate, wie Soda, Glaubersalz, Natriumphosphat und -arseniat u. dgl.; 2. mittel belastete, stabile oder normale Hydrate und 3. schwach belastete, äußerst beständige Hydrate, wie Kupfersulfat u. dgl. Für sie ist $p=0$. Das gleiche gilt auch von den Rest- oder Subhydraten, wie Soda-Monohydrat, Nickelsulfat-Hexahydrat u. dgl.

5. Das eigentümliche Verhalten von Soda und Glaubersalz gegen einen trocknen Luftstrom findet eben darin seine Erklärung, daß sie zu den Perhydraten gehören, für die das höchstwahrscheinlich eine allgemeine Eigenschaft ist, so daß das Verhalten gegen einen Luft- oder Gasstrom usw. sich voraussagen läßt.

6. Bei der Untersuchung von Kristallhydraten ist stets nicht nur die Festigkeit der Bindung der einzelnen Wassermolekel zu beachten, sondern auch der chemische Charakter dieser Bindung.

7. Nur das als Kristallwasser gebundene Wasser verursacht die Dampfspannung des Kristallhydrats, die, wie wir sahen, nicht immer mit dem Dissoziationsdruck identisch ist, und nicht irgendwie anders gebundenes Wasser.

8. Nur das auf kaltem Wege (an der Luft bezw. über Schwefelsäure) entweichende Kristallwasser findet in der Dampftension des Hydrats seinen Ausdruck. Das übrige Wasser gehört dem entsprechenden Subhydrat, wie das unter andern aus den Tensionsdaten von Lescœur für das Pentahydrat des Borax zu ersehen ist.

9. Die Unterscheidung zwischen Kristall- und Konstitutionswasser (Schluß 7), sowie zwischen auf kaltem resp. auf heißem Wege entweichendem Kristallwasser

(Schluß 8) ist natürlich auch bei der Berechnung der „freien Energie“ eines Kristallhydrats unbedingt zu beachten.

10. Die calorimetrischen Daten geben manchen Aufschluß über die Bindungsart der einzelnen Kristallwassermolekeln.

11. Das meiste Kristallwasser ist bei den Sulfaten so schwach gebunden, daß es namentlich bei Anwendung eines Luftstroms, wie das Hofmann und Wanjukow (s. Tabelle 2) bewiesen, in auffallender Weise bei Temperaturen unter 100° entweicht, so daß die entsprechenden Monohydrate entstehen, während Alaun unter diesen Bedingungen die Bildung eines Tetrahydrats anstrebt.

12. Soda und Glaubersalz geben an einen kalten Luftstrom alles Kristallwasser ab, was bei Soda zur Bildung des sogenannten Monohydrats führt und beim Glaubersalz zur Bildung des Anhydrids.

B. Schlüsse speziellen Charakters.

1. Das Monohydrat der Soda ist als das sekundäre Natriumsalz der Orthokohlensäure zu betrachten, und hierauf beruht die Widerstandsfähigkeit der 10. Mol. Wasser gegenüber der Wirkung eines trocknen Luft- oder Gasstroms. Die Bruttoformel des Monohydrats (Strukturformel s. o.) ist deshalb $\text{Na}_2\text{H}_2\text{CO}_4$. Eine analoge Formel kommt dem Monohydrat des Kaliumcarbonats zu.

2. Das an der Luft und selbst über Schwefelsäure so beständige Dihydrat ist als Monohydrat des sekundären Orthocarbonats zu betrachten, und deshalb ist seine Formel: $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{CO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. In der Soda sind somit nur 8 Mol. als „wahres“ Kristallwasser gebunden, die durch einen kalten Luftstrom auch glatt vertrieben werden, oder an der Luft entweichen. Das ist natürlich sowohl bei der tensimetrischen Untersuchung der Soda als bei der Bestimmung der „freien Energie“ derselben zu beachten.

4. Beim Behandeln der Soda mit siedendem Alkohol entsteht das Sesquihydrat. Ein analoges Hydrat gibt bekanntlich auch Kaliumcarbonat.

An dieser Stelle ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Kollegen N. D. Zelinsky, A. E. Tschitschibabin, A. A. Jakowkin und B. I. Sbarsky meinen herzlichsten Dank für das meiner Arbeit zugewandte rege Interesse auszusprechen. — Auch kann ich nicht umhin, hier in Dankbarkeit und Verehrung eine Erinnerung aus den frohen Tagen meiner Studienzeit (1894) anzuführen, als es mir vergönnt war, Prof. Dr. Walden als Lehrer zu haben: ihm verdanke ich die Idee von der relativen Belastung der Molekel (damals, soviel ich mich erinnere, handelte es sich um einen Vergleich der Eigenschaften des Tri- und Tetranitromethans), die sich für die vorliegende Arbeit so fruchtbar erwies. [A. 329.]

