

89. J. Haver Droese: Die Löslichkeit des Gypses in Wasser und einigen Salzlösungen.

(Eingegangen am 26. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Die Löslichkeit von Gyps in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Mit der Bestimmung der Löslichkeit des Gypses in Wasser haben sich schon mehrere Forscher beschäftigt, es hat sich aber ergeben, dass die meisten dieser Bestimmungen sehr ungenau sind. Da ich die Löslichkeit von Gyps in verschiedenen Salzlösungen erforschen wollte, habe ich geglaubt erst untersuchen zu müssen, ob ich für die Löslichkeit in Wasser dieselben oder andere Zahlen erhielt als meine Vorgänger.

Ich fand im Handbuche Gmelin's¹⁾ sehr allgemeine Angaben von Buchholz und Giese. Nach Buchholz ist die Löslichkeit von Gyps in Wasser 1:461.3 und hat die Temperatur wenig Einfluss; diese Angabe findet man auch im Lehrbuche von Berzelius. Nach Giese löst sich 1 Theil Gyps in 380 Theile kaltem und 388 Theile kochendem Wasser auf. Tipp²⁾ sagt im Allgemeinen, dass Gyps sich bei einer Temperatur von 15—20° C. im 388fachen Volumen Wasser auflöst und dass diese Lösung sich nicht trübt bei Erwärmung wohl aber bei Verdunstung, indem bei späterer Abkühlung eine übersättigte Lösung entsteht. Die Löslichkeit wird durch Bischof³⁾ geringer angegeben und zwar 1:460. Genauere Angaben werden gegeben durch Lecoq de Boisbaudran⁴⁾, A. H. Church⁵⁾, Cossa⁶⁾ und Poggiale⁷⁾; aber Marignac ist der Erste gewesen, der seine Bestimmungen mit grosser Sorgfalt ausgeführt hat, und dessen Angaben⁸⁾ Zutrauen verdienen. Indem die erstgenannten Schriftsteller wahrscheinlich wenig oder garnicht mit den Erscheinungen der Uebersättigung bekannt waren, und ihr auch keine Rechnung trugen, hat Marignac bei der Bereitung seiner Lösungen Maassregeln getroffen um die Uebersättigung zu vermeiden.

¹⁾ 5. Auflage, 1858, Seite 186.

²⁾ Jahresberichte von Liebig und Kopp, 1864, S. 325.

³⁾ Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, 2. Aufl., Band II, S. 194.

⁴⁾ Annal. de Chem. et de Phys. [4], 9, p. 178.

⁵⁾ Jahresbericht 1867, S. 192.

⁶⁾ Jahresber. 1878, S. 258.

⁷⁾ Annal. de Chem. et de Phys. [3], 8, p. 463.

⁸⁾ Archives des Sciences phys. et nat. de Genève, 1873, No. 190.

Tabelle der durch verschiedene Forscher erhaltenen Zahlen.

Temperatur in Graden Celsius	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser nach:				
	Marignac	Poggiale	Church	Cossa	Lecoq de Boisbaudran
0	415	386			
12.5					397.4
13.7			443		
14.2			447		
16.5				456	
18	386				
20		328			
20.2			421		
21.2			419		
22				425	
24	378				
32	371.5				
35		310.7			
38	368				
41	370				
53	374.5				
72	391				
86	417				
99	451				
100		364.5			

Gebrannter Gyps hat eine andere Löslichkeit in Wasser.

Wenn man Gyps erhitzt, verliert er schon unter 100° C. einen Theil seines Krystallwassers. Die Meinungen der Chemiker, welche dies auf praktischem Wege bewiesen haben, stimmen nicht überein, ob hierbei eine bestimmte Verbindung gebildet wird. Während Millon¹⁾ sagt, dass bei Erhitzung von Gyps bei $80-110^{\circ}$ die Verbindung $2(\text{CaOSO}_3) + \text{HO}$ gebildet wird, zeigt Plessy²⁾, dass krystallisirter Gyps bei 110° 17—19 pCt. Wasser verliert, also mehr als mit der von Millon angenommenen Bildung der genannten Verbindung übereinstimmt. Gyps, welcher einen Theil seines Krystallwassers verloren hat, ist löslicher als krystallisirter, wie aus Versuchen von Erlenmeyer³⁾ und Marignac⁴⁾ hervorgeht. Die Experimente dieser Chemiker zeigen weiter, dass die Lösungen nach einiger Zeit wieder auf ihren normalen Gehalt herabgehen, doch kann dies lange Zeit erfordern (6—8 Monate), besonders wenn man die Lösung mit todtgebranntem Gyps bereitet hat.

¹⁾ Jahresbericht 1847—48, S. 395.

²⁾ Jahresbericht 1845—48, S. 396.

