

Beitrag zur Kenntniss der Natur des Krystallwassers.

Von

F. Rinne in Hannover.

Mit 1 Textfigur.

I. Verdunsten und Sieden des Krystallwassers von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

a) Verdunsten des Krystallwassers unter seinen Siedetemperaturen.

Wie bekannt, besitzen frei für sich bestehendes Wasser und Krystallwasser in ihrem Verhalten beim Vergasen gewisse Gleichartigkeiten. Beim Stehen an der Luft verdunstet das freie Wasser und zwar bei niedriger Temperatur, wie die alltägliche Erfahrung zeigt, langsam, schneller bei erhöhter Wärme. Es ist dies die Folge der mit der Temperatur erst langsam, dann sehr schnell ansteigenden Dampfspannung des Wassers¹. Ähnliches beobachtet man auch beim Krystallwasser. Allerdings entweicht nur bei einzelnen Krystallwasserhaltenden Substanzen ersteres schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei vielen muss man zu dem Zwecke ein wenig anwärmen, ja auf über hundert, selbst auf mehrere Hundert Grad

¹ Die Dampfspannung des Wassers beträgt bei 0° 4,569; bei 25° 23,517; bei 50° 91,978; bei 75° 288,764; bei 100° 760 mm Hg. Man kann sich von der mit der Temperatur anwachsenden Verdampfungsgeschwindigkeit im Groben leicht durch Wägungen überzeugen. 2 g Wasser verloren in cylindrischen Gefässen von $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser nach einer Stunde bei 50—55° 9,01 %; bei 70—75° 27,62 %; bei 90—95° 59,74 %.

erhitzen, ehe nach der üblichen Annahme unter den gewöhnlichen Verhältnissen an der Luft Krystallwasser entweicht. Zuweilen wird dann noch eine willkürliche Grenze, 300° oder Rothgluth (525°), angenommen, um Krystallwasser und „Constitutionswasser“ zu unterscheiden.

Es sind dies augenscheinlich nur quantitative und nicht qualitative Unterschiede zwischen freiem Wasser und Krystallwasser. Mit wachsender Temperatur nimmt die Dampfspannung auch des letzteren stark zu¹.

Dass aber, wie zu erwarten, andererseits das Krystallwasser wesentlich von dem Körper, dem es angegliedert ist, beeinflusst wird, hat sich vielfach schon darin gezeigt, dass diese Wassermengen bekanntermaassen in sich nach dem Grade der Dampfspannung in Theile gegliedert werden können. Es verdunstet das Krystallwasser nicht mit gleichmässiger Spannung, sondern stufenmässig mit wechselnder. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ giebt 2 Molecüle H_2O mit gleichmässiger Spannung ab, dann 2 Molecüle auch mit gleichmässiger, aber niedrigerer Spannung und schliesslich das letzte Molecül H_2O mit noch niedrigerer Tension, so dass man bei gleichbleibender Temperatur drei, ohne Übergänge aneinander sich reihende Dampfdrucke für den festen Kupfervitriol erkennen kann.

Bei der Entwässerung der meisten bislang untersuchten Krystallwasser haltenden Salze schreitet an der Luft dieser Process allmählich so weit fort, dass bei eingetretenem Gleichgewichtszustande ein einfaches Molecularverhältniss zwischen Salz und Krystallwasser entsteht. Seien in dieser Hinsicht hier $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ noch einmal herangezogen.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck beständig. Erwärmt man das gepulverte Salz längere Zeit auf etwa 80° C., so wird es allmählich wasserfrei.

9,1175 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verloren hierbei nach etwa 48 Stunden 14,71%, 5,3670 g 14,68%, andere 4,5960 g nach

¹ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verlor in den unter 1 erwähnten Gefässen bei 50° von seinen 36,11% Wasser bei 50—55° 2,99%; bei 70—75° 24,18%, bei 90—95° 47,02%. Es geben diese Zahlen in groben Zügen ein Bild der mit der Temperatur stark zunehmenden Verdampfungsgeschwindigkeit des Krystallwassers.

51 Stunden 14,74 $\%$. Es waren mithin in allen Fällen die beiden Molecüle H_2O (14,78 $\%$) verdampft.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hält sich gleichfalls unter gewöhnlichen Verhältnissen an der Luft. Erhitzt man gepulverten Kupfervitriol längere Zeit auf 80° , so entweichen von den 5 allmählich 4 Molecüle Wasser, das fünfte bleibt bei dieser Temperatur im Salz und verdunstet erst bei stärkerem Erwärmen.

5,2540 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verloren nach 45stündigem Erhitzen auf 80° 28,57 $\%$, 4,4545 g 28,78 $\%$, und es vergrösserte sich dieser Verlust nicht mehr bei weiterem 32 Stunden währendem Erhitzen auf 80° . Es entsprechen diese Zahlen $4\text{H}_2\text{O}$, die 28,88 $\%$ ausmachen. Dieselben Mengen ergaben nach anschliessendem, 129 Stunden dauerndem Erwärmen auf 160° die Verluste von 36,06 $\%$ und 35,98 $\%$. $5\text{H}_2\text{O}$ machen 36,11 $\%$ aus. Es war also nunmehr bei der gesteigerten Temperatur auch das fünfte Wassermolecül verdunstet.

b) Sieden des Krystallwassers.

Im Anschluss an diese bekannten Verhältnisse der beiden Salze wurde ihr Verhalten bei schnell steigender Erhitzung verfolgt, und es ergab sich bei diesen wie auch bei anderen krystallwasserhaltigen Salzen eine dem Sieden des freien Wassers entsprechende Erscheinung. Letzteres geräth bekanntermaassen beim Normaldruck einer Atmosphäre bei 100°C . ins Sieden, und die zugeführte Wärme dient allein zum Verdampfen des kochenden Wassers und ruft keine Temperaturerhöhung in ihm hervor.

Entsprechende Versuche über die Wärmeaufnahme krystallwasserhaltiger Salze scheinen bislang nur von LE CHATELIER angestellt zu sein. In seiner Arbeit über das Brennen des Gypses (Comptes rendus. 96. 1883. 1668) finde ich Angaben über die Entwässerung dieses Minerals, die in obiger Hinsicht zu verwerthen sind. LE CHATELIER beobachtete den Anstieg der Temperatur von Gyps, der in einem Bade erhitzt wurde, dessen Temperatur er stets etwa 20° über der des Gypses hielt, und erkannte in der leicht aufzustellenden Wärmecurve des Gypses horizontale Strecken.

Ich stellte meine Versuche mit Hilfe einer Reihe von Trockenschränken an, von denen jeder auf einer bestimmten Temperatur, z. B. der eine bei 100° , der andere bei 200° , ein dritter bei 300° u. s. w. gehalten wurde, und in welche durch eine Öffnung in der Decke ein cylindrisches, oben offenes Glasgefäss mit der zu untersuchenden Substanz getaucht wurde. Ein im Salz befindliches Thermometer wurde alle $\frac{1}{2}$ Minute abgelesen, so dass auf diese Weise leicht eine Curve der im Salz ansteigenden, beim Sieden des Krystallwassers aber nicht mehr oder doch nur langsam fortschreitenden Temperatur aufgestellt werden konnte.

Solange das Temperaturgefälle zwischen einem Körper und seiner wärmeren Umgebung noch gross ist, geht seine Wärmezunahme natürlich schnell vor sich; allmählich steigt seine Temperaturcurve langsamer an, bis schliesslich Gleichgewicht erreicht ist. Um nun die Siedepunkte des Krystallwassers deutlich zu erkennen, muss man eine passende Aussen-temperatur wählen, damit der durch das Sieden bedingte verlangsamte Gang oder Stillstand des Thermometers in eine Strecke fällt, in welcher die Temperatur der Umgebung und des Salzes noch beträchtlich abweichen und ein Stehenbleiben der Temperatur im Salze mithin um so auffälliger heraustritt. Ist jedoch andererseits das Temperaturgefälle allzu gross, so wird der Stillstand durch zu schnelles Verlaufen der Siederscheinung verwischt. Aus dem Grunde wurde, wie erwähnt, eine Anzahl von Trockenschränken verschiedener Temperatur bei jedem Versuch hintereinander benutzt. Die Übertragung der Substanz von einem Trockenraum in den folgenden, bei höherer Temperatur gehaltenen, geschah möglichst schnell, meist in ein paar Secunden.

