

Versuche über die Wasserbindung anorganischer Stoffe. I.

Von Dr. R. BÜLL.

(Eingeg. 8. Januar 1936.)

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

Die Art, in der Wasser von anorganischen Stoffen festgehalten wird, ist für viele Vorgänge in Natur und Technik von großer Bedeutung. Einige Beispiele sollen dies erläutern.

Durch die Art der Wasserbindung der den Boden bildenden Stoffe wird der Wasserhaushalt von Mineralböden maßgebend beeinflußt (1). Nährstoffzustand und Düngungsbedürfnis hängen hiervon ab (1).

Die gleichen Zusammenhänge bedingen die Haftfestigkeit, Wasserdurchlässigkeit, Schrumpfung, Zusammendrückbarkeit des Bodens und bilden daher einen wichtigen Arbeitsbereich der chemischen Baugrundforschung (Rutschneigung von Böden) (2).

Die Verwendung der Baustoff-Bindemittel — gleich welcher Art — beruht auf ihrem Verhalten gegenüber Wasser, auf ihrer Wasserbindung. Nach der Geschwindigkeit der Bindung des Wassers durch diese — gebrannten — Bindemittel richtet sich die Art ihrer Verarbeitung. Die Eigenschaften der entstehenden Hydratationsprodukte sind maßgebend für ihre Beständigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen, Wasser und Chemikalien. Von besonderer Bedeutung ist die Wasserbindung für die sogenannten hydraulischen Bindemittel, vor allem die Zemente. Die Art der Hydratationsprodukte dürfte nicht nur in dem vorstehend gekennzeichneten Sinne, sondern z. B. auch hinsichtlich der Längenänderung von Zementmörtel und -beton von Einfluß sein. Auf die bisher gänzlich ungeklärten Hydratationsvorgänge bei der Erhärtung des Steinholzes sei lediglich hingewiesen. Auch für das Verhalten von Bauwerken, bei denen hydraulische Bindemittel Verwendung finden, gegenüber der Einwirkung höherer Temperaturen (Fabrikschornsteine, Abhitzkammern, Kokslöschtürme und bei Bränden) ist neben anderen Einflüssen die Art der Wasserbindung maßgebend (3).

Um Beziehungen zwischen der Wasserbindung und solchen, von dieser abhängigen und für die praktische Baustoffkunde wichtigen Eigenschaften anorganischer Stoffe aufzufinden, sind Verfahren zur Bestimmung der Art der Wasserbindung notwendig. Über Untersuchungen in dieser Richtung soll in folgendem eine erste Mitteilung gemacht werden.

Begriffsbestimmung und Kennzeichnung der verschiedenen Wasserbindungsarten.

Da auf den verschiedenen Fachgebieten verschiedene Arten der Wasserbindung z. T. unter den gleichen Bezeichnungen und umgekehrt verstanden werden, werden kurz¹⁾ die wichtigsten Begriffe für Wasserbindungsarten und deren Kennzeichnungen dargelegt.

Zunächst ist zwischen beigemengten und festgehaltenem Wasser zu unterscheiden. Das erstere bildet nur das Verteilungsmittel für die Feststoffe und tritt mit diesen durch keinerlei Kräfte in Beziehung. Festgehaltenes Wasser ist allgemein alles Wasser, das festen Stoffen nicht beigemengt ist und erst bei Temperaturerhöhung als Wasserdampf frei wird.

Aus der Mannigfaltigkeit der Arten des von Feststoffen festgehaltenen Wassers lassen sich zwei in sich geschlossene Gruppen aussondern.

Bei der einen Gruppe entsteht durch isothermen Wasserentzug keine neue feste Phase, sondern es verändert sich nur — oberflächlich oder räumlich — der Wassergehalt einer Mischphase. Hierbei werden, wenn man die Werte nach Erreichen des jeweiligen Gleichgewichtes betrachtet, sowohl die Wasserdampfdrucke vom hohen Anfangswert zum (durch Versuchsbedingungen gegebenen) Endwert als auch die zugehörigen Wassergehalte der als solche einheitlich bleibenden festen Phase kontinuierlich durchlaufen. Diese Wasserbindungsarten seien daher unter dem Begriff „kontinuierliche Wasserbindungen“ zusammengefaßt.

Die andere Gruppe umfaßt im Gegensatz hierzu die Arten der „diskontinuierlichen Wasserbindungen“. Hier entsteht bei isothermem Wasserentzug eine entsprechende Menge einer zweiten festen Phase. Betrachtet man wiederum nach Einstellen des Gleichgewichtes die Wasserdampfdrucke in Abhängigkeit vom jeweiligen Wassergehalt, so ergibt sich ein diskontinuierlicher Verlauf der Entwässerung. Bei diesen Wasserbindungsarten ist das Wasser in stöchiometrischen Verhältnissen — bei höheren stöchiometrischen Verhältnissen als 1:1 also in Stufen — gebunden. Für gegebene Temperatur besitzt die Wärmetonung der Wasserbindung für jede Stufe einen bestimmten Wert, ebenso die Affinität, was in einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck (Wasserdampfpartialdruck) zum Ausdruck kommt.

Hierbei ist zu beachten, daß in beiden Gruppen alle möglichen Werte für die Energie der Wasserbindung vorkommen, so daß eine Trennung in eine Gruppe mit Wasserbindungen niedriger Energie und in eine Gruppe höherer Energie nicht möglich ist.

Das kontinuierlich festgehaltene Wasser kann innerhalb der Feststoffe mehr oder weniger beweglich, im Grenzfall praktisch ortsgebunden sein. Zur ersten Gruppe gehören z. B. Capillar- und zeolithisches Wasser, zur letzteren alles Wasser, das unter den Begriff Hydratationswasser fällt. Hierunter versteht man allgemein an Grenzflächen und im Innern des Stoffes molekular gebundenes Wasser. Die Bindungskräfte gehen entweder von Ionenladungen (z. B. bei Kristallhydraten) oder von Dipolen aus oder sind ganz allgemein *van der Waalsche* oder Nebenvalenzkräfte (z. B. in Gelen). Alles Wasser, das sich an der Grenzfläche fester Stoff/Luft befindet, heißt adsorbiertes Wasser. Eine Untergruppe des Hydratationswassers ist auch das Hydratwasser, das das ortsgebundene Kristallwasser z. B. in $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ darstellt. Vom Hydratwasser ist zu unterscheiden das ebenfalls diskontinuierlich und ortsgebundene Konstitutionswasser; dieses liegt in Form von OH-Gruppen z. B. in Hydroxyden oder in Säuren vor. Ergänzende Einzelheiten sind der Tabelle 1 zu entnehmen, die eine gekürzte Übersicht über die bekanntesten Wasserbindungsarten mit Beispielen verschiedener Stoffe und Schriftumshinweise bringt.

¹⁾ Eine eingehendere Darlegung bleibt einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Tabelle 1. Arten der Wasserbindung.

Art der Bindung	Wasserbindungsarten							
	Kontinuierlich festgehaltenes Wasser				Diskontinuierlich festgehaltenes Wasser			
Ort der Bindung	freibeweglich		ortsfest		ortsfest		Diskontinuierlich festgehaltenes Wasser	
	in Gerüstzwischenräumen	in Gitterinnerräumen	an Ionen, Molekülen in Lösung	an Ionen von Kolloiden	an Körperaußenflächen	im Innern von Kolloiden		
Bezeichnung der Bindung	Capillarwasser	a) zeolithisches oder osmotisches Wasser b) eindimensionales Quellungswasser	eigentliches Hydratationswasser (8)	Schwarmionenwasser	adsorbiertes Wasser	gebundenes Wasser	im Innern von Kristallen	Hydratationswasser
Beispiele	Kieselgel (4)	a) Heulandith (5) Oxyhydrate (6) b) Montmorillonit (7)	(Na ⁺) _n H ₂ O (I ₂) _n H ₂ O	Bentonitton (9)	alle Feststoffe (10)	Kieselgel (10) (11)	CuSO ₄ ·5H ₂ O (12)	Ca(OH) ₂

In der Praxis unterscheidet man fast allgemein zwei Arten der Wasserbindung: das Wasser, das bei Erhitzung im Trockenschrank bis zur Gewichtsgleichheit auf 98, 105 oder 110° verdampft ist, meist „hygrokopisches Wasser“ genannt wird und den „Feuchtigkeitsgehalt“ fester Stoffe bildet, und das „chemisch gebundene Wasser“, meist „Hydratwasser“ genannt, d. i. das Wasser, das nach Erhitzen auf diese Temperaturen zurückbleibt und vielfach als Glühverlust bestimmt wird. Aus dem Vorhergehenden ist ohne weiteres verständlich, daß dieser — mit dem Siedepunkt freien Wassers zusammenhängende — Schnitt ebenso willkürlich ist, wie diese Bezeichnungen es sind.