³⁾ Neues Repert. der Pharmacie, S. 482.

⁴⁾ Archives des sciences phys. et nat. de Genève.

Für die Löslichkeitsbestimmungen ist es von grosser Wichtigkeit dafür zu sorgen, dass die Lösungen ganz gesättigt, aber nicht übersättigt sind. Gesättigte Lösungen kann man auf verschiedene Weisen bereiten. Erstens kann man das Salz während langer Zeit bei der Temperatur, bei der man die Löslichkeit wissen will, mit Wasser digeriren; auch kann man heisse, gesättigte Lösungen bereiten und diese sich bis auf die bestimmte Temperatur abkühlen lassen. Bei der letzten Methode soll man sich vor Uebersättigung hüten; Limpricht¹⁾ und Victor Meyer²⁾ haben sie angewendet. Der erste zeigt aus seinen Experimenten, dass es nicht genügt, die Lösung nur einige Tage bei constanter Temperatur stehen zu lassen, und dann in einem abgemessenen Volumen die Menge des gelösten Stoffes zu bestimmen, weil oft nach mehreren Wochen sich noch Stoff durch Krystallisation absondert. Man muss deshalb die Löslichkeitsbestimmungen so lange wiederholen bis man constante Resultate bekommt; von grossem Werth ist es daher, wenn man einen Keller hat, dessen Temperatur wenig (nicht mehr als ein paar Grade) wechselt.

Victor Meyer aber giebt an, dass man seinen Zweck geschwin- der erreicht, indem man den Körper in einer Reagenröhre in warmem Wasser auflöst, diese Röhre in ein Becherglas mit kaltem Wasser setzt und mit einem scharfkantigen Glasstabe den Inhalt so lange heftig umrührt, bis dieser die Temperatur des Wassers angenommen hat. Jetzt lässt man Alles einige Zeit (etwa 2 Stunden) stehen, notirt die Temperatur des gleichfalls umgeführten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der Röhre noch einmal sehr heftig mit dem Glasstabe, filtrirt einen Theil davon ab und macht hiermit die Löslichkeitsbestimmung. Nach dieser Methode erreicht man in wenigen Stunden mit wenig Material dasselbe Ziel, wozu man nach Limpricht's Methode 3 bis 4 Wochen und mehrere hundert Cc. der Flüssigkeit braucht.

Bei der Zubereitung meiner Gypslösungen habe ich u. a. auch diese Methode benutzt, habe aber gefunden, dass sie für Gyps in verschiedener Hinsicht geändert werden muss. Die geringere Löslichkeit dieses Salzes, und die Verminderung derselben über 41° C. erfordern diese Aenderungen. Marniac zeigt schon die Schwierigkeiten, welche durch die Bildung übersättigter Lösungen entstehen, wenn man bei Temperaturen arbeitet, welche von der der Umgebung verschieden sind; diese Schwierigkeiten sind doppelt gross bei dem Gyps, weil dieses Salz so wenig löslich ist. Meine Experimente haben mir ergeben, dass man die Lösung, nachdem sie abgekühlt ist, einige Stunden auf einer bestimmten Temperatur erhalten und während dieser Zeit öfter

1) Ueber die Löslichkeitsbestimmungen diese Berichte VIII, S. 850.

2) Diese Berichte VIII, S. 998.

und lange mit einem grossen Ueberschuss von Gyps schütteln muss. Obgleich es sehr wünschenswerth ist, in kurzer Zeit eine gesättigte Gypslösung zu erhalten, so ist mir dies nur mit Mühe unter grossem Zeitaufwand gelungen. Uebereinstimmend mit Maignac's Vorschriften zeigen meine Experimente, dass man bei der Zubereitung von Gypslösungen nach der Abkühlungsmethode der Uebersättigung nur entgegen kann, wenn man eine grosse Menge Salz nimmt, und so oft schüttelt, dass der Gyps stets schweben bleibt; thut man dies nicht, und schüttelt man nur von Zeit zu Zeit, so bleibt die Lösung Tage lang übersättigt.

Ich machte folgende Bestimmungen.

Meine ersten Untersuchungen zeigten mir schon, wie schwer es ist Gypslösungen von gleichem Gehalt darzustellen. Eine Lösung, die während einiger Wochen bei einer Temperatur von $13\frac{1}{2}$ C. mit überschüssigem Gyps gestanden hatte, und von Zeit zu Zeit geschüttelt worden war, gab in 2 Schwefelsäurebestimmungen (gewichts- und maassanalytisch):

in 100 Cc. 0.2492 Grm. Gyps
- - - 0.2494

also ist, bei $13\frac{1}{2}$ C., 1 Thl. Gyps löslich in 401. Cc. Wasser, indem eine später bereitete Lösung, welche nicht so lange gestanden hatte, bei derselben Temperatur gab:

in 100 Cc. 0.2365 Grm. Gyps.

