

101. Adelheid Kofler: Hydrate unter dem Heizmikroskop.

(Eingegangen aus Innsbruck am 6. Juni 1950.)

Die mikroskopische Untersuchung von Hydraten anorganischer oder organischer Stoffe wird einerseits bei Einbetten in Paraffinöl oder in konzentrierter Lösung, andererseits im Kontaktpräparat einer wasserärmeren Phase mit Wasser durchgeführt. Beim Erwärmen auf dem Heitzisch-Mikroskop lassen sich dann die entsprechenden Übergangspunkte, homogene oder inhomogene Schmelzpunkte, eutektische Temperaturen in kurzer Zeit ermitteln. Es werden die Konstanten mehrerer anorganischer und organischer Hydrate mitgeteilt.

Die krystallisierten Hydrate anorganischer oder organischer Stoffe werden nach der Theorie von A. Werner¹⁾ als Komplexverbindungen aufgefaßt; durch zahlreiche, von verschiedenen Gesichtspunkten aus durchgeführte Arbeiten mehrerer Autoren²⁻⁹⁾ ist in der Folgezeit die Kenntnis über diese Art von Komplexverbindungen in hohem Maße erweitert worden.

Thermodynamisch besitzen viele Hydrate gegenüber den im Schmelzdiagramm des betreffenden Stoffes mit Wasser benachbarten höher schmelzenden Phasen den Charakter inhomogen schmelzender Molekülverbindungen. Bei ihrem Schmelz- bzw. Übergangspunkt fällt das im Diagramm benachbarte, wasserärmere Hydrat oder die wasserfreie Phase aus. Seltener verhält sich ein Hydrat wie eine homogen schmelzende Verbindung, z. B. Acetonchloroform (vergl. S. 599) oder die Hydrate des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Besondere Fälle stellen die Monohydrate einiger Salze mit zurücklaufenden Schmelzlinien dar¹⁰⁾.

Bei den hier untersuchten Hydraten handelt es sich um solche, die vom Standpunkt der Phasenregel zwei verschiedene Phasen darstellen, also keine lückenlosen Mischkrystallreihen bilden¹¹⁾. Mikroskopisch läßt sich in kurzer Zeit nicht nur der Charakter eines Hydrates — homogen oder inhomogen schmelzend — erkennen, sondern es können auch rasch die entsprechenden Konstanten, wie Übergangspunkte, homogene oder inhomogene Schmelzpunkte und eutektische Temperaturen, ermittelt werden.

Die Untersuchung der Hydrate auf dem Heitzisch-Mikroskop¹²⁾ wird bei zweierlei Versuchsanordnungen durchgeführt:

1.) an freiliegenden Hydratkrystallen zwischen Objektträger und Deckglas
a) in Luft, b) in konzentrierter Lösung, c) in Paraffinöl, d) zu besonderen Zwecken in Glycerin oder Salzlösungen,

2.) an Kontaktpräparaten zwischen der wasserfreien Substanz und Wasser bzw. konzentrierter Lösung.

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **8**, 267 [1892]. ²⁾ W. Kossel, Ann. Physik. **49**, 229 [1916].

³⁾ K. Fajans, Naturwiss. **9**, 729 [1921].

⁴⁾ P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 26 [1919].

⁵⁾ H. Schottky, Ztschr. physik. Chem. **64**, 415 [1908].

⁶⁾ G. Hüttig, Ztschr. anorgan. Chem. **114**, 24 [1920].

⁷⁾ M. Lambert, Ztschr. physik. Chem. **104**, 101 [1923].

⁸⁾ A. Magnus, Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 289 [1922].

⁹⁾ A. Kapustius, Ztschr. physik. Chem. **144**, 187 [1929].

¹⁰⁾ A. Smits u. M. Mazee, Ztschr. physik. Chem. **135**, 63 [1928].

¹¹⁾ W. Brüll, Ztschr. anorgan. Chem. **183**, 347 [1929].

