

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

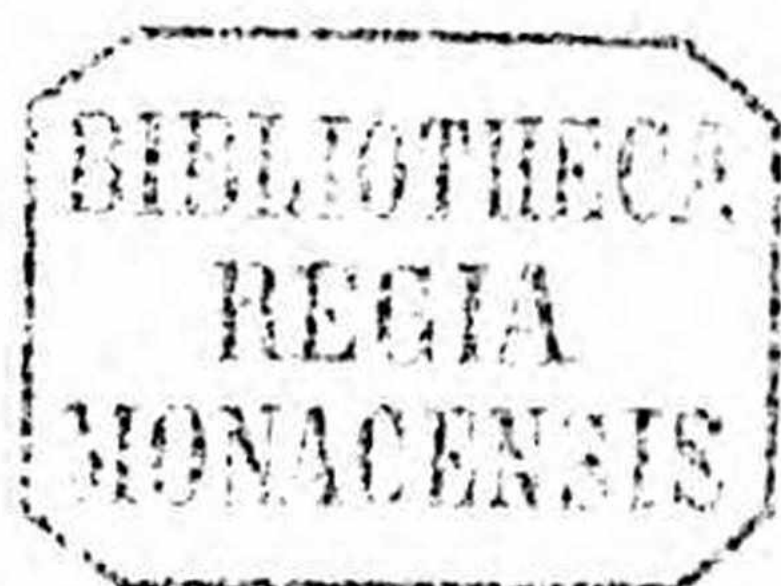
Jahrgang 1870. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1870.

In Commission bei G. Franz.



Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 11. Juni 1870.

Herr Fr. von Kobell trägt vor:

„Ueber Krystallwasser.“

Der Begriff von Krystallwasser ist von jeher ein wenig bestimmter gewesen und die Deutung dieses Wassers willkürlich und unklar. Es geht dieses schon daraus hervor, dass man das leichte Entweichen als Kennzeichen solchen Wassers angibt, dabei aber die Gränzen der Temperatur, die das Entweichen veranlasst, sehr weit auseinandergesetzt findet, von 0° bis über 200° . Zugleich sind manche bezüglichlichen Verhältnisse unberücksichtigt geblieben, worauf ich in einem früheren Aufsatz über das Wasser der Hydrosilicate ¹⁾ hingewiesen habe. Ich will das dort Erwähnte in nachfolgenden Sätzen noch näher begründen und erörtern.

1) Es ist wohl unstreitbar, dass die Species einer chemischen Verbindung, wenn man ihr einen Bestandtheil ganz oder partiell entzogen hat, nicht mehr dieselbe Species ist, die sie vorher war. Sie ist eine andere geworden oder unter

*) Sitzungsab. d. math.-phys. Classe d. Akad. März 1869.

Umständen auch ein Gemenge-mehrerer anderer Species. Ebenso ist eine Species, welcher man einen Bestandtheil zugeführt hat, den sie vorher nicht oder nicht in einer solchen Quantität besass, eine andere Species geworden als sie vor diesem Zuführen war.

Dieses an und für sich klare Verhältniss bestätigt der Wechsel der Krystallisation, welcher dabei mit der veränderten Mischung eintritt. Der rhombisch krystallisirende Pyrolusit wird, wenn ihm durch Glühen Sauerstoff entzogen wird, zum quadratisch krystallisirenden Hausmannit, das hexagonal krystallisirende Eisenoxyd wird durch Glühen mit Kohle, wobei es ebenfalls Sauerstoff abgibt, zu Eisenoxydoxydul, welches tesseral krystallisirt, das klinorhombische Glaubersalz wird durch Entziehung seines Wassers zum rhombisch krystallisirenden Thenardit und ebenso die klinorhombische Soda durch den Wasserverlust beim Verwittern zum rhombisch krystallisirenden Thermonatrit. Das bei -10° krystallisirende klinorhombische Hydrat des Chlornatriums zerfällt mit dem Wasserverlust schon bei 0° in Würfel des Chlornatriums.