Bei den folgenden Bestimmungen wurde deshalb die Lösung wiederholt analysirt, um zu untersuchen, ob der Gehalt constant geblieben.

In einen Keller wurden 2 Flaschen mit Gypswasser gestellt; in beiden Gyps im Ueberschuss; die eine Lösung war schon ein halbes Jahr alt, die zweite war frisch dargestellt. Die Temperatur des Kellers war 4° C. und schwankte während des Experimentes (vom 13.—25. Januar) nur von 4 bis 6° C. Die wohl geschlossenen Flaschen standen zwischen 2 Thermometern, welche zwischen 0 und 50° C. ganz übereinstimmten, und wurden oft und lange geschüttelt. Der Gypgehalt wurde durch Wägung des geglähten Rückstandes von 50 Cc. bestimmt und geschah die Verdunstung mit der grössten Sorgfalt. Ich erhielt folgende Resultate:

	Rückständ. CaSO_4 von 100 Cc.	1 Thl. Gyps löslich in Cc. Wasser.	Temperatur.
Flasche I nach 13 Tagen	0.192 Grm.	412	4 $-5\frac{1}{2}^{\circ}$ C.
- I - 18 -	0.192 -	412	$5\frac{1}{2}^{\circ}$ C.
- II - 13 -	0.189 -	418.5	4 $-5\frac{1}{2}^{\circ}$ C.
- II - 8 -	0.1892 -	418.1	$5\frac{1}{2}$ — 6° C.
- II - 4 -	0.1922 -	411.6	6 $-5\frac{1}{2}^{\circ}$ C.
Im Durchschnitte	0.1909 Grm.	414.4.	

Die Lösungen waren also gesättigt und änderten sich nicht mehr. Später machte ich Löslichkeitsbestimmungen nach Meyer's Methode. Da die Löslichkeit von Gyps in Wasser nur gering ist und nach Marignac's Bestimmungen ihr Maximum nicht bei hoher Temperatur (100° C.) sondern zwischen 32 und 41° C. erreicht, musste Meyer's Methode hier nothwendig geändert werden. Ich brauchte nämlich mehr Gypslösung als eine Röhre von $50-60$ Cc. Inhalt fassen konnte, und ich musste wenigstens für die Bestimmungen bei höherer Temperatur ein geschlossenes Fläschchen gebrauchen, um Uebersättigung, welche durch Verdunstung entstehen konnte, zu vermeiden.

Das Wasser wurde mit überschüssigem Gyps in einer geschlossenen Flasche auf die Temperatur von $35-39^{\circ}$ C. gebracht und während mehr als einer Stunde auf dieser Temperatur erhalten; die Flasche wurde oft heftig geschüttelt. Nachher ward die Lösung in den Keller gestellt, wo eine Temperatur von 6° C. herrschte. Diese Temperatur blieb 4 Tage lang constant und fiel später allmählich bis auf $5\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

	in 100 Cc. Gypslösung war gelöst	Differenz	Differenz berechnet für 1 Tag
nach 1 Tage bei 6°	0.2146 Grm. CaSO_4		
- 3 Tagen - 6°	0.2080 - -	0.0066 Grm.	0.0033 Grm.
- 9 - - $5\frac{1}{2}^{\circ}$	0.1934 - -	0.0146 -	0.0024 -

Hierbei ist also eine regelmässige Abnahme zu bemerken. Die Menge des gelösten Gypses vermindert sich langsam und nach 9 Tagen ist der Zustand von Uebersättigung beinahe geendigt, denn die Zahl 0.1934 weicht nur um 1.2 Mgr. von der erst erhaltenen 0.1922 ab.

Bei höheren Temperaturen wurden die Gypslösungen auf dieselbe Weise bereitet und die Bestimmungen ebenso gemacht. Ich nahm einen Ueberschuss von Gyps, schüttelte so oft, dass die Flüssigkeit fast fortwährend eine milchweisse Farbe hatte, und erhielt die Temperatur, bei der die Löslichkeit bestimmt werden musste mittelst eines Wasserbades, während einiger Stunden sorgfältig constant.

Ich bekam folgende Resultate:

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in	1 Thl. CaSO_4 löslich in
$19\frac{1}{2}^{\circ}$ C.	372 Cc. Wasser	470 Cc. Wasser
24° -	366 - -	463 - -
36° -	359 - -	455 - -

Aus meinen Versuchen ergibt sich:

1) Dass der Abkühlungsmethode bei der Zubereitung von Gypslösungen gefolgt werden kann; dass sie aber ohne anhaltendes Schütteln nicht in wenigen Stunden auszuführen ist. Wenn man nicht so oft schüttelt, dass der Gyps anhaltend schweben bleibt, kann der Uebersättigung nur durch die lange Dauer des Experiments entgangen werden.