Körper, die kein Krystallwasser besitzen und die keine sonstige mit einer Wärmetönung verbundene Veränderung chemischer oder physikalischer Art innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturintervalles erfahren, geben natürlich keine Absätze im Wärmeausgleich; er verläuft bei ihnen ohne Sprünge und wird im Übrigen durch ihre substantielle Natur, ferner durch die Korngrösse bedingt sein. So wurde z. B. die Wärmecurve für Sand folgendermaassen befunden:

1. Aussentemperatur 105°.

Temperatur des Sandes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	26	32,5	39,5	46,1	52	57,1	61,6
Demnach Temperaturzunahme des Sandes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	6,5	7	6,6	5,9	5,1	4,5	4
65,6	69	72,3	75,2	77,8	80	82	83,5
3,4	3,3	2,9	2,6	2,2	2	1,5	

2. Aussentemperatur 205°.

Temperatur des Sandes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	88	96,7	107,5	117,5	126,7	134,5	141,2				
Demnach Temperaturzunahme des Sandes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	8,7	10,8	10	9,2	7,8	6,7	6,2				
147,4	152,8	157,5	161,4	165	168,1	171	173,2	175,4	177,4	179,1	180,9
5,4	4,7	3,9	3,6	3,1	2,9	2,2	2,2	2,0	1,7	1,8	1,3
182,2	183,4										
1,2											

3. Aussentemperatur 285°.

Temperatur des Sandes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	188	196	207	217	226	233,5	239,7				
Demnach Temperaturzunahme des Sandes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	8	11	10	9	7,5	6,2	5,3				
245	249,3	253	256,5	259	261,2	263,2	265	266,3	267,7	268,7	269,7
4,3	3,7	3,5	2,5	2,2	2	1,8	1,3	1,4	1	1	0,8
270,5	271,2										
0,7											

Eine Differenz von 0° tritt somit nicht auf, d. h. ein Stillstand ist in den Lauf der Temperatur nicht eingeschoben,

auch keine auffällige Verlangsamung des Anstiegs, der normal mit dem sich verringern den Temperaturgefälle zwischen Sand und seiner Umgebung in jeder der drei Reihen schwächer wird¹.

Anders bei $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. Aussentemperatur 175°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	25	29,5	40,9	54	69	84,2	96,2
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	4,5	11,4	13,1	15	15,2	12	7,3

103,5	104,2	104,5	104,5	104,5	104,6	104,8	104,9	105	105	104,9	104,9	
	0,7	0,3	0	0	0,1	0,2	0,1	0,1	0	0,1	0	0

104,9	105	105	105	105	105,2	106,5	108,8	112	117
	0,1	0	0	0	0,2	1,3	2,3	3,2	5

2. Aussentemperatur 245°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	121,5	127,5	136,5	145	150,8	155	157
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	6	9	8,5	5,8	4,2	2	1,8

158,8	159,9	160,4	161	161,1	161,2	161,5	161,8	162	162,1	162,4	162,8	
	1,1	0,5	0,6	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,4	0,4

163,2	163,8	164,2	165	165,8	166,5	167,8	169,1	171,2	173,9	177,3	182	
	0,6	0,4	0,8	0,8	0,7	1,3	1,3	2,1	2,7	3,4	4,7	7

189	199,5
	10,5

¹ Dass die grössten Differenzen nicht gleich zu Anfang der Reihen stehen, beruht darauf, dass die Wärme erst zu dem inmitten der Substanz steckenden Thermometer vordringen muss.

Aus den obigen Reihen heben sich deutlich zwei Absätze heraus. Sie liegen bei $104\text{--}105^\circ$ und $161\text{--}163^\circ$, so dass zwei Siedepunkte, bei etwa 105 und 162° , sich bemerklich machen, in deren Nähe die Temperatur des Salzes trotz der wärmeren Umgebung zum Stillstand kommt bezw. nur langsam steigt, auch wohl durch zeitweilige geringe Überhitzungen hin und her geht. Wiederholungen dieses Versuches mit $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Benutzung anderer Aussentemperaturen, z. B. von 110° und 210° , sowie schliesslich 290° , ergaben entsprechende Zahlen¹.

Es ist nun weiter von vornherein schon wahrscheinlich, dass den oben gefundenen Temperaturabsätzen bei 105 und 162° das Sieden je eines der zwei Wassermoleküle im $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Das bestätigt sich auch durch Wägungen. Da aber ein Verdunsten von Krystallwasser auch schon unterhalb der Siedetemperatur stattfindet, so kann man natürlich nur angenäherte Zahlen erhalten. Durch Wiederholung der Versuche gewinnt man indes den nöthigen Anhalt.

$11,0860$ g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis zur Beendigung des ersten Siedens und zum beginnenden lebhaften Steigen des Thermometers im Trockenschrank von 285° erhitzt verloren $7,3\%$ (entsprechend $1\text{H}_2\text{O} = 7,38\%$), ferner etwas über das beendigte zweite Sieden hinaus erhitzt $14,6\%$ ($2\text{H}_2\text{O} = 14,75\%$). Erhitzt man sehr weit über das erste Sieden hinaus, so stellt sich natürlich schon Verlust über $1\text{H}_2\text{O}$ ein. So entwichen aus $12,4310$ g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen bis 145° im Raume von 210° : $9,2\%$ Wasser. Dieselbe Menge bis 201° erwärmt verlor $14,8\%$ ($2\text{H}_2\text{O} = 14,75\%$).

Wird $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis zum vollendeten ersten Sieden, bei dem $1\text{H}_2\text{O}$ fortgeht, erhitzt, dann erkalten lassen und von Neuem erwärmt, so wird die Temperatur des früheren ersten Siedepunktes glatt überschritten, da ja die entsprechende Wassermenge bereits entfernt ist.

Versuche mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ergaben Siedepunkte von

¹ Bei den in Rede stehenden orientirenden Versuchen handelte es sich nicht darum, die Siedepunkte mit Genauigkeit zu bestimmen, zu welchem Zwecke eine andere Anordnung der Versuche nothwendig ist. Doch schwankten die Siedepunktszahlen meist nur wenig, etwa um 1° , selten um ein paar.

Krystallwasser bei 105°, 117° und 258°. Ausserdem machte sich ein Stillstand schon bei 99—100° bemerklich.

Es werden diese Verhältnisse durch folgende Zahlen gekennzeichnet:

1. Aussentemperatur 105°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	24	26,8	31,3	37	42	46,5	51,3					
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	2,8	4,5	5,7	5	4,5	4,8	4,2					
	55,5	59,5	63	66,2	69,2	72	74,5	76,8	79	80,9		
	4	3,5	3,2	3	2,8	2,5	2,3	2,2	1,9			

2. Aussentemperatur 220°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	85	94	98	100,5	100,5	101,5	103,5					
Demnach Temperaturzunahme des Salzes je nach $\frac{1}{2}$ Minute	9	4	2,5	0	1	2	1,1					
	104,6	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,5
	106,5	110	114	115,6	116,4	116,7	116,8	116,8	116,8	116,8	116,8	116,8
	3,5	4	1,6	0,8	0,3	0,1	0	0	0	0	0	0
	116,8	116,9	117	117	117,1	117,2	117,3	117,6	118	118,3	118,8	119,3
	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,5	0,5	0,9
	120,2	121,5	123,2	126,1	130,1	134,2	138,8	143	147,5	152,5	157,5	162,5
	1,3	1,7	2,9	4	4,1	4,6	4,2	4,5	5	5	5	5
	167,5	172	177	182	187,2	191,5	195	198				
	4,5	5	5	5,2	4,3	3,5	3					

3. Aussentemperatur 320°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute													200	209	222	236	246,2	252,2	255,5
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute													9	13	14	10,2	6	3,3	1,5
257	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	257,6	258							
0,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0,3							
258,3	259,2	260,2	261,5	263	264,3	266	268,2	271	273,5	276,5	280								
0,9	1	1,3	1,5	1,3	1,7	2,2	2,8	2,5	3	3,5	4								
284	287,8	291,5	295	298	300,5	302,5													
3,8	3,7	3,5	3	2,5	2														

Wenngleich aus den obigen Zahlen allerlei kleinere und grössere Unregelmässigkeiten heraustreten, die aber durch Ungleichmässigkeiten der Erwärmung ihre Erklärung finden, so ist doch ohne Weiteres der verschiedentlich eintretende charakteristische Horizontalverlauf der Wärmecurve durch die 0°-Differenzen zu erkennen. Im vorliegenden Falle liegen diese Zeiten gleicher oder fast gleicher Temperatur eingeschaltet in die Strecken steigender Wärme bei 100,5°; 105°; 116,8° und 257,6°.