¹²⁾ Optische Werke C. Reichert, Wien.

Zur Untersuchung wurden sowohl anorganische Salze als auch organische Verbindungen herangezogen. Für die erstgenannten kommt meist nur die unter 1.) angeführte Versuchsanordnung in Frage, für die letztgenannten sind häufig beide Arbeitsweisen verwendbar.

Die mikroskopische Untersuchung von Hydratkrystallen in Luft führt in der Regel nur bei wasserreichen Hydraten mit niedrigeren Übergangspunkten zu eindeutigen Ergebnissen. So schmilzt $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ inhomogen bei 32° ^{13,14}). An homogen schmelzenden Hydraten läßt sich häufig der Schmelzpunkt ohne weiteres, d. i. ohne Wasserabgabe, unter dem Mikroskop bestimmen, auch wenn er schon in der Nähe von 100° liegt, wie z. B. bei $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 90° ^{15, 16}).

In den meisten Fällen führt jedoch das Erwärmen eines Hydrates in Luft auf Grund von Wasserabgabe zu einer Umwandlung unter Trübung, ehe der eigentliche Übergangspunkt erreicht ist, so daß keine sicheren Ergebnisse erhalten werden können.

Die Wasserabgabe beim Erwärmen kann man verhindern, wenn man die zu untersuchenden Hydratkrystalle entweder in eine konzentrierte Lösung oder in Paraffinöl bzw. in eine das Hydrat nicht lösende Flüssigkeit oder Schmelze einbettet. Beim Erwärmen kann dann deutlich das inhomogene Schmelzen unter Ausscheiden einer neuen krystallisierten Phase verfolgt werden. Ein Verwechseln mit einer eventuellen Phasenänderung auf Grund einer polymorphen Umwandlung ist wegen des Auftretens einer nach dem inhomogenen Schmelzen zurückbleibenden Restschmelze im Gegensatz zum Trockenbleiben nach einer polymorphen Umwandlung nicht zu befürchten.

Konzentrierte Lösung wird mit Vorteil dann angewendet, wenn die zu erwartenden Übergangstemperaturen nicht hoch liegen, während Paraffinöl noch für Temperaturen über 100° verwendbar ist. Der Übergangspunkt (Üp) läßt sich beim Erwärmen häufig — in Abhängigkeit von der Differenz zwischen dem Übergangspunkt und dem homogenen Schmelzpunkt des betreffenden Hydrates — um einige Grade überschreiten, ehe der Schmelzvorgang unter Abscheiden der höher schmelzenden Phase beginnt. Meist verläuft das inhomogene Schmelzen auch bei anorganischen Salzen sehr träge, was zur Feststellung zu hoher Werte beitragen kann. Für die genaue Ermittlung der Übergangstemperatur wird abwechselnd erwärmt und abgekühlt, um die Gleichgewichtstemperatur sicher erkennen zu können. Denn besonders bei den Fällen mit großer Differenz zwischen dem Übergangspunkt und dem homogenen Schmelzpunkt hängt der Beginn des Schmelzens ganz von der Keimbildung der entsprechenden wasserärmeren Phase ab, so daß bei mehreren Versuchen alle Schmelzpunkte, die in diesem Intervall liegen, in Erscheinung treten können. Unter Paraffinöl bleiben isoliert liegende Krystalle häufig bis zu ihrem eigent-

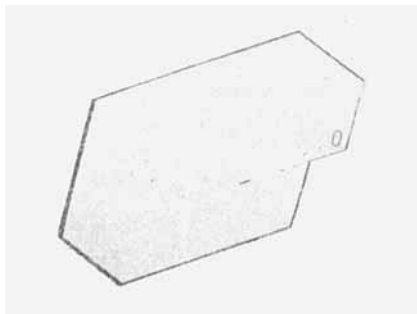
¹³) R. C. Wells u. McAdam jun., Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 721 [1907] (siehe Landolt-Börnstein, I. Bd., S. 670).