Das Erhitzen einer Substanzprobe im Trockenschrank bei 98—110° ergibt dann und nur dann den Gesamtwassergehalt, wenn das festest gebundene Wasser bei diesen Temperaturen mindestens den Wasserdampfdruck der den Trockenschrank durchströmenden Luft erreicht hat. Dies ist z. B. bei Quarzpulver der Fall. Bei Tonen wird im Gleichgewicht bei 100° nur ein mehr oder weniger großer Teil des Gesamtwassers abgegeben. CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O gibt sein Wasser erst bei 190° ab, Ca(OH)₂ erst zwischen 500 und 600°. Kieselsäureanhidrid, das durch mehrere Stunden langes Erhitzen des auf dem Wasserbade vorgetrockneten Kieselsäureregels im Trockenschrank bei 200° erhalten wird, ist noch nicht wasserfrei und kann erst bei Rotglut wirklich wasserfrei gewonnen werden. Traß gibt den Rest seines Wassers erst beim Glühen ab.

Nur zu oft wird die Bestimmung des „Wassergehaltes“ bei der Festlegung im Versuch durch Störungen verschiedener Art, z. B. bei der Erhitzungsmethode durch Bildung von Oxydationsprodukten, durch Wasserdampfdestillation (Austreiben von CO₂, NH₃) noch unübersichtlicher²⁾.

Den Begriffen „hygrokopisches Wasser“ und „chemisch gebundenes Wasser“ werden der Sachlage entsprechend ganz verschiedene Deutungen gegeben. Tatsächlich gehört

²⁾ Ein eindrucksvolles Bild dieses Tatbestandes gibt das Sonderheft „Feuchtigkeit“ der Mühle, 71, Nr. 45 [1934]. Man findet hier auch nahezu alle Möglichkeiten der Bestimmung eines gebräuchlichen Wertes des „Wassergehaltes“ (Trockenschrank, Xylodestillation, Hygrometer-, Leitfähigkeits-, dielektrische, elektromagnetische Verfahren) beschrieben.

In diesem Zusammenhang sei noch auf das neue Verfahren der Wassergehaltsbestimmung mit flüssigem SO₂ und Titration mit Jod hingewiesen (K. Fischer, diese Ztschr. 48, 294 [1935]).

zu dem ersteren zunächst das Wasser, das ohne jede Bindung in festen Stoffen vorhanden ist, ferner aber auch von allen Wasserbindungsarten je nach dem Teildruck des Wasserdampfes bei 98° oder 110° ein bestimmter Betrag. Zu „chemisch gebundenem Wasser“ gehören besonders Hydratwasser, kolloid gebundenes und Konstitutionswasser. Wissenschaftlich ist, wie auch in Tabelle 1 angedeutet, der Begriff „gebundenes“ Wasser schlechthin allein dem „kolloid gebundenen“ Wasser vorbehalten.

Bestimmung der diskontinuierlichen Wasserbindung.

Von den Ergebnissen, die durch Anwendung neuer physikalisch-chemischer Verfahren auf die Frage der Wasserbindung erhalten werden können, sollen in dieser Mitteilung solche beschrieben werden, die durch Abbaumessungen von Hydraten, also von Stoffen mit diskontinuierlicher Wasserbindung, mit Hilfe von Dioxan nach dem Exluanverfahren gewonnen wurden.

Dioxan, C₄H₈O₂ (13), ist eine organische Flüssigkeit, deren Schmelzpunkt im reinsten Zustand 11,83°, deren Kochpunkt 101,11° und deren Dichte d₄²⁴ 1,0302 (14) betragen; sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und entzieht dieses, wie zuerst Ebert und Waldschmidt (15) festgestellt haben, vielen festen Stoffen, mit denen sie in Berührung kommt, mehr oder weniger stark (16). Nach Hütting (17) ist die Entwässerung fester Körper (18) durch eine nichtlösende, wasserentziehende Flüssigkeit entweder als „Vakuumeffekt“ oder als „Verdrängungseffekt“ zu betrachten. Der erstere liegt vor, wenn das Dioxan sich praktisch nicht adsorptiv oder chemisch mit dem Bodenkörper zu vereinigen vermag. Wie in jedem anderen geht auch in diesem Falle aus dem Bodenkörper solange Wasser in das Dioxan über, als der Wasserdampfdruck über dem Feststoff höher ist als der jeweilige Wasserdampfdruck des im Laufe des Entwässerungsvorgangs wasserhaltig gewordenen Dioxans bei derselben Temperatur. Ein Verdrängungseffekt liegt der Entwässerung dann zugrunde, wenn das Dioxan vom Bodenkörper merklich aufgenommen wird: Wasser wird aus den Außenflächen und z. T. auch aus dem Inneren des Festkörpers bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verdrängt, d. h. durch Dioxan ersetzt,

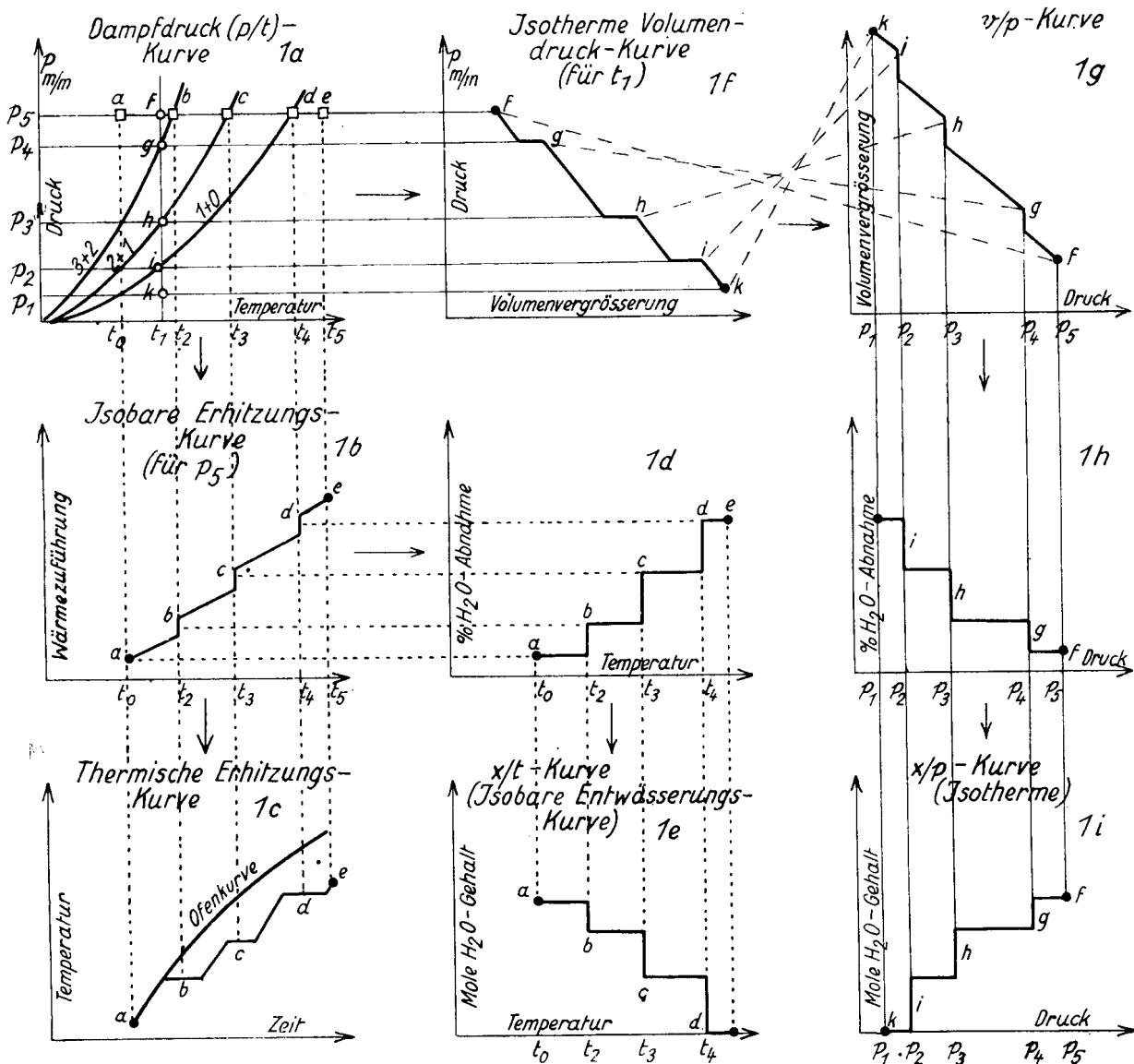


Abb. 1. p/t -, x/t -, x/p -Kurven bei diskontinuierlicher Wasserbindung.

