

bracht, zeigten die Reaction noch deutlich; man würde also im Stande sein noch den 30. bis 40. Theil der obigen Menge mit Sicherheit zu erkennen. Bei so sehr verdünnten Lösungen stelle man sich an ein nach Norden gelegenes Fenster und sehe durch die Flüssigkeitsschicht nach einem dunklen Hintergrunde. Auch in dem Gläschen, in welchem man die Digestion der Kohle mit Alkohol vorgenommen hat, ist die Reaction sehr deutlich zu erkennen, wenn man wartet, bis die Kohle sich auf dem Boden abgesetzt hat. Hat man weniger verdünnte Lösungen, so kann man mit einem Tropfen der Lösung die Reaction so vornehmen, dass man auf einem Uhrgläschen einen Tropfen Ammoniak hinzuffliessen lässt. Hier zeigt sich recht die grosse Beständigkeit dieses Stoffes; die an warmen Tagen rasch eintrocknende Flüssigkeit gibt wiederholt mit starker Ammoniakflüssigkeit dieselbe Reaction.

Auch zur Darstellung dieses Farbstoffes scheint die im Obigen beschriebene Methode die zweckmässigste zu sein; man erhält neben dem Farbstoff einen gelben, harzigen Stoff, der in Wasser äusserst schwierig, in Alkohol leicht löslich ist.

358. R. Fassbender: Ueber einige Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen.

(Eingegangen am 22. Aug., verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Das Doppelsalz $\text{Ca SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{aq}$ wurde zuerst durch Philips, H. Rose und andere beobachtet. Rose erhielt dieses Salz durch Vermischen von Lösungen von Calciumsulfat und Kaliumsulfat. Struve (s. Jahresbericht 1869 pag. 255) hat dieses Salz erhalten durch Behandlung von Gyps mit Kaliumnitrat, Chlorkalium und Jodkalium. Dass dieses Salz nach der zweiten Methode, durch Behandlung von Gyps mit Chlorkalium sich bildet, möchte mir aus Gründen, welche ich weiter unten entwickeln werde, zweifelhaft sein.

Dasselbe wurde von mir sehr rein erhalten durch Auflösen von Kaliumsulfat in einer gesättigten Gypslösung. Ich wurde zu dieser Methode geleitet durch den Umstand, dass Gyps äusserst schwierig in gesättigter Kaliumsulfatlösung löslich ist.

Die Menge des Kaliumsulfats wurde so gewählt, dass die dem Gypswasser gleiche Menge reinen Wassers durch dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden wäre. Die Abscheidung des Doppelsalzes in feinen, seideglänzenden Nadeln beginnt fast augenblicklich; nach Monate langem Stehen scheiden sich indessen noch geringe Mengen aus.

Als ich die durch Abscheidung des Doppelsalzes verdünnter gewordene Auflösung durch Abdampfen ein wenig concentrirte und in

die Kälte stellte, wurde neben einer geringen Menge Kaliumsulfat auch noch Doppelsalz abgetrennt.

Dasselbe Doppelsalz wurde erhalten durch Behandlung von Gyps mit Kaliumsulfatlösung und durch Auflösen von Kaliumsulfat in einer mit Gyps gesättigten Lösung von Salpeter (s. unten).

Der letztere Umstand, so wie auch die von mir bei Untersuchungen über die Löslichkeit von Gyps in einigen Salzlösungen gemachte Beobachtung, dass Gyps durch Salpeterlösung verändert wird, scheinen mit den Wahrnehmungen Struves übereinzustimmen.

Ein Calcium-Ammoniumsulfat glaubt O. Popp unter Absätzen welche beim Abdampfen von Lagunenwasser erhalten wurden, beobachtet zu haben, jedoch sind seine Bemühungen, dieses Salz zu isoliren, gescheitert. (s. Jahresbericht pag. 312.)

Die Beobachtung von Popp ist richtig; das Salz existirt in der That und ist das vollkommene Analogon des Kalium-Calciumsulfats. Eine Analyse des Salzes ergab die folgende Zusammenstellung:

Ca	=	12,75
NH ₄	=	13,21
SO ₄	=	67,94
H ₂ O	=	6,10 (aus dem Verlust.)

