

2. Dass alle Derivate des 4-werthigen Schwefels gleichviel ob sie ein, zwei oder drei Sauerstoffatome enthalten, gute Reductionsmittel sind.

Vielleicht kann man annehmen, dass die Derivate des 2-werthigen Schwefels, wie das hypothetische Natriumsulfoxyd Na_2SO , analog dem Natriumsuperoxyd Oxydationsmittel sind. Diese Annahme giebt möglicherweise eine Erklärung dafür, dass die Darstellung oder der Nachweis des Natriumsulfoxyds nicht glücken will; denn dieser Stoff wäre in der einen tautomeren Form NaO.SNa ein Oxydationsmittel, in der anderen tautomeren Form $\text{Na}_2\text{S:O}$ ein Reductionsmittel.

523. J. D'Ans: Ueber Ammoniumsungenit.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Eine vor kurzem erschienene Arbeit von J. M. Bell und W. C. Faber¹⁾ über die Löslichkeit von Gyps in Ammoniumsulfatlösungen enthält auch einige Angaben über das Ammonium-calcium-sulfat, welche nicht ganz den Thatsachen entsprechen, und die mich veranlassen, meine Versuche über dieses Doppelsalz, die ich schon im vergangenen Winter ausgeführt hatte, und nun theilweise nachgeprüft habe zu veröffentlichen.

Der Ammonium-syngenit ist sehr leicht darzustellen. Wenn man in eine fast gesättigte Ammoniumsulfatlösung Gyps²⁾ einträgt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, am zweckmässigsten unter einer Glasglocke, um ein Verdunsten von Wasser zu vermeiden, so wandelt sich der Gyps innerhalb einiger Tage vollkommen in das Doppelsalz um. Man saugt ab, wäscht zunächst mit 50-procentigem Alkohol, dann mit Alkohol und Aether aus. Diese Mischung von Alkohol und Wasser eignet sich bei nicht zu hoher Ammoniumsulfat-Concentration und einer Temperatur von etwa 20° , sie fällt kein Ammoniumsulfat aus der Mutterlauge und greift den Ammoniumsungenit nur äusserst langsam an.

¹⁾ The Journal of phys. Chemistry 10, 119—122 [1906]; Chem. Centralbl. 1906, I, 1689.

Hrn. Prof. Jacobson bin ich für die freundliche Uebersendung der Originalarbeit zu vielem Dank verpflichtet.

²⁾ In seiner leicht reagirenden Form, wie er durch Hydratisiren des Estrichgypses erhalten wird.

Die Analyse ergab:

Glühverlust $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$ 52.38, Ca 14.28 (als CaO gew.).
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. 52.45, » 14.01.

Das Doppelsalz stellt schöne, seidenglänzende Nadeln dar, die in ihrer Gestalt dem Kaliumsyngenit gleichen.

Ich habe auch durch einen Rührversuch die Grenze Gyps-Syngenit bei 25° bestimmt und folgende Zahlen ermittelt:

auf 1000 g Lösung
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 352.05 g, 2.663 Mol.
 CaSO_4 4.056 » 0.0298 »

Vergleichen wir diese mit den von Bell und Faber für 50° gefundenen Zahlen und schreiben noch daneben die Löslichkeiten des Ammoniumsulfates auf:

	Grenze $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ¹⁾	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CaSO_4
25°	3.281	2.663	0.0298
50°	3.426 (3.462) ²⁾	2.629 ³⁾	0.0328 ³⁾
(Mole in 1000 g Lösung)			

so sehen wir, dass bei 25° gegen 50° die Grenzlösung Gyps—Syngenit eine etwas höhere Ammoniumsulfat-Concentration besitzt, dass sie aber noch lange nicht die Concentration einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung erreicht. Eine Umwandlungstemperatur für



bei der die gesättigten Lösungen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gleiche Concentration besitzen, ist daher erst weit unter 25° zu erwarten, und nicht in der Nähe von 40°, wie es Bell und Faber vermuthen.

Durch indirecte Bestimmungen gelangen Bell und Faber für das Ammoniumcalciumsulfat zur Formel $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die directen Analysen älterer Autoren⁴⁾ ergeben eine Formel mit nur 1 Mol. Wasser. Meine Bestimmungen bestätigen diese. Das Doppelsalz mit 1 Mol. Wasser ist, wie ich nachgewiesen habe, schon bei 25° stabil. Ein Doppelsalz mit 2 Mol. Wasser könnte, wenn überhaupt ein

¹⁾ Aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1905, 554. Für 25° graphisch interpolirt.

²⁾ Bell und Faber.

³⁾ Mittel aus zwei Bestimmungen (Bell und Faber):

spec. Gew.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CaSO_4
1.1972	415.6	5.336 (g in 1000 ccm)
1.1964	416.5	5.354

⁴⁾ R. Fassbender, diese Berichte 9, 1358—1363 [1876]; Ditte, Compt. rend. 84, 86 [1877].

solches existirt, nur bei niederen Temperaturen beständig sein und wäre bei 50° labil. Bell und Faber bemerken ferner, dass das Ammoniumcalciumsulfat nach ihrer Auffassung dieselbe Zusammensetzung wie ein von Fritzsche¹⁾ beschriebenes Calciumnatriumsulfat besitze.

Sie übersehen aber, dass Fritzsche seinem Salz die Formel



ertheilt, was nach der heutigen Schreibweise und den richtigen Atomgewichten der Formel $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ entspricht. Die von Fritzsche gegebene Analyse stimmt mit dieser Formel überein. — Es wäre höchst auffallend, dass angesichts der weitgehenden Isomorphie zwischen den Kalium- und Ammonium Salzen in diesem Falle das Ammoniumsalz eine dem Kaliumsalz nicht analoge Zusammensetzung besitze. Als einen weiteren Beweis der analogen Zusammensetzung des Kalium- und Ammonium-Calcium-Sulfates darf die Angabe von Fassbender²⁾ über eine isomorphe Mischung



angesehen werden. Ich kann diese Angabe von Fassbender durchaus bestätigen.

Das Ergebniss meiner Versuche und die kritische Prüfung der Bestimmungen von Bell und Faber kurz zusammengefasst ergaben Folgendes:

1. Ammoniumsyngenit besitzt die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ analog dem Kaliumsalz.
2. Ammoniumsyngenit ist bei 25° schon beständig. Aus dem Vergleich der Bestimmung der Grenzlösungen Gyps—Syngenit für 25° und der von Bell und Faber bestimmten Grenzlösung bei 50° ist ein Umwandlungspunkt für Ammoniumsyngenit unter 0° zu erwarten.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] 72, 291—297 [1857].

²⁾ Diese Berichte 11, 1968—1970 [1878].