2) Dass die Löslichkeit von Gyps in Wasser folgende ist:

	Gyps ($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)	CaSO_4
bei $5\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.	1 : 412	1 : 520.8
- $13\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.	1 : 401	1 : 507.3
- $19\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.	1 : 372	1 : 470
- 24°C .	1 : 366	1 : 463
- 36°C .	1 : 359	1 : 454.

Wenn man diese Resultate in Gewichtetheiler Wasser berechnet, ist die Löslichkeit von Gyps in Wasser¹⁾:

	Gyps	CaSO_4
bei $5\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.	1 : 412	1 : 520.8
- $13\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.	1 : 400.8	1 : 507.3
- $19\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.	1 : 371.4	1 : 469.7
- 24°C .	1 : 365.3	1 : 461.7
- 36°C .	1 : 357.9	1 : 452.6.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit denen der vorigen Tabelle überein.

Aus Marignac's und meinen Bestimmungen habe ich eine graphische Darstellung abgeleitet, welche in meiner Dissertation²⁾ abgebildet, und aus folgender Tabelle leicht zu construiren ist. Sie zeigt, dass meine Bestimmungen bei geringen Temperaturen ($5\frac{1}{2}^\circ$ und $13\frac{1}{2}^\circ\text{C}$.) sehr gut zu denen von Marignac stimmen, während die bei höheren Temperaturen ($19\frac{1}{2}$ — 38°C .) ein wenig davon abweichen, und dass das Maximum der Löslichkeit von mir etwas höher gefunden wurde als von Marignac.

Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit von Gyps in Wasser von je 5 zu 5 Graden, abgeleitet aus meiner graphischen Darstellung (von 0 bis 38°) und weiter aus der Marignac's.

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser	Differenz
0	415	3
5	412	5
10	407	9
15	398	27
20	371	6
25	365	4
30	361	2
35	359	

¹⁾ Bei dieser Berechnung ist das spezifische Gewicht der Gypslösung gleich dem des destillirten Wassers genommen; die Ausdehnung des Wassers bei Erhöhung der Temperatur ist aber in Rechnung gebracht.

²⁾ Leiden, 1876.

Nach Marignac:

Temperatur	1 Thl. Gyps löslich in Thln. Wasser	Differenz
40	369	3
45	372	2
50	374	1
55	375	2
60	377	4
65	381	6
70	387	8
75	395	9
80	404	11
85	415	12
90	427	13
95	440	13
100	455	13

Wenn ich die Zahlen von Marignac und mir mit denen der übrigen Forscher vergleiche, schliesse ich daraus, dass Poggiale mit übersättigten, Church und Cossa mit ungesättigten Lösungen gearbeitet haben.

II. Die Löslichkeit von Gyps in einigen Salzlösungen.

Ueber die Löslichkeit von Gyps in Lösungen von Chlorüren, Nitraten und Sulfaten fand ich nur wenige, sehr allgemeine Angaben. So berichtet Vogel ¹⁾, dass die Anwesenheit von Ammoniumchlorür und Kaliumnitrat die Löslichkeit von Gyps erhöht, und Mène ²⁾ giebt an, dass die Löslichkeit grösser in Ammoniumsalzen, als in Wasser ist. Dass die Löslichkeit von Gyps erhöht wird durch die Anwesenheit von Kochsalz und freier Salzsäure, zeigen Lecoq de Boisbaudran's ³⁾ Versuche.

Bei der Darstellung der gesättigten Lösungen von Gyps in Chlorüren, Nitraten und Sulfaten, bin ich genau den beiden oben beschriebenen Methoden gefolgt.

¹⁾ Jahresbericht 1850, S. 298.

²⁾ Jahresbericht 1860, S. 20.

³⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [4] 9, p. 178.

Gyps in Ammoniumchlorür-Lösungen.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen erhielt ich folgende Resultate:

NH. Cl-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	1.0750	13½°	1 Gr. in 93 Cc. ¹⁾	gewöhnl. Meth. (Schütteln während längerer Zeit bei derselb. Temperatur.)
-	Kalk*	1.0794	13½°-15¼°	1 Gr. in 92 Cc.	Abkühl.-Meth.
halb	Kalk	1.0320	13½°	1 - - 94 -	gewöhnl. -
¼	Kalk	0.4988	13½°	1 - - 200 -	- -
¼	Kalk	0.5461	in der Nähe d. Kochhitze	1 - - 188 -	- -

Bei den mit * bezeichneten Analysen ist der Kalk in der Form von Calciumoxalat niedergeschlagen, bei den übrigen als Calciumcarbonat. Meine Versuche zeigten mir weiter, dass eine Ammoniumchlorür-Lösung während langer Zeit bei derselben Temperatur mit Gyps digerirt werden muss, ehe sie, bei dieser Temperatur, hiermit gesättigt ist; die Abkühlungsmethode ist hier also die zweckmässigste.