Der Gesamtglühverlust Ammoniumsulfat + Wasser betrug 56,66 pCt. Der Formel $\text{Ca SO}_4 + (\text{NH}_4) \text{SO}_4 + \text{aq}$ entspricht die folgende procentische Zusammenstellung:

Ca	=	13,99
NH ₄	=	12,58
SO ₄	=	67,13
H ₂ O	=	6,30

Durch Wasser wird dieses Salz zerlegt in Ammoniumsulfat und Calciumsulfat.

Das Salz wurde auf die folgende Weise erhalten: 285 Gr. Ammoniumsulfat wurde zu 800 CC. aufgelöst, mit Gyps gesättigt, bis zu 600—500 CC. eingedampft und bei 40° bis 50° filtrirt.

Es scheint, dass diese Concentrationsverhältnisse ziemlich genau eingehalten werden müssen. Will man das Salz in grösserer Menge erhalten, so kann man die Salzlösung, aus welcher das Doppelsalz auskrystallisirt ist, aufs Neue mit Gyps bei 40° bis 50° sättigen, oder gesättigtes Gypswasser hinzufügen und eindampfen, bis die oben angegebene Concentration erreicht ist.

Bekanntlich geben Gypslösungen sehr leicht übersättigte Lösungen; eine Ausscheidung von Gyps ist indessen, wenn die obigen Concentrationsverhältnisse eingehalten und ein zu grosser Ueberschuss von Gypslösung vermieden wird, nicht zu befürchten.

Nachdem das Salz auskrystallisirt ist, wird mit Hülfe einer

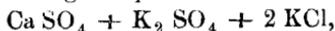
Bunsen'schen Filtrirvorrichtung abfiltrirt und das Salz wiederholt zwischen Filtrirpapier stark ausgepresst. Wie die obige Analyse beweist, ist die Menge des beigemengten Ammoniumsulfats äusserst gering. Das Salz scheint mit dem Kalium-Calciumsulfat isomorph zu sein, wie dieses in rhombischen Prismen zu krystallisiren.

Kalium-Calciumsulfat-chlorid.

Bei den oben erwähnten Versuchen¹⁾ über die Löslichkeit von Gyps in verschiedenen Salzlösungen wurden mit gesättigter Chlorkaliumlösung zwei sehr abweichende Resultate erhalten. Bei einem vor längerer Zeit vorgenommenen Versuche waren äusserst geringe Mengen von Kalk in Lösung gegangen, während, als später der Versuch mit reinem, völlig sulfat- und kalkfreiem Chlorkalium wiederholt wurde, sich die Löslichkeit von Gyps als ziemlich bedeutend erwies; bei 8° Celsius 1 Theil Gyps in 162 Theilen gesättigter Chlorkaliumlösung. Glücklicherweise war ich noch im Besitze einer Lösung des früher gebrauchten Salzes; dasselbe erwies sich, obwohl durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, als sulfathaltig. Ich erwartete nun, dass in einer mit Chlorkalium und Gyps gesättigten Lösung durch Eintragen von festem Kaliumsulfat eine Abscheidung von Gyps oder von Kalium-Calciumsulfat erfolgen werde. Es erfolgte auch in der That die Abscheidung eines krystallinischen Salzes, das, auf die oben beim Calcium-Ammoniumsulfat beschriebene Weise vom anhängenden Chlorkalium befreit, die folgende Zusammensetzung hatte:

Ca	=	6,74
K	=	36,57
SO ₄	=	41,35
Cl	=	16,12

Die Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel:



welche verlangt:

Ca	=	8,71
K	=	33,98
SO ₄	=	41,83
Cl	=	15,47

Der Wassergehalt wurde gefunden zu I) 3,96 pCt. und II) 3,65 pCt.; einem Molekül Wasser würden 3,77 pCt. Wasser entsprechen.

An der Existenz eines Salzes von der Formel $\text{Ca SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{KCl} + \text{H}_2 \text{O}$ ist demnach wohl nicht zu zweifeln.

¹⁾ Die Resultate dieser Versuche sind zusammengestellt in der im vorigen Monate gedruckten Doctordissertation des Herrn Haver-Droeze; in derselben ist auch die Analyse des Salzes $\text{Ca SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{KCl} + \text{aq}$ mitgetheilt.