¹⁴) C. H. Ketner, Ztschr. physik. Chem. **39**, 645 [1902].

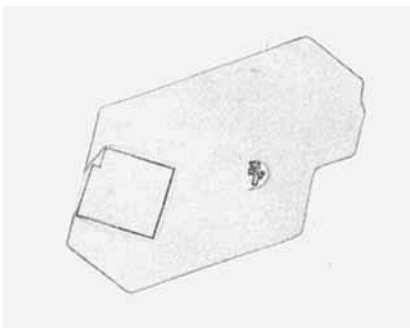
¹⁵) A. Sieverts u. W. Petzold, Ztschr. anorgan. Chem. **205**, 113 [1932].

¹⁶) W. Ewing u. E. Klinger, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4825 [1933]; C. **1934** I, 1932.

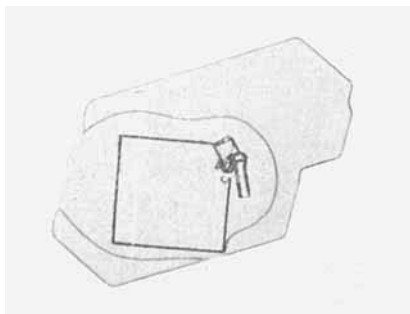
lichen homogenen Schmelzpunkt, der nicht selten hoch über der Übergangstemperatur liegt, erhalten. So zeigt $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, das bei 48° inhomogen unter Abscheidung des Hexahydrates schmilzt, beim Erwärmen unter Paraffinöl, falls die Keimbildung des Hexahydrates ausbleibt, einen homogenen Schmelzpunkt bei 75° ; das Hexahydrat schmilzt homogen bei 102° (siehe Tafel 1).



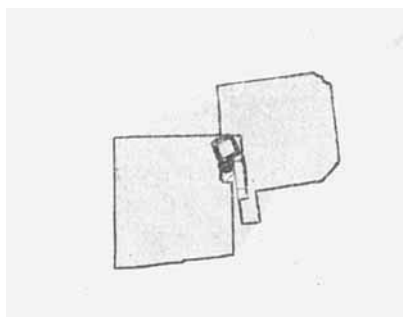
Abbild. 1. Monokliner Krystall von $\text{NaBr} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (in Paraffinöl).



Abbild. 2. Beginnendes inhomogenes Schmelzen des Hydrats bei 51° unter Abscheidung von wasserfreiem NaBr .



Abbild. 3. Fortschreiten des Schmelzvorganges.



Abbild. 4. Kubische Krystalle von NaBr in konz. Lösung.

Aufnahmen von H. Sitte. Vergrößer. 75-fach.

In den Abbild. 1–4 ist der Vorgang des inhomogenen Schmelzens beim Dihydrat des Natriumbromids unter Paraffinöl dargestellt. Die Abbild. 1 zeigt einen tafligen Krystall des monoklinen Dihydrates, in dem (Abbild. 2) bei 51° der Schmelzvorgang unter Abscheidung des kubischen wasserfreien Natriumbromids begonnen hat und in der Abbild. 3 weiter vorgeschritten ist. In der Abbild. 4 ist das inhomogene Schmelzen vollendet, die kubischen Krystalle des wasserfreien Natriumbromids sind von konzentrierter Lösung umgeben.

Tafel 1. Inhomogene und homogene Schmelzpunkte anorganischer Hydrate unter Paraffinöl bzw. in konz. Lösung.