2) Es ist daher eine Hydrat-Species A, welcher man das sogenannte Krystallwasser entzogen hat, nicht mehr die Species die es war, sie ist eine andere B geworden und das Krystallwasser von A gehört ebenso zur Constitution dieser A Species, wie alles Wasser, welches sie enthält, und zwar zur chemischen Constitution, denn als einen physischen Appendix kann man es nicht ansehen, wie das hygroskopische Wasser, dessen Menge sich mit dem Feuchtigkeitszustand der Luft fortwährend verändert.

Wenn man daher das Wasser, welches zum Bestehen einer Verbindung nothwendig ist, Constitutionswasser nennt, so ist für das Glaubersalz alles enthaltene Wasser Constitutionswasser, denn ohne dieses kann die Verbindung Glaubersalz nicht bestehen. Beim Verwittern dieses Salzes,

ehe es zum wasserfreien Thenardit wird, bildet sich noch ein anderes Hydrat, Beudants Exanthalose mit der Formel $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}$; dabei gehen also vom Glaubersalz 8 At. H fort, offenbar als sogenanntes Krystallwasser, aber das bleibende Exanthalose ist nicht mehr Glaubersalz, sowenig als der wasserfreie Thenardit Exanthalose ist. Man verwechselt also hier Species, wenn man die Constitution des Glaubersalzes in der Constitution des Exanthalose und die des Exanthalose in der des Thenardit sehen will. Es ist gewiss, dass gar oft der gesammte Wassergehalt einer Hydrat-Species sich nicht in eine befriedigende Formel fñgt; construirt man aber diese nur mit einem Theil des Wassers und schreibt den Ueberschuss einfach mit der Zahl seiner Atome nebenhin, so geschieht es nur, weil man nicht weiss, wie dieser Ueberschuss in den näheren Verband zu bringen und weil man ihn doch nicht ignoriren kann. Das ist aber kein Grund, solches nicht unterzubringende Wasser als von eigenthümlichem Charakter zu bezeichnen, als nicht zum Wesen der betreffenden Verbindung gehörig, als ein indifferentes Einmengsel. Man kann mit derlei Formeln nur sagen wollen, was bei Zersetzung einer wasserhaltigen Species wird oder werden kann; natürlich bleibt ohne Angabe der dabei wirkenden Temperatur auch diese Darstellung mangelhaft.

3) Wenn das Losegebundensein, wie man sagt, das Krystallwasser charakterisirt, so ist solches Wasser, welches im Vacuum von Vitriolöl einem Hydrat entzogen wird, gewiss lose gebunden und also Krystallwasser. Da zeigt sich aber, dass auf diesem Wege bald mehr bald weniger Wasser entzogen wird als durch gelinde erhöhte Temperatur.

$\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + 25\dot{\text{H}}$ zersetzt sich bei trockener Luft mit Wasserverlust zu $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + 15\dot{\text{H}}$; dieser Species können im Vacuum über Vitriolöl wieder 14 At. H entzogen werden.

Ist die erste Quantität ein anderes Krystallwasser als die zweite? Ist bei den vielen vorkommenden Hydraten der schwefelsauren Magnesia das Krystallwasser, welches aus einer dieser Verbindungen etwas über 0° entweicht, ein anderes als das, welches bei 52° oder bei 132° entweicht? und wenn nicht, warum geht ein Theil bei 52° nicht fort, da doch in allen diesen Hydraten das gleiche $\text{Mg } \ddot{\text{S}}$ enthalten und die aushelfende Annahme eines basischen Wassers auch nicht wohl angeht. Nur in der bei Zersetzung solcher Hydrate stattfindenden Bildung verschiedener Species, deren Eigenschaften verschieden wie ihre Krystallisation und die sich daher nicht mit derselben Leichtigkeit weiter zersetzen lassen als es bei der Species geschehen, aus der sie entstanden, nur darin kann der Grund des so verschiedenen Verhaltens bei Abgabe von Wasser liegen.