Literaturnachweis:

- 1) Ztschr. angew. Chem. **39**, 1345 [1926]; **40**, 110 u. 836 [1927].
- 2) C. v. Rechenberg, Die frakt. Destill. in Theorie u. Praxis 1923, 56; Jahrestabellen physik., chem. u. techn. Konst. (Leipz. 1912), **3**, 354.
- 3) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. 1912, 896.
- 4) Ebenda, 897.
- 5) Ebenda, 898.
- 6) Chemiker-Kal. 1917, **2**, 224.
- 7) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. (2) **18**, 1 [1978]; zit. nach Arrhenius, Theorien d. Ch. (russ.) 1907, 59.
- 8) Zit. nach Fedotjew (s. Fußn. 9).
- 9) N. I. Andrussow, N. S. Kurnakow u. A. Karabugas u. dessen ind. Bedeut. Petrogr. 1922 (Kap. 8), 99—102.
- 10) Ostwalds Klassik. d. exakt. Wiss., Nr. 94, 30—32, 14—15; Ostwald, Lehrb. d. anorg. Chem. (russ.), Moskau 1914, 495.
- 11) Chem. Ztrbl. 1926, II, 2404.
- 12) Chem.-Kal. 1917, **2**, 224.
- 13) W. Ostwald, Grundl. d. anorg. Chem. (russ.), Moskau 1914, 460.
- 14) V. v. Richter, Lehrb. d. anorg. Chem. (Bonn 1889), 318.
- 15) E. Mitscherlich, Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., 1844, 565; zit. nach E. Cohen, J. H. van't Hoff, (Leipz. 1899), 30.
- 16) J. H. van't Hoff, Wie die Theorie d. Lös. entstand. Rede in d. Deutsch. chem. Ges. 1893; Cohen, l. c. 29.
- 17) Jakowenko, Ztschr. Unters. Lebensmittel **49**, 360 bis 370; Chem. Ztrbl. 1925, II, 2010.
- 18) E. Moles, Das Molarvol. d. Kristallwassers in d. kristallis. Hydraten, Chem. Ztrbl. 1926, I, 2527.
- 19) Arrhenius, l. c. 60.
- 20) Lescoeur, Ztschr. physikal. Chem. **2**, 761 [1888]; Ann. chem.-phys. (7) **9**, 543 [1890].
- 21) Lescoeur, C. r. **103**, 1260.
- 22) Lescoeur, zit. nach Fedotjew, l. c.
- 23) Frowein, Ztschr. physikal. Chem. **1**, 1 [1887]; Landolt-Börnstein, l. c. 1923.
- 24) Ebenda.
- 25) Ebenda.
- 26) Fotte u. Scholes, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 1309 [1911]; L. B. 1923.
- 27) Ann. Physik Chem. (3) **1**, 39 [1877]; zit. nach Arrhenius, l. c. 59.
- 28) Ephraim u. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1088 [1917]; L. B. 1923.
- 29) V. v. Richter, l. c. 379.
- 30) W. Ostwald, l. c. 619.
- 31) K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorg. Chem., 4. Aufl. (Braunschweig 1922), 363, 365, 482, 530.
- 32) Compt. rend. Acad. Sciences **66**, 194 [1868]; Arrhenius, l. c. 128.
- 33) Chemiker-Kal. 1927, **2**, 289.
- 34) Ebenda.
- 35) H. v. Helmholtz, Ann. Physik Chem. (3) **3**, 201 [1878]; Arrhenius, l. c. 50—62.
- 36) J. H. van't Hoff, Chemische Grundlehren (herausg. von E. Cohen), 1912, 16—22; Arrhenius, l. c. 129.

Beitrag zur katalytischen Chlorierung von Eisessig.

Von HORST BRÜCKNER.

Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 23. April 1927.)

Bei Studien über die Chlorierung von Eisessig zu Monochloressigsäure mit Katalysatoren wurde gefunden, daß sich Eisessig in einfachster Weise ohne jede Einwirkung von Licht mit quantitativer Ausbeute in Monochloressigsäure¹⁾ überführen läßt, wenn als Katalysator ein Gemisch von Jod, rotem Phosphor und Phosphor-pentachlorid angewandt wird, während die bisher be-

kannten Verfahren zur katalytischen Chlorierung, in Gegenwart von Schwefel oder Sulfurylchlorid, rotem Phosphor oder Jod durchgeführt, stets einer Bestrahlung mit Sonnen- oder ultraviolettem Licht bedurften. Obenerwähnte Katalysatoren allein oder nur zu zweit angewandt, sind jedoch auch ohne Lichtbehandlung fast unwirksam.

Der Vorteil dieses neuen Verfahrens besteht darin, daß die Chlorierung in kürzester Zeit quantitativ be-

1) D. R. P. ang.