

542. M. Ballo: Ueber Kohlensäurehydrat.

[Vorgetragen in der ung. Akademie der Wissenschaften am 11. Dec. 1882.]

(Eingegangen am 12. December.)

Im verflossenen Sommer hatte ich Gelegenheit ein bei Srinye-Lipoiz in Saivser Comitate vorkommendes Mineralwasser zu untersuchen, welches seit einiger Zeit im Handel unter dem Namen »Salvator« zu bekommen ist.

Dieses Wasser ist reich an freier Kohlensäure und an kohlen-sauren Salzen des Kalkes, der Magnesia, Natron und Lithion. Es enthält in einem Liter 2.326 g an Gesamtsalzen, 1.046 g an CaCO_3 0.52764 g an MgCO_3 , 0.19267 g an Na_2CO_3 , 4.00365 g an Gesamtkohlensäure, wovon 2.35571 g ganz frei, der Rest (2×0.82397 g) aber an die genannten Basen zu doppelkohlen-sauren Salzen gebunden ist. Die der Salvatorquelle reichlich entströmenden Gase bestehen aus 96.4 pCt. Kohlensäure, 3.6 pCt. Stickstoff, ausserdem Spuren von Sumpf- und Sauerstoffgas. Die übrigen Bestandtheile des Wassers sind schwefel-saures Natron und Kali, borsaures Natron, Chlornatrium, Brom- und Jodnatrium, Thonerde und Kieselsäure. Eisen ist in dieser Quelle nicht nachweisbar.

Abgesehen von den selteneren Bestandtheilen, ist das Salvatorwasser als rein alkalischer Sauerling zu betrachten.

Was mich aber an diesem Wasser am meisten überraschte, war das Verhalten der darin enthaltenen Kohlensäure. Trotz der grossen Menge derselben moussirt das Wasser bei 8—10° R. nicht und auch bei höherer Temperatur im Allgemeinen nur schwach. In einem offenen, blos mit einer Glastafel bedeckten Glase scheidet sich nach Tagen, unter Umständen selbst nach Wochen kaum mehr kohlen-saurer Kalk ab, als eine dünne an der Oberfläche des Wassers schwimmende Scheibe ab. Beim Erhitzen geschieht dies rascher; doch hatte ich oft Gelegenheit zu beobachten, dass die abgeschiedenen Salze, beim Hinzufügen einer neuen Portion des Mineralwassers sich oft wieder trotz der höheren Temperatur vollkommen lösten.

Dies Verhalten der im Salvatorwasser vorkommenden Kohlensäure war es, welches mich auf die Idee brachte, dass in den wässrigen Lösungen die Kohlensäure als Hydrat vorkommt. Die Thatsache, dass kohlen-säurehaltiges Wasser unlösliche Carbonate in Form von Bicarbonaten löst, erinnert zu sehr an die Bildung von sauren Sulfaten aus Schwefelsäurehydrat und den normalen Sulfaten, um in der Lösung die Gegenwart von Kohlensäurehydrat nicht anzunehmen; allein diese Reaktion kann doch nicht als genügender Beweis für die Existenz eines Hydrates in der Kohlensäurelösung gelten, da mit demselben

Rechte angenommen werden kann, dass das Hydrat erst im Momente der Einwirkung auf das Carbonat gebildet wurde.

Ein schlagender Beweis für die Existenz des Kohlensäurehydrates war es jedoch, als es gelang, ein Metall aufzufinden, welches in der Kohlensäurelösung sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Als solches eignet sich vorzüglich das Magnesium, welches nach Liebig auf das Wasser selbst bei der Siedehitze nicht einwirkt. Nach Bussy entwickelt das Magnesium bei der Siedehitze aus dem Wasser etwas Wasserstoff; dies ist jedoch, wie aus dem Folgenden ersichtlich; nur auf einen Kohlensäuregehalt des von Bussy verwendeten Wasser zurückzuführen; auf vorher ausgekochtes Wasser übt Magnesium keine Wirkung.

Als ich in einen mit Salvatorwasser gefüllten Cylinder ein Bündel Magnesiumband brachte und über Wasser umstülpte, erfolgte sofort eine starke Entwicklung von Kohlensäureanhydrid; dieselbe liess jedoch alsbald nach, und nun entwickelten sich an der Oberfläche des Metalles stetig und Stunden hindurch eine Menge Gasbläschen, die beinahe aus reinem Wasserstoff bestanden.

Als ich denselben Versuch mit einem gewogenen Magnesiumbündel wiederholte, fand ich, dass in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden 0.0248 g Magnesium gelöst wurden, wobei ich bemerken muss, dass nach dem Herausnehmen des Magnesiums aus der Flüssigkeit und Trocknen die anhängende kohlensaure Magnesia vor dem Wägen mittelst Hindurchziehens des Bandes zwischen Fliespapier entfernt werden musste. Nachdem das gleichzeitig gebildete Gas mittelst Kali von Kohlensäure befreit wurde, mass ich es auf gewöhnliche Weise und reducirte auf 0° und 760 mm Barometerstand. Es wurden so 22.5 ccm erhalten (Theorie 23 ccm). Ein Atomgewicht Magnesium hatte also, wie erwartet, 2 Atomgewichte Wasserstoff frei gemacht.

