

Beiträge zur Kenntniss der Hydratbildung von Salzen.

Von Dr. **Hermann Hammerl**,

Privatdocent.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1882.)

Unsere Kenntnisse über die Hydrate der Salze sind noch recht lückenhafte. Wir kennen zwar von vielen Salzen eine ganze Reihe von Hydraten, auch sind die Umstände und Bedingungen, unter welchen diese erhalten wurden, in vielen Fällen genau angegeben. Wir sind aber nicht in der Lage auch nur von einem Salze zu behaupten, dass wir alle seine möglichen Hydrate kennen, da uns eine Methode fehlt, dieselben sicher zu erhalten. Die Darstellung derselben war nämlich bisher mehr oder weniger dem Zufall unterworfen, es wurde eben herumprobt und dann bald bei dieser, bald bei jener Concentration oder Temperatur ein neues Hydrat erhalten. Die von J. Thomsen¹ angewendete Methode, die Salze im höchst wasserhältigen krystallisirten Zustande zu pulverisiren und bis zum berechneten Wassergehalte eines gewünschten Hydrates zu trocknen, kann uns nicht befriedigen, denn sie gibt uns nicht die genügende Garantie, ob wir wohl wirklich das beabsichtigte Hydrat und nicht ein dem zugehörigen Procentgehalt entsprechendes Gemisch von Hydraten auf diese Weise erhalten. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Methode die Kristallsegmente von der Oberfläche aus nach Innen wasserärmer werden, ohne immer eine homogene Zusammensetzung anzunehmen. Es ist desshalb auch zu bezweifeln, ob J. Thomsen bei seinen Messungen der Wärmetönungen für die Bildung der verschiedenen Hydrate wirklich das gemessen hat was er beabsichtigte, da durchaus nicht anzunehmen ist, dass die Wärmetönung bei Bildung eines Hydrates gleich gross sei, wie

¹ Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XVIII, p. 1.

die Wärmetönung bei Bildung eines Gemisches mehrerer Hydrate von gleicher procentischer Zusammensetzung.

Diese Erwägung findet auch ihre Anwendung auf die Untersuchungen über den Zusammenhang der Dampfspannungen (Dissociationstensionen) zweier Hydrate und ihrer Überführungswärmen, worüber von Debray¹, Wiedemann², Alex. Naumann³, Precht und Kraut⁴, Parreau⁵, A. Horstmann⁶ und L. Pfaundler⁷ werthvolle Untersuchungen vorliegen.

Dieselben haben, wie bekannt, zu keinem befriedigenden Resultate geführt, indem die berechneten Wärmetönungen mit den beobachteten nicht übereinstimmen und die Messung der Tensionen grosse Divergenzen und überhaupt Schwierigkeiten ergeben hat. Ich selbst habe die etwas mühsame Berechnung der Wärmetönung für die Hydratbildung der Salze $Mg\ SO_4 + 7H_2O$, $Sr\ Cl_2 + 6H_2O$ und $Cu\ SO_4 + 5H_2O$ durchgeführt, da über das erste neue Dampfspannungen von Wiedemann, über die beiden letzteren von Parreau bekannt gegeben worden sind. In allen drei Fällen ergibt sich aber auch nicht ein annähernder richtiger Werth für die Wärmetönung, welche bei der Bildung dieser Hydrate aus dem wasserfreien Salz entsteht.

Es lässt sich nicht läugnen, dass die Dampfspannungsbestimmungen von Salzhydraten äusserst schwierig auszuführen sind, aber grösstentheils hat man vergessen auf den eigentlichen physikalischen Zustand des Salzhydrates Rücksicht zu nehmen. Man hat einem Hydrate eine gewisse Dampfspannung zugeschrieben, obwohl dasselbe als solches gar nicht vorhanden war, es war vielmehr ein mehr oder weniger verwittertes höheres Hydrat.

Einer Einladung des Herrn Prof. L. Pfaundler folgend, habe ich nun zu allererst als das Nächstliegende untersucht, ob nicht die Bildung der aufeinanderfolgenden Hydrate ausschliess-

¹ Compt. Rend. Bd. 66, p. 194.

² Pogg. Jubelb. 1874, p. 474.

³ Berl. Ber. 1874. p. 1573.

⁴ Liebig. Ann. Bd. 178, p. 129.

⁵ Wiedem. Ann. Bd. I, p. 39.

⁶ Liebig. Ann. Supplem. Bd. VIII, p. 112. — Berl. Ber. 1871, p. 760.