Das Verhalten des Dioxans gegenüber Feststoffen hinsichtlich dieser Wirkungen ist, wie in Versuchen festgestellt wurde, verschieden.

Gibt man Dioxan zu einem Wasser enthaltenden Stoff, so konkurrieren in jedem Falle zwei Flüssigkeiten, nämlich Dioxan und Wasser, um die Benetzung der festen Oberfläche. Die Neigung zur gegenseitigen Benetzungsverdrängung kann durch den Unterschied der beiden Benetzungsspannungen gemessen werden. Wenn, wie es meist der Fall ist, die Benetzungsspannung des Dioxans größer ist als die von Wasser, d. h. die Zwischenflächenspannung kleiner, sucht Dioxan das Wasser aus den festen Oberflächen zu verdrängen. Man mißt also dann die Wassermenge im Dioxan, die sich aus dem Unterschied der Benetzungsspannungen von Wasser und Dioxan ergibt. Es ist zu erwarten, daß die Benetzungsspannungen von Stoffen, die gegenüber Luft als recht verschieden hydrophil bekannt sind, Dioxan gegenüber annähernd gleich sind, d. h. daß ihre Wasseraufnahme nahezu dieselbe ist. Dadurch gelangt man von dem einen Grenzfall, dem Vakuumeffekt, der bei Dampfdruckmessungen in Luft vorliegt, zu dem anderen Grenzfall, dem Verdrängungseffekt.

Von Bedeutung für die Entwässerungsversuche ist noch, daß die Löslichkeit anorganischer Salze in Dioxan außerordentlich gering ist (13).

Zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Dampfdruckkurve, Isobare, Isotherme, thermischer und Flüssigkeitentwässerungskurve bei diskontinuierlicher

Wasserbindung sind in Abb. 1 die zugehörigen Kurven für Dampfdruckmessungen in Luft zusammengestellt.

Den Ausgangspunkt bildet die Dampfdruck-(p/t)-Kurve (Abb. 1a). In der Temperaturdruckebene verlaufen die Dampfspannungen in Systemen, in denen neben Wasserdampf je zwei Hydratwasserstufen beständig sind. Die Kurven sind daher mit $3 + 2,2 + 1,1 + 0$ bezeichnet. Die zwischen ihnen liegenden Flächen sind die Existenzfelder je eines Hydrates bzw. des anhydrischen Salzes. Um von dem Punkt a im Gebiet des Trihydrates bei dem Wasserdampfdruck = p_5 (meist 10–20 mm) und bei der Temperatur t_0 ($= 20^\circ$) zum Zustandspunkt e zu kommen, bedarf es der Erhitzung bei $\text{p}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{konst}$. bis zum Punkt e. Um von f aus (Druck p_5 , Temperatur t_1) zum Zustandspunkt k zu kommen, bedarf es einer dauernden Volumenvergrößerung, was mit einem dauernden Absaugen des Wasserdampfes gleich zu setzen ist, bis schließlich der kleine Druck p_1 des Punktes k erhalten wird. In beiden Fällen durchschneidet man sämtliche Dampfspannungskurven; im ersten Fall mit einer isobaren Erhitzungskurve, im zweiten Fall mit einer isothermen Volumendruckkurve. Beide Kurven sind in Abb. 1b und 1f unmittelbar aus Abb. 1a abgeleitet. Abb. 1b besagt, daß bei gleich gehaltenem Wasserdampfteildruck und bei gleichmäßiger Wärmezuführung der Temperaturanstieg in Knicken verläuft. Ein Knick tritt unter diesen Bedingungen stets dann auf, wenn der Teildruck einer Hydratstufe den Druck p_5 erreicht. Zur Abgabe des Wassers wird Wärme verbraucht (endothermer Effekt); daher bleibt bei geeignet bemessener Wärmezufuhr die Temperatur des hydratwasserhaltigen Stoffes so lange gleich, bis die jeweils nächste Stufe erreicht ist. Gewöhnlich nimmt man diese Kurve als thermische Erhitzungskurve 1c auf, indem man die Temperatur des Stoffes

und die Zeit gleichmäßiger Erwärmung mißt. Zum Vergleich ist in Abb. 1c noch die „Ofenkurve“, d. h. die Temperaturkurve des Erhitzungsgefäßes ohne Stoff eingezeichnet. Den Abb. 1d und 1e liegt die gleichzeitige Bestimmung des jeweiligen Wassergehaltes des Stoffes zugrunde. Abb. 1e ist die x/t -Kurve oder isobare Entwässerungskurve. Will man einen Stoff mit mehreren Hydratstufen thermisch völlig entwässern, so muß der Konvergenzpunkt e im Feld des anhydri- schen Salzes liegen.

Die Volumendruckkurve der Abb. 1g ist nichts anderes als die der Abb. 1f mit dem Unterschied, daß p als Abszisse genommen ist. Abb. 1h und 1i bringen schließlich die Zusammensetzung der untersuchten Stoffe in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck bei gleichbleibender Temperatur. Man erhält also auch hierbei — x/p -Kurve — eine Stufenlinie. Sie weist jedesmal dann einen Knick auf, wenn eine neue Hydratstufe verschwindet bzw. entsteht. Hierzu muß aber in jedem Fall die Gleichgewichtseinstellung abgewartet werden.

In vielen Fällen erfolgt der Abbau so, daß der in einem Gefäß befindliche Stoff unter hohes Vakuum gesetzt wird und nur zeitlich der Verlauf der Wasserabgabe bestimmt wird. Hierbei handelt es sich nicht um die Ermittlung der Gleichgewichtszustände, da das System einem bestimmten Konvergenzpunkt i zustrebt, wobei zeitweise mehrere Phasen gleichzeitig vorhanden sein können.

Zu derartigen Messungen verwendet man eine Reihe verschiedener Vorrichtungen, von denen hier auf die von Frowein (19), Johnston (20) und auf das Tensieudiometer von Hütting (21) hingewiesen werden soll (22).

Nach van Bemmelen (4) werden diese Verhältnisse in der bekannten Weise dadurch erforscht, daß man Proben des Untersuchungsstoffes in Exsiccatoren mit bekanntem Wasserdampfteildruck einbringt. Die gefundenen Werte ergeben nach Einstellung des Gleichgewichtes kennzeichnende Kurven. Die Dampfdruckbestimmungsmethode ändert sich grundsätzlich nicht, wenn man — an Stelle des beschriebenen Verfahrens — einen Gasstrom bestimmter relativer Feuchtigkeit über den zu entwässernden Stoff leitet. Der Konvergenzpunkt wird hier durch den Wasserdampfteildruck des Gasstromes bestimmt.

Alle Dampfdruckbestimmungen an heterogenen Mischungen in Luft unterliegen von Fall zu Fall mehr oder weniger großen Störungen. Hydrate können abnorme Zustände an den Grenzflächen, die die Meßergebnisse in verschiedener Weise beeinflussen, zeigen. Unverletzte und auch fein pulverisierte Kristalle haben oft eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Verwitterung, wodurch man Verzögerungsscheinungen erhält. Der Wasserdampfdruck ist bei diesen Kristallen an der Oberfläche bedeutend geringer. Auf den Salzhydraten bildet sich ferner an den großen Oberflächen der pulverisierten Salze eine Lösungshaut. Bei $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ z. B. beobachtet man infolgedessen ein Zusammenbacken des Salzes in geschlossenen Gefäßen oder nach frischer Beschickung der Meßvorrichtung zur Bestimmung des Dampfdruckes zunächst viel zu hohen Druck; hier muß sich also örtlich der Wasserdampfteildruck für das System 7-Hydrat/gesättigte Lösung einstellen. Die Versuchsergebnisse können auch dadurch unübersichtlich werden, daß Mischkristalle auftreten.

Solche und andere ähnliche Fehlerquellen können wegfallen, wenn man sich einer mit Wasser mischbaren Flüssigkeit als Entwässerungsmittel bedient. Da eine tennende Oberfläche sich nicht ausbildet, kann ein Unterschied zwischen einer Entwässerung gegen eine Atmosphäre niederen Dampfdrucks und gegen eine wasserentziehende Flüssigkeit vorliegen. Dies kann besonders dann der Fall sein, wenn der Bodenkörper capillarchemische Eigenschaften besitzt, also gelartig ist. Hierbei fällt nach Biltz (23) in erster Linie die physikalische Beeinflussung des Wasserdampfdrucks durch den Krümmungsradius der Wasseroberfläche gegen den Dampfraum weg.

