

301. J. D'Ans: Über Caesium-dicalcium-sulfat.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

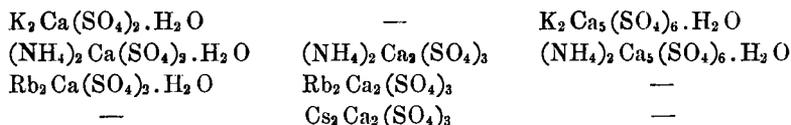
(Eingegangen am 7. Mai 1908.)

Die Darstellung von Caesiumcalciumdoppelsulfaten scheint bis jetzt noch nicht versucht worden zu sein. Im Anschluß an die Untersuchung der Ammonium-¹⁾ und Rubidiumcalciumsulfate²⁾ wurde auch die der Caesiumcalciumsulfate in Angriff genommen. Der Firma E. Merck verdanke ich das Caesiumsulfat; der schuldige Dank sei ihr auch hier ausgesprochen.

Es sei hier kurz über die Darstellung des Caesium-dicalcium-sulfats, scheinbar das einzige beständige Doppelsulfat des Caesiums mit Calciumsulfat, ganz kurz berichtet. Nicht zu verdünnte Lösungen von Caesiumsulfat werden mit Gips versetzt. Nach einigen Stunden ist dieser vollkommen umgewandelt. Das gebildete Dicalciumsalz erinnert in seiner äußeren Form unter dem Mikroskop an die analogen Ammonium- und Rubidiumsalze. Die Mutterlauge kann sehr leicht mit 50-prozentigem Alkohol, dann mit Alkohol und Äther entfernt werden. Das Salz erwies sich als wasserfrei. Eine Calciumbestimmung ergab:

$$\text{Ca}_2 \text{Cs}_2 (\text{SO}_4)_3. \text{Ber. Ca } 12.98. \text{Gef. Ca } 13.03.$$

Es ist außerordentlich beständig. Ein den Syngeniten oder Pentacalciumsalzen analoges Doppelsulfat konnte bei niedrigen Temperaturen nicht erhalten werden. Mit höherer Temperatur nimmt die Beständigkeit des Dicalciumsalzes zu, so daß auch hier kaum Aussicht vorhanden ist, auf eine neue Verbindung zu stoßen. Da nunmehr alle Alkalisulfate der Kaliumklasse auf ihre Fähigkeit, mit Calciumsulfat Doppelsulfate, im Temperaturbereich von etwa 0—100°, zu bilden, untersucht worden sind, so sei es gestattet, hier eine kleine Zusammenstellung der bekannten Verbindungen zu geben.



Die Beständigkeitsgrenze der einzelnen Doppelsulfate verschiebt sich mit steigendem Atomgewicht des Alkalisulfates gegen niedrigere Temperaturen. Das Ammonium nimmt dabei stets eine Mittelstellung zwischen Kalium und Rubidium ein. Kaliumsyngenit ist bis weit

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3326 [1906]; **40**, 192 [1907]; **41**, 187 [1908].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4912 [1907].

über 100° beständig, Rubidiumsingenit nur bis etwa 40°, Ammoniumdicalciumsulfat ist nur oberhalb 80° stabil, das Caesiumdicalciumsulfat aber schon unterhalb 0°.

Diese ausnahmslose Regelmäßigkeit ist recht bemerkenswert.

Es sei hier noch bemerkt, daß es nicht gelang, Calciumdoppelsulfate des Thalliums zu erhalten.

302. J. D'Ans: Neutrale Tripelsulfate des Calciums.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 7. Mai 1908.)

Von neutralen Tripelsulfaten des Calciums sind bis jetzt nur die auch in den natürlichen Salzablagerungen vorkommenden, Polyhalit¹⁾, $\text{Ca}_2\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Krugit²⁾, $\text{Ca}_4\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, künstlich dargestellt und auch näher untersucht worden.

Bei einer Untersuchung über die Beständigkeit von Kalium-Syngenit in Salzlösungen habe ich in Kupfersulfatlösungen die Bildung eines neuen, wohlkrystallisierenden Körpers beobachtet. Er erwies sich als dem Polyhalit ganz analog zusammengesetzt, nur daß Magnesium durch Kupfer ersetzt ist. Die große Beständigkeit dieses Tripelsulfats, seine rasche Bildung in entsprechenden Lösungen bei höheren Temperaturen, die fast gar nicht von den bei Polyhalit und namentlich bei Krugit beobachteten Verzögerungserscheinungen begleitet ist, veranlaßten eine systematische Untersuchung zur Darstellung analoger Tripelsulfate des Calciums.

Als Vertreter des Magnesiums kommen, wie in der bekannten Doppelsalzreihe $\text{Me} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Me}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ resp. $4\text{H}_2\text{O}$, Cu, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, als Vertreter des Kaliums aber NH_4 , Rb, Cs (Na, Tl) in Betracht. Das Natrium dürfte kaum ein Tripelsulfat mit dem Calcium geben, es verhält sich doch stets etwas abweichend von den anderen Alkalimetallen, so auch bei der Bildung von Calciumalkalidoppelsulfaten. In den ozeanischen Salzablagerungen ist man noch nicht auf ein Natrium-magnesium-calciumsulfat gestoßen, obwohl in den gesättigten Magnesiumsulfat-Salzsolen dessen Bildung zu erwarten wäre. Vorläufig wurde die Darstellung einer Anzahl von »Polyhaliten«

¹⁾ E. Basch, Diss., Berlin 1901; Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss., 1900, 1084.

²⁾ A. Geiger, Diss., Berlin 1904; Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss., 1903, 1123.