⁷ Berl. Ber. 1876, p. 1153.

lich eine Function der Temperatur ist, bei welcher die Krystallisation erfolgt, so zwar, dass man alle zwischen zwei Grenzen überhaupt möglichen Hydrate erhalten müsste, indem man die Krystallisation nach und nach bei allen zwischen den entsprechenden Grenzen liegenden Temperaturen vor sich gehen lässt. Die bisherigen Erfahrungen geben hierüber keinen genügenden Aufschluss. In der grossen Mehrzahl der Fälle blieb die Temperatur der Lösung während der Krystallisation nicht constant, es war nicht dafür gesorgt, dass für jede Temperatur eine gesättigte Lösung der Krystallisation ausgesetzt wurde. Soll die Untersuchung methodisch durchgeführt werden, so muss man die noch nicht gesättigte Lösung eines Salzes der Reihe nach auf constant bleibende Temperaturen bringen und die Krystallisation statt durch Abkühlung durch allmälige Entführung des Lösungsmittels erzwingen, wobei insbesondere darauf zu sehen ist, dass durch diese Entführung die Lösung keine locale Abkühlung erleide, was der Fall sein könnte, wenn die Wegführung des Lösungsmittels nur durch Verdampfen an der Oberfläche der ruhig stehenden Lösung erfolgte. Man erreicht nämlich die Bildung von Salzhydraten hie und da auch auf die Weise, dass man eine gesättigte Lösung über Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe stellt und dadurch die langsame Wegführung von Wassermoleculen bewirkt. Dabei entwässert sich nun die an der Oberfläche liegende Schicht zuerst, es bilden sich Krystalle eines Hydrates, das vielleicht gar nicht entstehen würde, wenn die ganze Salzlösung einem gleichförmigen Entwässerungsprocess unterworfen wäre. Letzterer wird nun durch folgende zwei Methoden erzielt:

1. Man nimmt die Lösung eines Salzes, welche für eine bestimmte Temperatur noch nicht ganz gesättigt ist und lässt durch dieselbe einen trockenen Luftstrom gehen, der einerseits die Lösung gleichsam umrührt, anderseits durch eine allmälige Fortnahme von Wassermoleculen zur Herauskristallisirung eines Hydrates Anlass gibt. Damit keine Übersättigung eintrete, wird man von Zeit zu Zeit in die Lösung solche Krystalle hineingeben, deren Kommen man vermuthet.

2. Die allmälige Krystallisation kann aber auch dadurch erreicht werden, dass man eine Lösung bei einer bestimmten

Sättigungstemperatur und dem dieser entsprechenden Druck zum Sieden bringt und die sich bildenden Wasserdämpfe durch Condensation wegführt.

Ich führte zunächst einige Versuche mit kohlensaurem Natron Na_2CO_3 nach der ersten Methode aus. Von diesem Salze kennt man bereits schon das 1., 3., 5., 6., 7., 10. und 15. Hydrat, so dass also die Bildung einer ganzen Reihe von bereits bekannten oder noch nicht bekannten Hydraten zu erwarten war, falls die Entstehung derselben überhaupt ausschliesslich eine Function der Temperatur ist.

Eine Eprouvette wurde mit einer für die Versuchstemperatur beinahe gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron gefüllt und mit einem Stopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen. Durch eine derselben ging die Zuleitungsröhre der getrockneten Luft, die desshalb unter der Flüssigkeit mündete, durch die andere die Abführungsröhre der feuchten Luft; endlich steckte noch ein Thermometer in dem Stopfen, um die Temperatur der Lösung genau bestimmen zu können. Die Eprouvette befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur vermittelst eines Thermostaten innerhalb eines sehr kleinen Intervalles constant erhalten wurde. Die Luft ging vor Eintritt in die Lösung durch concentrirte Kalilauge, um die Kohlensäure derselben zu absorbiren, dann durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteine und Chlorcalciumröhren, so dass sie vollkommen trocken wurde. Der Luftstrom wurde so lange durchgeleitet, bis sich genug Krystalle gebildet hatten, um 3—4 Analysen nach der Trockenmethode ausführen zu können.

Die Trennung der gebildeten Krystalle von der Mutterlauge ist bekanntlich sehr schwierig auszuführen, trotzdem ist es mir in den meisten Fällen durch folgende Manipulation gelungen, dieselbe frei von der Mutterlauge zu erhalten. Ich erwärmte eine dicke Lage von Filtrirpapier genau auf die Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt wurde, bei der die Krystalle entstanden. Zwischen solchem präparirten Papier wurden die Krystalle, nachdem die Mutterlauge davon abgegossen worden war, durch möglichst starkes Pressen in der hydraulischen Presse von der noch anhängenden Mutterlauge befreit. Genau abgewogene Mengen der auf diese Weise erhaltenen Krystalle wurden nach der Trockenbestimmungsmethode analysirt.

Nach diesem Verfahren wurden bei den Temperaturen 5°, 12°, 14°, 21°, 36°, 45°, 50°, 60°, 65°, 71°, 92° und 104° je 3—4 Versuche ausgeführt. Dieselben dauerten bei den niederen Temperaturen 10—12 Stunden, bei den höheren jedoch nur 3—4 Stunden.

