

458. Paul Rohland: Ueber einige Hydratationsreactionen.

(Eingang am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Alle Hydratationsreactionen haben einige Eigenschaften gemeinsam; es sind Vorgänge, welche freiwillig verlaufen können, deren Reaktionsgeschwindigkeit aber durch Zusätze anderer Stoffe in sehr geringer Menge beeinflusst wird. Ein weiteres allgemeines Kennzeichen ist, dass das Wassermolekül als solches an der Reaction theilhaftig ist, im Gegensatz zu den chemischen Processen, bei denen nur ein Theil desselben — etwa die Hydroxylgruppe wie bei der Bildung basischer, anorganischer Salze oder der Darstellung von Oxyssäuren aus halogenisirten oder diazotirten Säuren — in Reaction tritt. Ferner zeichnen sich alle Hydratationsreactionen dadurch aus, dass durch Temperaturänderung ihre Reaktionsgeschwindigkeit auf das Empfindlichste tangirt wird; in viel stärkerem Maasse, als es bei sehr vielen anderen Reactionen der Fall ist.

Diese in sehr geringer Menge zugesetzten Stoffe oder Katalysatoren können ihrer Menge und chemischen Individualität nach unverändert bleiben, primär wirken, oder sie können — secundär — mit dem Körper, dessen Reaktionsgeschwindigkeit sie beeinflussen, reagiren.

Es steht nichts im Wege, auch einige organische Reactionen als Hydratationsreactionen aufzufassen, da auch auf sie die oben erwähnten, charakteristischen Merkmale zutreffen; auch die Inversion des Rohrzuckers, die Umwandlung von Acetamid in essigsaures Ammonium, die Inversion des Salicins¹⁾ sind Reactionen, welche unter Aufnahme eines Wassermoleküls vor sich gehen, und bei welchen Säuren als Zusätze wirksam sind; das katalytische Moment Bergende ist die Concentration der freien Wasserstoffionen, welchen in sehr angenäherter Weise proportional die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt wird.

Einige anorganische Hydratationsreactionen sind, weil technisch wichtig, von besonderem Interesse: die Hydratation des Calciumoxyds im Portland-Cement und die Hydratation des Calciumsulfats. Canolot²⁾ hat zuerst beobachtet, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Hydratation des Calciumoxyds vollzieht, durch Chlorcalcium beschleunigt wird. Wie ich gezeigt habe³⁾, besitzt, neben sehr vielen sich indifferent verhaltenden Stoffen, eine Anzahl Körper, welche in einer weiter unten folgenden Tabelle zusammengestellt sind, die Eigenschaft, sowohl beschleunigend wie verzögernd die Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumoxyds zu beeinflussen.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 18, 240.

²⁾ Bulletin de la société d'Encouragement etc. 1890.

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 28 (1899).

Dieselben Stoffe sind es nun auch, die, wenn sie in sehr geringer Menge zugesetzt werden, auf die Hydratationsgeschwindigkeit im Portland-Cement die gleiche Wirkung ausüben.

Die bei der Hydratation des Calciumoxyds inactiv sich verhaltenden Körper sind auch hier wirkungslos; der Einfluss der positiv oder negativ wirkenden ist sogar dem Grade nach bei beiden Reactionen bemerkbar.

Dadurch glaube ich einen einigermaassen sicheren Nachweis, welcher auf rein chemischem Wege schwerlich erbracht werden kann, dafür gefunden zu haben, dass im beträchtlichen Maasse nicht gebundenes Calciumoxyd im nicht hydratisirten Calciumoxyd enthalten ist¹⁾. Dann sind zwar Fälle bekannt geworden, bei denen ein und derselbe Stoff bei verschiedenen Reactionen die Reaktionsgeschwindigkeit derselben nach der positiven wie negativen Seite beeinflusst, bei derselben Reaction aber übt unter sonst gleichen Bedingungen der gleiche Stoff die gleiche Wirkung aus. Bei der Reaction der Jodwasserstoffsäure mit Bromsäure²⁾ wirken chromsaure Salze, wie Kaliumchromat und Kaliumdichromat, auf die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigend, während sie sich bei der Hydratation des Calciumoxyds als Verzögerer erweisen.

Einen interessanten Vergleich bietet die Hydratation des Gypses, die Bildung des Calciumsalzes der hexahydrirten Schwefelsäure. Wenn man die beiden Moleküle Wasser nicht als Krystallwasser, sondern als Constitutionswasser auffasst, so liegt eine Reaction vor, welche mit der Hydratation des Calciumoxyds Verwandtes hat; trotzdem wirken hier die Zusätze oder Katalysatoren in ganz verschiedener Weise.

	Calciumoxyd	Portland-Cement	Calciumsulfat
NaCl	0	0	→
LiCl	0	0	
CaCl ₂	→	→	0
AlCl ₃	→	→	→
$\left. \begin{array}{l} K_2Cr_2O_7 \\ CaCrO_4 \end{array} \right\}$	←	←	→
$\left. \begin{array}{l} B(OH)_3 \\ Na_2B_4O_7 + 10 H_2O \end{array} \right\}$	←	←	←
Na ₂ CO ₃	→	→	←
K ₂ SO ₄	←	←	→

¹⁾ Zeitschr. für Baumaterialienkunde No. 8 und 9 u. f. 1900.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 27, 213.

In der vorstehenden Tabelle sind die Körper, welche vorzüglich die Reactionsgeschwindigkeit dieser Vorgänge entweder beschleunigend oder verzögernd beeinflussen, vergleichend zusammengestellt worden:

Der Pfeil nach rechts deutet die die Reactionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit.

Was die quantitativen Beziehungen anbetrifft, so kann nur gesagt werden, dass eine sehr angenäherte Proportionalität zwischen der Concentration der verwendeten Lösung, bezw. der Menge des zugesetzten Stoffes und seiner Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit stattfindet. Ausserdem ist erkennbar — und es scheint diese Thatsache eine Verallgemeinerung auf alle Hydratationsreactionen zu gestatten —, dass in den Fällen, in welchen die Reactionsgeschwindigkeit einen sehr grossen Werth besitzt, der zugesetzte Stoff, möge er eine Beschleunigung oder Verzögerung veranlassen, eine grössere Wirkung erzielt, als in denen, in welchen die Hydratationszeit gross ist. Ferner macht sich die Beziehung geltend, dass diese Beeinflussung für geringere und mittlere Zusätze relativ grösser ist, als für grosse Zusätze, gleichgültig ob dieselben beschleunigender oder verzögernder Natur sind.

Die Ursachen dieser Vorgänge liegen im Dunkeln; es kann keine spezifische Eigenschaft des Zusatzes oder Katalysators sein, die Reactionsgeschwindigkeit, mit welcher die Wasserbindung bei den Hydratationsreactionen erfolgt, in einem ganz bestimmten Sinne zu beeinflussen; denn während z. B. Chlornatrium bei der Wasseraufnahme des Calciumsulfats beschleunigend wirkt, verhält es sich bei der Hydratation des Calciumoxyds, bezw. des Portland-Cements indifferent. Kaliumbichromat wirkt bei der ersten Reaction im positiven, bei der zweiten im negativen Sinne. Natriumcarbonat verzögert die Reactionsgeschwindigkeit des ersten Vorganges, während es bei dem zweiten eine starke Beschleunigung hervorbringt. So bleibt einstweilen nur die Ermittlung weiterer Thatsachen und deren Zusammenfassung übrig.