Es gibt drei Möglichkeiten, Wasserbindung in Feststoffen mit Hilfe der Dioxanentwässerung zu untersuchen: entweder man bringt den wasserhaltigen Stoff mit trockenem Dioxan oder den entwässerten Stoff mit wäßrigem Dioxan zusammen oder den wasserhaltigen Stoff mit Dioxan bestimmten Wassergehaltes. Jedes Hydrat bzw. jede Hydratstufe, die in heterogener Reaktion Wasser abspaltet, hat bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten

Sättigungs- oder Zersetzungsdruk des Hydratwassers. Demgegenüber hat auch jede Dioxan-Wasser-Mischung einen bestimmten, vom Wassergehalt abhängigen Wasserdampfteildruck. Bei Einwirkung trockenen Dioxans auf ein Salzhydrat wird ein eigentliches „Gleichgewicht“ erst erreicht, wenn so viel Wasser dem Bodenkörper entzogen werden kann, daß durch die Wasseranreicherung im Dioxan der Wasserdampfteildruck dem Gleichgewichtsdruck: Anhydrid/wasserärmstes Hydrat gleich werden kann. Bei kleinen Salzeinwaagen, bei denen die höchstens aus dem Salz herauslösbarer Gesamtwassermenge nicht hinreicht, um diese Grenzanreicherung des Wassers in der zugesetzten Menge Dioxan zu erzeugen, ist die gefundene Wassermenge der Einwaage verhältnisgleich und stellt den gesuchten Hydratwassergehalt dar. Von dem Punkte an, an dem die Grenzanreicherung — bei größeren Salzeinwaagen — erreicht ist, wird dem Bodenkörper nur die dieser entsprechende Wassermenge entzogen, d. h. die gefundene Wassermenge bleibt — absolut, nicht prozentual — die gleiche, und zwar solange, wie Anhydrid und wasserärmstes Hydrat nebeneinander vorliegen. Ähnliches gilt für die Umwandlung von je zwei Hydratstufen; die entsprechenden Wasserdampfteildrucke sind Gleichgewichtsdrucke des heterogenen Systems: höhere Hydratstufe / niedrigere Hydratstufe. Bei Einwirkung trockenen Dioxans auf wasserhaltige Feststoffe wird also die v/p- bzw. x/p-Kurve der Abb. 1f—1i erhalten.

Dampfdrucke von Dioxan-Wasser-Mischungen sind von A. Makowiecki (24) gemessen worden. Doch beziehen sie sich auf zu große Wasserdampfteildrucke (über 5 Molprozente Wasser), so daß für die hier benötigten kleinen Werte das untersuchte Gebiet nicht ausreicht. Dagegen sind auf Anregung von L. Ebert an einer Anzahl ausgewählter Mischungen von Hydrat und Salz bzw. aus zwei verschiedenen Hydratstufen durch M. Schmidt die zu relativen Feuchtigkeiten unter 30 % ge-

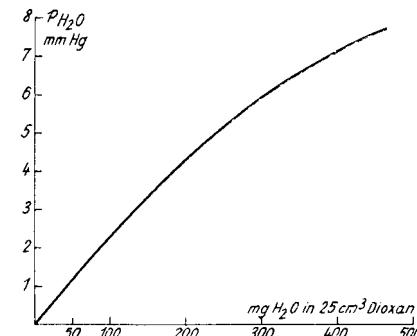


Abb. 2. Wasserdampfteildrucke von Dioxan-Wasser-Mischungen.

hörenden Wassergehalte in Dioxan bestimmt worden (25). Die Gleichgewichtsdrucke dieser Mischungen sind wohlbekannt. Für die folgenden Messungen werden diese Zahlen in mm Hg und in mg Wasser auf 25 cm^3 Dioxan angegeben (Abb. 2). Der Wassergehalt der Dioxan-Wasser-Mischungen wurde dielektrisch (16; 26) ermittelt.

Messungen.

I. Bestimmung von adsorbiertem Wasser und Hydratwasser.

Im folgenden werden Versuchsergebnisse über die Bestimmung von adsorbiertem und Hydratwasser an $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und an $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ mitgeteilt. Hierbei ist zu bemerken, daß das durch Grenzflächenkräfte an der Oberfläche von Salzen „adsorbierte Wasser“ streng genommen eine Lösungsschicht darstellt, die am wasserreichsten Hydrat gesättigt ist.

1. Versuche an $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Die untersuchten Proben reinen Salzes verschiedener Herkunft hatten, wie analytisch festgestellt wurde, den theoretischen Wassergehalt.

a) Bestimmung der adsorbierten Wasserkapillare.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in der Reibschale zerkleinert, verhält sich in Dioxan je nach seiner Oberflächenbeschaffenheit und je nach dem Wassergehalt verschieden.

Die Versuche ergaben, daß die Entwässerung sofort einsetzen kann oder daß das Pulver das gesamte Hydratwasser beliebig lange gebunden hält. In letzterem Fall liegen Störungen der oben (S. 148) beschriebenen Art vor, die gestatten, die auf der Oberfläche des Salzpulvers festgehaltene Wasserkapillare durch Behandeln mit trockenem Dioxan zu ermitteln, wie dies früher von Ebert (27) für möglich gehalten wurde. In Tabelle 2 sind einige dieser Ergebnisse zusammengestellt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug etwa 60 %. Die Schwankungen röhren von Unterschieden in der Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Proben her.

Tabelle 2. An $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ adsorbierter Wassermenge.

Einwaage	g	0,500	1,000	1,500	2,000	4,361
Wasser gefunden	mg	0,7	0,7	2,0	2,0	3,0
Wasser gefunden	%	0,14	0,07	0,13	0,10	0,07

b) Bestimmung der Hydratstufen.

Bestimmte Mengen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Pulver wurden in steigenden Einwaagen mit je 25 cm^3 wasserfreiem Dioxan versetzt und von Zeit zu Zeit die aus dem Salz in das Dioxan übergegangene Wassermenge bis zum Eintritt des Gleichgewichts dielektrisch verfolgt. Da, wie erwähnt, bei einigen Proben die

Entwässerung nicht einsetzte oder nur langsam verlief, wurden diese im Verlaufe der Dioxanbehandlung entweder auf 70° erhitzt oder bei 101° , dem Kochpunkt des Dioxans, einige Minuten gekocht, anschließend gemessen und bis zur Gleichgewichtseinstellung weiter verfolgt. Einen Teil der Ergebnisse enthält Tabelle 3, in der die zu bestimmten Zeiten in Dioxan gefundenen Wassermengen eingetragen sind.

Geschwindigkeit der Entwässerung.

Die Wasserabgabe gegenüber Dioxan ist eine Reihenfolge vieler einzelner Vorgänge: Ablösung des Wassers aus dem Molekülverband, Diffusion zur Oberfläche, Entfernung von dieser, Ausgleich der Wärme (die exotherme Wasserabspaltung bewirkt örtliche Abkühlung) u. a. m. Die langsamste Teilgeschwindigkeit bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit. Nach Zilly entwässert wasserhaltiges Dioxan schneller als wasserfreies (25). Dies wird durch die vorliegenden Versuche bestätigt: die Entwässerungsgeschwindigkeit ist in gewissen Grenzen um so größer, je mehr Wasser, auf die Einwaage bezogen, bereits nach einigen Minuten im Dioxan vorhanden ist. Dabei ist es gleichgültig, ob dieses Wasser dem Bodenkörper entstammt — Versuche 1, 2 und 4 — oder der Salz-Dioxan-Mischung von vornherein zugesetzt wurde — Versuch 3b —. Zu den genannten Einflüssen auf die Entwässerungsgeschwindigkeit dürfte hiernach ein besonderer autokatalytischer Einfluß gelösten Wassers hinzukommen. Durch Erhitzen wird, wie die vorliegenden Versuche gleich denen Zillys erkennen lassen, die Entwässerungsgeschwindigkeit merk-

Tabelle 3. Geschwindigkeit und Gleichgewicht des Wasserentzugs aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Dioxan.