Für die Temperaturen 5°, 12°, 14° und 21° C. erhielt ich jedesmal die Krystalle des 10. Hydrates, die durch die Analyse erhaltenen Procentgehalte differirten von dem berechneten höchstens um 0.5⁰/₀.

Bei den übrigen Temperaturen, bei 36° und oberhalb derselben erhielt ich jedoch vollständig widersprechende Resultate, die bei einer und derselben Temperatur wiederholten Versuche ergaben keine übereinstimmende Werthe. Der Grund davon lag in der gleichzeitigen Bildung zweier verschiedener Hydrate. Die Zuleitungsröhre der trockenen Luft war natürlich an den Wandungen benetzt, es bildete sich daher beim Eintritt der trockenen Luft zunächst hier ein Hydrat von sehr geringem Wassergehalte, das sich auch auf dem Wege, den die Luftblasen nahmen, röhrenförmig fortsetzte und erst auf diesen Röhren setzten sich die eigentlichen Krystalle an. Da es nun nicht möglich war, diese beiden Hydrate von einander zu trennen, so hing der Procentgehalt rein nur von dem Mengenverhältniss der beiden gebildeten Hydrate ab. Diese Röhrenbildung gab auch Anlass zur häufigen Verstopfung der Röhre, so dass ich statt der einfachen Zuleitungsröhre eine T förmige Röhre anzuwenden gezwungen war, durch deren einen Schenkel ein Glasstab luftdicht hindurch ging, mit welchem ich die untere Öffnung derselben wieder frei machen und die Röhrenbildung, wenn nicht vollständig verhindern, so doch vermindern konnte. Trotz alldem war es mir nicht möglich aus dem erhaltenen Procentgehalte irgend welche Schlüsse ziehen zu können.

Bei näherer Überlegung findet man, dass das Fehlerhafte dieser Methode in dem Umstande liegt, dass die Dissociationstension der entstandenen Krystalle grösser ist als die Dampftension in der eintretenden Luft. Die Letztere muss daher trocknend auf die erst gebildeten Krystallen wirken. Man sollte also die Luft zuvor mit soviel Wasserdampf sättigen, dass die Dampftension derselben gleich ist jener der erwarteten Krystalle. Allein

dann würde die Operation sich allzusehr verlangsamt haben, da sie ohnehin schon sehr langwierig war.

Ich versuchte also die zweite Methode, bei bestimmten Temperaturen gesättigte Lösungen durch Änderung des Druckes und Constanthaltung der Temperaturen zum Sieden zu bringen.

Ein Kolben mit starken Wandungen und seitlicher Ansatzröhre war mit der für die Versuchstemperatur gesättigten Lösung gefüllt und mit einem Stopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen; eine für das Thermometer, die zwei anderen für zwei kurze, dicke Kupferdrähte, an welche zwei Platindrähte angelöthet waren, um nämlich einen schwachen elektrischen Strom zur Verhütung der Siedeverzüge durch die Flüssigkeit gehen zu lassen. Die Ansatzröhre des Kolbens führte zum Liebig'schen Kühler, letzterer stand mit der Luftpumpe in Verbindung. Zur besseren Constanthaltung des Druckes und Messung desselben war ein grosses Reservoir und ein Manometer eingeschaltet. Die Verbindungen der einzelnen Theile des Apparates waren so gut dicht gemacht, dass selbst beim niedrigsten Druck von 10 Mm. der Stand des Manometers während einer halben Stunde sich nicht änderte, obwohl das Sieden der Lösung stattfand. Der Druck stieg nach dieser Zeit ein wenig in Folge der unvollständigen Condensation des Wasserdampfes, der den Druck im Innern erhöhte.

Der Kolben befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur um 2—3° C. höher war, als die im Innern des Kolbens, damit die zur Unterhaltung des Siedens nöthige Wärmemenge gleichmässig zugeführt wurde. Bei jedem Versuche wurde eine für die Versuchstemperatur sehr nahe gesättigte Lösung in den Siedekolben hineingegeben und dann so lange die Luft aus Reservoir, Vorlage, Condensationsröhre und Kolben ausgepumpt, bis die Lösung langsam zu sieden anfangt, das nach einiger Zeit zur Bildung schön ausgebildeter Krystalle Anlass gab.

In der folgenden Tabelle ist t die Versuchstemperatur, D der dabei stattfindende Druck in Millimeter, p der gefundene Procentgehalt der gebildeten analysirten Krystalle, π der berechnete Procentgehalt des dem gefundenen am nächsten kommenden Hydrates und M die Molecularformel des Hydrates.