Eine grössere Reihe von Versuchen bestätigte das Verhalten.

Beim Entwässern des Kupfervitriols verändert sein Pulver stark die Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur sieht es weisslichblau aus. Bei etwa 99° scheidet sich aus ihm Wasser ab, das als Flüssigkeit lösend wirkt. Hierbei geht die Farbe in ein prachtvolles tiefes Blau über. Während des Temperaturstillstandes um 105° wird das Salz heller, weisslichblau, und im Laufe des Siedens von 117° allmählich grünlichweiss, bis schliesslich nach vollständigem Absieden des Krystallwassers (letzter Siedepunkt 258°) das Pulver ganz weiss erscheint.

Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, welche Molecüle an den einzelnen charakteristischen Stellen der Wärmecurve

in Betracht kommen, wurden Wägungen angestellt. Erhitzt man bis zum anscheinenden Ende einer Siedeerscheinung, so wird man bei der Wägung natürlich leicht einen zu geringen Wasserverlust finden, da das Ende des Siedens nicht scharf begrenzt angezeigt wird. Erwärmt man hingegen bis zum Beginn des folgenden Siedens, so ist zu bedenken, dass durch Verdunsten schon von der Wassermenge etwas sich verflüchtigt hat, die nachher ins Sieden geräth. Man erhält also einerseits zu kleine, anderseits zu grosse Zahlen und kommt somit durch Berücksichtigung der Mittelwerthe zu Anhaltspunkten. Wo die Siedepunkte eng aneinander liegen, kommt dies Doppelverfahren natürlich nicht in Betracht. Beim Kupfervitriol mit seinen charakteristischen Temperaturen von etwa 99° ; 105° ; 117° und 258° wurde Folgendes gefunden.

1. Bei der ersten Wasserabgabe tritt Wasser flüssig aus und verdampft aus der gebildeten Lösung, die keinen festen, sondern einen mit der Concentration veränderlichen Siedepunkt hat. Es wurden bei verschiedenen Fällen gefunden als Verluste 2% ; $3,6\%$; 4% und $4,4\%$. Mittel $3,5\%$. Es erfordert $\frac{1}{2}$ Molecül $3,61\%$. Jedenfalls war stets beim Erhitzen bis zum zweiten charakteristischen Punkte noch nicht $1\text{H}_2\text{O}$ fort.

2. Der Siedepunkt bei 105° liegt vom folgenden (bei 117°) um 12° ab. Beim Erhitzen bis 109° wurde als Verlust gefunden $14,6\%$ ($2\text{H}_2\text{O} = 14,44\%$), ein ander Mal (Erhitzung bis 110°) $14,0\%$, anderseits beim Erwärmen bis zum folgenden Sieden (117°) $16,5\%$ und $15,8\%$. Mittel $15,2\%$ ($2\text{H}_2\text{O} = 14,44\%$). Hieraus ist zu schliessen, dass nach dem in Rede stehenden Sieden von 105° 2 Molecüle H_2O aus dem Salze $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verdampft sind.

3. Der Siedepunkt von 117° liegt weit vom folgenden (bei 258°) ab, so dass man die Zahl für die Verluste, welche das Sieden von 117° mit sich bringt, durch Grenzwerte einengen kann. Beim Erhitzen des Pulvers bis 123° , also nur bis dicht über 117° , fand sich ein Fortgang von 28% H_2O ($4\text{H}_2\text{O} = 28,88$), ein ander Mal von $27,88\%$, im Mittel also von $27,94\%$, beim Erwärmen bis zum folgenden Sieden ein Verlust von $31,83\%$. Nimmt man aus der zu kleinen und zu grossen Zahl das Mittel, so erhält man mit $29,88\%$ eine leidliche Annäherung an die Zahl für $4\text{H}_2\text{O}$ ($28,88\%$).

4. Das noch übrig bleibende fünfte Molecül H_2O des Kupfervitriols siedet bei 258° ab. Es wurde nach dem Erhitzen des Salzes auf 265° ein Abgang von $35,59\%$, bei einem Erwärmen auf 320° ein solcher von $36,05\%$ festgestellt. $5\text{H}_2\text{O} = 36,08\%$.

Sonach erkennt man beim $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zwei Siedepunkte des Krystallwassers; bei 105° siedet das eine, bei 162° das zweite Wassermolecül. Bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ findet man drei Siedepunkte des Krystallwassers; bei 105° sind $2\text{H}_2\text{O}$ abgesiedet; bei 117° sieden zwei weitere; das letzte Molecül H_2O hat seinen Siedepunkt bei 258° . Anscheinend tritt bei etwa $99^\circ \frac{1}{2}$ Molecül Wasser flüssig aus.

Es ist im Hinblick auf obige Ergebnisse von Interesse, dass nach den bekannten Versuchen von MÜLLER-ERZBACH auf Grund der Dampfspannung der Wassergehalt von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gleichfalls gegliedert wird in $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und beim Kupfervitriol in $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wobei rechts die Molecüle mit höherer Spannung stehen, und dass bei Temperaturen über 40° die Spannungen des 2. und 3. Molecüls beim Kupfervitriol nicht mehr unterschieden werden konnten. (Chem. Ber. 1889. II. 3181.)

Wie der Siedepunkt des Wassers hängen auch die Siedepunkte vom Krystallwasser vom Luftdruck ab, wie man leicht zeigen kann, wenn man die Erhitzung der krystallwasserhaltigen Salze in Gefässen vornimmt, die mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung stehen. Auf diese Weise konnte z. B. der zweite Siedepunkt von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leicht um etwa 20° herabgesetzt werden. Ähnliches zeigte sich auch beim Kupfervitriol.

Beobachtet man den Fortgang des Krystallwassers von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ unter dem Mikroskop, so bemerkt man an sehr dünnen $\infty\text{P}\infty$ (010) Blättchen des ersteren Salzes, dass schon bei 85° eine plötzliche Änderung der Polarisationsfarbe und sofort darauf eine Trübung der Krystalle unter Bildung eines schuppigen, faserigen noch doppelbrechenden Aggregates eintritt. Auch wenn man bis 230° erhitzt, hat man noch, allerdings schwache, Andeutungen von Polarisation. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass

schon bei 85° , wie erwähnt, Trübung der Krystallblättchen eintritt, während ein Sieden des einen Molecüls, wie gezeigt ist, erst bei etwa 105° statt hat. Die Trübung ist also durch Verdunsten unter dem Siedepunkt veranlasst. Ähnlich ist es beim Kupfervitriol. Er bekommt schon bei 70° rundliche schwarze Flecke, die sich vergrössern, ineinander fliessen und die Krystalle trübe machen. Zerdrückt man die Massen in Öl, so bemerkt man noch Wirkung auf das polarisirte Licht, auch wurde dies noch nach einer Erwärmung bis zum Weisswerden des Pulvers beobachtet.

II. Verdunsten des Krystallwassers von Heulandit.

Beim Desmin habe ich die Beobachtung gemacht, dass das Wasser dieses Zeolithes in steter Reihe verringert werden kann, und dass bei jeder Temperatur ein ihr und dem Wasserdampfgehalt der Umgebung des Minerals angepasster Gleichgewichtszustand eintritt. Man kann somit auch einen Wassergehalt im Desmin festhalten, der zwischen denen für ganze Molecüle Wasser liegt, d. h. nicht einer Vereinigung des Silicats mit dem Wasser nach „multiplen Proportionen“ entspricht, wie man es bei chemischen Verbindungen findet.