Einwaage $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Dauer der Dioxan-Einwirkung und Menge des entzogenen Wassers.								
1. 0,100 g (a)	Zeit mg H_2O	3 min 8	5 min 10	60 min 29	3 Tage 36	6 Tage 36,0				
2. 0,150 g (a)	Zeit mg H_2O	5 min 10	60 min 32	3 Tage 40	4 Tage 42	5 Tage 44,0	6 Tage 45	10 Tage 44		
3. a) 0,500 g (b)	Zeit mg H_2O	2 Tage etwa 0,7	5 min erhitzt 70° 112	+ 2 Tage 140	+ 3 Tage 144	+ 4 Tage 144				
b) 0,500 g (c)	Zeit mg H_2O	1 h 130	20 h 138	2 Tage 146	4 Tage 144	7 Tage 144				
4. a) 1,000 g (a)	Zeit mg H_2O	3 min 8	1 Tag 28	2 Tage 70	4 Tage 99	6 Tage 104	27 Tage 147	40 Tage 225	50 Tage 226	
b) 1,000 g (b)	Zeit mg H_2O	3 h etwa 0,7	5 min erhitzt 70° 163	3 min gekocht 101° 204	+ 20 h 208	5 min gekocht 101° 252	+ 1 Tag 238	+ 1 Tag 227	+ 2 Tage 225	+ 5 Tage 225
5. 1,500 g (b)	Zeit mg H_2O	3 h 2	5 min erhitzt 70° 178	+ 10 Tage 224	+ 1 Tag 223	+ 1 Tag 224				
6. 2,000 g (a)	Zeit mg H_2O	6 Tage 2	5 min erhitzt 90° 186	+ 4 Tage 198	erhitzt 70° 286	+ 2 Tage 285	+ 2 Tage 284			
7. 2,500 g (a)	Zeit mg H_2O	6 Tage 6	5 min erhitzt 90° 276	5 min erhitzt 90° 390	+ 2 Tage 371	+ 2 Tage 363	+ 4 Tage 363			
8. 4,000 g (a)	Zeit mg H_2O	5 min gekocht 101° 526	+ 6 Tage 453	+ 4 Tage 437	+ 3 Tage 415	+ 6 Tage 410	+ 3 Tage 410			
9. 10,6797 g (a)	Zeit mg H_2O	6 Tage 0,0	5 min gekocht 101° 550	+ 4 Tage 477	+ 1 Tag 459	+ 2 Tage 444	+ 3 Tage 412	+ 2 Tage 412		

Bemerkungen: (a) = zerkleinert in Reibschale — (b) = gesiebt $<40 \mu$ — (c) = gesiebt $<40 \mu$, zugesetzt $0,127 \text{ g H}_2\text{O}$.
Wenn nichts anderes bemerkt, wurden die Messungen bei 20° vorgenommen.

lich gesteigert. Bei Verwendung genügend kleiner Einwaagen ist die Entwässerung in der Hitze (101°) in Kürze beendet. Ein Einfluß der Korngröße besteht nicht. Dagegen scheint die Beschaffenheit der Kornoberfläche von Einfluß zu sein.

Gleichgewicht.

Wartet man bei Einwirkung von Dioxan in der Kälte genügend lange oder beschleunigt man die Gleichgewichtseinstellung durch sorgfältiges Erhitzen, so werden wieder-

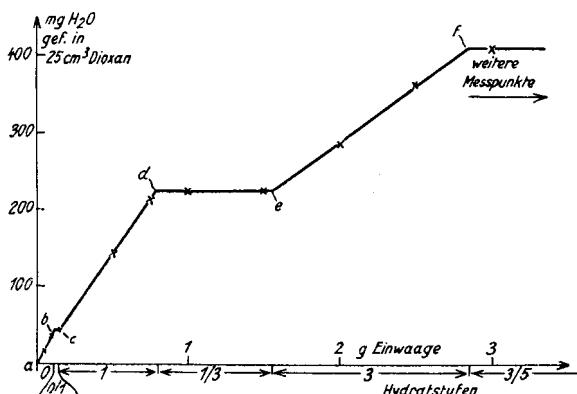


Abb. 3. Dioxanmessungen an $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

holbare Entwässerungswerte erhalten. Abb. 3 zeigt die zu steigenden Einwaagen im Gleichgewicht gehörenden Wassermengen in Dioxan. Die treppenförmige Kurve besteht aus drei Stufen, deren zugehörige Wassergehalte in Dioxan bei 20° : 0,04 g, 0,225 g und 0,41 g betragen. Diese entsprechen nach Abb. 2 Wasserdampfteildrucken von 1 mm, 4,8 mm und 7,2 mm. Diese Werte werden durch Einstellung der Gleichgewichte von beiden Seiten aus gefunden: in den Versuchen 4b, 7, 8 und 9 von zu hohen Wassergehalten in Dioxan aus, sonst von niederen. Dabei ist es gleichgültig, ob der Mischung Salz-Dioxan Wasser zugesetzt wurde oder nicht.

Der Kurvenverlauf besagt folgendes:

Von den Punkten a bis b, also bei Einwaagen von 0 bis 0,12 g Pentahydrat, nimmt Dioxan 36% Wasser, d. i. die gesamte Hydratwassermenge, heraus. Von b bis c werden dem Salz zwischen 36 und 28,8%, d. h. 5 bis 4 Mol Wasser entzogen. Auf dieser Strecke sind Anhydrid und Monohydrat nebeneinander beständig. Von c bis d, also von 0,15 bis 0,77 g Einwaage, verläuft die Entwässerung bis 28,8%, d. i. bis zum Monohydrat. Zwischen d und e sind Mono- und Trihydrat beständig, denn der folgende Anstieg e bis f entspricht einer Entwässerung von 14,4%, d. i. 2 Mol Wasser. Die Grenzeinwaagen sind 1,52 g für e und 2,85 g für f. Bei Einwaagen über 2,85 g hat die entzogene Wassermenge den gleichbleibenden Wert von 0,412 g, entsprechend dem Wasserdampfteildruck 7,25 mm (21°) des Pentahydrates. Das bedeutet praktisch, daß bei Einwaagen von z. B. 4,12 g das Dioxan 10%, bei 8,24 g 5%, bei 41,2 g 1% des in der Einwaage ursprünglich vorhandenen Wassers aufnimmt, also Mengen, die in einem einfachen inneren Zusammenhang zueinander stehen.

Phasentheoretisch betrachtet sind alle Systeme unter den geeigneten Geraden (drei Bestandteile: — $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Dioxan — und eine feste Phase) divariant; der zweite Freiheitsgrad ist der Wassergehalt in Dioxan. Da die feste Phase einheitlich ist, kann der Wassergehalt in den angegebenen Grenzen schwanken.

Solche Entwässerungsversuche lassen also diskontinuierliche Wasserbindung erkennen. Darüber hinaus kann man bei einheitlichem Material Aussagen machen über die Größenordnung des Molgewichts des untersuchten hydratwasserhaltigen Stoffes. Dies soll kurz erläutert werden. Aus Kurvenstück a—b ergibt sich, daß 0,05 g Salz 0,018 g Wasser oder

50 g Salz also 18 g Wasser enthalten. Diese Wassermenge muß mindestens 1 Mol Wasser entsprechen, daher muß das Molgewicht des hydratwasserhaltigen Salzes mindestens 50 betragen. Nach Kurvenstück c—d beträgt die entzogene Wassermenge auf 50 g Salz umgerechnet 14,4 g Wasser, d. h. 3,6 g weniger als im ersten Fall. Entspricht dieser Entwässerungsunterschied 1 Mol (also $3,6 \cdot 5 = 18$ g) Wasser, so muß das Molgewicht des Salzes mindestens 250, die zwischen a und b entzogene Wassermenge 5 Mol und die zwischen c und d entzogene Menge 4 Mol Wasser betragen. Zur Deutung des Kurvenverlaufs e bis f genügt diese Annahme, denn 250 g Salz verlieren danach 36 g oder 2 Mol Wasser weniger als bei a bis b, d. h. die Entwässerung führt zum Trihydrat.

Tabelle 4. Gleichgewichtswerte des Systems $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Dioxan 25 cm³).

Nr.	I		II			III		IV		V
	g	a g	b g	c g	g	a g	b Mol	mm		
1	0,100	0,007	0,014	0,014	0,036	0,0	0,0	0,9		
2	0,150	0,011	0,022	0,022	0,044	0,011	1,6	1,1		
3	0,500	0,036	0,072	0,072	0,144	0,036	1,0	3,4		
4	1,000	0,072	0,144	0,144	0,226	0,134	1,86	4,8		
5	1,500	0,108	0,216	0,216	0,224	0,316	2,92	4,8		
6	2,000	0,144	0,288	0,288	0,285	0,435	3,02	5,7		
7	2,500	0,180	0,360	0,360	0,363	0,537	2,98	6,7		
8	4,000	0,288	0,576	0,576	0,410	1,030	3,58	7,2		
9	10,679	0,769	1,539	1,539	0,412	3,435	4,47	7,2		

Tabelle 4 enthält einige der benützten Einwaagen (I); die in diesen vorhandenen Hydratwassermengen (II) nach Zugehörigkeit zur Mono-, Tri- und Pentahydratstufe unterteilt (a, b, c); die in Dioxan gefundenen Wassermengen (III); die daraus berechneten im Bodenkörper zurückgebliebenen Wassermengen (IV) in g und in Mol (a, b) und die zugehörigen Wasserdampfteildrucke (V) bei 20° .