Gyps in Natriumchlorür-Lösungen.

Na Cl-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	0.6785	8½° C.	1 Gr. in 147 Cc.	Abkühl.-Meth.
-	Kalk*	0.6665	13¼° C.	1 - - 150 -	gewöhnl. -
¼	Kalk	0.6708	13¼° C.	1 - - 149 -	- -
¼	Kalk	0.4085	13¼° C.	1 - - 244 -	- -

Gyps in Kaliumchlorür-Lösungen.

K Cl-Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.6162	8°	1 Gr. in 162 Cc.	Abkühl.-Meth.
¼	Kalk*	0.3388	9° — 9½°	1 - - 295 -	- -

Gyps in Magnesiumchlorür-Lösungen.

Mg Cl ₂ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
¼ gesättigt	Kalk*	0.6828	13½°	1 Gr. in 146 Cc.	gewöhnl. Meth.

¹⁾ Eine frühere Bestimmung, bei der ich schon nach 24 Stunden abfiltrirt hatte, gab 1 Gramm in 97 Cc.

Gyps in Ammoniumnitrat-Lösungen.

NH ₄ NO ₃ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.3120	8° - 9°	1 Gr. in 320 Cc.	Abkühl.-Meth.
$\frac{1}{4}$ -s	Schwefelsäure	1.8509	13 $\frac{1}{2}$ °	1 - - 54 -	gewöhnl. -
$\frac{1}{4}$ -s	Kalk	1.8358	13 $\frac{1}{2}$ °	1 - - 54 -	- -
$\frac{1}{12}$ -s	Kalk	0.9666	13 $\frac{1}{2}$ °	1 - - 108 -	- -

Der folgende Versuch zeigte mir, dass dieses unerwartete Resultat (die geringere Löslichkeit des Gypses in gesättigten als in verdünnten Lösungen) richtig ist, und nicht die Folge einer möglichen Löslichkeit von Calciumoxalat in Ammoniumnitrat-Lösung. Eine verdünnte Lösung ($\frac{1}{4}$ -s-gesättigt) wurde mit Gyps gesättigt und filtrirt. Dann wurde so viel Ammoniumnitrat hinzugefügt, dass man eine mit diesem Salz gesättigte Lösung erhielt. Der entstandene Niederschlag ward einige Tage nachher über der Luftpumpe abfiltrirt und zwischen Fliesepapier ausgepresst; er enthielt Gyps.

Gyps in Natriumnitrat-Lösungen.

NaNO ₃ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	1.0858	8 $\frac{1}{2}$ °	1 Gr. in 92 Cc.	Abkühl.-Meth.
$\frac{1}{4}$ -	Kalk	0.3139	13 $\frac{1}{2}$ °	1 - - 318 -	gewöhnl. -

Ehe ich die Löslichkeitsbestimmung mit der gesättigten Lösung ausführte, verdünnte ich diese, wie die übrigen gesättigten Lösungen bis auf das 3fache Volumen; später überzeugte ich mich, dass bei dieser Verdünnung das Calciumoxalat nicht löslich ist im Natriumnitrat, und meine Kalk-Bestimmung daher richtig war. Dazu fügte ich auf 100 Cc. Gypswasser (bei 9° gesättigt) 100 Cc. gesättigte Natriumnitrat-Lösung und 100 Cc. destillirtes Wasser. Dieses Gemisch wurde zur Kochhitze erwärmt und mit Ammoniumoxalat niedergeschlagen; der Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet, schwach geglüht und mit Ammoniumcarbonat digerirt; er wog 0.1449 Gr.

So fand ich in 100 Cc. Gypswasser 0.2491 Gr. Gyps; früher fand ich in 100 Cc. bei 13 $\frac{1}{2}$ ° gesättigtes Gypswasser 0.2492 Gr.

Meine Kalk-Bestimmung war also brauchbar.

Gyps in Kaliumnitrat-Lösungen.

KNO ₃ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	1.0640	13 $\frac{1}{2}$ °	1 Gr. in 94 Cc.	gewöhnl. Meth.
- -	Kalk	1.2150	15 $\frac{1}{2}$ °	1 - - 82 -	- -
beinahe -	Kalk	1.4523	20°	1 - - 68 -	Abkühl. - -

Bei der letzten Bestimmung war die Kaliumnitrat-Lösung bei 15° gesättigt.

Gyps in Ammoniumsulfat-Lösungen.