Verbindung	Mol. H ₂ O	Üp.	Homogener Schmp.	Üp. Lit.	Literatur
BaCl ₂	2	102°	—	106°	17,18,19)
FeCl ₂	4	73.5°	90°	72° 76.5°	20,21)
MgSO ₄	7	48°	75°	48.2°	22,10)
	6	78°*) 86°*)	102°	—	
NaBr	2	51°	~80°	50.8°	23)
Na ₂ CO ₃	10	32°	34°	32°, 31.8°	13,24,25)
	7	35.5°	45°	35.1°	
Na ₂ HPO ₄	12	36.5°	38°	36.6°	26–29)
	7	49°	55°	48.35°	
	2	95°	>105°	95.2°	
Na ₂ SO ₄	10	32.5°	34°	32.4°	30,10,31)
Ni(NO ₃) ₂	6 inst.	46°**)	55°	—	32–35)
	6 stab.	54°	57°	56.7°	
	4	86°	93°	85.4°	
ZnSO ₄	7	39.5°	60°	39°	36–43)
	6	70°	80°	70°	

*) Diese Übergangspunkte entsprechen 2 verschiedenen instabilen Hydraten.

**) Enantiotroper Umwandlungspunkt.

- 17) G. Hüttig u. Ch. Slonim, Ztschr. anorgan. Chem. **181**, 65 [1929].
 18) A. Benrath, Ztschr. anorgan. Chem. **235**, 41 [1937].
 19) C. Lieber, Ztschr. physik. Chem. **182 A**, 153 [1938].
 20) A. Etard, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 537 [1894].
 21) Fr. Schimmel, Ztschr. anorgan. Chem. **176**, 285 [1928].
 22) J. K. van der Heide, Ztschr. physik. Chem. **12**, 418 [1893].
 23) Th. W. Richards u. J. B. Churchill, Ztschr. physik. Chem. **28**, 313 [1899].
 24) J. L. Andreae, Ztschr. physik. Chem. **7**, 241 [1891].
 25) Fr. Flöttmann, Ztschr. analyt. Chem. **73**, 1 [1928].
 26) A. E. Baur, Ztschr. physik. Chem. **18**, 180 [1895].
 27) J. D'Ans u. O. Schreiner, Ztschr. physik. Chem. **75**, 99 [1911].
 28) N. H. Hartshorne, Journ. chem. Soc. London **125**, 2096 [1929].
 29) T. Schiomi, Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**, 106 [1908].
 30) T. W. Richards u. R. C. Wells, Ztschr. physik. Chem. **43**, 465 [1903].
 31) A. Smits, Inaug.-Vortr., Amsterdam 1907; J. P. Wuite, Ztschr. physik. Chem. **86**, 349 [1914].
 32) R. Funk, Ztschr. anorgan. Chem. **20**, 409 [1899].
 33) N. Ordway, Sill. Journ. [2] **27**, 17 [1859] (siehe Landolt-Börnstein I, S. 677).
 34) A. Benrath, P. Hartung u. M. Wildon, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 298 [1935].
 35) A. Sieverts u. L. Schreiner, Ztschr. anorgan. Chem. **219**, 105 [1934].
 36) E. Cohen, Ztschr. physik. Chem. **34**, 182 [1900].
 37) A. Etard, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 551 [1894].
 38) G. Agde u. F. Schimmel, Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 340 [1928].
 39) F. Sierra, Ann. Soc. españ. Física Quím. **27**, 220 [1929]; C. **1929 II**, 690.
 40) B. Bruzs, Ztschr. physik. Chem. **3 B**, 427 [1929].
 41) R. Rohmer, Compt. rend. Acad. Sciences **210**, 669 [1940]; C. **1940 II**, 2591.
 42) A. Benrath, Ztschr. anorgan. Chem. **247**, 147 [1941].
 43) P. Vailet, Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 1860 [1934].

Bei anorganischen Salzen wird im allgemeinen der unter Paraffin ermittelte homogene Schmelzpunkt eines Hydrates wegen der Unlöslichkeit in Paraffin als richtig anzusehen sein, bei organischen Stoffen ist jedoch eine geringe Löslichkeit der in der Regel wasserarmen Hydrate in Paraffinöl nicht auszuschließen, so daß in einzelnen Fällen der unter Paraffinöl festgestellte homogene Schmelzpunkt etwas zu niedrig sein dürfte (s. Tafel 2).