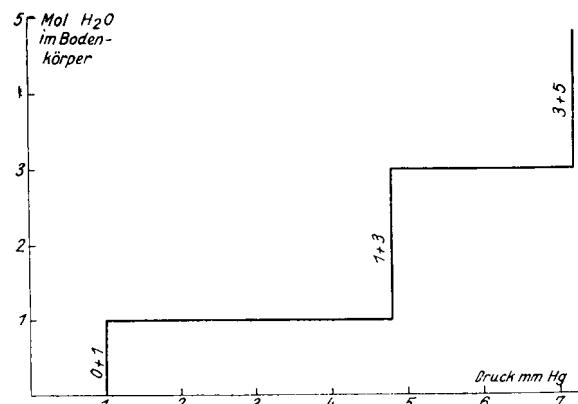


Abb. 4. x/p-Kurve von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ aus Dioxanmessungen.

Zur zeichnerischen Darstellung dieser Ergebnisse ist in Abb. 4 die Zahlengruppe IVb gegen V aufgetragen. Damit ist der Anschluß an die eingangs gegebenen Darstellungen über Dampfdruckmessungen an Systemen mit diskontinuierlicher Wasserbindung hergestellt (Abb. 1i: x/p-Kurve).

2. Versuche an $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Der Wassergehalt des verwendeten Salzes hatte den theoretischen Wert 60,4%.

a) Bestimmung der Hydratstufen.

Das Verfahren war dasselbe, wie es zur Ermittlung der Hydratstufen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ angewandt wurde.

Geschwindigkeit der Entwässerung.

Im Gegensatz zu $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ setzt die Entwässerung bei diesem Salz sofort ein, so daß auf dem oben beschriebenen

Wege eine Bestimmung des adsorbierten Wassers nicht möglich ist. Nach etwa sechs Tagen hat sich bei Einwaagen unter etwa 2 g — bei Zimmertemperatur — das Gleichgewicht eingestellt. Erhitzen steigert die Geschwindigkeit erheblich.

Gleichgewicht.

Einige Meßergebnisse sind kurz in Tabelle 5 zusammengestellt und in Abb. 5 aufgezeichnet.

Tabelle 5. Entwässerungsgleichgewichte von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit Dioxan.

Einwaage.....g	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	1,000
Wasser gefunden...mg	61	120	240	335	410	503
Einwaage.....g	1,200	1,400	1,600	1,800	2,250	2,500
Wasser gefunden...mg	596	650	685	710	711	710
Einwaage.....g	2,750	3,000	5,000	8,000	15,000	25,000
Wasser gefunden...mg	709	708	1104	1730	3050	3051

An der treppenförmigen Ausbildung der Kurve in Abb. 5 erkennt man, daß diskontinuierliche Wasserbindung in drei Stufen I, II und III vorliegt: bei Einwaagen bis 0,55 g wird alles Hydratwasser durch Dioxan heraus-

denkbar, daß auch das Dihydrat durch Bildung und Wiedersetzung an der Ausbildung der Gleichgewichtseinstellung beteiligt ist und daß es in sogenannten reaktiveren Zwischenformen verharrt. Möglich ist auch, daß Mischkristallbildung vorliegt, da die Einstellung auf den Gleichgewichtspunkt an dieser Stelle außerordentlich langsam verläuft. Der zur Stufe II gehörige Wassergehalt in 25 cm^3 Dioxan beträgt 0,705 g. Der entsprechende Teildruck liegt bei 9 mm und fügt sich gut in die Meßergebnisse von Sieg (29) und Debray und Lescoeur (32) ein. Dem weiteren Kurvenanstieg zufolge werden bei Einwaagen über 3,3 g dem $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ durch 25 cm^3 Dioxan 20,1% oder 4,4 Mol Wasser entzogen. Der Bodenkörper ist also ein Hydrat mit 7,6 Mol Wasser. Wie oben (S. 147) bemerkt wurde, können diese Ergebnisse auch damit zusammenhängen, daß sich in Flüssigkeiten andere Teildrucke einstellen als gegenüber Luft. Der Teildruck des Hydrates der Stufe III liegt bei einem Wassergehalt im Dioxan von 3,05 g.

Die Messungen an $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bestätigen also die an $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gewonnenen Ergebnisse: es ist auch hier möglich, das Vorhandensein einer diskontinuierlichen Wasserbindung zu erkennen und über die quantitativen Verhältnisse Aussagen zu machen.

b) Bestimmung des adsorbierten Wassers.

Zur Bestimmung des adsorbierten Wassers allein muß man dagegen einen anderen Weg beschreiten, der sich grundsätzlich bei höchsten Hydratstufen empfiehlt. Bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Einwaagen über 2,85 g und bei $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Einwaagen über 14 g beträgt die dem Bodenkörper entnommene Wassermenge unabhängig von der Größe der Einwaage 0,41 bzw. 3,05 g. Verwendet man nun Dioxan-Wasser-Mischungen mit diesen Wassergehalten, so nehmen diese keinerlei Hydratwasser auf, da der Wasserdampfteildruck in Dioxan bereits gleich dem Zersetzungsdruk der höchsten Hydratstufe ist. Tritt dennoch nach Behandeln der lufttrockenen Salze mit solchen Lösungen eine Zunahme des Wassergehaltes auf, so kann dieses nur von adsorbiertem Wasser herrühren. Werden diese Verhältnisse für jeden einzelnen Fall an geeignet vorbehandelten Stoffen einmal festgelegt, so hat man damit ein Mittel in der Hand, adsorbiertes Wasser getrennt zu ermitteln.

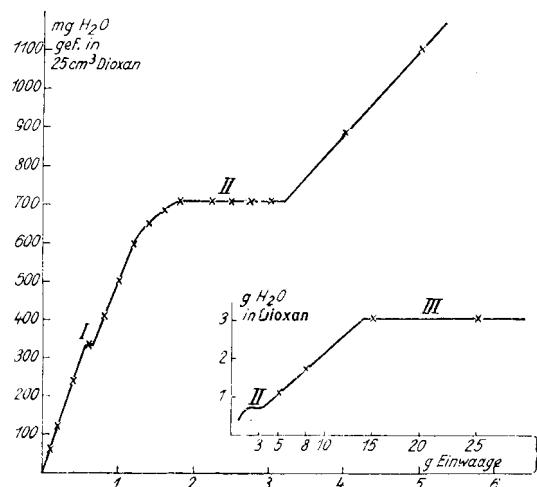


Abb. 5. Dioxanmessungen an $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

genommen; es sind dies 60,4%, also 12 Mol. Am Haltepunkt I — 335 mg Wasser in 25 cm^3 Dioxan — sind das Anhydrid und, wie der weitere Kurvenverlauf zeigt, das Dihydrat beständig. Der Wasserdampfteildruck dieses Hydrates beträgt hiernach (bei 20°) 6,4 mm. Dieser Wert paßt einigermaßen zu den Messungen von Foote und Scholes (28) (25° : 8,9 min), die die Zusammensetzung des Wasser-Alkohol-Gemisches bestimmten, das mit zwei Hydratstufen im Gleichgewicht ist. Der Wasserdampfteildruck über der Mischung ist dann gleich dem Zersetzungsdruk der höheren Hydratstufe. Nach tensiometrischen Messungen von Sieg (29) beträgt der Zersetzungsdruk der Dihydratstufe bei 20° 2,6 mm. Dieser Unterschied kann in verschiedenen Aktivitätsgraden der verwendeten Präparate seine Deutung finden³⁾, wie dies bei Oxyhydraten eingehend untersucht wurde (30).

Von 0,67 g Einwaage an werden 50,3% oder 10 Mol Wasser aus dem Salz herausgelöst. Der Übergang zur Stufe II erfolgt hier nicht plötzlich, sondern allmählich. Derartige Erscheinungen sind bei der Aufnahme von Isobaren gelegentlich bekanntgeworden (31). Es ist

³⁾ Hierauf machte mich liebenswürdigerweise Prof. Hütting, Prag, aufmerksam.

II. Bestimmung von beigemengtem Wasser und Hydratwasser.

Für praktische Zwecke wichtig ist die Frage, ob es mit Hilfe der beschriebenen Messungen gelingt, Hydratwasser und beigemengtes Wasser getrennt zu erfassen. Zur Klärung dieser Frage wurden zunächst Versuche an Kalk „hydrat“-Brei durchgeführt.

Zur Darstellung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde chemisch reines CaO (aus Marmor) mit der fünffachen Menge ausgekochten destillierten Wassers versetzt und mehrere Tage unter häufigem Umschütteln in einem Schliffkolben auf 60° erwärmt. Nach Absitzen wurde die größte Menge Kalkwasser mit einem Heber abgezogen, der Rest mit dem Bodenkörper schnell durch eine Saugnutsche filtriert und der Filterrückstand in einem Exsiccator neben Kalilauge bei 20° bis zur Gewichtsgleichheit getrocknet. Beim Erhitzen des so erhaltenen Präparates auf 100° wurde keine Wasserabgabe gefunden. Der Glühverlust betrug 24,4%; der Gehalt an Hydratwasser entsprach also dem theoretischen.