Ich habe seitdem dieses Salz in grösserer Menge auf die folgende Weise bereitet. In eine bei 16° C. gesättigte Lösung von Chlorkalium und Gyps trägt man einen geringen Ueberschuss (etwas mehr, als zur Bildung der obigen Doppelsalze nöthig ist) ein, erwärmt bis ungefähr 30° C. und lässt einige Tage stehen. Man filtrirt bei einer Temperatur von 30° C., bei welcher Temperatur weder Lösung noch Zersetzung stattzufinden scheint. Eine Analyse des in grösserer Menge bereiteten Salzes hat bis jetzt noch nicht stattfinden können; ich hoffe, dieselbe in Kurzem mitzutheilen.

Sollte auch Struve durch Einwirkung von Chlorkalium auf Gyps nicht dieses Salz oder ein Gemenge dieses Salzes mit dem Kalium-Calciumsulfat erhalten haben?

Im Chlorammonium ist Gyps reichlich löslich; die Löslichkeit wurde bestimmt zu 1:92 bei 15° C. Ich erwartete, dass durch Eintragen von Kaliumsulfat in die mit Chlorammonium und Gyps gesättigte Lösung ein dem vorigen analoges Doppelsalz sich bilden würde. Es entsteht in der That ein deutlich krystallinischer Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Gypses zeigte. Auch die chemische Analyse liess diese Substanz als Gyps erkennen.

Der Glühverlust betrug 22,63 pCt.; Gyps enthält 20,93 pCt. Krystallwasser; der Kalkgehalt betrug 30,59 pCt.; Gyps enthält 32,56 pCt. Kalk; das beigemengte NH_4Cl , aus dem Chlorgehalte berechnet, betrug nicht mehr als 1,50 pCt.

Es ist wohl auffallend, dass unter diesen Umständen nicht wenigstens das Calcium-Kaliumsulfat entsteht, das unter so mannigfachen Umständen sich bildet und nicht in dem Maasse die Aufmerksamkeit der Mineralogen und Geologen auf sich gezogen hat, als es wohl verdient. Ob bei einer andern Concentration der Chlorammonium-Lösung andere Resultate erhalten werden, darüber werden noch Versuche angestellt.

Auch in Kaliumnitratlösungen ist Gyps in ziemlicher Menge löslich; in einer bei 15° gesättigten Salpeterlösung lösten sich bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ 1 Theil Gyps in 82 CC. Lösung, bei 20° sogar 1 in 69 CC.

In die bei gewöhnlicher Temperatur (15°) mit Salpeter und Gyps gesättigte Lösung wurde Kaliumsulfat eingetragen und unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, von welchem, um einer Verunreinigung mit Salpeter möglichst zuvor zu kommen, bei ungefähr 30° abfiltrirt wurde. Das Salz wurde, um einer Zersetzung des Kaliumnitrats so viel als möglich zuvor zu kommen nur schwach gegläht; der Gewichtsverlust betrug 5,93 pCt. Der schwach geglähte Rest zeigte die folgende Zusammensetzung:

Ca = 11,92 pCt.

K = 26,78 pCt.

SO₄ = 57,41 pCt.

Die Zusammensetzung des Salzes Ca SO₄ + K₂ SO₄ ist:

Ca = 12,90 pCt.

K = 25,16 pCt.

SO₄ = 61,90 pCt.

Der Wassergehalt ist 5,5 pCt.

Es ist offenbar, dass wir hier dasselbe Salz verunreinigt oder verbunden mit einer gewissen Menge Salpeter haben.

Bemerkenswerth ist die Hartnäckigkeit, mit welcher eine nicht unbedeutende Menge Salpeter zurückgehalten wird. Dieselbe berechnet sich aus dem Ueberschuss des Kaliums, gut 3 pCt. zu etwa 8 pCt.

Wie hartnäckig leichtlösliche Verbindungen oft von Niederschlägen zurück gehalten werden, davon lieferte bei den oben erwähnten Versuchen über die Löslichkeit von Gyps in Salzlösungen noch Bittersalz ein recht auffälliges Beispiel.

