

Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Heinrich Walter**.

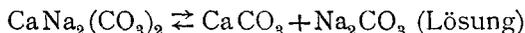
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Einleitung.

Von **Rud. Wegscheider**.

Im nachfolgenden teile ich Versuche mit, die Herr Dr. H. Walter größtenteils im Jahre 1903/1904 in meinem Laboratorium über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate ausgeführt hat. Die Hauptergebnisse habe ich bereits an anderer Stelle¹ kurz zusammengestellt und besprochen. Da dort die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion



nur in den von der Temperatur abhängigen Normalitäten angegeben sind, gebe ich sie hier noch nach dem Gewichtsverhältnis.

Gaylussit $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ koexistiert mit seinem Zerfallsprodukt (wahrscheinlich CaCO_3) und 44prozentiger Sodalösung ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 129\text{H}_2\text{O}$, Normalität bei $11^\circ 0'86$).

Bei 40° und darüber ist am Gleichgewichte nicht mehr Gaylussit, sondern Pirssonit $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beteiligt. Folgende Gleichgewichtskonzentrationen wurden ermittelt:

¹ Lieben-Festschrift, p. 219 (1906); Liebig's Ann., 351, 87 (1907).

Temperatur des Gleichgewichtes ..	40°	60°	80°
Prozente Na ₂ CO ₃ in der Sodalösung ..	10·3	17·2	19·8
Formel der Sodalösung.....	Na ₂ CO ₃ ·51H ₂ O	Na ₂ CO ₃ ·28·3H ₂ O	Na ₂ CO ₃ ·23·9H ₂ O
Normalität der Sodalösung.....	2·14	3·77	4·4
bei der Temperatur..	Zimmertemp.	60°	80°

Die Forderung der Theorie, daß bei Einwirkung von verdünnteren Natriumcarbonatlösungen auf Pirssonit deren Konzentration entweder bis zum Gleichgewichtswert ansteigen muß (falls genügend Doppelsalz da ist) oder der Pirssonit vollständig unter Bildung von CaCO₃ und Sodalösung zerfallen muß, wird jedoch vielfach nicht erfüllt, und zwar wahrscheinlich infolge Deckschichtenbildung. Die Annahme von Mischkristallen oder natriumärmeren Doppelverbindungen steht mit den Versuchen nicht gut im Einklange.

Außerdem liegt aber ein Versuch vor, der mit den oben gegebenen Gleichgewichtskonzentrationen im Widerspruche steht. Denn es kann als sichergestellt gelten, daß bei einer Versuchsreihe bei 60° Pirssonit neben 3·43 normaler (15·9prozentiger) Sodalösung unzersetzt blieb.

Die einmal bei 80° gemachte Beobachtung, daß Pirssonit oberhalb der angegebenen Gleichgewichtskonzentration (neben 5·4 normaler, beziehungsweise 23·5prozentiger Sodalösung) zersetzt wurde, kann nicht als sichergestellt gelten, da sie nur auf einer Analysenreihe beruht und nicht wiederhalten werden konnte.

Ferner scheint Pirssonitbildung aus Chlorcalcium bei 60° ein wenig unterhalb der Gleichgewichtskonzentration eingetreten zu sein.

Diese Unregelmäßigkeiten beruhen zum Teil wahrscheinlich auf dem Auftreten verschiedener CaCO₃-Formen. Das gilt insbesondere für die Pirssonitbildung aus Chlorcalcium, bei der man mit großer Wahrscheinlichkeit die primäre Bildung der amorphen labilen CaCO₃-Form annehmen darf. Leider gestattete die Beschaffenheit des Bodenkörpers nicht, nach-

zuweisen, welche CaCO_3 -Formen¹ bei den einzelnen Versuchen aufgetreten sind. Die Reaktion von Meigen² zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat war wegen der Gegenwart der Sodalösung unanwendbar. Auch die ziemlich reiche Literatur über die Bildung der CaCO_3 -Formen³ gestattet keinen sicheren Schluß. Immerhin erscheint es am wahrscheinlichsten, daß alle in die Zusammenstellung aufgenommenen Gleichgewichte sich auf Kalkspat beziehen.⁴ Bei niedriger Temperatur entsteht meist Kalkspat;⁵ wenn aber Aragonit entsteht, so verwandelt er sich rasch in Kalkspat.⁶ Bei höheren Temperaturen (30° und darüber) kann sich zwar leicht Aragonit bilden, der aber bei der langen Versuchsdauer (4 Tage und darüber) wahrscheinlich in Kalkspat übergang.