Zwei Versuchsbeispiele sollen angeführt werden:

0,0582 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurden in CO_2 -freier Luft mit 0,0791 g H_2O versetzt. Gefunden wurden nach kurzer Dioxanbehandlung (2 min) 0,080 g Wasser. Dieser Wert war auch nach längerer Zeit noch derselbe. In einem anderen Versuch wurden 1,7345 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 25 cm^3 Dioxan ver-

setzt, dem vorher 0,181 g Wasser zugegeben waren. Gefunden wurden 0,180 g Wasser. Daß bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter diesen Bedingungen das Konstitutionswasser (fälschlich meist Hydratwasser genannt) nicht angegriffen wird, röhrt davon her, daß es in Form von H- und OH-Gruppen sehr fest gebunden vorhanden ist. Beigemengtes Wasser dagegen wird also von Dioxan aus Kalkbreien unabhängig von der Einwaage sofort ganz aufgenommen.

In allen anderen Fällen, z. B. bei den beschriebenen Salzhydraten, ist die Möglichkeit einer getrennten Bestimmung von Hydrat- und beigemengtem Wasser von der Einwaage, d. h. von dem Verhältnis Dioxan-Wasser, abhängig. Verwendet man beliebig große Einwaagen und wasserfreies Dioxan, so wird immer eine gewisse Hydratwassermenge im Gleichgewicht gefunden. Um das beigemengte Wasser getrennt zu erfassen, geht man genau so vor wie bei der Bestimmung des als gesättigte Lösungshaut anhängenden Wassers, wenn dieses allein vorhanden ist. Man verwendet dabei beliebige, aus Versuchsgründen nicht allzu große Salzeinwaagen und wasserhaltiges Dioxan, dessen Wasserdampfteildruck etwas über dem der am lockeren gebundenen Hydratwasserstufe liegt. Der Grenzwassergehalt ist von Fall zu Fall zu ermitteln. Das beigemengte Wasser führt bei hydratwasserhaltigen Salzen stets zu einer mehr oder weniger angereicherten Salzlösung. Dioxanzugabe bewirkt in diesem Fall eine Ausfällung des gelösten Salzes. Von der Hydratisierungsgeschwindigkeit des neu entstandenen Bodenkörpers hängt ab, ob die gefundene Wassermenge nur das über das mögliche gesamte Hydratwasser hinaus vorhandene beigemengte Wasser darstellt oder ob sie noch dem neugebildeten, aber noch nicht völlig hydratisierten Bodenkörper zugehöriges Wasser enthält. Solche Fragen, wie auch die Löslichkeit des Bodenkörpers in Dioxan-Wasser-Mischungen größeren Wasser gehaltes, sind von Fall zu Fall in einer einmaligen und gesonderten Versuchsreihe zu klären.

Als Beispiel sei folgender Versuch mitgeteilt:

5 g mit trockenem Dioxan leicht entwässerbaren $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Pulver wurden mit 0,404 g Wasser versetzt und einige Zeit verschlossen stehengelassen, dann 25 cm³ einer Dioxan-Wasser-Mischung zugegeben, die 0,5000 g Wasser enthielt. Gefunden wurden 0,408 g oder 8,16% gegenüber dem theoretischen Wert 8,09% beigemengtes Wasser. Die Messung ist in wenigen Minuten beendet, was für die Praxis oft von besonderer Bedeutung ist.

Soll an dem gleichen Pulver auch die Menge Hydratwasser ermittelt werden, so sind zwei Wege möglich. Entweder man wählt kleine Einwaagen, deren Gesamtwassergehalt unter dem Wassergehalt im Dioxan liegt, der dem Teildruck der am festesten gebundenen Hydratstufe entspricht. Bei der zuletzt erwähnten wasserhaltigen Probe wurden zu diesem Zweck 0,050 g Einwaage gewählt, denn der Gesamtwassergehalt dieser Einwaage beträgt 36% Hydratwasser = 18 mg und 8,16% beigemengtes Wasser = 4,1 mg, also zusammen 22,1 mg gegenüber dem Grenzwassergehalt für die niedrigste Hydratstufe von 40 mg Wasser in 25 cm³ Dioxan. Durch kurzes Kochen der Mischung Salz/trockenes Dioxan ist die Wasserbestimmung in einigen Minuten durchgeführt. Auf dem anderen Wege wird die größte Menge beigemengten Wassers zunächst mittels Filtrierpapier abgepreßt, dann werden der Rest dieses Wassers und das Hydratwasser getrennt bestimmt. Dadurch sind größere Salzeinwaagen möglich.

Es ist mir angenehme Pflicht, den Herren Abteilungsleiter Dozent Dr. H. W. Gonell, Prof. Dr. K. Endell, Berlin, und Prof. Dr. L. Ebert, Karlsruhe, für Förderung dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

Zusammenfassung.

Im Rahmen einer größeren Arbeit über Zusammenhänge zwischen Wasserbindung und technisch wichtigen Eigenschaften von anorganischen Stoffen wird in einer 1. Mitteilung über Versuchsergebnisse an Stoffen mit diskontinuierlicher Wasserbindung berichtet.

1. Nach Hinweis auf die Bedeutung der Wasserbindung für anorganische Fragen in Natur und Technik werden kurz die verschiedenen Arten der Wasserbindungsarten begrifflich festgelegt und physikalisch-chemische Kennzeichnungen der beiden Hauptgruppen „kontinuierliche“ und „diskontinuierliche“ Wasserbindung gegeben.

2. Die Feststellung, ob diskontinuierliche Wasserbindung vorliegt, kann durch Versuche im Trockenschrank nicht getroffen werden. Hierzu sind besondere physikalisch-chemische Verfahren nötig, von denen in dieser Arbeit die Einwirkung von Dioxan („Exluanverfahren“) auf Salzhydrate angewendet wird.

3. Die Grundlagen dieses Meßverfahrens sowie seine Zusammenhänge mit Dampfdruckmessungen in Luft werden beschrieben.

4. Die mitgeteilten Versuche beziehen sich auf die Bestimmung von Hydratwasser, adsorbiertem und beigemengtem Wasser von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Es werden Geschwindigkeiten und Gleichgewichte des Wasserentzugs aus den genannten Salzen mit Dioxan untersucht und die x/p-Kurven aufgestellt. Es ergibt sich hieraus, daß solche Messungen das Vorliegen diskontinuierlicher Wasserbindung erkennen lassen. Die Bestimmung der Anteile Wasser der drei genannten Wasserbindungsarten ist in einigen Minuten durchzuführen. Aus den Entwässerungsunterschieden bei verschiedenen Salzeinwaagen im Gleichgewicht können Rückschlüsse gezogen werden auf Einheitlichkeit und Art des untersuchten Stoffes.

Die Untersuchungen zur Erkennung der Arten der Wasserbindung werden fortgesetzt; sie sollen besonders zur Klärung der Hydratisierungsvorgänge bei Baustoffbindemitteln, vornehmlich Zement, beitragen. [A. 5.]

Schrifttum.

- (1) P. Vageler, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Berlin 1932; F. Alten, Landwirtsch. Versuchsstat. 115, Heft 3/6 [1933]; G. Wiegner, Vortrag a. d. IX. Int. Kongr. d. Chem. in Madrid. — (2) R. Seifert, J. Ehrenberg, B. Tiedemann, K. Endell, U. Hofmann, D. Wilm, Mitt. d. Preuß. Vers.-Anst. f. Wasserbau u. Schiffbau, Berlin, Heft 20, 1935. — (3) K. Endell, Zement 15, 824 [1926]; Dtsch. Aussch. f. Eisenbeton, Heft 60 [1929]; Th. Kristen, Tonind.-Ztg. 59, 77 [1935]. — (4) van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. 13, 233 [1897]; 59, 225 [1908]; 62, 1 [1909]; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 213ff.; J. S. Anderson, Z. physik. Chem. 88, 191 [1914]. — (5) W. Biltz u. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. 119, 126 [1921]; A. Tiselius, Nature, London 133, 212 [1934]; L. Passerini, Gazz. chim. ital. 65, 534 [1935]. — (6) A. Gutbier, G. F. Hüttig u. H. Döbling, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1236 [1926]; G. F. Hüttig u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 171, 326 [1928]; 193, 88 ff. [1930]; 196, 185 [1931]; A. Simon u. Th. Schmidt, Kolloid-Z. 36, 650 [1926]; E. Heymann, Z. anorg. allg. Chem. 207, 257 [1932]. — (7) U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 86, 340 [1933]. — (8) P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1925; H. Brintzinger u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 223, 101 [1935]. — (9) C. S. Ross u. E. V. Shannon, J. Amer. ceram. Soc. 9, 77 [1926]; A. v. Buzágh, Kolloid-Z. 47, 223 [1929]; G. Wiegner u. H. Palmann, Verh. d. 2. Kom. d. Int. Bod.-Ges. Budapest, B., 92—144 [1929]; K. Endell, U. Hofmann u. D. Wilm, Ber. dtsch. keram. Ges. 14, 407 [1933]; U. Hofmann, K. Endell u. W. Bilke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 469 [1935]. — (10) G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 58, 51, 57 [1932]. — (11) A. Du-