Dasselbe Verhältniss des stetigen Wasserfortganges lässt sich auch beim Heulandit nachweisen. Wie beim Desmin stellt sich in diesem Mineral stets ein Gleichgewichtszustand her, der durch Temperatur und Wassergehalt der Umgebung bedingt ist. Die Wassermengen werden stetig, d. h. nicht derart aufgenommen bzw. abgegeben, dass zwischen dem Silicat des Zeoliths und dem Krystallwasser das Verhältniss ganzer Molecüle besteht, vielmehr findet man wechselnde Verhältnisse, wie sie bei Lösungen bestehen.

Die Wasserführung des Heulandits ändert sich stetig mit den äusseren Verhältnissen der Temperatur und des Wassergehalts seiner Umgebung, so dass nur zufälligerweise die Analysen ganze Molecülzahlen Wasser geben können.

Die Formel $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verlangt $17,28\%$ Wasser, die Zusammensetzung $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $14,80\%$. Gefunden wurden von verschiedenen Analytikern (abgesehen von unwahrscheinlichen Zahlen wie 10% und $11,7\%$) etwa $14-17,5\%$,

also ein recht schwankender Gehalt an Wasser (HINTZE, Mineralogie. 2. 1760—1761).

Im Folgenden ist über die merkwürdigen Verhältnisse der Wasserführung des Heulandits und der aus ihm herzustellenden wasserärmeren Körper, der Metaheulandite, berichtet.

1. Wassergehalt des Heulanditpulvers bei wechselndem Wassergehalt der Umgebung.

Die Versuche wurden, wie auch die später folgenden, mit gepulvertem Heulandit vom Berufjord in Island angestellt.

a) Heulandit in trockener Luft über Schwefelsäure.

Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert Heulandit auch bei gewöhnlicher Temperatur schon ansehnliche Mengen Wasser. Es gaben ab 0,4557 g Heulandit

nach	41 Stunden	2,08 %
Gesamtverlust nach weiteren	120 "	2,96
" " "	48 "	3,18
" " "	48 "	3,36
" " "	114 "	3,61
" " "	240 "	4,06
" " "	90 "	4,17
" " "	90 "	4,17

Gesamtverlust nach 791 Stunden 4,17%

Es wurde also nach sehr langer Zeit Gleichgewicht erreicht.

b) Heulandit im Vacuum.

An die Leitung einer Quecksilberluftpumpe mit eingeschaltetem Behälter mit Phosphorsäureanhydrid wurden zwei Gefäße mit Heulanditpulver geschlossen und von Luft befreit.

		1.	2.
		1,8730 g	4,2255 g
Verlust nach	24 Stunden	3,26 %	3,23 %
Gesamtverlust nach weiteren	48½ "	3,90	3,92
" " "	77 "	4,27	4,28
" " "	40 "	4,46	4,47
" " "	47 "	4,54	4,54
" " "	77 "	4,70	4,70
" " "	24 "	4,75	4,76
" " "	21¾ "	4,78	4,79
" " "	41 "	4,81	4,84
Gesamtverlust nach	400¼ Stunden	4,81 %	4,84 %

Ein wirkliches Gleichgewicht wurde hiernach bei diesem Versuche selbst nach Verlauf von 400 Stunden, also nach über 16 Tagen, noch nicht erreicht, wenn sich schliesslich auch die Zahlen nur wenig, ja schliesslich wohl innerhalb der Wäagefehler änderten. Es beruht die langsame Umänderung augenscheinlich auf der herrschenden niedrigen, d. h. gewöhnlichen Zimmertemperatur von etwa 16° C., wie es sich ja auch bereits bei der Herstellung des Gleichgewichts über H_2SO_4 zeigte. Bei höheren Temperaturen stellen sich Gleichgewichte weit schneller her. Bemerkenswerth ist der recht gleichmässige Gang der Entwässerung bei beiden, doch ungleich grossen, der Quecksilberluftpumpe angeschlossenen Substanzmengen, die in ihren Verlusten schon auf dem Wege zum etwaigen Gleichgewichte übereinstimmen.

c) Heulandit in wasserdampfreicher Luft.

Es wurde Heulanditpulver unter eine in Wasser tauchende Glasglocke auf einer Unterlage in die von der Glocke eingeschlossene Luft gebracht und verschiedentlich schnell und zugedeckt gewogen.

Gewicht der angewandten Substanz . . .	1,1950 g
Zunahme nach 24 Stunden	0,87 %
Gesamtzunahme nach weiteren 90 Stunden	1,08 „

Es zeigt sich also eine deutliche Zunahme des Wassergehalts, die nicht durch sichtbaren Niederschlag von Wasser auf das Pulver hervorgerufen wurde.

Beim Stehenlassen an der freien Luft erniedrigte sich das Gewicht wieder auf seine ursprüngliche Stufe.

2. Wassergehalt des Heulandits bei wechselnden Temperaturen.

Versuche unter Benutzung von Trockenschränken, die als Gefässöfen in üblicher Weise von aussen erhitzt wurden und mit Temperaturreglern versehen waren, ergaben folgende Verhältnisse:

Angewandte Pulvermengen: 1. 3,2230 g, 2. 3,9405 g.

	Dauer der Erhitzung	Gesamtverlust in %		Mittel in %
		1.	2.	
1. Temperatur $80-85^{\circ}$.	32 Stunden	2,76	2,66	} 2,77
Zur Controle noch	24 „	2,86	2,70	
„ „ „	$17\frac{3}{4}$ „	3,09	2,84	
„ „ „	$28\frac{1}{4}$ „	2,73	2,54	

	Dauer der Erhitzung	Gesamtverlust in %		Mittel in %
		1.	2.	
2. Temperatur 100—110°.	19	4,22	3,85	3,93
Zur Controle noch	23 $\frac{3}{4}$	3,94	3,67	
" " "	55	4,16	3,93	
3. Temperatur 125°.	23	4,90	4,64	4,80
Zur Controle noch	17	4,87	4,78	
4. Temperatur 150°.	3 $\frac{1}{2}$	6,30	6,03	6,15
Zur Controle noch	16	6,29	5,96	
5. Temperatur 175°.	2 $\frac{3}{4}$	6,98	6,65	6,83
Zur Controle noch	17 $\frac{1}{2}$	7,01	6,66	
6. Temperatur 200°.	2 $\frac{1}{2}$	7,96	7,74	7,88
Zur Controle noch	2 $\frac{1}{2}$	8,04	7,94	
" " "	2 $\frac{1}{2}$	8,05	7,36	
" " "	3 $\frac{3}{4}$	8,07	7,89	
7. Temperatur 225°.	5	8,61	7,99	8,26
Zur Controle noch	2 $\frac{3}{4}$	8,50	7,95	
8. Temperatur 250°.	2 $\frac{1}{2}$	9,28	8,74	9,08
Zur Controle noch	3 $\frac{1}{4}$	9,30	8,98	
9. Temperatur 300°.	3	12,29	12,02	12,18
Zur Controle noch	2 $\frac{3}{4}$	12,31	12,08	
10. ¹ Temperatur 360°.	3	13,49	13,32	13,77
Zur Controle noch	2	14,15	13,58	
" " "	3	14,15	13,66	
" " "	2 $\frac{1}{4}$	14,12	13,68	
11. Temperatur 400°.	2	14,47	14,07	14,26
Zur Controle noch	3	14,44	14,03	

Unter Berücksichtigung der schwierigen Verhältnisse, die hervorgerufen werden durch die Abhängigkeit des Wassergehaltes im Zeolith vom wechselnden Wasserdampfgehalt der Luft und durch die Neigung des Materials, verlorenes Wasser schnell wieder aufzunehmen, kann man aus obigen Zahlen wohl schliessen, dass sich bei jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand herausbildet und die Gewichtsverluste alle möglichen Grössen zwischen den Extremen 0 und 16,15 % (Glühverlust) je nach den wechselnden äusseren Verhältnissen betragen können. In den Gleichgewichtszuständen ist das Verhältniss von Silicat zum Wasser also im Allgemeinen nicht ein solches nach „multiplen Proportionen“.