(NH ₄) ₂ SO ₄ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.3060	8½° — 9°	1 Gr. in 327 Cc.	Abkühl.-Meth.
‡ -	Kalk	0.2709	13½°	1 - - 369 -	gewöhnl. -

Ich brachte 72.8 × 2 Gr. Ammoniumsulfat in 200 Cc. Gypswasser (bei 9° gesättigt): Alles löste sich auf und ich stellte die Lösung in den Keller, wo die Temperatur 9° war. Nach drei Wochen war noch kein Niederschlag entstanden; auf diese Weise entsteht also kein unlösliches Doppelsalz.

Gyps in Natriumsulfat-Lösungen.

Na ₂ SO ₄ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk*	0.2510	10½°	1 Gr. in 398 Cc.	Abkühl.-Meth.

Ich löste 45 Gr. wasserfreies Natriumsulfat¹⁾ in 500 Cc. Gypswasser (gesättigt bei 10°) auf, und stellte die Lösung 10 Tage lang in den Keller, wo eine Temperatur von 10°—10½° herrschte; es entstand kein Niederschlag; auf diese Weise entsteht also kein unlösliches Doppelsalz.

Gyps in Kaliumsulfat-Lösungen.

K ₂ SO ₄ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	0.0430	13½°	1 Gr. in 2325 Cc.	gewöhnl. Meth.
‡ -	Kalk	0.1505	13½°	1 - - 664 -	- - -

Durch Lösung festen Kaliumsulfats in einer gesättigten Gypslösung entstand ein Niederschlag; es zeigte sich, dass dieser das schon von Rose und Phillips²⁾ beschriebene Doppelsalz CaSO₄, K₂SO₄, H₂O war; denn die procentische Zusammensetzung des geglähten Salzes war nach drei Bestimmungen

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
Kalk . . .	17.9	19.92	19.91	18.053
Schwefelsäure	50.2	51.54	51.22	51.580
Pottasche . .	31.6	28.97	28.96	30.367
	99.7	100.43	100.09	100.000

¹⁾ Nach G. J. Mulder, Bydragen tot de geschied. v. h. scheik. gebonden water, blad. 128 (scheik. verhand. en onderzoekingen III) lösen 9 Thl. Na₂SO₄ sich bei 10° C. in 100 Thl. Wasser auf.

²⁾ Jahresbericht 1850, S. 298.

Die Menge des Krystallwassers betrug nach zwei Bestimmungen:

	Gefunden.	Berechnet.
I.	5.88 pCt.	6.06 pCt.
II.	6.06 pCt.	5.5 pCt.

Gyps in Magnesiumsulfat-Lösungen.

MgSO ₄ -Lösung	Bestimmter Stoff	Gramme Gyps gelöst in 100 Cc.	Temperatur	Löslichkeit	Methode nach der die Lösung zubereitet ist
ganz gesättigt	Kalk	0	13½°	0	gewöhnl. Meth.
-	CaSO ₄	0	14½°	0	Digerirung von MgSO ₄ -Lösung mit einer abgewogenen Menge Gyps.
1/10	Kalk	0.0860	13½°	1Gr.in1162Cc.	gewöhnl. Meth.

Nachdem ich bei meiner ersten Bestimmung durch Hinzufügung von Ammoniumcarbonat keinen Niederschlag erhalten hatte, war ich noch nicht von der Unlöslichkeit des Gypses in gesättigter Magnesiumsulfat-Lösung überzeugt, da mein Resultat auch die Folge einer möglichen Löslichkeit von Calciumcarbonat in einer so grossen Menge Magnesiumsulfat-Lösung sein konnte.

Weil Calciumoxalat in Magnesiumsulfat-Lösungen löslich ist, konnte die Präcipitation mit Ammoniumoxalat nicht als Controle-Versuch dienen. Die Methode mit Alkohol, von Rose und Fresenius empfohlen, zeigte sich ebenfalls unpraktisch für die Trennung eines Minimums Kalk von einer so grossen Menge Magnesia. Darum wurden 0.4712 Gr. Gyps in einem Becherglase mit 200 CC. einer bei 14° 5 gesättigten Magnesiumsulfat-Lösung digerirt; die Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit umgerührt und das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt. Nach zwei Tagen wurde der ungelöste Gyps abfiltrirt, mit Alkohol von 35 bis 40 pCt. ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen; er wog 0.4081 Gr. Nachdem er in stark verdünnter Salzsäure gelöst war, wurde der Kalk in der Form von Calciumoxalat niedergeschlagen und abfiltrirt, und das Filtrat mit Natriumphosphat auf Magnesia geprüft.