Da nun im Salvatorwasser neben Kohlensäure auch saure, kohlensaure Salze vorkommen, so war zunächst die Einwirkung des Magnesiums auf diese, von einander gesonderten Verbindungen zu untersuchen, wobei sich ergab, dass das Metall sowohl auf die Kohlensäure, als auf die sauren Salze derselben, unter Wasserstoffentwicklung einwirkt.

Beim Zusammenbringen des Magnesiums mit gewöhnlichem im Handel vorkommenden Sodawasser sowohl, als auch solchem, welches ich aus destillirtem Wasser selber bereitete, wurden ganz dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei Anwendung des Salvatorwassers: zunächst stürmische Entwicklung von vorwiegend Kohlensäure, später dann langsame aber stetige Entwicklung von beinahe reinem Wasserstoff.

Die anfängliche stürmische Gasentwicklung schreibe ich der auf der Oberfläche des käuflichen Magnesiums befindlichen rauhen Rost-

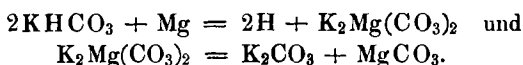
schichte zu, welche erst gelöst werden muss, bevor das Metall zur Wirkung gelangen kann.

Aus diesen Versuchen folgt unzweifelhaft, dass in einer Kohlensäurelösung Kohlensäurehydrat als solches angenommen werden muss. Je verdünnter die Lösung um so stabiler ist bekanntlich die Verbindung, ebenso, je niedriger die Temperatur der Lösung oder je grösser der Druck ist, der auf ihr lastet. Sehr verdünnte Lösungen dissociiren selbst bei höherer Temperatur nur schwierig; aber selbst in den verdünntesten Lösungen lässt sich das Hydrat mit Hilfe von Magnesium nachweisen.

In einer Lösung von Kaliumbicarbonat löst sich das Magnesium, zumal in der Wärme, unter starker Kohlensäureentwicklung. Nach längerer Zeit scheidet sich dann ein Magnesiumsalz ab, welches nach der Formel $MgCO_3 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist. Ich erhielt bei der Analyse des Salzes:

		Theorie
MgO . . .	28.74	28.99 pCt.
CO ₂ . . .	31.61	31.88 »
3H ₂ O . . .	—	39.13 »

Es gelingt weder in der Kälte, noch in der Wärme das gesammte Bicarbonat zu zersetzen. Nach dem Abfiltriren des oben erwähnten Magnesiumsalzes erhielt ich beim Eindampfen der Lösung viel unzersetztes Bicarbonat, welches neben 46.53 pCt. K₂O aber auch 1.7 pCt. MgO enthält. Hieraus folgt, dass der Bildung von MgCO₃ die Bildung eines Doppelsalzes vorhergeht:



Die letzten Mutterlaugen trocknen an der Luft selbst nach längerer Zeit nicht ein, zum Beweis, dass darin Kaliumcarbonat vorhanden ist.

Viel energischer ist die Einwirkung des Magnesiums auf das Natriumbicarbonat. Dieses wird schon in der Kälte vollständig in demselben Sinne, wie das Kaliumsalz zersetzt. In dem ausgedehnten Magnesiumsalz fand ich einmal 28.55 pCt. MgO, ein andermal 29.33 pCt.; bei 100° getrocknet verlor das erste Salz 11.8 pCt., das zweite 13.26 pCt. an Gewicht. Nach H. Rose beträgt dieser Gewichtsverlust 15.27 pCt. Möglicherweise hatte ich nicht lange genug (2 Stunden) getrocknet. Auf die Differenz kommt es nicht an, da hier nicht einfach ein Wasserverlust, sondern eine Dissociation des Salzes vorliegt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich beim Eindampfen nur normal kohlensaures Natron, welches etwas magnesiumhaltig war. Durch Titration fand ich in dem getrockneten Salze 59.68 pCt. Na₂O austatt 58.49 pCt.

Auf die normalen kohlensauren Salze des Kaliums und Natriums wirkt das Magnesium nicht ein. Enthalten diese Salze jedoch auch nur Spuren, durch die Bestimmung der Kohlensäure nicht mehr erkennbare Mengen an doppeltkohlensaurem Salz, so entsteht dennoch eine deutlich wahrnehmbare Gasentwicklung, wenn man ein Stückchen Magnesiumband in die Flüssigkeit taucht. Wenn zur Lösung des zu prüfenden Salzes vorher ausgekochtes Wasser verwendet wurde, so lässt sich das Magnesium als Reagens nur Nachweisung von Bicarbonaten anwenden. Ich fand, dass längere Zeit hindurch aufbewahrtes Kaliumcarbonat stets auf diese Art nachweisbare Mengen von Bicarbonat enthält.