¹ Die Fortsetzung des Versuches wurde bezüglich 1 mit frischer Substanz gemacht, da ein Gefäss zersprang. Angewandte Menge für 1 jetzt 1,5715 g.

Man könnte jedoch annehmen, dass vielleicht die Gleichgewichtszustände mit Bruchverhältnissen in der Molecülzahl zwischen Silicat und Krystallwasser nur scheinbare seien und dass recht lange dauernde Erhitzungen allmählich zu Gleichgewichten mit ganzzahligen Molecülverhältnissen führen. Wenn ein solcher Schluss schon aus den angeführten Verhältnissen keine sichere Unterstützung erfuhr, so wurde dennoch besonders auf diesen Umstand hin geprüft.

	Dauer der Erhitzung	Gesamtverlust in %	
		1.	2.
		1,6915 g	1,3487 g
Temperatur 140—150°.	24 Stunden	5,82 %	5,67 %
	noch 25 „	5,56	5,30
	„ 24 „	5,53	5,56
	„ 24 „	5,38	5,56
	„ 24 „	5,61	5,30
	„ 120 „	5,32	5,43
	„ 48 „	5,53	5,41
	289 Stunden	Mittel	
		5,54 %	5,46 %

Gesamtdauer der Erhitzung 12 Tage und 1 Stunde. Mittel aus 1 und 2 5,50 %.

Zwischen den verschiedenen Erwärmungen lagen nur kurze, etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündige Abkühlungspausen, in denen nur sehr wenig Wasser im Exsiccator und aus der offenen Luft in der Waage aufgenommen werden konnte, so dass die verschiedenen Heizperioden fast wie eine ununterbrochen fortlaufende Erhitzung wirken mussten. Es ist hiernach nicht wahrscheinlich, dass noch länger dauernde Erhitzungen sehr wesentlich andere Verlustzahlen bringen würden. Da von dem Pulver, welchem die Proben für die Dauererhitzung entnommen waren, eine Glühverlustbestimmung vorliegt, die 16,13 % Abgang ergeben hatte, so lässt sich der nach der Erhitzung auf 150° noch verbleibende Wasserrest mit 16,13 minus 5,50 = 10,63 ermitteln. Die nach der Erhitzung vorliegende Substanz ergibt kein einfaches moleculares Zahlenverhältniss zwischen Silicat und Wasser, denn die Formel $\text{Ca Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ würde noch 8,64, die Zusammensetzung $\text{Ca Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ noch 11,52 Wasser als Rest erfordern¹.

¹ $\text{Ca Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ beansprucht 82,72 Silicat und 17,28 H_2O . Eine Auftheilung des Wassergehalts auf sechs Molecüle ergibt für

Wie aus den Verlustangaben ersichtlich ist, enthält der längere Zeit auf 400° erhitzte Heulandit noch beträchtliche Mengen Wasser. Da die gewöhnlichen, mit N-Füllung versehenen Hg-Thermometer keine viel höheren Temperaturen zu messen gestatten, wurde die Fortsetzung der Versuche mit Hilfe eines Thermoelementes gemacht, dessen Anwendung in vorliegendem Falle sehr bequem ist, da man das Kügelchen der Pt- bzw. (Pt, Rh)-Drähte in die zu untersuchende Substanz hineintauchen kann und so unmittelbare Berührung zwischen Thermometer und Pulver hat. Auch sind die Temperaturangaben über 360° beim Thermoelement wohl genauer als die des N-Quecksilberthermometers. Ein kleiner, doppelwandiger, kupferner Ofen wurde mit 1,5060 g Heulandit beschickt.

	Dauer der Erhitzung	Gesamtverlust in %	Mittel in %
1. Temperatur 400°.	2 Stunden	14,67	14,67
Zur Controle noch	2¼ „	14,67	
2. Temperatur 475°.	2 „	15,21	15,27
Zur Controle noch	2 „	15,27	
„ „ „	2½ „	15,34	
„ „ „	2 „	15,24	
„ „ „	4¼ „	15,27	
3. Temperatur 555°.	2¼ „	15,47	15,46
Zur Controle noch	3 „	15,44	

Auch bei diesen hohen Temperaturen lassen sich mithin und zwar ziemlich rasch Gleichgewichtszustände erreichen. Die Wasserführung macht nicht bei bestimmten ganzen Moleculzahlen Halt. Im vorliegenden Falle betrug der Glühverlust des Pulvers, von dem ein Theil obigen Versuchen mit dem Thermoelement gedient hatte, 16,15 %.

Verlust bei 400° wie erwähnt	14,67 %	Wasserrest	1,48 %
„ „ 475 „ „	15,27	„	0,88
„ „ 555 „ „	15,46	„	0,69

1H₂O 2,88; 2H₂O 5,76; 3H₂O 8,64; 4H₂O 11,52; 5H₂O 14,40; 6H₂O 17,28.
 — Das Ausgangsmaterial mit nur 16,13% Wasser war somit schon ein Zwischenstadium zwischen CaAl₂Si₆O₁₆ · 6H₂O und CaAl₂Si₆O₁₆ · 5H₂O. Die Zahlen für den im Zeolith noch befindlichen Wasserrest würden, wenn man sie in Bezug setzt auf die Formel CaAl₂Si₆O₁₆ · 6H₂O, nur wenig umgeändert, so dass die obigen Schlüsse gültig bleiben.

Diese letzteren Zahlen fallen nicht mit der für $1\text{H}_2\text{O}$ zusammen, so dass also bei den Gleichgewichtszuständen keine einfachen Molecülzahlen entsprechende Wassermengen im Zeolith sind.

Zusammenstellung der Wasserverluste des Heulandits im Gefässöfen in % des Ausgangsmaterials mit rund $16,10\text{H}_2\text{O}$.

Temperatur	80°	105°	125°	150°	175°	200°	225°
Verluste	2,77	3,96	4,80	6,15	6,83	7,88	8,26
Wasserrest	13,33	12,14	11,30	9,95	9,27	8,22	7,84
Temperatur	250°	300°	360°	400°	475°	555°	—
Verluste	9,08	12,18	13,77	14,67	15,27	15,46	—
Wasserrest	7,02	3,92	2,33	1,43	0,83	0,64	—

Die Wasserverluste ändern sich, wenn andere äussere Bedingungen herrschen. Benutzt man nicht von aussen erhitze Trockenschränke, also sog. „Gefässöfen“ für die Wasserbestimmungen, sondern „Flammöfen“, durch welche die Flamme bezw. die Verbrennungsgase hindurchstreichen, so stellen sich die Wasserverluste infolge höheren Wassergehalts der Luft im Ofen etwas niedriger als in gewöhnlicher Luft. Bei Verwendung eines solchen Ofens wurde gefunden:

Angewandte Pulvermenge: 2,0005 g.

	Dauer der Erhitzung	Gesamtverlust in %	Mittel in %
1. Temperatur 125°.	5 $\frac{3}{4}$ Stunden	4,13	3,94
Zur Controle noch	8 „	3,93	
„ „ „	8 „	3,75	
2. Temperatur 150°.	8 „	4,83	5,10
Zur Controle noch	3 $\frac{1}{2}$ „	5,23	
„ „ „	4 „	5,16	
„ „ „	3 $\frac{1}{2}$ „	5,18	
3. Temperatur 175°.	3 „	6,20	6,17
Zur Controle noch	3 $\frac{1}{4}$ „	6,38	
„ „ „	17 „	5,93	
4. Temperatur 200°.	5 „	6,73	6,72
Zur Controle noch	22 „	6,70	
5. Temperatur 225°.	4 $\frac{1}{2}$ „	7,38	7,41
Zur Controle noch	20 „	7,43	

	Dauer der Erhitzung	Gesamtverlust in %	Mittel in %
6. Temperatur 250°.	2 Stunden	8,00	8,09
Zur Controle noch	3 $\frac{3}{4}$ „	8,18	
7. Temperatur 275°.	1 $\frac{1}{2}$ „	8,88	8,88
Zur Controle noch	3 $\frac{1}{2}$ „	8,88	
8. Temperatur 300°.	19 „	11,43	11,31
Zur Controle noch	2 „	11,18	
9. Temperatur 325°.	2 $\frac{1}{2}$ „	12,73	12,94
Zur Controle noch	3 „	12,93	
„ „ „	16 „	13,18	
„ „ „	4 „	12,93	

Fernerhin wurden an 1,3732 g Heulandit vermittelst des Flammofens noch die Verluste bei 85° im Mittel zu 2,11 %, bei 140° zu 4,68 %, bei 185° zu 6,68 %, bei 280° zu 10,29 % bestimmt, weiterhin an 1,1935 g der Verlust bei 350° zu 13,69 %.