Dieser Versuch zeigte, dass die Zusammensetzung des abgewogenen Niederschlages (0.4081 Gr.) war: 0.034 Gr. Magnesiumsulfat und 0.3741 Grm. CaSO₄, übereinstimmend mit 0.4371 Gr. Gyps. Also:

hinzugefügt: 0.4712 Gr. Gyps,
zurückgefunden: 0.4731 - -

Dieses Resultat bestätigte die Unlöslichkeit des Gypses in einer bei 14° 5 gesättigten Magnesiumsulfat-Lösung.

Ich nahm weiter wahr, dass Gyps durch Hinzufügung von Magnesiumsulfat allmählig aus seiner wässrigen Lösung niedergeschlagen wird.

Krystallisirtes Magnesiumsulfat (500 Gr. ¹) wurde mit Gypswasser (500 Cc.) digerirt; nachdem Alles aufgelöst war, entstand ein Niederschlag. Die Zusammensetzung von 0.7195 und von 0.7052 Gr., welche mit ein wenig Gypswasser ausgewaschen und zwischen Fließpapier ausgepresst waren, wurde befunden wie folgt:

					Berechnete Menge		Bleibt übrig	
					Gyps		Aeq.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	Gramm	Gramm	Aeq.	Aeq.				
Ca	0.1476	0.1485	3.69	3.71	3.69	3.71		
SO ₄	0.3695	0.3712	3.85	3.86	3.69	3.71	0.16	0.15
Mg	0.0070	0.0102	0.29	0.42			0.29	0.42
H ₂ O	0.1720	0.1726	9.55	9.60	7.38	7.38	2.17	2.18
Papierfasern und Verlust	0.0234	0.0027						
	0.7195	0.7052.						

Hieraus ergibt sich, dass der Niederschlag grösstentheils Gyps war. Wenn der Gyps nach dem Kalke berechnet wird, sieht man, dass nur eine kleine Menge Magnesiumsulfat übrig bleibt und eine Quantität Wasser, die für 7 Aeq. H₂O auf 1 Aeq. Mg gefordert wird, denn

$$\frac{2.175}{7} = 0.31,$$

indem das Mittel von 0.29 und 0.42 Aeq. Mg = 0.35 Aeq. Mg. ist. Die Menge der Schwefelsäure ist zwar ein wenig zu gering, aber bei der Erhitzung des Salzes kann eine Spur Schwefelsäure ausgetrieben werden.

Einwirkung von Kaliumsulfat auf eine gesättigte Gyps-Chlorkalium-Lösung.

Weil ich vorher gefunden hatte, dass die Löslichkeit von Gyps in Kaliumchlorür-Lösung sehr abnimmt, wenn dieses mit Kaliumsulfat verunreinigt ist, behandelte ich eine bei 13° gesättigte Kaliumchlorür-Lösung auf die schon beschriebene Weise mit Gyps. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit filtrirt und zu 200 Cc. der klaren Lösung 0.7 Gr. Kaliumsulfat zugefügt, also beinahe die nöthige Menge um das früher beschriebene Kalium-Calciumsulfat zu erhalten.

Nachdem alles aufgelöst war, entstand in der Flüssigkeit ein Niederschlag, der über der Luftpumpe abfiltrirt und zwischen Fließ-

¹) Nach G. J. Mulder (Bydragen tot de geschied. van her scheik. gebonden water blz. 52) sind 33.15 Thle. MgSO₄ bei 13°.5 C. in 100 Thln. Wasser löslich. Zu 500 Cc. Gypswasser wurden 500 Gr. MgSO₄ + 7 H₂O = 258 Gr. H₂O + 242 Gr. MgSO₄ gefügt. Im Ganzen waren 758 Cc. Wasser anwesend, welche gesättigt wurden durch 33.15 × 7.58 = 251 Gr. MgSO₄, fast übereinstimmend mit der hinzugefügten Menge von 242 Grammen.

papier ausgepresst wurde. Unter dem Mikroskope zeigten die Krystalle eine ähnliche Form als das oben beschriebene Doppelsalz Calcium-Kaliumsulfat. Die Zusammensetzung von 0.4156 Gr. war:

Ca	0.028 Gramm
K	0.152 -
S O ₄	0.176 -
Cl	0.067 -
	<u>0.423 Gramm.</u>

Weil das Salz über der Luftpumpe abfiltrirt und zwischen Fließpapier ausgepresst war, so konnte die grosse Menge Chlor nicht von dem K Cl herkommen, womit der Niederschlag ungeachtet meiner Sorgfalt vielleicht noch verunreinigt war.

