Aus dem Institut für physikalische Chemie der Deutschen Universität Prag.

Ueber die Substitution von Kristallwasser durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von Franz Münzberg.

Mit 7 Tabellen.

Einleitung.

Dadurch, daß in Kristallgittern die Bestandteile einer jeden Verbindung charakteristische Gleichgewichtslagen einnehmen, ist ein gleichzeitiges Vorkommen fremdartiger Bestandteile im Gitter nicht leicht zu erwarten; es sei denn, daß sie im Sinne der Grimmschen Theorie der Mischkristallbildung durch annähernd gleiche Größe und Gestalt der Elementarbereiche den gleichartigen Gitteraufbau nicht beträchtlich stören.

Dem gegenüber ist aber zu beachten, daß gewisse Molekülgattungen wie Wasser, Ammoniak u. a. die Fähigkeit haben, sich in die verschiedenartigsten Salzgitter einzubauen und diese dabei vollkommen umzugestalten. Da es sich hiebei um neutrale Moleküle handelt, ist es nicht leicht festzustellen, welche Kräfte hier die Gitterkräfte überwinden und die damit verbundene Arbeit leisten.

Es ist bemerkenswert, daß die erwähnten additionsfähigen Stoffe eine Reihe besonderer Eigenschaften besitzen: Sie weisen eine hohe Dielektrizitätskonstante (DEK) und große Temperaturabhängigkeit derselben auf, sie sind im Sinne der Debye'schen Theorie „Dipolflüssigkeiten" Mit Hilfe der Annahme von Dipolen kann nicht nur die Assoziation, das Lösungsvermögen und die Dissoziationsfähigkeit dieser Stoffe aufgeklärt werden, sondern es liegt auch nahe, auf ihre Dipolnatur den Einbau in Salzgittern zurückzuführen.

Man darf annehmen, daß die Jonenkraftfelder heteropolarer Gitter auf die Dipolmoleküle „ausrichtend" wirken. Indem das negative und positive Ende des Dipols vom positiven und negativen Gitterion angezogen wird, kann sich das Dipolmolekül in jenen günstigen Fällen, wo die Dehnungsarbeit

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

an den Jonen des Gitters kleiner ist als die bei der Bindung des Dipols freiwerdende potentielle Energie, zwischen die Gitterionen einschalten. An den Dipolmolekülen tritt sonach eine besondere Art von Valenzkräften auf, die die Bildung gewisser Komplexe innerhalb der Gitter herbeiführt und deren Intensität in der Reihenfolge der DEK abnehmen sollte: Cyanwasserstoff 95, Wasserstoffperoxyd (40 %) 85, Formamid 84, Wasser 81.

Es müßten demnach außer den vielen allgemein bekannten Additionsverbindungen mit Ammoniak und Wasser auch solche mit Stoffen höherer DEK existieren; ja letztere sollten sogar im Stande sein, sich in der angegebenen Reihenfolge aus ihren Verbindungen zu verdrängen, ähnlich wie in der Spannungsreihe jedes Metall die nachfolgenden edleren aus dem Jonenzustand verdrängt.

Herstellung von Perhydraten.

Zur Überprüfung der hier entwickelten Vorstellungen wurde als Erstes versucht, das Kristallwasser der Hydrate durch Hydroperoxyd zu verdrängen. Leider begegnet schon die qualitative Untersuchung dieses „Austausches" großen Schwierigkeiten, da das Peroxyd einerseits mit vielen Hydroxyden und Salzen, mit Chromaten, Boraten, Karbonaten usw. in chemische Reaktion tritt, andererseits selbst von Schwermetallsalzen katalytisch zersetzt wird.

Die von mir zur Auffindung von Perhydraten unter mannigfach variierten Bedingungen (Änderung der Peroxydkonzentration bis zu 80 %, der Temperatur von 0—80 °) angestellten Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

I. Von den bisher in der Literatur angegebenen Perhydraten konnten nur fünf bestätigt werden, nämlich das des Natriumsulfats, Kaliumfluorids, Ammoniumphosphats (sekundär), Natriumphosphats und Natriumpyrophosphats.