4) Alle chemischen Verbindungen sind nur unter gewissen Bedingungen existenzfähig und bei gleichen äusseren Verhältnissen ist die Fähigkeit des Bestehens für verschiedene Verbindungen verschieden. Der Thenardit $\text{Na } \ddot{\text{S}}$ kann nur in trockener Luft existiren, mit Wasser befeuchtet hört er als Species auf, das Wasser tritt zu seiner Mischung und die Species verwandelt sich mit Aenderung der Krystallisation und vieler Eigenschaften in eine wasserreichere und endlich in Glaubersalz. Umgekehrt kann das Glaubersalz nur in feuchter Luft bestehen und die Species hört auf zu sein, wenn sie einer trockenen Luft preisgegeben, mit Abgabe von Wasser zu Thenardit zersetzt wird. Dass Krystallisation und Amorphismus bei diesen Vorgängen auch eine Rolle spielen, ist sehr wahrscheinlich und wenn gelinde gebrannter Gyps durch Aufnahme von Wasser dem ungebrannten wieder gleich wird, stark gebrannter aber das Wasser nicht wieder in gleicher Weise aufnimmt, so ist beim gelinden Brennen entweder ein amorpher Anhydrit oder

nach Analogie ähnlicher Fälle ein anderes Hydrat des schwefelsauren Kalkes, als im Gyps, gebildet worden, ein Hydrat welches bei Zuführung von Wasser wieder untergeht und zu einem anderen, nämlich zu Gyps, wird, während der durch starkes Brennen gebildete, rhombisch krystallisirende Anhydrit sich bei Zuführung von Wasser hält und nur bei lang andauernder Einwirkung der Umwandlung in Gyps nicht mehr widerstehen kann. Das sog. Krystallwasser kann daher auch nicht dadurch charakterisirt werden, dass es bei Zersetzung einer Hydrat-Species, von dieser getrennt, unter günstigen Umständen mit der dadurch entstandenen zweiten Species wieder Verbindung eingeht und so die erste hergestellt wird. Es tritt diese Verbindung nur dann ein, wenn diese zweite Species bei Zuführen von Wasser nicht existenzfähig ist, sie tritt aber nicht ein, wo dieses der Fall. Wenn der entwässerte Natrolith $\text{Na}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$ das ihm entzogene Wasser (2H) wieder aufnimmt, wenn es ihm geboten wird, so ist das nur ein Zeichen, dass die Species $\text{Na}\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$ im Wasser nicht existiren kann, während unter gleichen Verhältnissen die Species des entwässerten Prehnit unverändert bleibt. Ebenso kann die Species $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + \text{H}$, welche durch Wasserentziehung über Vitriolöl aus $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + 25\text{H}$ entstanden, in feuchter Luft nicht existiren, das Wasser verbindet sich mit ihr, sie nimmt jedoch nur 14 At. auf und wird zu $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + 15\text{H}$, nicht aber zu $\text{Na}^2\ddot{\text{P}} + 25\text{H}$, sollen die fehlenden 10 At. als ein anderes Krystallwasser angesehen werden, als die wieder aufgenommenen 15 At.?

5) Aus dem Gesagten geht hervor:

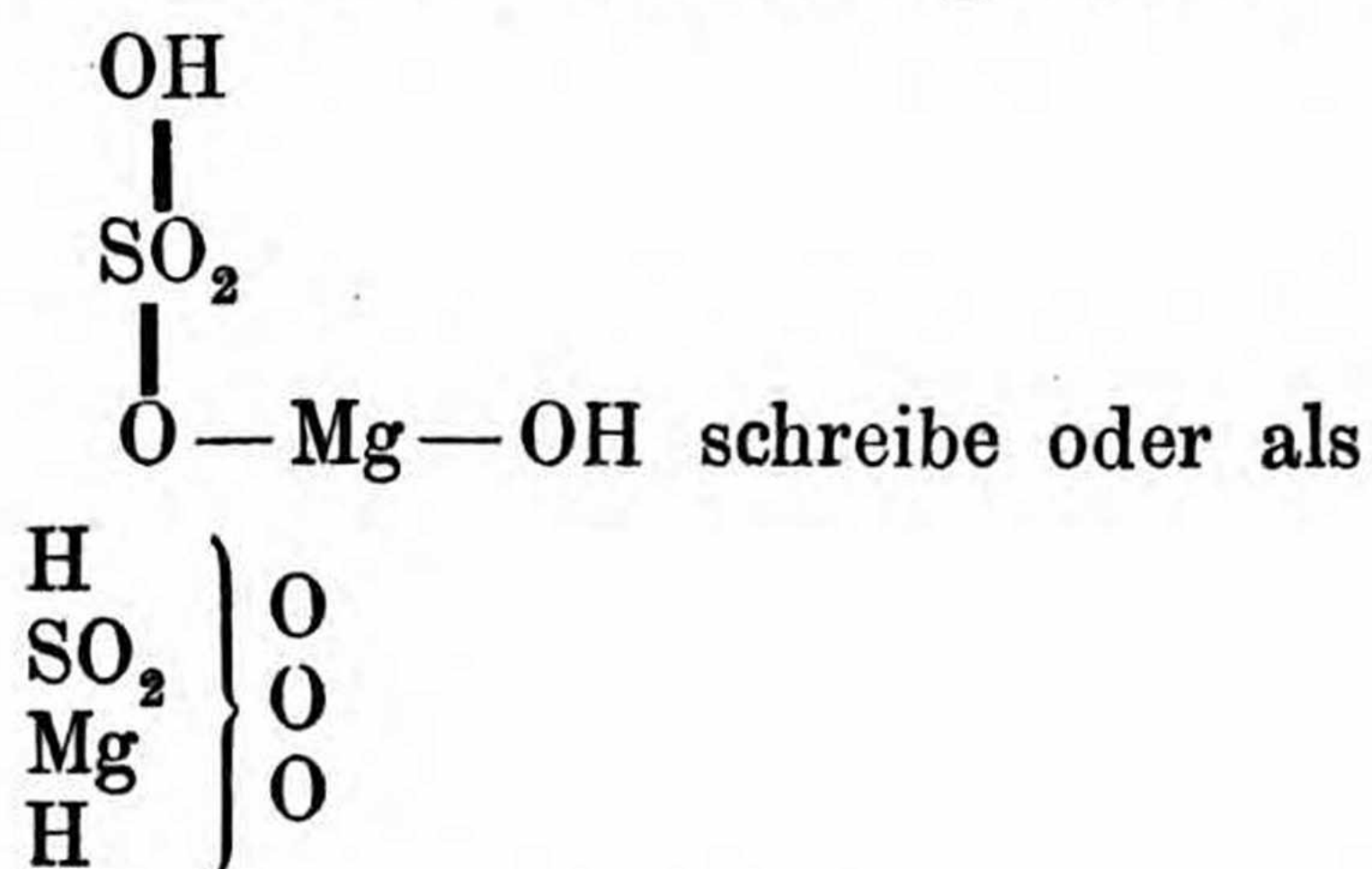
Krystallwasser ist nicht als ein specifisch charakterisirtes Wasser anzusehen, sondern einfach als Wasser, welches durch Zersetzung entweicht, wenn eine Hydrat-Species in eine andere wasserhaltige oder auch in eine

wasserfreie übergeht. Die zweite entstandene Species, wenn sie noch Wasser enthält, kann dieses wieder in erhöhter Temperatur abgeben und zu einer dritten werden, die noch weniger oder auch gar kein Wasser enthält. Eine solche dritte Species verhält sich zur zweiten wie diese zur ersten, nur geht die Zersetzung nicht bei jeder gleich leicht vor sich, weil ausserdem keine Mittelspecies vorkommen könnten, wie es der Fall ist. Den Grund, warum eine erste Species einen Theil ihres Wassers leichter abgibt, als die zweite, wenn sie zur dritten wird, den Grund dieses Verhaltens kennen wir nicht, wie wir den Grund der Eigenschaften der Körper überhaupt nicht kennen.

6) Wenn man die Vertretung einer Basis durch Wasser annimmt und damit übereinstimmendere Formeln nahestehender Mischungen erhält, so ist das ganz zweckmässig, das Wasser aber, welches nicht als ein solcher basischer Vertreter dienen kann, steht nicht indifferent daneben, weil das in einer chemischen Verbindung nicht denkbar ist. Kann man ihm also nicht den Charakter als Vertreter einer Basis zuschreiben, so ist es als Vertreter einer Säure, als ein negatives Glied gegenüber der andern Mischung zu betrachten, wie das auch bei den Hydraten Ca H , Ba H etc. geschieht und weiter in $(\text{Ba H}) \text{H}^3$, $(\text{Ka H}) \text{H}^4$ etc. angedeutet werden kann.

