

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zur Kenntnis der Hydrate.

Von A. Johnsen in Kiel.

Entwässerung von $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Nachdem schon MITSCHERLICH¹ und MARIIGNAC¹ mitgeteilt hatten, daß Bittersalz bei etwa 50° C ein Molekül H_2O abgibt, fand MULDER¹, daß es in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 45 Tagen 8,3 bis 9,1 % Wasser, d. h. 1 H_2O verliert.

Demgegenüber betonte später C. R. SCHULZE², daß aus Bittersalz in dem mit P_2O_5 , H_2SO_4 und CaCl_2 beschickten Exsikkator bei Zimmertemperatur 6 Moleküle H_2O verdampfen und daß diese daher einander gleichwertig seien. Die genannte Arbeit ist teils mißverstanden³, teils nicht beachtet worden⁴. Jedenfalls ist es klar, daß man jedem Hydrat bei beliebiger Temperatur sein gesamtes Wasser entziehen kann, wenn man den Exsikkator-Raum genügend trocken und genügend groß wählt.

Nun hat A. ROSENSTIEHL⁵ unlängst behauptet, daß kein Hydrat außer den Monohydraten nur ein Molekül H_2O auf einmal abgäbe, und diese Behauptung mit einer ausgedehnten Statistik sowie mit dem Hinweis auf die Polymerisation des flüssigen Wassers begründet. Jene Hypothese scheint unwidersprochen geblieben zu sein, obwohl doch die Existenz von Monohydraten zeigt, daß man in gewissen Hydraten unpolymersiertes H_2O anzunehmen hat, falls man deren Formeln nicht willkürlich vervielfacht.

Da das so bekannte Bittersalz und die analogen Verbindungen von Zn, Fe, Co und Ni der obigen Statistik nicht wohl entgangen

¹ Zitiert nach GMELIN-KRAUT, Handb. anorg. Chem. 7. Aufl. 2. p. 2, 408. 1909.

² C. R. SCHULZE, WIEDEM. ANN. 31. p. 204. 1887.

³ Das Referat im Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. p. 173. 1887 spricht von den 6 ersten (= zuerst gebundenen) H_2O -Molekeln statt von den 6 letzten.

⁴ In der Folgezeit wird die singuläre Natur der letzten H_2O -Molekel anscheinend stets als erwiesen vorausgesetzt. So leitet z. B. E. COHEN (Arch. Néerland. [2.] 5. p. 295. 1900) aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Tensionen des Mg- und des Fe-Heptahydrates die beiderseitigen Hydrationswärmen und aus diesen die von der Reaktion $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu leistende maximale Arbeit ab

⁵ A. ROSENSTIEHL, Compt. rend. 152. p. 598. 1911.

sein können, so muß der Urheber der letzteren annehmen, daß $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch Trocknung unmittelbar in Pentahydrat oder ein noch wasserärmeres Hydrat übergeht.

Daher stellte ich feinstes Pulver von klaren Bittersalzkristallen her und brachte davon zweimal etwa 1 g auf einem Uhrglas ausgebreitet in einen CaCl_2 -Exsikkator. Die erste Versuchsreihe (I) ist bei $+ 14^\circ \pm 1^\circ$, die zweite (II) bei $+ 11^\circ \pm 1^\circ$ angestellt.

Tabelle I und II.

Zeit in Tagen	Gesamter H_2O -Verlust in Mol.	Zunahme des H_2O - Verlustes in Mol.
2	0,01	0,01
4	0,35	0,34
6	0,83	0,48
8	0,97	0,14
10	0,98	0,01
12	1,01	0,02
14	1,01	0,00
16	1,01	0,00
1	0,00	0,00
2	0,00	0,00
3	0,02	0,02
4	0,12	0,10
5	0,28	0,16
6	0,39	0,11
7	0,49	0,10
8	0,59	0,10
9	0,68	0,09
10	0,72 ₅	0,04 ₅
11	0,78	0,05 ₅
12	0,83	0,05
13	0,88	0,05
14	0,93	0,05
15	0,96	0,03
16	0,96	0,00
17	0,97	0,01
18	0,97	0,00
19	0,97	0,00
20	0,97	0,00
21	0,98	0,01
22	0,98	0,00
24	0,98	0,00
26	0,98	0,00
28	0,98	0,00
30	0,98	0,00

Aus den Tabellen I und II ersieht man, daß die Wasserabgabe sich zunächst beschleunigt und dann verlangsamt, derart, daß sich der gesamte H_2O -Verlust asymptotisch einem Mol nähert. Die Abgabe erfolgt bei $+14^{\circ}$ bereits ungefähr doppelt so schnell als bei $+11^{\circ}$.

Impfung.

Seitdem vor 100 Jahren ZIZ¹ gefunden hat, daß in übersättigten Glaubersalzlösungen ein wasserärmeres Natriumsulfat² sich auflöst, statt Kristallisation zu bewirken, sind ziemlich zahlreiche Versuche über die Impfwirkung wasserärmerer Hydrate gegenüber wasserreicheren angestellt worden. Sie haben bemerkenswerterweise bei verschiedenen Verbindungen zu entgegengesetzten Ergebnissen geführt. Während C. S. REISCHAUER³ analoge Resultate erhielt wie ZIZ, erzielten L. C. DE COPPET⁴ und D. GERNEZ⁵ zuweilen Impfwirkung, und W. OSTWALD⁶ gibt sogar an, daß verwitterter Alaun den gleichen unteren Schwellwert des Impfvormögens besitze wie frischer.