II. Von den anderen in der Literatur verzeichneten Salzen, Aluminiumsulfat, Kalialaun, Ammonsulfat, Kadmiumchlorid und Kalciumchlorid, konnte ein Perhydrat nicht erhalten werden. Der angegebene Peroxydgehalt dieser Salze ist auf Mutterlaugeneinschlüsse zurückzuführen (Nachweis mikroanalytisch unter dem Mikroskope).

III. Negativ verliefen ferner die Versuche mit den Sulfaten des Li, Na (primär), Be, Mg, Al, Ca, Cd, Zn;
mit den Chloriden des Mg, Sr, Ba;
mit Ba-chlorat und Na-perchlorat;
mit den Phosphaten von Ca, Sr, Ba, Li, Be, Zn, Mg, Cd;

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mit den Pyrophosphaten von Li, Be, Zn, Mg, Cd, Al. (Bromide und Jodide können nicht untersucht werden, da sie mit Peroxyd unter Abscheidung von Brom, bzw. Jod reagieren.)

IV In folgenden bisher noch nicht bekannten Fällen wurde die Bildung von Kristallperoxydverbindungen festgestellt:

Natriumammoniumphosphat,
Magnesiumammoniumphosphat,
Magnesiumammoniumarseniat,
primäres Ammoniumphosphat,
sekundäres Natriumarsenat,
Kalium und Natriumproantimoniat,
Ammonium- (neutral), Kalium-, Kalcium-, Strontium und Barium-Pyrophosphat.

Während bei den Phosphaten und Arsenaten eine andere Bindung des Peroxyds als in Form von Kristallperoxyd nicht in Frage kommt, ist bei den Pyrophosphaten die Reaktionsweise mit Peroxyd noch nicht hinreichend studiert. Es mußte darum nachgewiesen werden, daß weder durch Perhydrolyse Natriumperoxyd, noch die Salze der Per- oder der Überphosphorsäure entstehen. Nachdem zuerst die Abwesenheit dieser Produkte festgestellt war, konnte sodann auf mehrere Arten (Abbau der Perhydrate durch Extraktion mittels absolut wasserfreien Aceton oder Äther, ferner Abbau in der Hitze, sowie Abdestillieren des unzersetzten Kristallperoxyds im Vakuum) die Existenz von Kristallperoxyd nachgewiesen werden. Als interessanteste Eigenschaft dieser Perhydrate muß hervorgehoben werden, daß das Peroxyd auch bei tiefen Temperaturen (0°) befähigt ist, in die Kristalle aller wasserlöslichen Salze, die Peroxyd addieren können, je nach der Konzentration der Außenlösung hinein und aus ihnen wieder herauszudiffundieren, ohne daß dabei an den Kristallen eine sichtbare Veränderung zu beobachten wäre. Eine Erscheinung, die sonst an Kristallen erst bei hohen Temperaturen eintritt.

Den erhaltenen Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß fast ausschließlich nur die Salze drei- und mehrbasischer Säuren Kristallwasserstoffperoxyd binden können. Bei den löslichen Salzen dieser Kategorie verliefen alle Additionsversuche positiv. Die zahlreichen untersuchten Salze der ein- und zweibasischen Säuren bilden dagegen im allgemeinen keine Perhydrate bis auf Natriumsulfat und Kaliumflorid. Der großen Dipolintensität des Peroxyds zufolge wäre eigentlich zu erwarten, daß es sich allgemein in alle Salze so einbauen kann, wie es bei den Salzen mehrbasischer Säuren der Fall ist. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß beim Peroxyd nicht allein die Dipolintensität, sondern auch das Molekül größer als beim Wasser ist. Schon für den Einbau von Wasser in Salzgitter ist es wichtig, daß der Bereich, den die zu einem Salzmolekül gehörigen Jonen im Gitter