Das vereinzelt Ausbleiben der Zersetzung unterhalb der Gleichgewichtskonzentration bei einer Versuchsreihe bei 60° kann durch das Bestehenbleiben einer labileren CaCO_3 -Form, aber auch durch das völlige Fehlen von CaCO_3 -Keimen bedingt sein. Letztere Möglichkeit ist um so mehr in Betracht zu ziehen, da wegen der langen Versuchsdauer (32 Tage) gerade bei diesem Versuche das Bestehenbleiben von Aragonit unwahrscheinlich ist. Die Annahme, daß es sich hier doch um ein Aragonitgleichgewicht, bei den übrigen Versuchen bei 60° um ein Kalkspatgleichgewicht handelt, ist übrigens durch den geringen Löslichkeitsunterschied dieser beiden Formen⁷ nicht

¹ Es können auch jene kristallinen Formen in Betracht kommen, die instabiler sind als Aragonit (vergl. insbesondere Vater, Z. f. physik. Chem., 43, 748 [1903]).

² Chem. Zentralbl., 1901, II, 1128.

³ Aus neuerer Zeit: Vater, Z. f. physik. Chemie, 12, 792 (1893); 13, 140 (1894); 17, 380 (1895); 23, 380 (1897); 29, 178, 179 (1899); 37, 755 (1901); 43, 748 (1903); Adler, Chem. Zentralbl., 1897, II, 600; Stocks, Chem. Zentralbl., 1902, I, 1266; Meigen, Chem. Zentralbl., 1903, II, 1411; 1905, I, 1363.

⁴ Dabei wird angenommen, daß der eine abnorme Versuch bei 80° durch einen Fehler entstellt ist; andernfalls müßte hier Kalkspat und bei den übrigen Versuchen bei 80° eine minder beständige Form aufgetreten sein.

⁵ Vergl. insbesondere die alte Arbeit von G. Rose, ferner Vater (Z. f. physik. Chem., 37, 755 [1901]).

⁶ Vergl. die Arbeiten von Meigen.

⁷ Foote, Z. f. physik. Chem., 33, 751 (1900).

völlig ausgeschlossen; denn hieraus berechnet sich ein Unterschied der Gleichgewichtskonzentrationen für das Pirssonitgleichgewicht von der Größenordnung 7%. Beim Kaustizierungs-gleichgewichte haben allerdings Leblanc und Novotný¹ einen Unterschied zwischen Kalkspat und Aragonit nicht nachweisen können.

Steigende Temperatur bewirkt zuerst ein rasches, dann ein langsames Anwachsen der für das Pirssonitgleichgewicht erforderlichen Sodakonzentrationen. Daraus folgt, daß der Pirssonitzersetzung eine beträchtliche und veränderliche Wärmebindung entspricht. Für den Zerfall des Pirssonits in die festen Bestandteile CaCO_3 , Na_2CO_3 und Eis kann die Größenordnung der Wärmetönung auf -10.000 cal. geschätzt werden, für den Zerfall in Gegenwart der Gleichgewichtslösung auf ungefähr die Hälfte davon. Die Veränderlichkeit der Wärmetönung hängt jedenfalls zum großen Teile mit der Abhängigkeit der Lösungswärme des Natriumcarbonats von der Konzentration der Lösung zusammen. Die Anwendung der thermodynamischen Formeln zur rationellen Darstellung der Abhängigkeit des Pirssonitgleichgewichtes von der Temperatur ist untunlich, da die erforderlichen Zahlen (Dissoziationsgrade, Dissoziations-, Lösungs- und Verdünnungswärmen) nicht oder ungenügend bekannt sind.

Zusatz von NaHO drückt, wie zu erwarten,² die zur Erhaltung der Doppelcarbonate nötigen Sodakonzentrationen herab.

Gaylussit bei 11° (Gleichgewichtslösung $0.78 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$) wird nicht zersetzt durch die Lösung $0.53 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3.03 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 0.60-n., NaHO 1.71-n.).

Pirssonit bei 60° (Gleichgewichtslösung $3.53 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$) wird nicht zersetzt durch die Lösung $2.44 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3.29 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 2.60-n., NaHO 1.76-n.) und vielleicht auch nicht durch die Lösungen $1.37 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6.49 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 1.46-n., NaHO 3.46-n.), $1.22 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6.83 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 1.30-n., NaOH 3.64-n.) und

¹ Z. f. anorg. Chem., 51, 195 (1906).

² Wegscheider, Lieben-Festschrift, 222 (1906); Liebig's Ann., 351, 90 (1907).