	Procentische Zusammensetzung	
	Gefunden	Berechnet für das Doppelsalz Ca SO ₄ , K ₂ SO ₄ . 2 K Cl
Ca	6.74	8.715
K	36.57	33.987
S O ₄	42.35	41.830
Cl	16.12	15.468
	<u>101.78</u>	<u>100.000.</u>

Wenn man bedenkt, dass der von mir untersuchte Niederschlag mit K Cl (und vielleicht auch mit etwas K₂ SO₄) gemischt sein konnte, so ist die Uebereinstimmung seiner Zusammensetzung mit der des obengenannten Salzes so gross, dass man von der Existenz des genannten Doppelsalzes überzeugt sein kann.

Das Salz Ca SO₄, K₂ SO₄, 2 K Cl, H₂ O enthält 3.773 pCt. Wasser. Das gefundene Krystallwasser des Salzes betrug nach 2 Bestimmungen:

I	II
3.996 pCt.	3.650 pCt.

Die Formel des Salzes ist also: Ca SO₄, K₂ SO₄, 2 K Cl, H₂ O.

Die Resultate meiner Versuche zeigen daher:

Dass die Chlorüre und Nitate der Alkalien und Chlormagnesium die Löslichkeit des Gypses erhöhen, eine gesättigte Lösung mehr als eine verdünnte, die Nitate mehr als die Chlorüre. Der Unterschied zwischen Kalium- und Natriumchlorür ist gering; ebenso zwischen Kalium- und Natriumnitrat. Die Ammoniumsalse weichen davon ab.

Gesättigte Lösungen	}	Chlorkalium	1 Gr. Gyps lösl. in 162 Cc. bei 8.0° C.
		Chlornatrium	1 - - - - 147 - - 8.5° C.
		Chlorammonium	1 - - - - 93 - - 12.5° C.

Chlorammonium löst also mehr.

Gesättigte Lösungen	}	Kaliumnitrat	1 Gr. Gyps lösl. in 94 Cc. bei 13.5° C.
		Natriumnitrat	1 - - - - 92 - - 8.5° C.
		Ammoniumnitrat	1 - - - - 320 - - 8.5° C.

1/4-5 gesätt. Lösg. Ammoniumnitrat 1 - - - - 54 - - 13.5° C.

Es ist bemerkenswerth, dass eine $\frac{1}{4.5}$ -gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat mehr löst als eine gesättigte und die Wirkung einer $\frac{1}{13.5}$ -gesättigten Lösung dazwischen steht, indem bei den anderen Nitraten und Chlorüren die Löslichkeit mit dem Salzgehalt zunimmt.

Die Sulfate von K, Na, H_4N , Mg haben einen anderen Einfluss auf die Löslichkeit von Gyps als die Chlorüre und Nitrate.

Gesättigte Lösung

- K_2SO_4 (bei 13.5°) löst nur wenig Gyps, viel weniger als Wasser. 1 Gr. Gyps in etwa 2000 Cc. Flüssigkeit.
- $MgSO_4$ löst keinen Gyps bei 14.5° C.
- Na_2SO_4 löst bei 10° ebensoviel als Wasser und hat deshalb keinen Einfluss.
- $(H_4N)_2SO_4$ (bei 9°) löst nur wenig mehr als Wasser und hat nur geringen Einfluss auf die Löslichkeit; eine $\frac{1}{10}$ -gesättigte Lösung ist in dieser Hinsicht noch weniger verschieden von Wasser.

Nieuwediep, im Februar 1877.

90. A. Christomanos: Zur Constitution der Chromeisensteine. (Fortsetzung.)

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach mehr als zweihundert während der letzten Jahre in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen orientalischer Chromite bin ich zu glauben veranlasst, dass dieselben der Hauptsache nach aus einer Verbindung wechselnder Mengen von Eisenoxydul- und Chromoxyd-Molekülen zusammengesetzt sind, oder dass vielmehr der Constitution derselben durch die allgemeine Formel R_3O_4 , in welcher R_3 aus variablen aber dennoch einer gewissen Gesetzmässigkeit Folge leistenden Quantitäten von Fe^{II} und Cr^{VI} , gebildet ist, nicht immer der richtige Ausdruck verliehen wird, während die bei der Analyse fast stets gefundenen Mengen von Thonerde, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure nur zufällige Bestandtheile bilden und nicht zur Constitution selbst gehören, obwohl auch die Möglichkeit, ja nach den competentesten Autoritäten die Gewissheit, nicht ausgeschlossen bleiben darf, dass die Metalle Fe^{II} und Cr^{IV} in manchen Varietäten eine partielle Ersetzung erleiden.

Nach Rammelsberg¹⁾ sind die bei den Analysen reiner Chromite gefundenen Mengen von Eisenoxyd, Magnesia und Thonerde Bestandtheile von isomorphen Mischungen, deren Atomverhältnisse nicht immer in einem determinirten Zahlenverhältnisse stehen, während

¹⁾ Handbuch der Mineralchemie II. 2. Aufl. pag. 143.