download unter www.biologiezentrum.at

einnehmen, auf die Größe des Wassermoleküls abgestimmt ist, damit dieses eintreten kann. Die kleinsten Elementarbereiche ca 2—5 10^{-23} cm^3) finden sich bei den binären Verbindungen elementarer Jonen und besitzen eine zu dichte Packung, als daß sich Wassermoleküle leicht einbauen könnten. Diese finden erst Aufnahme bei einem größeren Elementarbereiche (von ca 8 10^{-23} cm^3 an), der aber für das größere Peroxydmolekül noch zu engmaschig ist. Es ist nur folgerichtig, wenn die Peroxydbindung erst bei den Salzen der drei- und mehrbasischen Säuren eintritt, die gerade die größten Elementarbereiche (ca 11—13 10^{-23} cm^3) aufweisen.

Bindungsverhältnisse in Peroxydhydraten.

Die beim Einbau von Peroxyd in Hydraten entstehenden Doppeladditionsverbindungen sind vor allem hinsichtlich des Bindungsverhältnisses ihrer drei Komponenten interessant, da mehrere Fälle vorzusehen sind:

1. Addition des Peroxyds ohne Veränderung des Hydratwassergehaltes,

2. Substitution des Hydratwassers durch ½, 1, Mol Peroxyd.

Dabei kann in beiden Fällen entweder kontinuierlicher oder molarer Einbau stattfinden. Wenn den wenigen in der Literatur angegebenen Formeln Glauben geschenkt werden kann, sprechen sie für eine molekulare Substitution. Nach der Art der Darstellung der Perhydrate dürften jedoch die zur Analyse verwandten Präparate keine homogenen Verbindungen, sondern Gemische gewesen sein. Nach der Phasenregel ist es in diesen Dreikomponentensystemen zur Erzielung einer einheitlichen festen Phase notwendig, während der Einstellung der Bodenkörpers ins Gleichgewicht Temperatur und Konzentration konstant zu halten. Dem gegenüber wurden in allen vorangegangenen Arbeiten die Perhydrate gerade dadurch abgeschieden, daß die Peroxydkonzentration oder die Temperatur verändert wurde. Auch genügt es nicht zur Feststellung der Bindungsverhältnisse eine einzelnstehende Verbindung herzustellen, sondern es müssen im Systeme Salz-Wasser-Peroxyd eine Reihe von Gleichgewichten bei verschiedenen Peroxydkonzentrationen eingestellt und aufgenommen werden. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen festem Salz als Bodenkörper und der jeweils gewählten flüssigen Phase bei konstanter Temperatur und konstanter Peroxydkonzentration ermöglichen folgende Methoden:

1. Durch Umkristallisation; entweder durch Eintragen einer leichter löslichen instabilen Phase (Anhydrid), die von selbst umkristallisiert, oder bei schwer löslichen Salzen durch Fällung.

Durch Hineindiffundieren des Peroxyds in den Bodenkörper.

3. Durch Herausdiffundieren aus einem höheren Perhydrat.

Gleichgewichte spezieller Systeme.

Näher untersucht wurden die Systeme:

Natriumsulfat-Wasser-Peroxyd,

Natriumpyrophosphat-Wasser-Peroxyd,

Bariumpyrophosphat-Wasser-Peroxyd.

Mit Ausnahme des schwerlöslichen Bariumpyrophosphats, das nur durch Fällung ins Gleichgewicht einzustellen war, wurden alle drei Wege der Gleichgewichtseinstellung beschritten, um sicher zu sein, daß man stabile Gleichgewichte erhält. Interessanter Weise liefern beim Natriumpyrophosphat alle drei Wege von einander verschiedene Gleichgewichtslagen, sodaß hier die drei Systeme