Beim Auftreten mehrerer Hydrate können nicht selten auch mehrere Übergangspunkte im gleichen mikroskopischen Präparat hintereinander ermittelt werden. In der Regel gelingt die Bestimmung von Übergangspunkten bei Einbetten in Paraffin bis etwa 120° ; darüber hinaus läßt sich ein Phasenwechsel nur an der unter Wasserabgabe eintretenden Umlagerung feststellen. Es ist bekannt, daß nicht alle Wassermoleküle in den Hydraten gleich fest gebunden werden^{7,9,44}); z. B. entweichen bei $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ bereits $6 \text{H}_2\text{O}$ unter 100° , das letzte aber erst bei Rotglut⁹). Auch bei $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ kann man am Heiztisch beobachten, daß die vollständige Entwässerung erst ab $\sim 160^{\circ}$ eintritt, während $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ schon bei $\sim 125^{\circ}$ in die wasserfreie Phase übergeht.

In der Tafel 1 sind bei einer Reihe von Hydraten die beim Erwärmen unter Paraffin (bzw. in konz. Lösung) ermittelten inhomogenen Schmelzpunkte eingetragen und in den meisten Fällen auch die im instabilen Gebiet liegenden homogenen Schmelzpunkte.

Beim Nickelnitrat konnte ein bisher nicht bekannter Umwandlungspunkt bei 46° beobachtet werden, der einer Enantiotropie des Hexahydrates entspricht. Ferner konnte der von R. Funk³²) beim Tetrahydrat angegebene homogene Schmelzpunkt, den A. Benrath³⁴) in Abrede gestellt hatte, bestätigt werden.

Organische Stoffe besitzen in der Regel nur die Fähigkeit zur Bildung eines einzigen Hydrates, dessen Wassergehalt selten 2 oder 3 Mol. übersteigt. Auch diese Hydrate verlieren ebenso wie die anorganischen Stoffe beim Erwärmen meist schon unter 100° ihr Krystallwasser, so daß auch hier die Untersuchung nur bei Einbetten in Paraffinöl durchgeführt werden kann. In der Tafel 2 sind einige Ergebnisse eingetragen.

Die Untersuchung von Hydraten in einem Kontaktpräparat^{45,46}) ist nur dann möglich, wenn entweder ein wasserärmeres Hydrat oder die wasserfreie Substanz unzersetzt schmilzt. Dem ersten Fall entspricht $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, dem zweiten eine Reihe von organischen Hydraten.

Für die Kontaktpräparate verwendet man größere Deckgläser (18 mm) und läßt von der kristallisierten Substanz nur soviel zwischen Deckglas und Objektträger einfließen, daß etwa $\frac{1}{3}$ des Zwischenraumes erfüllt ist. Nach Einbringen des Wassers oder besser einer konz. Lösung wird gegebenenfalls das Präparat am Rand durch einen kleinen Tropfen Paraffinöl, das man mit einer Nadel um das ganze Deckglas herumführt, von der Luft abgeschlossen, um das rasche Verdunsten des Wassers zu verhindern. Derartige Kontaktpräparate können gut bis 100° und darüber erhitzt werden.

⁴⁴) A. u. H. Benrath, *Ztschr. anorgan. Chem.* **179**, 369 [1929].

⁴⁵) A. Kofler, *Ztschr. physik. Chem.* **187 A**, 363 [1941]; *Ztschr. Elektrochem.* **47**, 810 [1941]; *Naturwiss.* **31**, 553 [1943].

⁴⁶) L. u. A. Kofler, *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, Univ. Verlag Wagner, Innsbruck 1948.

Tafel 2. Inhomogene und homogene Schmelzpunkte organischer Hydrate unter Paraffinöl.