Im Verlaufe dieser Arbeit hatte ich Gelegenheit mich zu überzeugen, dass das Natriumbicarbonat nicht allein durch Magnesium, sondern auch durch die Wärme viel leichter zersetzt wird als das Kaliumsalz. Da ich über die Dissociation dieser Salze keine näheren Angaben finde, so mag es mir erlaubt sein, eines approximativen Versuches Erwähnung zu thun, welcher diese Verhältnisse genügend nachweist.

Ich erhitzte die zwei käuflichen Salze gleichzeitig bei langsam sich steigender Temperatur, und wog von Zeit zu Zeit und beobachtete die folgenden Gewichtsverluste:

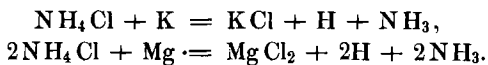
100 Th KHCO_3 verloren an Gewicht:	100 Na HCO_3 verloren an Gewicht:
1) $1\frac{1}{2}$ Std. bei $97-99^\circ \text{C}$. erhitzt: 0.439	19.091 pCt.
2) 2 » später (Temp. b. 110°): 0.356	7.657 »
3) $3\frac{1}{2}$ » » (Temp. b. 105°): 0.130	5.991 »
4) 2 » » (Temp. b. 135°): 16.860	0.329 »
5) 1 » » (Temp. b. 137°): 6.309	0.015 »

Während demnach das Natriumsalz schon unter 100°C . stark und rasch dissociirt, zersetzt sich das Kaliumsalz bei dieser Temperatur kaum. Das letztere beginnt erst bei einer Temperatur sich zu zersetzen, welche zwischen 110 und 135° liegt.

Hinsichtlich des Verhaltens bei höherer Temperatur sowohl, als auch gegen das Magnesium ist ein weiterer Unterschied zwischen dem sauren kohlensauren Kalium und dem sauren kohlensauren Natrium gegeben.

Ich will noch daran erinnern, dass nach Wöhler (s. Gmelin's Chemie 6. Aufl., II. 1, 426.) das Magnesium sich in Salmiak und kohlensaurem Ammon ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Da mir die näheren Angaben hierüber unbekannt sind, so bin ich auf diese Reaktion nicht weiter eingegangen und erwähne nur, dass auch im Ammoniumcarbonat bei dieser Gelegenheit ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag (wahrscheinlich ebenfalls $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$)

entsteht, während in der Salmiaklösung Ammoniak frei wird. Das Magnesium wirkt demnach auf Salmiak auf die Art des Kaliums (Davy, Gmelin's Chemie I. 2, 568):



So wie auf die sauren Salze der Kohlensäure, wirkt das Magnesium auf die sauren Salze anderer organischer Säuren. So löst es sich beispielsweise unter Wasserstoffentwicklung in einer Lösung des Weinstein. Auch aus den Lösungen der freien Säuren scheidet es Wasserstoff aus unter Bildung von Magnesiumsalzen.

Endlich fand ich, dass auch in den Lösungen anderer Säuren, welche bisher bloss als Anhydride bekannt waren, das Magnesium sich unter Wasserstoffentwicklung auflöst. So z. B. ist die Wasserstoffentwicklung in der wässrigen Lösung der schwefligen Säure gerade stürmisch. Beim Erkalten krystallisirt schweflige Säure Magnesia heraus. Es unterliegt demnach keinen Zweifel, dass auch in der wässrigen Lösung der schwefligen Säure ein Schwefligsäurehydrat angenommen werden muss.

Die Existenz des Kohlensäurehydrats lässt die kohlensäurehaltigen Mineralwässer und Getränke in einem anderen Lichte wie bisher erscheinen. Man war bisher gewohnt darin eine Verbindung, das Kohlensäureanhydrid, anzunehmen, welchem höchstens »schwach saure« Eigenschaften zugeschrieben wurden. Nun ist aber thatsächlich darin ein Säurehydrat enthalten, welches selbst gewisse Metalle unter Wasserstoffentwicklung aufzulösen vermag, und welchem demnach gar nicht so unbedeutende saure Eigenschaften zukommen.

Die Menge des in einem Mineralwasser vorkommenden Kohlensäurehydrats hängt nicht allein von den Druck- und Temperaturverhältnissen ab, sondern auch von der Menge der gleichzeitig vorhandenen kohlensauren Alkalien. So wie die Schwefelsäure pyro- und über-schwefelsaure Salze bildet, ebenso kann in solchen Mineralwässern, wie z. B. dem Salvatorwasser, das Vorhandensein solcher überkohlensaurer Salze angenommen werden, welche als schwieriger dissociirbar das oben geschilderte Verhalten dieses Wassers genügend erklären würden. Indem nun solche Salze im Sodawasser, Biere und im Champagner nicht vorhanden sind, so kann dass Kohlensäurehydrat in diesen Getränken, wenigstens im Augenblicke des Consums nicht in so grosser Menge, wie in den alkalischen Sauerlingen vorhanden sein.