1. Anhydrid-Wasser-Peroxyd,
   Dekahydrat-Wasser-Peroxyd,
3. Perhydrat-Wasser-Peroxyd

zu unterscheiden sind. Im ersten Systeme wurde feinst pulverisiertes Anhydrid in die gewählten Wasser-Peroxydgemische eingetragen und war in wenigen Stunden zu klarem ca. 1 mm großen Kristallen umkristallisiert. Im zweiten Systeme wurden möglichst gleichgroße (ca. 2 mm) Kristalle des Dekahydrates als Bodenkörper angewandt, an welchen nachweislich keine Umkristallisation eintrat, sondern das Perhydrat ausschließlich durch Hineindiffundieren des Peroxyds in die kompakten Kristalle gebildet wurde. Im dritten Systeme wurde stets das gleiche höhere Perhydrat (Bodenkörper des Gleichgewichts No. 16, Tab. 3) mit abgesättigten Peroxydwassergemischen niederer Konzentration zusammengebracht, so daß hiebei das Gleichgewicht durch Herausdiffundieren des Peroxyds eingestellt wurde. Bei den Natriumsulfatgleichgewichten, wo in gleicher Weise vorgegangen worden war, wurde nur ein Gleichgewichtssystem erhalten (Tab. 1). In diesem wurden die Gleichgewichte No. 3, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13 und 14 vom Anhydrid, No. 2, 4 und 7 vom Dekahydrat und die übrigen No. 1 und 5 vom Perhydrat des Gleichgewichtes No. 7 aus eingestellt. Damit die jeweils gewählte Peroxydkonzentration während der Gleichgewichtseinstellung konstant bleibt, mußte die flüssige Phase immer im großen Überschuß über die feste vorhanden sein und jeder Zerfall des Peroxyds vermieden werden. Dies wurde erreicht durch Arbeiten bei tiefer Temperatur unter peinlichstem Ausschluß jedes Katalysators des Zerfalls (durch sorgfältige Umkristallisation der Salze pro analysi und Verwendung paraffinierter Gefäße). Als Temperatur für die Gleichgewichtsisotherme des Na-Sulfats und Na-Pyrophosphats wurde daher 0° gewählt und selbe durch ein

download unter www.biologiezentrum.at

Eis-Wassergemisch während der Versuche auf 0.1° konstant gehalten. Nachdem die Bodenkörper ca. 20 Stunden, unter steter Rührung, mit ihren flüssigen Phasen in Berührung waren, hatten sich die Gleichgewichte eingestellt und wurden analysiert. Um sicher zu sein, daß der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht war, wurden die Gleichgewichte noch weitere drei Tage verfolgt und nach dieser Zeit ihre Konstanz durch eine zweite Analyse nachgewiesen. Die Gleichgewichte des Bariumpyrophosphates wurden dadurch erhalten, daß eine Lösung von Na-Pyrophosphat (25 gr. in 100 cm³) mit relativ wenig festem feinst pulverisierten Ba-Nitrat umgesetzt wurde. Um den Niederschlag möglichst großkristallin zu erhalten, damit die Resultate nicht durch adsorbierte Lösung beeinträchtigt werden, wurde als Gleichgewichtstemperatur 79.0° gewählt, welche sich in einem Thermostaten mit siedendem Benzol genau einhalten ließ. Die erhaltenen Analysenresultate, die einerseits die Peroxydkonzentration der flüssigen Phasen, andererseits den Peroxyd- und Wassergehalt der damit im Gleichgewicht stehenden Perhydrate betreffen, sind in den folgenden Tab. 1—5 zusammengestellt. Von einigen Perhydraten würde überdies noch die Löslichkeit in ihrer flüssigen Phase bestimmt (Tab. 6 u. 7).

Wenn die erhaltenen Peroxyd- und Wasserwerte graphisch dargestellt werden, indem die Peroxydkonzentrationen der flüssigen Phasen als Abzissen und die Peroxyd- bzw. Wasserwerte der dazu gehörigen Perhydrate als Ordinaten aufgetragen werden, so zeigt es sich, daß die Isothermen des Peroxyd- bzw. Wassergehaltes, im Gegensatze zu den bisherigen Befunden, nicht aus horizontal, treppenförmig angeordneten Stücken bestehen, sondern gekrümmt verlaufen. Der Peroxydeinbau folgt somit durchwegs kontinuierlich und meistens unter Wasserverdrängung, also durch Substitution, doch wurde bei den Systemen des Natriumpyrophosphates auch Addition festgestellt. Die in der Literatur angegebenen molekularen Bindungsverhältnisse dürften also nur durch Zufall erhalten worden sein.