$2 \cdot 08 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \cdot 41 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 2·23-n., NaHO 1·83-n.).

Pirssonit bei 80° (Gleichgewichtslösung $4 \cdot 18 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$) wird nicht zersetzt durch $2 \cdot 74 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \cdot 62 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 2·87-n., NaHO 1·90-n.) und wahrscheinlich auch nicht durch $1 \cdot 91 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6 \cdot 3 \text{ NaHO} \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ (Na_2CO_3 2·0-n., NaHO 3·3-n.).

Le Blanc und Novotný¹ haben bei ihren Kaustizierungsversuchen Anzeichen von Gaylussitbildung nur einmal (mit 3-n. Lösung bei Zimmertemperatur) beobachtet. Denn im übrigen sind sie bei 20 bis 25° und bei 60° nur bis zu Normallösungen (Gleichgewichtskonzentration bei 11° 0·86-n. Na_2CO_3 , bei 60° 3·77-n.), bei 100° nur bis zu 2-n. Lösungen (Gleichgewichtskonzentration bei 80° 4·4-n.), bei 150° nur bis 3-n. Lösungen gegangen. In dem einen Falle, wo Bildung des Doppelsalzes beobachtet wurde, trat sicher wieder Zersetzung des Doppelsalzes ein, als die Lösung für Na_2CO_3 0·61-n., für NaHO 2·13-n. war. Diese Zahlen sind mit den Walter'schen im Hinblick auf die Schutzwirkung des NaHO vereinbar.

Für eine Abgrenzung der Existenzgebiete der verschiedenen Calciumnatriumcarbonate geben die im folgenden mitzuteilenden Versuche keine genauen Anhaltspunkte; immerhin sei aber eines hervorgehoben. Die Versuche bei 60° deuten darauf hin, daß Pirssonit durch mehr als 5·6-normale (24prozentige) Sodalösung in wasserfreies Doppelcarbonat² übergeführt wird. Damit steht aber nicht gut im Einklange, daß eine im ganzen 6·1-n., Na_2CO_3 und NaHO enthaltende Lösung bei derselben Temperatur den Pirssonit nicht zu entwässern scheint.

Im Anhang werden Versuche mitgeteilt, Doppelverbindungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaHO zu erhalten. Das Ergebnis ist, daß die Existenz solcher Doppelverbindungen nicht nachgewiesen werden konnte.³

¹ Z. f. anorg. Chem., 51, 200 (1906).

² Über die Existenz von Calciumnatriumdoppelcarbonaten bei Glühhitze siehe Lebeau, Chem. Zentralbl., 1904, II, 294.

³ CaO und Li_2O geben nach Lebeau (Chem. Zentralbl., 1904, II, 294) in der Glühhitze Mischkristalle.

Historisches.

Von Dr. **Heinrich Walter**.

In verschiedenen unten angeführten Arbeiten wird darauf hingewiesen, daß beim Kaustizieren Sodaverluste durch Bildung von unlöslichen Doppelverbindungen eintreten können. Die älteste derart bekannte Verbindung ist eine Doppelverbindung $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ aq}$, die zuerst als Mineral von Boussingault als Gaylussit¹ beschrieben worden ist.

Boussingault stellt die Formel $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ca}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^2 + \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}^2 + 11 \text{ aq}$ auf, die jedoch bald auf $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ richtiggestellt wurde, und beobachtete den Zerfall durch Wasser. P. Berthier² sucht diese Verbindung durch Schmelzen von verschiedenen Mengen von Soda mit kohlen-saurem Kalk künstlich zu erhalten. Bauer³ erhält diese Verbindung beim Umkristallisieren von kalkhaltiger Leblanc-Soda und gibt an, daß sie an der Luft verwittert. Rose⁴ erwähnt gelegentlich: »Nach einer späteren Mitteilung des H. Bauer verhält sich die künstlich dargestellte Verbindung von kohlen-saurem Natron mit kohlen-saurer Kalkerde gegen Wasser wie der in der Natur vorkommende Gaylussit.«

Derselbe Gelehrte⁵ untersuchte dann das Verhalten der geglühten und ungeglühten Doppelverbindung gegen Wasser. Fritzsche⁶ erzeugt diese Doppelverbindung durch Mischen von 10 Teilen konzentrierter Sodalösung mit einem Teile konzentrierter Chlorcalciumlösung. Er hat dabei verschiedene Beobachtungen gemacht, die durch die Phasenlehre eine einfache Erklärung finden. So erhielt er aus Lösungen von Na_2CO_3 und CaCl_2 bisweilen Gemenge von Gaylussit und Calciumcarbonat und beim Fällen von Sodalösung mit viel CaCl_2 nur Calciumcarbonat. Da Gaylussit bei Atmosphärendruck neben Lösung nur oberhalb einer bestimmten, von der

¹ Pogg. Ann., 7, 97 ff. (1826).