Verbindung	Mol. H ₂ O	Üp.	Homogener Schmp.	Üp. Lit.	Homogener Schmp. d. Lit.	Lit.
<i>p</i> -amino-salicyl- saures Natrium	2	110°	—	—	—	—
Citronensäure	1	36.5°	73°	36.3°	—	47, 48)
Codein	1	52°	80°	—	153°	49)
Orcin	1	56°	57.5°	35.8°	58°, 57°	50, 51)
Oxalsäure	2	100.5°	101°	—	101.5°	52)
4-Oxy-pyridin	1	62°	65°	—	66°, 67°	53)
Sparteinsulfat	1	74°	81°	—	—	—

Mg(NO₃)₂ kristallisiert aus Wasser mit 6 H₂O^{54, 55}). Beim Trocknen über 100° entsteht zunächst das Dihydrat, das bei 129° homogen schmilzt. Stellt man sich aus dem Dihydrat ein Kontaktpräparat mit konz. Lösung her, so bildet sich in der Kontaktzone das Hexahydrat. Beim Erwärmen auf dem Heiztisch läßt sich sofort erkennen, daß das neu gebildete Hydrat mit dem vorhandenen ein Eutektikum bei 55° bildet und dann, nachdem es sich bei 73° enantiotrop umgewandelt hat, bei 90° homogen schmilzt. Auch bei diesem Hydrat war die Enantiotropie unbekannt.

Ein eigenartiges Verhalten wurde bei 1.1.1-Trichlor-2-methyl-propa-nol-(2) (Chloreton, Chlorbutol, Acetonchloroform) beobachtet. In Beilsteins Handb. der organ. Chemie⁵⁶) wird unter Bezugnahme auf ältere Autoren⁵⁷) angegeben, daß es kein Hydrat mit bestimmtem H₂O-Gehalt bildet, sondern Wasser in fester Lösung in wechselnden Mengen aufzunehmen vermag. Andere Autoren geben hingegen übereinstimmend einen Gehalt von ½ H₂O an⁵⁸). Aus den gegenwärtigen mikroskopischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß im Acetonchloroform ein bei 78° homogen schmelzendes Hydrat vorliegt; es bildet mit der wasserfreien Phase ein Eutektikum bei 75.5° und mit Wasser eine Mischungslücke bei 77.5°. Genauere Angaben erfolgen an anderer Stelle⁵⁹).

⁴⁷) G. M. Bennett u. J. L. Juile, Journ. chem. Soc. London 1935, 130; C. 1935 I, 2972. ⁴⁸) L. H. Dalman, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2547 [1937]; C. 1938 II, 841.

⁴⁹) R. Kempf u. F. Kutter, Schmelzpunktstabellen zur organischen Molekularanalyse, Braunschweig 1928. ⁵⁰) R. H. C. Nevile u. A. Winther, B. 15, 2987, 2991 [1912].

⁵¹) Ch. K. Ingold, Journ. chem. Soc. London, 131, 1143 [1922]; C. 1922, III, 1257.

⁵²) E. Bamberger, B. 21, 1901 [1888].

⁵³) L. Heitingen u. Ad. Lieber, Monatsh. Chem. 6, 302 [1885].

⁵⁴) A. Sieverts u. W. Petzold, Ztschr. anorgan. Chem. 205, 113 [1932].

⁵⁵) W. Ewing u. J. D. Brandner, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4822, 4825 [1933].

⁵⁶) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Berlin 1918, I, 382.

⁵⁷) F. K. Cameron u. H. A. Holly, C. 1898 II, 277 (Journ. phys. Chem. 2, 322 [1898]).

⁵⁸) C. Willgerodt, B. 16, 2585 [1883]; P. F. Sah, Hsing-Han Lei u. Shaoyuan Ma, C. 1932 II, 3543. ⁵⁹) A. Kofler, Arch. Pharmaz. im Druck.