Das Natriumsulfatsystem.

In vorliegendem Systeme tritt bei der Peroxydkonzentration von 30.5 % dadurch eine Unterbrechung der kontinuierlichen Substitution ein, daß das Perhydrat der Dekahydratstufe einen Umwandlungspunkt hat und unter Wasserabspaltung in das Perhydrat der Dihydratstufe übergeht. Diese besitzt einen viel höheren „Substitutionsgrad" als das Dekahydrat, denn mit dem Sinken des Wassergehaltes von 9.8 auf 1.3 Mol findet gleichzeitig ein Anspringen des Peroxydgehaltes von 0.14 auf 0.42 Mol statt.

download unter www.biologiezentrum.at

Tab. 1 **Gleichgewichte im Systeme Natriumsulfat-Wasser-Peroxyd.**

	Nummer des Gleichgewichtes													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Peroxydkonzentration d. flüssig. Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung) .	0·0556	0·108	0·129	0·202	0·229	0·272	0·306	0·322	0·320	0·334	0·404	0·585	0·685	0·768
Peroxydgehalt d. festen Phase (Mol. Peroxyd auf 1 Mol. Salz) .	0·0173	0·0345	0·0419	0·0687	0·0893	0·1108	0·136	0·158	0·223	0·434	0·424	0·426	0·459	0·481
Wassergehalt der festen Phase (Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz)	10·21	10·27	10·07	10·07	9·931	9·374	9·790	7·754	8·233	1·269	1·305	0·939	0·890	0·905

Tab. 2 **Gleichgewichte im Systeme Natriumpyrophosphat-anhydrid-Wasser-Peroxyd.**

	Nummer des Gleichgewichtes												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Peroxydkonzentration d. flüssig. Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung) .	0·0071	0·0144	0·0288	0·0400	0·0473	0·0546	0·0689	0·0818	0·0993	0·154	0·214	0·252	0·375
Peroxydgehalt d. festen Phase (Mol. Peroxyd auf 1 Mol. Salz) .	0·0194	0·0332	0·0663	0·1398	0·469	0·520	0·674	0·924	1·166	1·636	2·176	2·352	2·508
Wassergehalt der festen Phase (Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz)	9·991	10·01	9·924	9·858	9·721	9·670	9·501	9·179	9·001	8·470	8·017	7·791	7·667

download unter www.biologiezentrum.at

Tab. 3 **Gleichgewichte im Systeme Natriumpyrophosphatdekahydrat-Wasser-Peroxyd.**

	Nummer des Gleichgewichtes															
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Peroxydkonzentration d. flüssig. Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung) .	0·0048	0·014	0·0284	0·0288	0·0417	0·0529	0·0577	0·0805	0·104	0·133	0·184	0·244	0·319	0·380	0·505	0·209
Peroxydgehalt d. festen Phase (Mol. Peroxyd auf 1 Mol. Salz) .	0·0224	0·0353	0·0842	0·116	0·312	0·478	0·517	0·695	0·808	0·977	1·343	1·700	1·666	1·633	1·621	1·460
Wassergehalt der festen Phase (Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz)	10·26	10·09	10·17	9·979	10·07	9·940	9·908	9·788	9·661	9·456	9·012	8·79	8·712	8·766	8·682	9·084

Tab. 4 **Gleichgewichte im Systeme Natriumpyrophosphatperhydrat-Wasser-Peroxyd.**

	Nummer des Gleichgewichtes						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Peroxydkonzentration d. flüssig. Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung)	0·180	0·133	0·112	0·085	0·0658	0·0484	0·0353
Peroxydgehalt d. festen Phase (Mol. Peroxyd auf 1 Mol. Salz)	1·369	1·222	1·155	0·933	0·704	0·587	0·386
Wassergehalt der festen Phase (Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz)	9·105	9·235	9·274	9·523	9·792	9·954	9·908

download unter www.biologiezentrum.at

Tab. 5 **Gleichgewichte im Systeme Bariumpyrophosphat-Wasser-Peroxyd.**

	Nummer des Gleichgewichtes										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Peroxydkonzentration d. flüssigen Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung)	0·756	0·636	0·593	0·530	0·411	0·272	0·162	0·150	0·0726	0·0340	—
Peroxydgehalt der festen Phase (Mol. Peroxyd auf 1 Mol. Salz)	0·494	0·457	0·424	0·435	0·427	0·282	0·313	0·282	0·226	0·207	—
Wassergehalt der festen Phase (Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz)	2·081	1·966	1·885	1·872	1·877	2·385	2·576	2·303	1·623	2·456	2·448

