

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, Polyhalit<sup>1)</sup>,  $\text{Ca}_2\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Krugit<sup>2)</sup>,  $\text{Ca}_4\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{NH}_4$ , 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«

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

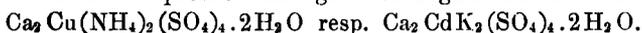
<sup>2)</sup> A. Geiger, Diss., Berlin 1904; Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss., 1903, 1123.

des Kaliums und Ammoniums mit den oben genannten Metallsulfaten versucht; die Versuche führten auch in vielen Fällen sehr rasch und leicht zum Ziele. Kocht man genügend konzentrierte Lösungen des Metall- und Alkalisulfates mit Gips, so ist nach kurzer Zeit schon die Bildung der »Polyhalite« mikroskopisch erkennbar. Man kocht weiter, bis der ganze Gips in den Polyhalit umgewandelt ist. Das Tripelsulfat wird dann warm abgesaugt und rasch mit wenig Wasser, verdünntem Alkohol, zuletzt Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Besonders leicht gelingt die Darstellung des Kupfer- und Nickel-»Polyhalits« mit Kalium, dann kommt Cadmium. Schwieriger erfolgt die Bildung der übrigen.

Zum Beweise, daß nach dem beschriebenen Verfahren die Polyhalite auch in genügender Reinheit erhalten werden können, und daß ihnen tatsächlich die angenommene Zusammensetzung zukommt, seien als Beispiel die Analysen eines Kupfer-ammonium- und eines Cadmium-kalium-polyhalits angegeben:

Ber. Cu	10.6.	Gef. Cu (elektrolytisch)	10.65.
» Ca	13.37.	» Ca (als CaO gew.)	13.43.
» NH <sub>4</sub>	6.02.	» NH <sub>4</sub>	6.00.
» CuO + CaSO <sub>4</sub>	58.64.	» CuO + CaSO <sub>4</sub> (Glührückstand)	58.67.
» (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	28.03.	» (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	28.29 <sup>1)</sup> .
» Cd	16.26.	» Cd	16.20.
» Ca	11.62.	» Ca	11.62.
» H <sub>2</sub> O	5.2.	» H <sub>2</sub> O	5.1.

Die Zahlen entsprechen also ganz vorzüglich den Formeln



In befriedigender Reinheit wurden bis jetzt erhalten: die beiden Polyhalite, deren Analysenzahlen mitgeteilt sind, ferner der Kupferkalium-, Nickelkalium- und Zinkkaliumpolyhalit. Die Kalium- und Ammonium-Polyhalite des Kupfers sind hellblau, und zwar scheint das Ammonium-Salz etwas dunkler farbig als das Kaliumsalz zu sein. Diese neuen »Polyhalite« krystallisieren bei ihrer künstlichen Darstellung weit besser als der eigentliche Polyhalit, der meist nur warzenförmig oder in Konglomeraten nadelförmiger Krystalle erhalten wird. Besonders schön in wohlausgebildeten Einzelindividuen ist der Kupferkaliumpolyhalit krystallisiert.

Die vorliegenden Versuche und Erfahrungen zur Darstellung von »Polyhaliten« veranlaßten auch eine einfachere Vorschrift, als jene von Basch loc. cit., zur Darstellung des Polyhalits zu suchen.

<sup>1)</sup> Durch vorsichtiges Erhitzen bis zur beginnenden dunklen Rotglut in einem elektrischen Tiegelofen bestimmt. Die Substanz war schon etwas schwarz geworden, was den etwas zu großen Gewichtsverlust erklärt.

Vor allem wurde die komplizierte Zusammensetzung der Mutterlauge verworfen und zu einer Lösung gegriffen, die möglichst konzentriert an Magnesiumsulfat noch etwa 4 g Kaliumsulfat auf 100 g Wasser enthielt (etwa der Grenzkonzentration Syngenit—Gips in Kaliumsulfatlösungen entsprechend), also nur die Komponenten des Tripelsalzes enthielt. Dann wurde entsprechend den Bildungsverhältnissen bei den Calciumdoppelsulfaten eine möglichst hohe Temperatur zur Darstellung analoger Salze, deren Komponenten kleines Atomgewicht haben, gewählt. Und so läßt sich der Polyhalit auch tatsächlich leicht und rasch darstellen, wenn man obige Lösung mit Gips oder besser mit einer Mischung von Syngenit und Gips kocht.



Die Versuche zur Darstellung der weiteren Polyhalite und der Krugite sollen fortgesetzt werden. Eine systematische Untersuchung wie bei den Calciumdoppelsulfaten ist geplant.

Hrn. O. Schreiner möchte ich für die sorgfältige Ausführung von Präparaten und Analysen meinen besten Dank aussprechen.