

XII.

Ueber krystallisirte essigsäure Magnesia.

Von Karl Ritter v. Hauer.

Mitgetheilt in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 30. Jänner 1855.

Obwohl die Essigsäure eine der am meist bekannten organischen Säuren ist, so sind doch einige Metallderivate derselben bisher nicht näher beschrieben worden. Es gehört hierher das Salz, welches diese Säure in Verbindung mit Magnesia bildet.

Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Untersuchung einiger essigsaurer Salze im Allgemeinen ergeben, bestehen darin, dass es überhaupt selten gelingt dieselben in krystallisirter Form zu erhalten, ferner dass die Krystalle, welche sich bilden, zumeist zerfliesslich sind, oder nur in verworrenen Aggregaten auftreten, was beides eine krystallographische Bestimmung häufig unmöglich macht.

Die essigsäure Magnesia wird in allen Lehr- und Handbüchern als ein sehr schwierig krystallisirendes Salz angeführt, welches beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung meistens als ein bitteres, klebriges und zerfliessliches Gummi zurückbleibt. Im entwässerten Zustande ist dasselbe zufolge der Analysen von Wenzel und Richter nach der Formel



zusammengesetzt. Es unterscheidet sich nach Connell durch sein Nichtkrystallisiren und seine Zerfliesslichkeit von der ameisensauren Bittererde (Gmelin's Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage I. Band, Seite 635).

Ich bediente mich zur Darstellung der Lösung, kaustischer Magnesia — erhalten durch Glühen von Magnesia alba — welche in concentrirter Essigsäure gelöst wurde. Die im Handel vorkommende Magnesia alba enthält stets eine geringe Menge Eisen, welche indessen genügt, der Lösung eine gelbliche Färbung zu verleihen, wenn sie direct angewendet wird; während man durch das Ausglühen derselben bewirkt, dass das Eisenoxyd durch die Essigsäure nicht mehr aufgenommen wird. Zudem erfolgt die Sättigung der Säure schneller. Dampft man die erhaltene wässrige Lösung ein, so concentrirt sich dieselbe, bis sie Syrupconsistenz erlangt hat, und trocknet endlich sogar ein, ohne eine Krystallbildung zu zeigen. Diess findet Statt, wenn das Eindampfen auch bei wässriger Wärme geschieht. Ueberlässt man hingegen die concentrirte Lösung des Salzes der weiteren freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, so überzieht sie sich meistens an ihrer Oberfläche mit einer krystallinischen Haut, welche nach und nach sehr fest und so dicht wird, dass sie die Lösung gewissermassen hermetisch abschliesst, und daher eine weitere Verdunstung derselben verhindert. Nur in seltenen Fällen geschieht es, dass eine Krystallisation am Boden des Gefässes beginnt und die Oberfläche der Flüssigkeit stets frei bleibt. Unter diesen Umständen erhält man die grössten Krystalle. Allein diese Art der Darstellung bleibt fast gänzlich dem Zufalle überlassen, der, wie erwähnt, sehr selten statt-

findet. Ich versuchte demnach die Lösung des Salzes in der Hitze sehr stark zu concentriren und dann möglichst langsam erkalten zu lassen. Es gelang auf diese Art, stets Krystalle von ansehnlicher Grösse zu erhalten, besonders wenn ein grosses Volum der Flüssigkeit angewendet wurde, welches eine langsame Abkühlung sehr erleichtert. Die Krystallbildung findet in diesem Falle, sowohl bei Anwendung saurer, als auch mehr neutraler Lösungen Statt. Ein weiteres Aufziehen schon erhaltener Krystalle gelingt nicht, weil, wenn man diese in frische concentrirte Laugen eingelegt, sie von neu sich bildenden kleinen Individuen inkrustirt wurden, ohne ihrer ursprünglichen Form gemäss fortzuwachsen. Aus Lösungen, welche überschüssige Säure enthalten, entstehen schärfer ausgebildete Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen, aus mehr neutralen Lösungen jedoch grössere, die aber meist weniger durchscheinend sind. Das erhaltene Salz ist nicht so sehr zerfliesslich als allgemein angenommen wird. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur lassen sich die Krystalle auf Fliesspapier gut trocknen und zeigen auch nach Monaten keine Veränderung. In verschlossenen Gefässen sind sie um so mehr ohne jede Gefahr des Zerfliessens erhaltbar. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich nach der Formel



Da die Essigsäure eine einbasische Säure ist, so erschien eine Verbrennung entbehrlich und es genügte durch die Analyse die Menge der Base zu bestimmen. Es wurde sonach das Salz durch Erhitzen und späteres starkes Glühen in kausische Bittererde verwandelt, welche dem Gewichte nach bestimmt wurde.