² Ann. de chimie et de phys., XXXVIII, p. 246; vergl. auch Lebeau, Chem. Zentralbl., 1904, II, 293.

³ Pogg. Ann., 24, 367 (1832).

⁴ Pogg. Ann., 411 (1839).

⁵ Pogg. Ann., 93, 669 (1854).

⁶ J. f. prakt. Chem., 93, 339 (1864).

Temperatur abhängigen Sodakonzentration bestehen kann¹ und da die Fällung selbst Na_2CO_3 teils verbraucht, teils der Lösung entzieht, muß Bildung von CaCO_3 eintreten, sobald durch teilweise Fällung die Sodakonzentration unter die Gleichgewichtskonzentration sinkt.

Scheurer-Kestner² hat die Ursache des Natriumverlustes bei der Leblanc-Sodafabrikation studiert und findet: »Der Verlust ist der Kalkmenge infolge der Bildung einer unlöslichen Verbindung von kohlen-saurem Natron mit Kalkhydrat direkt proportional.« Er gibt indes keine Begründung, warum es eine Verbindung von Soda mit Kalkhydrat und nicht eine mit kohlen-saurem Kalk sei.

Ferner haben sich Watson Smith und Liddle,³ Rammelsberg⁴ und Reidemeister⁵ mit der Natur der unlöslichen Soda-Verbindungen beschäftigt, wie sie beim Kaustizieren von kohlen-saurem Natron mit Kalk entstehen, und mit der Bildung von künstlichem Gaylussit, der bei der Leblanc-Sodafabrikation auftritt. Insbesondere wurde auch mehrfach nachgewiesen, daß auch beim Kaustizieren Gaylussit auftreten kann.

Im Verlaufe meiner Arbeit stieß ich auf die Verbindung $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nachträglich stellte sich heraus, daß sie bereits als Pirssonit⁶ bekannt war.

Versuche.

Von Dr. **Heinrich Walter**.

Methoden.

Die Methode bestand im wesentlichen darin, daß geeignete Gemische aus Gaylussit, Chlorcalcium oder Ätzkalk mit Soda-lösung (ohne oder mit Ätznatron) längere Zeit auf konstanter

¹ Wegscheider, Lieben-Festschrift, 220 (1906); Liebig's Ann., 351, 88 (1907).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 5, 983 (1872).

³ Chem. Industrie, 1881, 5, 49.

⁴ Ebendasselbst, p. 50.

⁵ Ebendasselbst, p. 74 ff.

⁶ A. de Schulten, Chem. Zentralbl., 1897, I, 249; 1903, II, 612.

Temperatur gehalten und dann sowohl der mutterlaugenhaltige Bodenkörper als die klare Lösung analysiert wurden. Bei völliger Erreichung des Gleichgewichtszustandes der Reaktion Doppelsalz \rightleftharpoons Calciumcarbonat + Soda (in Lösung) waren folgende Fälle möglich: 1. Sodalösungen von beliebiger Konzentration zwischen Null und Gleichgewichtskonzentration neben Calciumcarbonat als Bodenkörper; 2. Sodalösung von Gleichgewichtskonzentration neben einem aus Doppelsalz und Calciumcarbonat in beliebigem Mengenverhältnis bestehenden Bodenkörper; 3. beliebige konzentriertere Sodalösungen neben Doppelsalz. Die Gleichgewichtskonzentration ist also jene, die neben Bodenkörpern von wechselnder Zusammensetzung auftritt.

Wurde das Gleichgewicht nicht völlig erreicht, so mußten wenigstens alle Lösungen, die anfänglich zugesetztes Doppelsalz völlig unzersetzt ließen oder Calciumcarbonat mindestens teilweise in das Doppelsalz übergeführt hatten, bei oder oberhalb der Gleichgewichtskonzentration liegen, dagegen Lösungen, welche wenigstens teilweise Zersetzung des Doppelsalzes bewirkt hatten oder Calciumcarbonat unverändert ließen, bei oder unterhalb der Gleichgewichtskonzentration.

In ähnlicher Weise wären auch Gleichgewichte mit Doppelverbindungen $(\text{CaCO}_3)_x(\text{Na}_2\text{CO}_3)_y$ zu erkennen gewesen.