Tab. 6 **Löslichkeit der Perhydrate des Natriumsulfates in ihren flüssigen Phasen bei 0°.**

	Nummer des Gleichgewichtes								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Peroxydkonzentration d. flüssigen Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung)	0·0556	0·129	0·229	0·245	0·306	0·404	0·585	0·685	0·768
Löslichkeit (g. Anhydrid im cm³ Lösung)	0·0597	0·096	0·157	0·172	0·253	0·274	0·325	0·334	0·378

Tab. 7 **Löslichkeit der Perhydrate des Natriumpyrophosphates in ihren flüssigen Phasen bei 0°.**

	Nummer des Gleichgewichtes											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Peroxydkonzentration d. flüssig. Phase (g. Peroxyd pro cm³ Lösung) .	0·0288*	0·0417*	0·104*	0·133*	0·153*	0·209*	0·334*	0·466*	0·520*	1·180**	0·0657**	0·253***
Löslichkeit (g. Anhydrid im cm³ Lösung) .	0·0457	0·0537	0·108	0·147	0·163	0·225	0·379	0·519	0·617	0·197	0·0662	0·287

* Entstammen dem Systeme Dekahydrat-Wasser-Peroxyd. ** Entstammen dem Systeme Perhydrat-Wasser-Peroxyd. *** Entstammt dem Systeme Anhydrid-Wasser-Peroxyd.

download unter www.biologiezentrum.at

Bei der Peroxydkonzentration 30.5 % hat also das System einen singulären Punkt; dort steht das höchste Perhydrat der Dekahydratreihe mit dem niedersten der Dihydratreihe im Gleichgewicht. Solche Reaktionsgemische stellen die Bodenkörper der Gleichgewichte No. 8 und 9, Tabelle 1, vor. Es zeigte sich, daß sich mit der Erhöhung der Temperatur der Umwandlungspunkt nach der Seite der niederen Konzentration verschiebt. Bei den Doppeladditionsverbindungen läßt sich aber nur in Berührung mit einer relativ großen Menge flüssiger Phase von einer exakten Umwandlungstemperatur sprechen. Die reinen Salze schmelzen nicht bei einer konstanten Temperatur. Der Umwandlungspunkt kommt auch in der Löslichkeitskurve der Perhydrate in ihren Wasserperoxydgemischen durch einen Knick zum Ausdruck. Die Löslichkeitskurve gleicht der des Natriumsulfats im reinen Wasser, nur daß hier die Löslichkeit anstatt durch Temperaturerhöhung, durch Peroxydzusatz gesteigert wird.

Die Natriumpyrophosphatsysteme.

Liegt dem Natriumsulfatsysteme noch ein molekularer Abbau der Dekahydratstufe zu Grunde, der durch eine kontinuierliche Substitution des Kristallwassers durch Peroxyd überlagert ist, so vollzieht sich der Einbau des Peroxyds im Systeme Natriumpyrophosphatanhydrid Wasser Peroxyd vollkommen kontinuierlich, u. zw. erstreckt er sich über weit größere Peroxydmengen, nämlich bis zu 2.5 Mol. Damit scheint allerdings der Grenzwert erreicht zu sein, denn der parabolisch ansteigende Peroxydwert ändert sich in der Nähe von 2.5 Mol mit der Erhöhung der Peroxydkonzentration der flüssigen Phase nur sehr wenig. Wie die dazugehörigen Werte des Wassergehaltes zeigen, erfolgt der Einbau des Peroxyds im allgemeinen durch Ersatz des Kristallwassers Mol gegen Mol. Bei der Peroxydkonzentration von 4 % steigt jedoch der Peroxydgehalt um 0.16 Mol stärker an, als der Wasserverdrängung entspricht. Das bedeutet, daß diese Menge von 0.16 Mol noch zu der jeweils vorhandenen Menge Substitutionsperoxyd additiv gebunden wird, und zwar kommt sie oberhalb der Konzentration von 4% in jedem Perhydrat dieser Reihe als unveränderliche Konstante vor.