Bringt man das durch Trocknung rechtsdrehender Bittersalzkristalle erhaltene Hexahydratpulver in eine metastabil übersättigte Bittersalzlösung, die auf 100 g Bittersalz etwa 5 g Borax⁷ enthält, so tritt keine Impfwirkung auf, denn es kristallisieren nicht mehr Rechtser als Linkser.

Vermutlich wird eine Keimwirkung nur in denjenigen Fällen eintreten, wo die beiden Hydrate (oder Hydrat und Anhydrid) regelmäßige Verwachsungen bilden.

Konstitution.

Die Abgabe von $1H_2O$ des Bittersalzes spricht, wie schon A. WERNER⁸ hervorhob, für die von diesem aus verschiedenen

¹ ZIZ, SCHWEIGG. Journ. 15. p. 160. 1815.

² Von H. LÖWEL, Ann. Chim. phys. [3.] 29. p. 62. 1850 als Heptahydrat erkannt.

³ C. S. REISCHAUER, Lieb. Ann. 115. p. 116. 1860.

⁴ L. C. DE COPPET, Compt. rend. 73. p. 1324. 1871.

⁵ D. GERNEZ, *ibid.* 78. p. 283. 1874.

⁶ W. OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem. 22. p. 289. 1897. Übrigens könnten OSTWALD's quantitative Impfversuche noch dadurch verfeinert werden, daß man z. B. den $NaClO_3$ -Kristall, dessen Pulver, mit Quarzpulver verdünnt, zur Impfung verwendet wird, auf seinen optischen Drehsinn prüft; bei Impfwirkung muß jener Drehsinn in der Ernte vorherrschen.

⁷ Der Borax dient lediglich zur Erzeugung eines Habitus, welcher rechtsdrehende und linksdrehende Individuen leicht zu unterscheiden gestattet; vergl. A. JOHNSEN, *ibid.* Centralbl. 1915. p. 36.

⁸ A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem. 3. Aufl. p. 205. 1013.

Gründen hergeleitete Formel $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wonach entsprechend der maximalen Koordinationszahl sowie der maximalen Nebenvalenzzahl $6\text{H}_2\text{O}$ in der ersten Zone an das Mg-Atom gekettet sind. Freilich würde die ionogene Bindung des SO_4 -Radikals wahrscheinlich auch mit der Formel $[\text{Mg}(\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und vielleicht auch mit der Formel $[\text{Mg}(\text{H}_6\text{O}_3)_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verträglich sein. Für die Alaune nimmt A. WERNER in der Tat Doppelmoleküle H_4O_2 an, um alles Wasser in erster Sphäre an das Al-Atom entsprechend der Formel $[\text{Al}(\text{H}_4\text{O}_2)_6](\text{SO}_4)_2\text{K}$ binden zu können.

Solche Polymerisationen werden auch wahrscheinlich gemacht durch die schon 1891 von RÖNTGEN betonte assoziierte Natur des flüssigen Wassers und die von G. TAMMANN¹ aus der WALDENschen Regel² für Eis I, II, V und VI berechnete Formel H_6O_3 . Aber auch für Hydrate mit ausschließlich polymeren Wassermolekeln läßt sich ROSENSTIEHL's oben zitierte Behauptung, daß stets mindestens 2 Moleküle H_2O entweichen, nicht begründen, weil die Polymerisation der H_2O -Molekeln auch erst beim Austritt aus dem Hydrat erfolgen kann; gibt doch z. B. auch BaO_2 beim Erhitzen ein O-Atom ab, wobei sich sogleich O_2 -Molekeln bilden.

Während Bittersalz und die meisten „Kristallwasser“ führenden Salze Einlagerungsverbindungen im Sinne A. WERNER's sind, dürften die durch sog. „Konstitutionswasser“ ausgezeichneten Silikatminerale seinen Anlagerungshydraten zuzuzählen sein. Hierfür spricht wohl auch die Tatsache, daß in den Silikatmineralien die Zahl der H-Atome diejenige der O-Atome niemals übersteigt. Auch die Hexit-Pentit-Theorie von W. ASCH³ und D. ASCH³ operiert lediglich mit Hydroxylgruppen.

Welcherlei kristallographische Bedeutung solchen Konstitutionsbetrachtungen innewohnt, wird die Röntgenogrammetrie von Gips und anderen hydratischen Kristallarten wohl bald entscheiden. Wieweit andererseits von der Konstitution nicht kristallisierter Hydrate überhaupt gesprochen werden kann, ist fraglich; vermag doch z. B. die Theorie der Lösungen nichts über die Wasserungsstufe gelöster Hydrate auszusagen, und auch chemische Reaktionen scheinen keinen Aufschluß zu geben.

Die Frage, warum unter den Elementen nur Chlor und Brom, unter den Sulfiden nur Alkalisulfide (kristallisierte) Hydrate liefern, dürfte ein rein chemisches Problem sein.

¹ G. TAMMANN, Nachr. K. Gesellsch. Wiss. Göttingen. p. 1. 1912, und Physikal. Zeitschr. p. 1087. 1913.

² Konstanz der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen.

³ W. ASCH und D. ASCH, Die Silikate in chemischer und technischer Beziehung. Berlin 1911.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Johnsen Arrien

Artikel/Article: [Zur Kenntnis der Hydrate. 289-292](#)