Zusammenstellung der Wasserverluste des Heulandits im Flammofen in % des Ausgangsmaterials mit 16,10 % H₂O.

Temperatur	80°	125°	140°	150°	175°	185°	200°
Verluste	2,11	3,94	4,68	5,10	6,17	6,68	6,72
Wasserrest	13,99	12,16	11,42	11,00	9,93	9,42	9,38
Nach Formel Ca Al ₂ Si ₆ O ₁₆ · 6H ₂ O 6H ₂ O = 17,28 %	5H ₂ O =14,40		4H ₂ O =11,52				

Temperatur	225°	250°	275°	280°	300°	325°	350°
Verluste	7,41	8,09	8,88	10,29	11,31	12,94	13,69
Wasserrest	8,69	8,01	7,22	5,81	4,79	3,16	2,41
Nach Formel Ca Al ₂ Si ₆ O ₁₆ · 6H ₂ O 6H ₂ O = 17,28 %	3H ₂ O = 8,64			2H ₂ O = 5,76			1H ₂ O = 2,88

Der Vergleich der Verluste im Gefäßofen und im Flammofen zeigt deutlich (vergl. Tabelle S. 18 und 19), dass in der wasserdampfreicheren Luft des Flammofens die Abgänge an Wasser geringer sind als in der trockenen des Gefäßofens.

Sei hier noch auf die verhältnissmässig grosse Wasserabgabe besonders hingewiesen, die im Flammofen zwischen

275 und 325° eintritt. Sie fällt zusammen mit dem Trübe-
werden des Zeoliths.

3. Wassergehalt des Heulandits an verschiedenen Tagen.

Da sich die Temperatur der Luft und ihr Wassergehalt von Tag zu Tag ändern, wird man erwarten, dass die Wasserführung des Heulandits zu verschiedenen Zeiten verschieden gross ist, wenn man auch in Anbetracht der nur geringen Schwankungen besonders bezüglich der Temperatur keinen starken Wechsel vermuthen kann. Immerhin sind solche Gewichtsveränderungen eines Heulanditpulvers wägbare. Eine abgewogene Menge von 4,5455 g Heulandit wog an verschiedenen Tagen mit ihrem Gefäss (10,2705 g): 14,8160 g, 14,8210 g, 14,8200 g, 14,8170 g, 14,8180 g, 14,8210 g, 14,8245 g, 14,8185 g, 14,8220 g. Die Schwankungen betragen also nur 0,2 %.

4. Wassergehalt des Heulandits im Vacuum bei 100—110°.

Es war anzunehmen, dass im Vacuum die Verluste des Heulandits an Wasser bei erhöhter Temperatur bedeutend grösser sein würden als beim nämlichen Wärmegrad an der Luft, wie ja auch schon aus S. 13 zu ersehen ist, dass das Vacuum bei Zimmertemperatur wirkt wie eine Erwärmung auf etwa 125° an freier Luft.

Die an die Quecksilberluftpumpe geschlossenen Gefässe mit Heulanditpulver wurden zum Zwecke des Versuches in ein Ölbad gesenkt und in diesem auf 100—110° erwärmt.

Es wurde unter Anwendung zweier Pulvermengen von 4,5165 g und 2,0645 g gefunden:

	Dauer der Erhitzung	Verlust in %	
		1.	2.
Temperatur 100—110°.	20½ Stunden	8,63	8,57
	nach 47½ „	8,78	9,45
	„ 22½ „	8,85	8,91
	„ 47 „	9,12	9,08
	„ 24 „	9,19	9,08
	„ 24 „	9,19	9,10
	„ 96 „	9,36	9,35
	„ 24 „	9,45	9,47
	„ 28 „	9,51	9,47
	„ 26 „	9,56	9,47
	nach zusammen	291½ Stunden	9,56

Wenn auch vielleicht noch kein vollkommenes Gleichgewicht erzielt wurde, so ist doch jedenfalls ersichtlich, dass der Verlust von etwa 9,5% hier erheblich grösser ist als bei der Erhitzung an der Luft, an der erst bei etwa 250° solche Abgänge auftreten.

5. Wassergehalt des Heulandits in wasserdampfreicher Luft bei 200°.

Stellte sich schon bei Benützung eines Flammofens infolge seiner gegenüber der des Gefässofens wasserdampfreicherer Atmosphäre ein geringerer Wasserverlust des Heulandits ein, so musste der Verlust an Wasser noch geringer ausfallen, wenn sehr reichlich Wasserdampf in den Erhitzungsraum geleitet wurde. Gleichmässige Bedingungen liessen sich hierbei nicht einhalten, doch trat deutlich eine Abgangsverminderung heraus. Während nämlich sonst bei 200° im Trockenofen an der Luft etwa 8% Wasser aus dem Zeolith verdampfen, entwichen unter den erwähnten Verhältnissen je nach der Stärke der Dampfeinleitung nur 4,2—6,9%.

III. Wärmeausgleich des Heulandits mit seiner auf höherer Temperatur gehaltenen Umgebung.

Im Obigen wurde gezeigt, dass $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welche bei langandauerndem Erhitzen an der Luft ihren Wassergehalt auf einfache Moleculzahlen einstellen, beim Eintauchen in Räume hoher Temperatur Siedeerscheinungen des Krystallwassers zeigen. Im Gegensatz zu ihnen lässt sich, allem Anschein nach, wie erwähnt, bei Heulandit und Desmin die Wasserführung bei jedem Punkte, auch zwischen den Mengen, die einfachen Moleculzahlen entsprechen, halten. Damit steht in Verbindung, dass bei Desmin und Heulandit Siedeerscheinungen des Krystallwassers fehlen. Der Wärmeausgleich zwischen ihnen und ihrer heisseren Umgebung ist ein allmählicher, besitzt keine Sprünge¹.

¹ Vergl. aber S. 24.

I. Angewandt 4,6215 g Heulandit.

1. Aussentemperatur 220°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	52	68	84	95	100	103	112	122	130					
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	16	16	11	5	3	9	10	8						
	137	144	150	155	160	164	167	170	172	175	178	181	184	187
	7	7	6	5	5	4	3	3	2	3	3	3	3	3
	189	191	192,5	194,5	196	197,5	199	200						
	2	2	1,5	2	1,5	1,5	1,5	1						

2. Aussentemperatur 440°, allmählich ansteigend auf 506°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	217	238	263	290	316	338	357	372	386	
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	21	25	27	26	22	19	15	14		
	402	420	437	453	467	479	490	497	503	506
	16	18	17	16	14	12	11	7	6	3

II. Angewandt 4,0590 g Heulandit.

1. Aussentemperatur 175°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	26	35	45	56	66	75	82,5					
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	9	10	11	10	9	7,5	7					
	89,5	95,5	100	102,5	108	112,5	117	121	125	128	131	134
	6	4,5	2,5	5,5	4,5	4,5	4	4	3	3	3	
	136,5	139	141,5	144	146	148	150	151,5	153	154,5	155,5	156,5
	2,5	2,5	2,5	2,5	2	2	2	1,5	1,5	1,5	1	1

2. Aussentemperatur 300°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute		160	165	170,5	177	183	190	195			
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute		5	5,5	6,5	6	7	5	6			
201	207	212	217	221,5	225,5	229,5	233,5	237	240,5	243,5	246,5
	6	5	5	4,5	4	4	4	3,5	3,5	3	3
	249	252	254	256	258	260	262	263,5	264,5	265,5	
2,5	3	2	2	2	2	2	1,5	1	1		