Gaylussit wurde nach der Methode von Fritzsche hergestellt. Es wurde teils wiederholt umkristallisierte Soda, von deren Reinheit ich mich überzeigte, teils chemisch reine Soda von Merck bis zu einem spezifischen Gewichte von 1·19 bis 1·20 gelöst; zehn Raumteile dieser Lösung wurden mit einem Raumteile Chlorcalciumlösung vom spezifischen Gewichte 1·13 bis 1·15 (aus kristallisiertem chemisch reinem Chlorcalcium) gemengt.

Die Mischung, die genau das von Fritzsche beschriebene Verhalten zeigte, wurde unter öfterem Umschwenken mindestens vier Tage, meist zwei bis drei Wochen stehen gelassen und knapp vor dem Gebrauch abgenutscht. Das Doppelsalz wurde dann mit bei Zimmertemperatur gesättigter Sodalösung gewaschen, zwischen Filterpapier getrocknet und in einem luftdicht verschlossenen Fläschchen aufbewahrt.

Analysen derartiger Präparate ergaben:

Nr.	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	Gaylussit	Na ₂ CO ₃ - Lösung	Proz. Na ₂ CO ₃ in der Lösung
1	25·130/0	30·300/0	74·40/0	25·60/0	14·3
2	24·26	31·22	71·8	28·2	19·5

Neben den auf die Carbonate umgerechneten Ergebnissen der Calcium- und Natriumbestimmungen ist auch die Zusammensetzung der Präparate aus Gaylussit und Mutterlauge angegeben. Zu diesem Zwecke wurde der Calciumgehalt auf Gaylussit umgerechnet und der Na₂CO₃-Überschuß zusammen mit dem aus der Differenz sich ergebenden Wasser als Sodalösung gerechnet.

Die Analyse 1 wurde auch durch eine Titrierung (3·225 g brauchten 69·7 cm³ $\frac{1}{2}$ HCl; aus der Ca- und Na-Bestimmung berechnet 69·3 $\frac{1}{2}$ HCl) und durch CO₂-Bestimmungen (im Mittel aus vier Bestimmungen 23·46/0, berechnet 23·6/0) kontrolliert. Der Chlorgehalt der Präparate war unbedeutend (gefunden 0·053/0 NaCl).

Die Sodalaugen, die mit der Doppelverbindung in Berührung gebracht wurden, waren ebenfalls aus wiederholt umkristallisierter Soda hergestellt. 5 cm³ dieser Laugen wurden in der Regel bei der Temperatur, bei der sie verwendet wurden (bei den Versuchen bei 40° jedoch bei Zimmertemperatur) abgemessen, mit $\frac{1}{2}$ HCl und Methylorange als Indikator titriert. Die Bestimmung von Na₂CO₃ und NaOH nebeneinander geschah nach der Methode von Winkler.¹

Es wurden in einem Proberöhrchen von zirka 60 cm³ Inhalt (bei Versuchen mit NaOH aus Jenaer Geräteglas, sonst aus Thüringerglas) in der Regel zirka 35 bis 45 cm³ Lauge eingefüllt und dazu ungefähr 5 g nach obiger Art hergestellter abgepreßter, aber noch etwas konzentrierte Sodalösung enthaltender Gaylussit hinzugefügt; das Rohr wurde zugeschmolzen, geschüttelt und in einen Thermostaten gestellt. Da anfangs kein Thermostat zur Verfügung stand, der ein kontinuierliches Schütteln erlaubt hätte, so wurde täglich sechs- bis achtmal geschüttelt, mit Ausnahme des Sonntags. Nur die letzten Versuche konnten in der Weise ausgeführt werden, daß die Proberöhrchen an die rotierende Welle eines großen Ostwaldschen Thermostaten befestigt wurden.

¹ Vergl. Walter, Monatshefte für Chemie, 26, 689 (1905).

Die Schwankungen im Thermostaten betragen, wenn nichts anderes angegeben ist, bei $60^\circ \pm 0.2^\circ$, bei $80^\circ \pm 0.3^\circ$.

Hiebei machte ich die Erfahrung, daß der von mir verwendete, mit CaCl_2 -Lauge gefüllte Thermoregulator,¹ obwohl er bei den niederen Temperaturen sehr gut funktionierte, bei 60° und noch mehr bei 80° die Temperatur ständig langsam ansteigen ließ. Die Ursache dürfte darin liegen, daß bei höherer Temperatur der Glashahn nicht genügend dicht war, wodurch die Menge der Lösung sich durch Herauskriechen oder Verdunsten verminderte.