In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist Gyps absolut unlöslich. Dasselbe wurde auf die folgende Weise constatirt. In 200 CC. einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung¹⁾ wurde eine gewogene Menge sehr reinen Gypses²⁾ gebracht und unter häufigem Umrühren einige Tage stehen gelassen, sodann wurde die Menge des nicht gelösten Gypses bestimmt. Die ganze Menge Gyps wurde in dem nicht gelösten zurückgefunden.

Aus einer gesättigten Gypslösung wird durch festes Magnesiumsulfat — die Menge wieder so gewählt, dass die gleiche Menge Wasser mit dem Magnesiumsulfat eine gesättigte oder fast gesättigte Lösung entstehen würde — ein Niederschlag hervorgebracht, der aus Gyps und Magnesiumsulfat besteht, übrigens unter dem Mikroskope nicht die eigenthümliche Krystallform des Gypses erkennen lässt. Die Menge des mit niedergeschlagenen Magnesiumsulfats (Mg SO₄ + 7 aq) beträgt etwa 15 pCt. Mit Versuchen über das Verhalten von Chlor-natrium — Natriumnitrat — und Ammoniumnitratlösung bin ich noch beschäftigt.

Die absolute Unlöslichkeit von Gyps in gesättigter Magnesiumsulfatlösung möchte gestatten, die von Scherer angegebene Methode der Scheidung sehr kleiner Mengen Kalk von grossen Mengen von

¹⁾ Das zu diesem Versuche gebrauchte Magnesiumsulfat war, um der völligen Abwesenheit von Kalk sicher zu sein, aus wässrigem, warmen Alkohol umkrystallisirt.

²⁾ Ein sehr schönes Präparat wird erhalten, wenn man in sehr verdünnte, auf 40° bis 50° erwärmte Schwefelsäure nach und nach Chlorcalciumlösung tröpfelt; der Gyps scheidet sich dann beim Erkalten langsam und sehr schön krystallisirt aus.

Magnesia in einigen Fällen etwas zu vereinfachen. Diese Methode (s. Rose, Lehrbuch II pag. 44 die Note; auch in die neueste Auflage von Fresenius ist diese Methode aufgenommen) besteht in der Ueberführung beider Erden in Sulfate und der Scheidung durch wässrigen Alkohol.

Ist man gezwungen mit 50 und mehr Grammen zu operiren — ein Fall, der sich freilich sehr selten vorthun wird — so wird diese Methode doch äusserst lästig und kaum ausführbar wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumsulfats in wässrigem Alkohol.

Man könnte dann, nach der Ueberführung in Sulfate, mit wenig Wasser — die Menge würde sich nach dem Gewichte der zu scheidenden Sulfate richten — behandeln und den unlöslichen Rest nach Scherers Methode trennen.

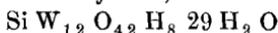
Maastricht, im August 1876.

359. R. Godeffroy: Die Silicowolframate des Caesiums und Rubidiums.

(Eingegangen am 25. August; verlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Bekanntlich verdanken wir C. Marignac¹⁾ fast allein unsere bisherige Kenntniss der Silicowolframsäure und ihrer Salze. Nach ihm geben Wolframsäure und Siliciumsäure mehrere Verbindungen, von denen die wichtigste und beständigste die Silicoduodeciwolframsäure (acide silicotungstique) oder schlechthin Silicowolframsäure ist, welche beim Kochen von gelatinöser Siliciumsäure mit einer Lösung von saurem wolframsaurem Kalium oder Natrium entsteht und sich aus ihren meist gut krystallisirenden Salzen leicht abscheiden lässt.

Diese Säure bildet zwei Hydrate, das eine



in grossen, farblosen, glänzenden Quadratocäedern, das andere



in Rhomboedern krystallisirend. Beide Hydrate unterscheiden sich durch ihr Verhalten an der Luft; das erste verwittert nämlich leicht an trockener Luft, das zweite nicht. Beide Hydrate sind in Wasser und Alkohol leichtlöslich und geben nach Marignac Salze, welche mit Ausnahme des Quecksilberoxydsalzes, in Wasser leichtlöslich und fast sämmtlich gut krystallisirbar sind.

Ich habe nun auch versucht, die silicowolframsauren Salze des Caesiums und Rubidiums darzustellen und gefunden, dass beide Salze in kaltem Wasser sehr schwerlöslich sind.

¹⁾ Annal. Ch. Ph. 4, III. 5.