Das ganze chemische Formelwesen bewegt sich auf hypothetischen Grundlagen und dient nur zur Vergleichung und Unterscheidung der verschiedenen Mischungen, zum Nachweis dessen, was sie gemein haben, zur Angabe der Reactionen, die man zu erwarten hat u. s. w. Je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, und je nach den Zwecken, die man verfolgt, können diese Formeln sehr mannigfaltig construirt werden und die moderne Chemie hat

davon den ausgiebigsten Gebrauch gemacht. Wollte man in dieser Weise bei den complicirteren Mineralmischungen vorgehen, so liessen sich auch für die Hydrate mit grossem Wassergehalte Formeln construiren, welche diesem Wasser bestimmtere Plätze anwiesen, als gegenwärtig geschieht, für die Zwecke der Mineralogie wäre aber der Nutzen davon sehr zweifelhaft. Ich will die Berechtigung nicht anstreiten, dass man für gewisse Speculationen die Formel $\text{Mg}\ddot{\text{S}} + \text{H}$ als



oder als $\text{HOSO}_3, \text{SO}_3 \text{MgO}, \text{MgOHO}$ etc.,²⁾ ohne besondere Veranlassung ist aber $\text{Mg}\ddot{\text{S}} + \text{H}$ gewiss vorzuziehen. Die modernen Formeln sind zunächst nach Bedürfnissen der organischen Chemie ausgebildet worden. Die Objecte dieser Chemie sind aber vielfach verschieden von denen, mit welchen die Mineralogie sich beschäftigt. Man erkennt das schon aus dem eigenthümlichen Verhältnisse, dass dort Mischungen von gleicher Zusammensetzung doch ganz verschieden sein können, weil die absolute Zahl der Bildungsatome eine andere, wenn auch die relative die nämliche. Bei den Mineralmischungen wird man nur in einzelnen Fällen an dieses Verhältniss erinnert. Ich habe vor längerer Zeit schon vielleicht zuerst angedeutet, dass man damit einige Anomalien der Krystallisation erklären könne, indem ich den Di-

2) E. Erlenmeyer: Ueber das Halhydratwasser. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin. 1869. Nr. 11.

morphismus von $\text{Mn}\ddot{\text{Mn}}$ und $\text{Fe}\ddot{\text{P}}$ als möglicherweise darin begründet bezeichnete, dass erstere Verbindung eine andere absolute Zahl von Atomen einschliesse als die letztere, und wenn ich mich recht erinnere, hat man ähnliches für Diamant und Graphit gebraucht. Es beschränkt sich dieses aber auf einzelne Fälle und ist nicht experimental nachzuweisen, wie in der organischen Chemie.

Aber nicht nur die Objecte der Chemie überhaupt und die der Mineralogie, sondern auch die Zwecke dieser Wissenschaften sind vielfach andere. Die Chemie erforscht die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen durch fortwährende Darstellungen neuer Species, neuer künstlich combinirter Species, die meist in der Natur nicht vorkommen, oft auch unter dem Einfluss der allgemein waltenden Agentien der Luft, des Wassers, des Temperaturwechsels etc. gar nicht vorkommen oder bestehen könnten. Die Mineralogie beschäftigt sich nicht mit der Darstellung neuer Species, sie hat es auch nicht mit Abkömmlingen aus dem organischen Reich zu thun, sie hat die ursprünglich unorganischen Species, welche in der Natur vorkommen, zum Gegenstand des Studiums und da haben sich für die Darstellung der Mischungen die bisher gebrauchten Formeln bewährt und geben einfacher, unmittelbarer und bestimmter an als die modernen, was aus einer solchen Formel zu ersehen sein soll.³⁾ Wenn erwähnt wird, es würden die Mineralogen, wenn sie ihre Formeln beibehalten, von der jüngeren Generation der Chemiker nicht mehr verstanden werden, so scheint mir dieses Bedenken nicht erheblich, denn wenn diese Generation Mineralogie treiben will, so wird sie auch die Formeln verstehen lernen, welche man in der Mineralogie für die zweckmässigeren hält.

3) S. m. Abhandl. „Ueber die typischen Formeln etc.“ Sitz.-Ber. d. math.-phys. Classe d. Akad. 7. Dez. 1867.