Das System Dekahydrat-Peroxyd-Wasser besitzt, wie schon erwähnt, von der des Anhydridsystems vollkommen verschiedene Gleichgewichtslagen. Mit Ausnahme der niedrigsten Perhydrate ist der Peroxydgehalt dieser Perhydratreihe stets viel kleiner als der der Anhydridreihe bei der gleichen Konzentration und erreicht maximal den Wert von 1.7 Mol. Ferner schreitet der Peroxydeinbau teilweise linear mit der Peroxydkonzentration der flüssigen Phase fort und bildet bei der

Konzentration von 24.4% einen scharfen Knick, nach welchem der Peroxydgehalt im Salze trotz weiterer Erhöhung der Peroxydkonzentration der flüssigen Phase bis auf 50 % sogar schwach zurückgeht (von 1.7 auf 1.62 Mol). Auch hinsichtlich der Form, in der das additive Peroxyd aufgenommen wird, unterscheiden sich beide Systeme. Die Addition findet in der Hydratreihe nicht gemeinsam mit der Substitution statt wie in der Anhydridreihe, sondern die ersten Perhydrate sind hier reine Additionsprodukte bis zu einem Gehalte von 4.3 % Peroxyd in der flüssigen Phase. Von 4.3 % bis 7 % Peroxydkonzentration findet der Einbau des Peroxyds sowohl durch Addition sowie durch Substitution statt. Nachdem das additivgebundene Peroxyd den Grenzwert 0.45 Mol erreicht hat, bleibt diese Menge additives Peroxyd wieder in allen höheren Perhydraten unterhalb der Peroxydkonzentration von 24.4% unverändert bestehen, während sich der Gehalt an Substitutionsperoxyd weiter steigert.

Von der Peroxydkonzentration von 24.4 % an bis 50 %, soweit das System verfolgt wurde, nimmt in den Perhydraten das additiv gebundene Peroxyd von 0.45 auf 0.3 Mol ab. In diesem Gebiete sinkt, wie bereits erwähnt, der Gesamtperoxydgehalt, während die Menge des substituierten Peroxyds immer noch ansteigt, wie das Abnehmen der Wassergehalte zeigt. Das additiv gebundene Peroxyd geht demnach auf zweifache Weise zurück; zum Teil ersetzt es das ausgetretene Wasser und fungiert im Kristall als Substitutionsperoxyd weiter, ein anderer Teil tritt aus den Perhydraten überhaupt aus.

Baut man das Perhydrat No. 16, Tab. 3, ab, indem man sein Peroxyd wieder sukzessive durch Wasser ersetzt, so führt dies, wie das dritte System Na-Pyrophosphatperhydrat-Wasser-Peroxyd zeigt, ebenfalls zu selbständigen Gleichgewichtslagen. Im Vergleich zum Aufbau schreitet der Abbau in seiner ersten Phase weniger rasch mit der Konzentrationsänderung vor. Durch dieses Zurückbleiben des Peroxyds werden die Abbauprodukte peroxydreicher sein als die Dekahydratderivate derselben Gleichgewichtskonzentration. Unterhalb der Peroxydkonzentration von 10.6%, wo die Abbaukurve in zwei geradlinige Äste zerknickt ist, findet ein rascherer Abbau statt, wodurch sich die Abbauprodukte in ihrer Zusammensetzung wieder den Dekahydratderivaten nähern. Sämtliche Abbauprodukte weisen jedoch gegenüber den entsprechenden Gliedern der Dekahydratreihe einen höheren „Substitutionsgrad" auf. Von dem Abbau wird, solange Substitutionsperoxyd vorhanden ist, nur dieses betroffen, während das additiv gebundene unangetastet bleibt.