Dagegen funktionierte der Toluolregulator² bei höheren Temperaturen vorzüglich und sind Schwankungen bis höchstens $\pm 0.1^\circ$ (und diese selten) beobachtet worden, wenn man nur einen Umstand beachtet: konstante Höhe im Wasserbad. Trotz einer schützenden Decke flüssigen Paraffins (für Temperaturen über 60° kann auch bei Zimmertemperatur festes Paraffin genommen werden) verdunstet das Wasser, das Niveau sinkt, infolgedessen wird ein Teil des Regulators, der früher im Bade war, abgekühlt, die Flüssigkeit im Regulator zieht sich zusammen und die Folge ist ein Ansteigen der Temperatur.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Rohr im Thermostaten so aufgestellt, daß der Bodenkörper vollständig zu Boden sinken konnte und die klare Lauge darübergeschichtet war; dann wurde der obere Rand abgesprengt, je zirka 5 cm^3 der klaren Lauge herauspipettiert und titriert. (Bei den Versuchen bei 40° wurde jedoch die Abmessung der zu titrierenden Lauge nicht bei der Versuchstemperatur, sondern bei Zimmertemperatur vorgenommen.) Dann erst wurde das Rohr aus dem Thermostaten herausgenommen, der Bodenkörper abgenutscht, zwischen Filterpapier getrocknet, in einem luftdicht verschlossenen Fläschchen aufbewahrt und analysiert.

Der Kalk wurde als oxalsaurer Kalk gefällt und als CaO gewogen; das Natrium wurde im Filtrat als Sulfat bestimmt. Berechnet wurden das gefundene Ca als CaCO_3 , das gefundene Na als Na_2CO_3 .

Was die Genauigkeit der Versuche anbelangt, so waren die Titrationsen auf $1/100$ Grammäquivalent für den Liter genau. Erheblich weniger genau war die Analyse der Bodenkörper. Bei Parallelversuchen ergaben sich Differenzen, die in ungünstigen Fällen bis 2% CaCO_3 oder Na_2CO_3 betragen. Dies

¹ Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, p. 86, Fig. 38.

² Ebendasselbst, p. 88, Fig. 40.

rührt insbesondere daher, daß trotz innigen Mischens die Feuchtigkeit verschiedener Proben desselben Bodenkörpers verschieden war; diese Inhomogenität war teils durch die unregelmäßige Wirkung des Abpressens, teils durch Verdunstung hervorgerufen. Bei besonders konzentrierten Laugen bei höherer Temperatur kann auch das Auskristallisieren von Soda nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Bei allen Versuchen bezieht sich der angegebene Titer auf $cm^3 \frac{n}{2}$ HCl pro $5 cm^3$ Lauge; d. h. die Zahl gibt die vorhandenen Zehntelgrammäquivalente Soda, beziehungsweise NaOH pro Liter an.

Im folgenden bedeutet:

$a =$ gefundene Prozente $CaCO_3$	} des abgepreßten, aber noch Mutterlauge enthaltenden Bodenkörpers.
$b =$ » » Na_2CO_3	
$c =$ » » CO_2	
$d =$ gefundener Titer NaOH ($\frac{n}{10}$ Äquivalent pro Liter)	} der Lösung am Ende des Versuches.
$e =$ gefundener Titer Na_2CO_3 ($\frac{n}{10}$ Äquivalent pro Liter)	
$f =$ berechnetes ¹ spezifisches Gewicht bei der Temperatur des Abmessens der titrierten Probe	

Eine rohe Orientierung über die Natur des Bodenkörpers gestattet schon das Verhältnis $\frac{100b}{a}$, welches für die Doppelverbindungen von der Formel $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot x H_2O$ den Wert 106 haben muß. Dieses Verhältnis ist daher in die tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse aufgenommen.

Für eine genauere Beurteilung der Zusammensetzung des Bodenkörpers ist zu beachten, daß er neben Calciumnatriumcarbonat und Calciumcarbonat bei Gegenwart von Ätznatron

¹ Die Berechnung geschah nach den von Wegscheider und Walter (Monatshefte für Chemie, 26, 685 [1905]; vergl. auch Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 27, 13 [1906]) gegebenen Formeln.

auch Calciumhydroxyd enthalten kann und daß er ferner in allen Fällen Mutterlauge einschließt.

Unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der anhaftenden Mutterlauge sich während des Abpressens u. s. w. nicht erheblich ändert und die Adsorption keine erhebliche Rolle spielt, kann man die Zusammensetzung der anhaftenden Mutterlauge mit der Zusammensetzung der von den Kristallen getrennten Lösung als identisch betrachten.

Dann läßt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers in folgender Weise berechnen: Bedeutet x den Prozentgehalt des Bodenkörpers an Calciumnatriumcarbonathydrat und ebenso y, z, u die Prozentgehalte an $\text{Ca}(\text{OH})_2$, anhaftender Mutterlauge und CaCO_3 , so hat man für den Fall, daß das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist, die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{100}{296^*} x + \frac{100}{74} y + u \\ b &= \frac{106}{296^*} x + \frac{0 \cdot 0053 (d+e)}{f} z \\ c &= \frac{88}{296^*} x + \frac{44}{100} u + \frac{0 \cdot 0022 e}{f} z \end{aligned} \right\} \begin{aligned} u &= 100 - x - y - z \\ * \text{ Ist das Doppelsalz} \\ &\quad \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \\ &\text{so ist in diesen Gleichungen} \\ &\text{die Zahl 296 durch 242 zu} \\ &\text{ersetzen.} \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen folgt:

Beim Auftreten von Gaylussit:

$$z = \frac{74a + \frac{170 \cdot 100}{106} b + \frac{26 \cdot 100}{44} c - 100^2}{\frac{d+e}{2f} \cdot \frac{170}{100} + \frac{26}{100} \cdot \frac{e}{2f} - 100}$$

$$x = 296 \left[\frac{b}{106} - \frac{1}{100^2} \cdot \frac{d+e}{2f} z \right]$$

$$y = \frac{74}{26} \left[\frac{196}{296} x + z + a - 100 \right]$$

Beim Auftreten von Pirssonit:

$$z = \frac{74a + \frac{116 \cdot 100}{106}b + \frac{26 \cdot 100}{44}c - 100^2}{\frac{d+e}{2f} \cdot \frac{116}{100} + \frac{26}{100} \cdot \frac{e}{2f} - 100}$$

$$x = 242 \left[\frac{b}{106} - \frac{1}{100^2} \cdot \frac{d+e}{2f} z \right]$$

$$y = \frac{74}{26} \left[\frac{142}{242} x + z + a - 100 \right].$$

u ergibt sich in beiden Fällen aus der bereits angegebenen Gleichung: $u = 100 - x - y - z$. Diese Formeln vereinfachen sich bei den Versuchen ohne NaOH, wo $d = 0$, $y = 0$, $c = 44 \left[\frac{a}{100} + \frac{b}{106} \right]$ wird, zu:

für Gaylussit:

$$z = \frac{a + \frac{196}{106}b - 100}{\frac{196}{100^2} \cdot \frac{e}{2f} - 1}$$

$$x = \frac{296}{196} [100 - a - z]$$

für Pirssonit:

$$z = \frac{a + \frac{142}{106}b - 100}{\frac{142}{100^2} \cdot \frac{e}{2f} - 1}$$

$$x = \frac{242}{142} [100 - a - z]$$

$$u = 100 - x - z.$$

Die so gerechnete Zusammensetzung des Bodenkörpers wird selbstverständlich durch die Analysenfehler beträchtlich beeinflusst, wie aus folgendem Beispiele hervorgeht. Parallelanalysen desselben Bodenkörpers ergaben:

1. 24·26⁰/₁₀₀ CaCO₃; 31·22⁰/₁₀₀ Na₂CO₃;
2. 24·54⁰/₁₀₀ CaCO₃; 30·44⁰/₁₀₀ Na₂CO₃.

Bei einer anhaftenden Lauge von je zirka 4·0 Normalität und zirka 1·13 spezifischem Gewichte stellt sich die berechnete Zusammensetzung nach diesen beiden Analysen wie folgt:

1. $79 \cdot 11\%$ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ aq}$; $23 \cdot 36\%$ Lösung;
— $2 \cdot 47\%$ CaCO_3 .
2. $76 \cdot 40\%$ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ aq}$; $24 \cdot 87\%$ Lösung;
— $1 \cdot 27\%$ CaCO_3 .

Es soll hier noch bemerkt werden, daß die Versuche in den einzelnen Tabellen in der Regel nach Endkonzentrationen der Lösung geordnet erscheinen und nicht in der Reihenfolge ihrer Durchführung.

Systeme von CaCO_3 , Na_2CO_3 und H_2O .

Versuche bei Zimmertemperatur (Bildung des Doppelsalzes).