3. Aussentemperatur 400°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute		268	275,5	283	292	300	307	313,5			
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute		7,5	7,5	9	8	7	6,5	6			
319,5	324,5	329	333	336,5	340	342	344,5	347	348,5	350	352
	5	4,5	4	3,5	3,5	2	2,5	2,5	1,5	1,5	2
	353,5	354,5	355,5								
1,5	1	1									

4. Aussentemperatur 500°, allmählich ansteigend bis 600°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute		357	365	374	385	400	414	430	445			
Demn. Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Min.		8	9	11	15	14	16	15				
	459	472,5	487	498	510	519	527,5	534	540	544	547,5	549
14	13,5	14,5	11	12	9	8,5	6,5	6	4	3,5	1,5	

III. Angewandt 6,3960 g Heulandit.

1. Aussentemperatur 105°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	23	28	33,8	39,5	45	50	54,8					
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	5	5,8	5,7	5,5	5	4,8	4,3					
	59,1	63,1	67	70,3	73,8	76	78	81,5	83,5	85,4	87,2	89
	4	3,9	3,3	3,5	2,2	2	3,5	2	1,9	1,8	1,8	

2. Aussentemperatur 210°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	92	99,2	101,4	108,3	115,2	122	128					
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	7,2	2,2	6,9	6,9	6,8	6	6					
	134	139,8	145	150	155	159	162,8	166,4	170	173,3	176,4	179
	5,8	5,2	5	5	4	3,8	3,6	3,6	3,3	3,1	2,6	
	181,9	184	186,3	188,4	190,2	192	193,5					
	2,9	2,1	2,3	2,1	1,8	1,8	1,5					

3. Aussentemperatur 315°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	198	201	207	214	222	229,4	238	245	251			
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	3	6	7	8	7,4	8,6	7	6	6,1			
	257,1	263	268,9	274	279,4	283	286,5	290	293	295,8	298,2	300,4
	5,9	5,9	5,1	5,4	3,6	3,5	3,5	3	2,8	2,4	2,2	

IV. Mit Hilfe des Thermoelements wurde der Wärmeausgleich auch bei noch höheren Temperaturen bestimmt. — Angewandt 2,701 g Heulandit. Gefäß mit dem Salz bis 415° angewärmt und dann in die Flamme des Bunsenbrenners.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	415	550	620	660	693	710	725	730	738
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	135	70	40	33	17	15	5	8	

Andere Versuche gaben ähnliche Resultate und liessen ebenfalls keine anhaltenden Siedezustände erkennen, aber doch regelmässig, wie auch die angeführten Reihen ergeben, eine bemerkenswertherweise nur geringe Temperaturzunahme um 100° herum. Hier wurde auch wohl ein förmlicher Stillstand des Temperatenausgleichs bemerkt, der infolge seiner $\frac{1}{2}$ Minute nicht erreichenden Dauer aber in den Zahlen nicht mit einer 0 erscheint. Es handelt sich hier vielleicht um das Sieden von Wasser, das aus dem Heulandit schon unter 100° ausgetreten ist, sich condensirt hat, infolge der schnellen Erhitzung noch nicht vollständig verdampft ist und sein Sieden anzeigt.

Bei dieser Gelegenheit sei weiter vermerkt, dass auch der Desmin sein Krystallwasser ohne Siedeerscheinungen abgibt, wie es z. B. folgende Reihen zeigen mögen.

Angewandte Menge 3,4220 g Desmin von Island.

1. Aussentemperatur 150° .

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	27	32	41	50	58	66	73
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	5	9	9	8	8	7	7

80	86	91,5	96	100	104	108	112	115	118	121	123,5
6	5,5	4,5	4	4	4	4	3	3	3	2,5	

126	128	130	132	134	135,5	137	138,5	140	141
2,5	2	2	2	2	1,5	1,5	1,5	1,5	1

2. Aussentemperatur 300° .

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	144	150	157,5	165	173,5	181,5	189
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	6	7,5	7,5	8,5	8	7,5	7

196	202	207	211	215	218,5	222	225	228	231	233,5	236
	6	5	4	4	3,5	3,5	3	3	3	2,5	2,5

	238,5	241	243	245	247	249	251	253	254,5	256	257
2,5	2,5	2	2	2	2	2	2	1,5	1,5	1	1

258	259	260									
	1	1									

3. Aussentemperatur 380°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	262,5	268	275	282	289	296	302				
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	5,5	7	7	7	7	6	5,5				

307,5	313	318	322,5	327	330,5	333,5	336,5	339	341,5	343,5	345	
	5,5	5	4,5	4,5	3,5	3	3	2,5	2,5	2	1,5	1,5

346,5	347,5	348	349	350							
	1	1	1	1							

4. Aussentemperatur 530°, allmählich ansteigend bis 600°.

Temperatur des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	351	361,5	376	390	405	420	436				
Demnach Temperaturzunahme des Salzes nach je $\frac{1}{2}$ Minute	10,5	14,5	14	15	15	16	18				

454	470	486	499	510	520						
	16	16	13	11	10						

IV. Parallelverlauf der chemischen und physikalischen Veränderungen des Heulandits bei seiner Erhitzung.

Die optischen Verhältnisse des Heulandits bei seiner Entwässerung sind verschiedentlich, namentlich von MALLARD und vom Verfasser untersucht worden. Unter gewöhnlichen Umständen liegt in dem Zeolith eine monokline Substanz vor mit c als erster Mittellinie in Axe b und, beim Berufjorder Vorkommen, mit a im stumpfen β -Winkel, etwa 19° zu Axe a geneigt (Fig. I, 1 und 10, S. 29).

Beim Entwässern wird der Heulandit durch Wandern der optischen Axen hintereinander drei Mal optisch einaxig¹, zuerst auf $\infty P\infty$ (010), dann auf $T = OP$ (001) und schliesslich um die im seitlichen Pinakoid gelegene Senkrechte auf der Kante nach $z = 2P$ ($\bar{2}21$), worauf die optischen Axen noch um einen beträchtlichen Winkel auseinander gehen. Zugleich verschoben sich die optischen Elasticitätsachsen.

Die Wanderung der optischen Axen zeigt auf S. 29 die Fig. I in 1—9, die Verschiebung der Elasticitätsachsen Fig. I in 10—12.

Im Flammofen, der für die Beobachtung unter dem Mikroskop eingerichtet ist, tritt die Einaxigkeit auf $\infty P\infty$ (010) bei etwa 80° ein, die auf OP (001) bei etwa 180° und die um die Senkrechte auf z bei etwa 280° . Eine Erhitzung um je 100° verändert mithin, von der Einaxigkeit auf $\infty P\infty$ (010) an bis zu der um die Senkrechte auf Kante z , den Winkel der optischen Axen um je 180° .

Die Drehung des optischen Elasticitätsellipsoids erfolgt so, dass eine seiner Axen in der krystallographischen Axe b liegen bleibt, die beiden anderen sich im seitlichen Pinakoid verschieben, derart, dass sie bei 140 — 150° sich der Kante nach z und ihrer Senkrechten anlegen (Fig. I, 11), in dieser Lage auch bei weiterer Erhitzung lange bleiben oder nur

¹ Genauer gesagt, der Winkel der optischen Axen durchschreitet die Nullgrösse und zwar zugleich oder schnell hintereinander für die verschiedenen Farben.