Beim Na-Pyrophosphat liegt also der interessante Fall vor, daß mit ein und derselben flüssigen Phase mehrere Perhydrate

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht stehen können. Nach der Phasenregel kann von diesen nur eines stabil sein, während die anderen metastabile Modifikationen vorstellen. Als stabile Modifikation wurden die durch Umkristallisieren entstehenden Perhydrate der Anhydridreihe erkannt. An der Dichte bzw. dem Molvolumen der einzelnen Perhydrate des Natriumpyrophosphates läßt sich zeigen, daß die verschiedenen Modifikationen in der Gitterstruktur keine wesentlichen Unterschiede aufweisen, wie überhaupt allen Perhydraten das Gitter des Dekahydrats (nur unwesentlich modifiziert) zu Grunde liegt. Der Unterschied zwischen den einzelnen Modifikationen ist nur feinstruktureller Natur, indem am Gitter verschiedene „Deformationsgrade" erreicht werden, je nachdem die Dipolmoleküle gleichzeitig mit den Salzionen das Gitter aufbauen [größte Deformation] oder in das bereits ausgebildete Gitter eindringen [kleinste Deformation], oder ob das Gitter vorher stärker deformiert war und beim Abbau nicht vollkommen elastisch zurückkehrt. Außer der stabilen Modifikation, die durch reine Umkristallisation und der metastabilen, die durch reine Diffusion gewonnen wird, könnten noch beliebig viele dazwischenliegende Modifikationen durch passende Kombination des Einbaus durch Umkristallisation mit dem durch Diffusion hergestellt werden. Jede dieser Modifikationen besitzt ihren charakteristischen Deformationsgrad und eine selbständige Perhydratreihe. Von jedem dieser so gewonnenen Perhydrate ließe sich überdies durch Abbau eine gleiche neue Verbindungsreihe aufstellen, wie eine solche in der Perhydratreihe von der Verbindung No. 16, Tab. 3, abgeleitet wurde. Aus der Löslichkeitskurve, die für alle drei Perhydratreihen ein und dieselbe Gerade darstellte, muß gefolgert werden, daß die beiden metastabilen Modifikationen keine bemerkbare Tendenz aufweisen, in die stabile Form überzugehen. Dies war auch innerhalb der vier Tage, während welcher Zeit jedes Gleichgewicht verfolgt wurde, direkt zu konstatieren.

Beim Natriumsulfat, wo auf allen drei Wegen der Gleichgewichteinstellung sofort das stabile Gleichgewicht erhalten wurde, ist zu schließen, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung in die stabile Modifikation mindestens von der gleichen Größe ist wie die, mit der sich der Austausch der Dipolmoleküle vollzieht, so daß metastabile Zwischenstufen in der Deformation seines Gitters nicht festgestellt werden konnten.

Im Bariumpyrophosphatsysteme, bei dem das Kristallwasser des 2½ Hydrates bis zu 0.492 Mol durch die gleiche Molzahl Peroxyd kontinuierlich ersetzbar ist, dürfte es deshalb nicht zur Ausbildung metastabiler Modifikationen kommen, weil das Peroxyd in den fertig ausgebildeten Kristallen nicht merklich beweglich ist.

Die Anregung zu dieser Untersuchung hat Professor Viktor Rothmund kurz vor seinem Tode (Mai 1927) gegeben. Sie wurde im Phys. chem. Institute der Deutschen Universität in Prag unter Leitung von Professor Karl L. Wagner ausgeführt und Ende Mai 1928 vollendet. Die nähere Besprechung der angewandten Methoden und die ausführliche Diskussion der erhaltenen Resultate ist in der Doktor-Dissertation des Verfassers niedergelegt.

Eingegangen am 20. Juli 1928.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: 76

Autor(en)/Author(s): Münzberg Franz

Artikel/Article: Ueber die Substitution von Kristallwasser durch Wasserstoffsuperoxyd 351-363