Zwei Proben verschiedener Darstellungen ergaben folgende Resultate:

2.026 Gramm hinterliessen nach dem Glühen 0.380 Gramm = 18.75 Procent Magnesia,

0.918 Gramm gaben 0.172 Gramm = 18.73 Procent Magnesia. Daher im Mittel 18.74 Procent.

		Theorie		Versuch
1	Atom Mg O	20	18.69	18.74
1	" C ₄ H ₃ O ₃	51	47.66	47.78
4	" HO	36	33.64	33.48
C ₄ H ₃ Mg O ₄ + 4 HO		107	99.99	100.00

Behufs der Analyse war das Salz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrocknet worden. Eine Analyse von Krystallen, welche bereits seit einigen Monaten aufbewahrt wurden, ergab dieselben Resultate.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verwittert das Salz. Im Wasserbade erhitzt, verliert es fast vollständig seine 4 Atome Krystallwasser, doch erfordert diess eine beträchtliche Zeit. Die erhaltenen Gewichtsverluste beim Trocknen bei 100° C. waren folgende:

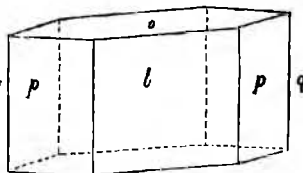
1.115 Gramm wogen nämlich

nach 4 Stunden	0.907 Gramm	= 18.65	Procent Verlust
" 9	" 0.837	" = 24.93	" "
" 15	" 0.783	" = 29.77	" "
" 19	" 0.766	" = 31.30	" "
" 24	" 0.750	" = 32.73	" "

Es scheint übrigens durch so lange fortgesetztes Erhitzen bei dieser Temperatur auch eine, wiewohl sehr geringe Menge Essigsäure gleichzeitig mit Wasser ausgetrieben zu werden, denn beim Lösen des auf diese Art getrockneten Salzes in Wasser hinterblieb ein kleiner Rückstand. Beim stärkeren Erhitzen verhält es sich wie die übrigen essigsäuren Verbindungen, indem es unter starkem Aufschwellen anfänglich sein Wasser verliert, Essigsäure und dann Aceton entwickelt, und endlich beim Glühen verflammt.

Bezüglich der Krystallgestalt machte mir Herr Victor Ritter v. Zepharovich, der die Messung auf mein Ersuchen gefälligst übernommen hatte, folgende Mittheilung:

Krystallsystem: Monoklinoedrisch. Die wasserhellen kurzsäuligen Krystalle zeigen die in nebenstehender Figur abgebildete Form, welche q die Combination eines verticalen Prismas p , mit starker Abstumpfung der stumpfen orthodiagonalen Kanten durch das Klinopinakoid l und des basischen Pinakoides o darstellt.



$$O P . \infty P . (\infty P \infty)$$

o. *p.* *l.*

Die wegen Krümmung der Flächen nur approximative Messung mittelst des Reflexions-Goniometers ergab folgende Winkelgrößen:

$$\begin{aligned} p : p \text{ über } q &= 82^\circ 53' \\ p : l &= 138^\circ 33' 30'' \\ o : l &= 90^\circ \end{aligned}$$

Mittelst der von W. Haidinger angegebenen graphischen Methode der Winkelmessung¹⁾ wurden obige Werthe controllirt und überdiess der Winkel von

$$O P : \infty P \infty \text{ oder } o : q = 98^\circ$$

bestimmt. Für das Prisma ∞P ergeben sich demnach die Werthe:

$$\infty P = \begin{cases} 82^\circ 53' \\ 97^\circ 7' \end{cases}$$

mit einem Verhältniss der Klinodiagonale zur Orthodiagonale

$$b : c = 1 : 0.8829.$$

Die Neigung der Hauptaxe zur Klinodiagonale oder der Winkel

$$C = 82^\circ.$$

Zuweilen erscheinen die klinodiagonalen Kanten q des Prismas ∞P noch zugespitzt durch ein zweites verticales Prisma, wodurch die gewöhnliche Krümmung der Flächen p bedingt wird. An derselben Kante q wurde auch an einigen Krystallen ein einspringender Winkel beobachtet, hervorgebracht durch Juxtaposition zweier Krystalle in paralleler Stellung mit der Fläche ($\infty P \infty$).

Eine ausgezeichnete Spaltbarkeit findet Statt parallel der Basisfläche; eine mindere parallel dem Klinopinakoide.

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, mathem.-naturw. Classe, Band XIV, 1854, Heft I, Seite 3.