Resultate :

<i>t</i>	<i>D</i> ^{mm}	<i>p</i> ^o / _o	π ^o / _o	<i>M</i>
15° C.	10mm	63·79	62·937	Na ₂ CO ₃ +10H ₂ O
22	16	63·50	"	"
28	21	63·14	"	"
30	23	63·68	"	"
32	25	63·21	"	"
35	30	15·58	14·516	Na ₂ CO ₃ +H ₂ O
38	36	16·92	"	"
40	41	14·83	"	"
45	53	17·12	"	"
50	70	15·64	"	"
60	121	16·47	"	"
70	191	14·98	"	"
95° C.	491	15·12	"	"

Der Druck im Innern des Kolbens wurde nur beiläufig bestimmt, da es ja auf denselben hier nicht ankommt, dagegen wurden die Analysen der entstandenen Krystalle mit aller Sorgfalt ausgeführt. Zur Trennung derselben von der Mutterlauge wurde entweder nach der oben angegebenen Methode verfahren, oder in folgender Weise. Hatten sich an den Wandungen des Kolbens genügend viele Krystalle zu drei Analysen angesetzt, so wurde die Mutterlauge rasch abgossen und mit Wasser von derselben Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt wurde, die Krystalle abgespült, auf Filtrirpapier geworfen und schnell getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise schön ausgebildete Krystalle, die bei der Analyse übereinstimmende Procentgehalte zu geben versprochen. Dem war jedoch nicht so, die drei ausgeführten Analysen derselben so erhaltenen Krystalle differirten oft um 2—4^o/_o.

Nun bemerkte ich bei einem der ersten Versuche, dass ausser an den Wandungen des Kolbens auch schöne klare und ziemlich grosse Krystalle an den Fäden sich angesetzt hatten, mit welchen die Platindrähte an dem Thermometer festgebunden waren. Dies brachte mich auf den Gedanken, mehrere Fäden vom Thermometer aus in die Lösung hineinragen zu lassen, damit sich die Krystalle an demselben ansetzen konnten. Es wurde dann immer der Stopfen mit den daranhängenden Krystallen rasch herausgenommen, auf einige Augenblicke in Wasser gegeben, um die Mutterlauge wegzuwaschen, schnell getrocknet und in gut schliessende Gefässe gegeben, worin sie abgewogen wurden. Auf diese Weise erhielt ich jedesmal für drei bei demselben Versuch ausgeführte Analysen übereinstimmende Procentgehalte, die in der Tabelle angeführt sind.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht also folgendes Resultat hervor. Zwischen den Temperaturen 15° und 95° C. sind nur zwei Hydrate, das mit 1 und das mit 10 Molecülen Wasser, durch Entziehung des Wassers mittelst Verdampfens desselben sicher zu erhalten, und zwar bildet die Temperatur 34° , bei welcher das 10. Hydrat in seinem Krystallwasser schmilzt, die Grenze zwischen den beiden. Oberhalb 34° entsteht das 1., unterhalb das 10. Hydrat. Von den ausserdem bekannten Hydraten sind diejenigen mit 3, 5, 6 und 7 Molecülen Wasser (letzteres in zwei Modificationen) auf dem beschriebenen Wege nicht sicher darzustellen, sondern ihre Bildung ist ausser von der Temperatur noch von gewissen Zufälligkeiten, wie es scheint, insbesondere von der Bedingung abhängig, dass das 10. Hydrat in Folge von Übersättigung nicht entsteht. Es scheint daher die Existenz der übrigen Hydrate auf einem labilen Gleichgewichte zu beruhen, da dieselben neben der stabilen Verbindung mit 10 Molecülen nicht zu erhalten sind.

Man hätte sich also den Sachverhalt im Allgemeinen so vorzustellen. Wird eine Lösung eines Salzes allmählig concentrirt, oder die Temperatur derselben erniedrigt, so wird von einem bestimmten Punkte an zunächst für ein gewisses Hydrat der Sättigungspunkt überschritten, d. h. die Lösung wird für dieses Salz eine übersättigte. Ob die Krystallisation aber auch wirklich erfolgt, ist noch Sache des Zufalls. Concentrirt man weiter, so

wird nach und nach noch für ein weiteres, endlich für mehrere Hydrate ebenfalls die Lösung eine übersättigte. Alle die Hydrate, für welche diese Übersättigung besteht, sind dann möglich, d. h. sie können unter Umständen herauskrystallisiren. Aber unter denselben ist eine Rangordnung für die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung, und nur Eines dieser Hydrate, das stabilste, ist endlich sicher zu erhalten. Die Ausmittelung der Sättigungspunkte der einzelnen möglichen Hydrate ist jedenfalls schwierig und setzt den Besitz bereits fertiger Krystalle voraus. Vielleicht gelingt es mir bei einem anderen Salze in dieser Richtung vollständigere Resultate zu erlangen.