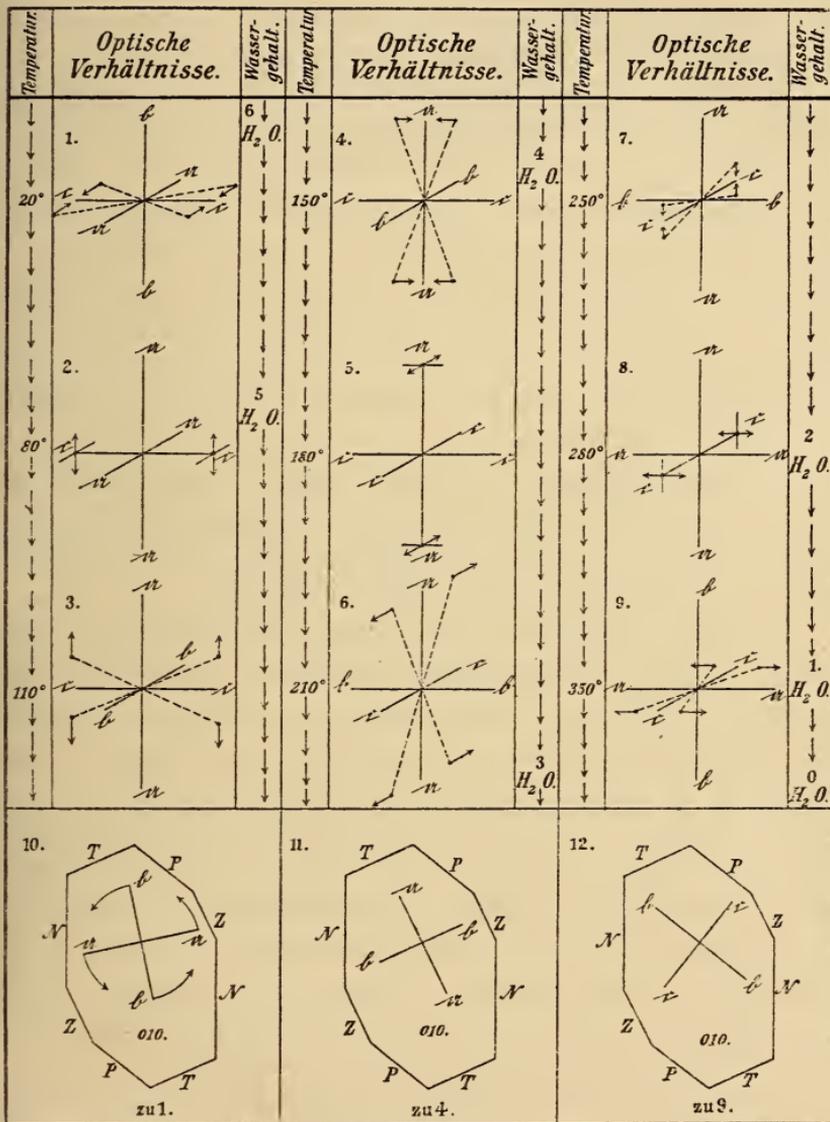
wenig sich in ihrer Stellung verändern, bis sie bei etwa 325° nach der Kante $P = P\infty (\bar{1}01)$ und ihrer Senkrechten überspringen (Fig. I, 12), zur selben Zeit, in der die Platten von Sprüngen durchzogen und deshalb bei grösserer Dicke trübe werden.

In Anbetracht der parallelen bezw. senkrechten Lage der Auslöschungen auf dem seitlichen Pinakoid zur Kante nach $z = 2P (221)$ (Fig. I, 11) bezw. später zur Kante nach $P = P\infty (\bar{1}01)$ (Fig. I, 12) könnte man, wie bereits früher vom Verfasser geschehen ist, das rhombische System für die über 150° vorliegenden Entwässerungsproducte annehmen. Letztere stellen Pseudomorphosen nach Heulandit dar, dessen monokline, pseudorhombische Form¹ bewahrt bleibt und dann von rhombischen Theilchen erfüllt wäre.

Vielfach zeigt sich, wie bekannt, aber der Heulandit schon bei gewöhnlichen Verhältnissen optisch abnorm durch Feldertheilungen und Zonenstructur auf $\infty P\infty (010)$. Platten mit kräftigen „Störungserscheinungen“, auch andere mit zarter angedeuteten Feldertheilungen, besitzen im Laufe der Entwässerung kleinere und grössere Abweichungen. So beobachtet man, dass die Auslöschungen erst gegen 250° sich der Kante nach z und ihrer Senkrechten deutlich anlegen, oder auch, dass die an $OP (001)$ stossenden Felder mit ihren Auslöschungsrichtungen ihrer eigenen Randkante sich angliedern, welche ja nur wenig von der Senkrechten auf z abweicht, dass andere Felder hingegen ihre Auslöschungen parallel und senkrecht z lagern u. s. w. Letzteres ist auch bei St. Andreasberger Krystallen der Fall, bei denen ich schon früher die Anpassung der Auslöschungen an $OP (001)$ beobachtete. Man könnte hiernach die Grenze zwischen Monoklin und Rhombisch bei 250° ziehen, ja vielleicht, im Hinblick auf die Störungen und Abweichungen, stets vom monoklinen System beim Heulandit und seinen Entwässerungsproducten sprechen und den Zustand der letzteren über 150° (bezw. 250°) als monoklin mit Annäherung an rhombische Verhältnisse auffassen, wengleich besonders der kräftige Sprung der Auslöschung bei 325° von

¹ Die pseudorhombische Form des Heulandits tritt gut heraus, wenn man durch Drehen in den Fig. I, 10—12 die Kante z von links nach rechts legt.

der Auslöschung parallel z zu der parallel P = P∞ (101) als Andeutung des Überganges von einer zu einer anderen rhombischen Gleichgewichtslage angesehen werden kann.



I. Heulandit von Island.

Nunmehr lassen sich die mit den Entwässerungsstadien des Heulandits verknüpften physikalischen Veränderungen und der Parallelverlauf beider Vorgänge herausheben und zwar am anschaulichsten figürlich.

V. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Der Überblick über vorstehende Beobachtungen zeigt, 1. dass $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ einerseits und Heulandit¹ andererseits bezüglich ihres Krystallwassers ein gegensätzliches Verhalten aufweisen.

a) Beim Verdunsten des Krystallwassers stellen sich beim Kupfervitriol und Baryumchlorid wasserärmere bezw. wasserfreie Salze her mit einfachen Molecülverhältnissen zwischen Salz und Krystallwasser, beim Heulandit¹ hingegen Gleichgewichtszustände, die von Temperatur und Wassergehalt der Umgebung abhängig sind, und bei denen Salz und Krystallwasser in bestimmten, mit den äusseren Bedingungen sich ständig ändernden, nicht in nothwendig einfachen Molecülverhältnissen stehen, welche letztere nur als Übergangsglieder der Reihe erscheinen.

b) Beim schnellen Erhitzen zeigen Kupfervitriol und Baryumchlorid Siedepunkte ihres Krystallwassers. Beim Heulandit¹ wurden bei solchem Erhitzen deutliche Siedeerscheinungen des Krystallwassers nicht beobachtet.

2. Beim Heulandit¹ entsprechen den allmählichen Änderungen im Krystallwassergehalt allmähliche, mit ersteren gesetzmässig verknüpfte Änderungen im optischen Verhalten. Die durch Wasserabgabe aus Heulandit entstehenden Metaheulandite erscheinen durch Wanderung der optischen Axen in drei Lagen, die sich hintereinander als Übergangsglieder einstellen, optisch einaxig. Im Verlaufe der Entwässerung drehen sich ferner die optischen Elasticitätsaxen in bestimmter, oben angegebener Art im seitlichen Pinakoid. Die bei 20—140° bestehenden Metaheulandite können als monoklin, die bei 140—350°, sowie die über 350° bestehenden als zwei rhombische Metaheulanditreihen aufgefasst werden.

Auf Grund dieser Erfahrungen wird man schliessen dürfen, dass das Verhältniss des Krystallwassers zum Salz bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als das einer Molecülverbindung, bei Heulandit und Desmin hingegen als das einer festen Lösung

¹ Auch Desmin.

angesehen werden kann, deren veränderlicher Siedepunkt nicht zur Beobachtung gelangt.

Natürlich stehen Kupfervitriol und Chlorbaryum einerseits und Heulandit und Desmin andererseits nicht vereinzelt da, sondern sie sind nur Repräsentanten zweier Gruppen krystallwasserhaltiger Körper.

Mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Hochschule zu Hannover.
1. Mai 1898.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: [1899](#)

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: [Beitrag zur Kenntniss der Natur des Krystallwassers 1-31](#)