mansky, ebenda **65**, 178 [1933]. — (12) *A. Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, 5. Aufl. 1923. — (13a) *W. Herz u. E. Lorentz*, Z. physik. Chem. (A) **140**, 406 [1929]. — (13b) *W. A. Roth u. I. Meyer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 35 [1933]. — (14) Eigene, noch unveröffentlichte Messungen. — (15) *L. Ebert u. E. Waldschmidt*, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband S. 101, [1935]. — (16) *L. Ebert*, diese Ztschr. **47**, 305 [1934]; *R. Büll u. O. Zwecker*, Chemiker-Ztg. **58**, 801 [1934]. — (17) *G. F. Hüttig u. K. Toischer*, Kolloidchem.-Beih. **31**, 364 [1930]. — (18) Von Willstätter wurde zur Entwässerung fester Stoffe Aceton und von Biltz flüssiges Ammoniak verwendet; vgl.: *R. Willstätter u. H. Kraut*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1082 [1924]; *W. Biltz u. Mitarbeiter*, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 273, 292 [1928]; *E. Gruner u. E. Hirsch*, ebenda **204**, 321 [1932]. — (19) *P. C. F. Frowein*, Z. physik. Chem. **1**, 10 [1887]; *H. Schottky*, ebenda **64**, 434 [1908]. — (20) *J. Johnston*, ebenda **62**, 330 [1908]. — (21)

G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **114**, 161 [1920]. — (22) Einzelheiten im Lehrbuch von *K. Jellinek*, Bd. 3, S. 162 ff. — (23) *W. Biltz*, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 274 [1928]. — (24) *A. Makowiecki*, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 752 [1907]. — (25) Eine aus diesen Werten abgeleitete Kurve findet sich auf S. 12 der im Institut für Physikalische und Elektrochemie der T. H. Karlsruhe unter Leitung von Prof. *Ebert* angefertigten Diplomarbeit von *E. Zilly*, 1935. — (26) *R. Büll*, Z. Ver. dtsch. Ing. **79**, 133 [1935]. — (27) *L. Ebert*, diese Ztschr. **47**, 315 [1934]. — (28) *H. W. Foote u. S. R. Scholes*, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1309 [1911]. — (29) *L. Sieg*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 283 [1932]. — (30) *Ch. Slonim*, ebenda **36**, 450 [1930]; *R. Fricke u. H. Severin*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287 [1932]; *G. F. Hüttig u. F. Kölbl*, ebenda **214**, 300 [1933]. — (31) *G. F. Hüttig*, Kolloid-Z. **58**, 47 [1932]. — (32) *Debray u. Lescœur*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **103**, 1260. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure.

Von Dr. PH. OSSWALD.

(Eingeg. 30. Januar 1936.)

Mitteilung aus dem Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt a. M.-Höchst.

Nicht allein beim Kammerprozeß, sondern auch bei Abfallschwefelsäuren verschiedener Herkunft muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß Spuren von Salpetersäure der Schwefelsäure beigegeben sind. Bei den heutigen hohen Anforderungen an die Reinheit der technischen anorganischen Produkte ist ein einfaches und sicheres Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure in Mengen bis herab zu 1 mg je 100 cm³ Schwefelsäure von grundlegender Bedeutung.

Die bekannten Verfahren genügen nicht den Anforderungen. Das Nitrometer nach *Lunge* gibt keinen Ausschlag, weil das NO in den hier in Frage stehenden geringen Mengen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst bleibt. Die Verfahren mit *Brucin* oder *Diphenylamin* versagen bei technischen Säuren, weil die zugehörigen Färbungen auch durch andere oxydierende Verunreinigungen, wie z. B. durch die stets in kleiner Menge vorhandenen Eisensalze, hervorgerufen werden.

Es ist nun gelungen, den bekannten qualitativen Nachweis von Salpetersäure mit Hilfe von Ferrosulfatlösung so zu gestalten, daß man in einer kurz auszuführenden Reaktion die Salpetersäure quantitativ erfassen kann. Zunächst erscheint ja die Ferrosulfatreaktion zur quantitativen Auswertung denkbar ungeeignet: Sie wird in üblicher Weise ausgeführt, indem man Ferrosulfatlösung über die salpetersäurehaltige Schwefelsäure schichtet und dabei im positiven Fall einen braunen Ring erzeugt. Man erhält dabei also eine inhomogene Lösung, die colorimetrisch nicht auszuwerten ist. Dazu kommt noch, daß bei Salpetersäure das Entstehen der braunen NO-Anlagerungsverbindung eine beträchtliche Zeit erfordert. Die Zeit kann nun zwar durch Erwärmen bequem verkürzt werden, aber dabei läuft man zum mindesten bei den verdünnteren Säuren Gefahr, daß Nitrose verlorengeht. Bei Säuren über 70% ist nun diese Gefahr nicht vorhanden, da die Nitrosen in starker Schwefelsäure sehr fest zurückgehalten werden, doch macht sich bei starken Säuren ein anderer Übelstand bemerkbar: Ferrosulfat ist in kalter, starker Schwefelsäure schwer löslich, und seine geringe aktive Menge reicht nicht mehr aus zur Erfüllung der beiden gestellten Aufgaben: 1. die HNO₃ bis zu NO zu reduzieren und 2. eine gewisse Reaktionsmasse zur Herstellung der Anlagerungsverbindung zur Verfügung zu stellen.

Sehr interessant ist in dieser Beziehung eine Beobachtung, die man hin und wieder im technischen Betriebe

machen kann. Technische Schwefelsäure enthält bekanntlich immer kleine Mengen von Eisen. Diese zeigen neben kleinem Salpetersäuregehalt auch bei sehr langer Einwirkung keinerlei Reaktion an, wenn man die Säure in Glasflaschen aufbewahrt. Wenn man aber solche Eisensalze und Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure mehrere Tage unberührt in verbleiten Gefäßen stehenläßt, so färbt sie sich tiefbraun. Diese Färbung ist zu erklären mit dem Auftreten der Ferrosulfat-NO-Anlagerungsverbindung, das in diesem Fall gelingt, weil das Material der Gefäßwand die Aufgabe der Reduktion von HNO₃ zu NO übernommen hat, wobei die Reduktion wahrscheinlich durch gebildetes SO₂ von der Wand in die Flüssigkeit übertragen wurde. Die günstige reduzierende Wirkung von gelöstem SO₂ auf die Salpetersäureanteile kann, wie wir gefunden haben, in bequemer Weise benutzt werden, um die Salpetersäure quantitativ und colorimetrisch zu erfassen, indem man dem SO₂ die Aufgabe der Reduktion von HNO₃ zu NO überträgt und das Ferrosulfat nur als Farbträger für die colorimetrische Messung verwendet.

Die **Messung** gelingt am besten in 65—70%iger Schwefelsäure. Bei dieser Konzentration hat das Ferrosulfat noch eine gewisse Löslichkeit, andererseits ist das NO noch so fest gebunden, daß man auch bei kurzem Erwärmen auf 100° noch keine Verluste zu befürchten braucht. Man füllt in ein zylindrisches Gefäß, das zur Beobachtung einen flachen Boden hat, 50 cm³ der zu untersuchenden Säure. Dann fügt man 2 cm³ einer Ferrosulfat-Bisulfit-Lösung hinzu, die nach folgender Vorschrift bereitet wurde: 25 cm³ technische Bisulfitlösung von 38° Bé werden mit einer 10%igen Lösung von FeSO₄ · 7 aq auf 250 cm³ aufgefüllt. Nun mischt man durch unter Verwendung eines aufgepreßten, sauberen Gummistopfens, erhitzt im Wasserbad 2 min auf 100°, kühlte im fließenden Wasser auf Raumtemperatur und vergleicht mit den ähnlich hergestellten Testproben von bekanntem HNO₃-Gehalt. Die Testproben halten sich beliebig lange, sofern sie verschlossen gehalten werden. Es wird z. B. eine Meßreihe mit 0, 0,5, 1,0, 2, 5 und 10 mg HNO₃ in 100 cm³ Schwefelsäure vorrätig gehalten. Stärkere Schwefelsäure wird zuvor mit Wasser auf etwa 70% verdünnt. Bei stärkerem Gehalt an Salpetersäure verdünnt man mit HNO₃-freier 70%iger Schwefelsäure, bis man in den angegebenen Bereich der Farbmessung hineinkommt. Etwaige Trübungen werden dadurch kompensiert, daß