Tabelle I.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Versuchsdauer	Nach dem Versuche							
	Angewandte Gramm CaCO_3	Angewandte Kubikzentimeter Lauge			Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers		
					$\frac{w}{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	CaCO_3	Na_2CO_3	$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{zu CaCO}_3}$	$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ aq}}$	Anhaft. Lauge	CaCO_3
	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>a</i>		<i>b</i>	$\frac{100b}{a}$	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>u</i>			
1	3	40	4 Tage	13·04	1·071	52·2	7·9	15	15	38	47	
2	25	500	4 Monate	26·48	1·15	41·1	31·5	77	88	1	11	
3	25	500	5½ >	26·48	1·15	35·9	33·6	94	93	3	4	

Frisch gefälltes CaCO_3 , aus CaCl_2 -Lösung durch Fällung mit Ammoncarbonat erhalten, wurde mit Sodalauge zusammengebracht und öfter geschüttelt. Die Versuche zeigen, daß schon 1·3-normale Sodalösung Gaylussitbildung bewirkte. Sie zeigen aber auch, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung von bereits vorgebildetem CaCO_3 eine sehr geringe ist.

Versuche bei 11°.

A. Zersetzung des Doppelsalzes.

Tabelle II.

Ver- suchs- nummer	Vor dem Versuche			Ver- suchs- dauer (Tage)	Nach dem Versuche								
	Ange- wandte Gramm Doppel- salz	Lauge			Lauge			Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers		
		Ange- wandte Kubik- zenti- meter	#/10 Äqu. Na ₂ CO ₃ im Liter		#/10 Äqu. im Liter Na ₂ CO ₃	Spez. Gew.	Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ zu Ca CO ₃	Ca CO ₃ 5 aq	Ca CO ₃	Anhaft. Lauge	Ca CO ₃
<i>e</i>	<i>f</i>												
4	5	45	5·92	21	8·60	1·048	53·0	22·6	43	62	6	32	
5	5	45	7·90	21	8·60	1·048	30·3	28·7	95	78	18	4	
6	5	45	10·10	21	10·59	1·059	30·9	32·0	103	88	11	1	
7	5	45	15·82	21	16·40	1·091	27·7	27·0	98	70	26	4	

B. Bildung des Doppelsalzes.

Tabelle III.

Ver- suchs- nummer	Vor dem Versuche			Ver- suchs- dauer (Tage)	Nach dem Versuche			Berechnung des Bodenkörpers					
	Angewandte Gramm CaCO ₃	Lauge			Bodenkörper			CaCO ₃ Na ₂ CO ₃ 5 aq	Anhaft. Lauge	CaCO ₃			
		Angewandte Kubik- zentimeter	$\frac{1}{10}$ Äqu. im Liter Na ₂ CO ₃		Spez. Gew.	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃				Na ₂ CO ₃ zu CaCO ₃		
8	5	45	15.82	21	e	f	a	b	$\frac{100b}{a}$	x	z	"	75
							77.8	3.9	5	7	18		

Die Temperatur von 11° konnte bequem benutzt werden, da der Keller des Laboratoriums während der Dauer dieser Versuche mit geringen Schwankungen ($\pm 0.5^\circ$) diese Temperatur hatte. Die Proben konnten also einfach ohne Anwendung von Wärme-Zu- oder -Abfuhr aufgestellt werden.

A. Die Versuche zeigen unzweideutig, daß Gaylussit und Calciumcarbonat mit 0.86 normaler Sodalösung im Gleichgewichte stehen; denn sowohl 0.59- als auch 0.79 normale Lösungen erreichten in Berührung mit Gaylussit die genannte Konzentration.

Das Ansteigen des Sodagehaltes der 0·59 normalen Lösung war mit einer erheblichen Zersetzung des Gaylussits verbunden. Bei der 0·79 normalen Lösung war eine Zersetzung des Gaylussits in einem die Versuchsfehler übersteigenden Betrage nicht nachweisbar. Dies und ebenso das Ansteigen der Titer der konzentrierteren Sodalaugen ist, wie eine leichte Rechnung lehrt, durch den Gehalt des verwendeten Gaylussits an konzentrierter Sodalösung erklärbar.

B. Der Versuch 8 zeigt, daß die Umwandlung von fertigem CaCO_3 durch eine Sodalösung, deren Konzentration fast das Doppelte der Gleichgewichtskonzentration war, äußerst langsam erfolgt (noch erheblich langsamer als bei Zimmertemperatur).

Versuche bei 40°.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Sodalaug.

Die Versuche (Tabelle IV) zeigen zunächst, daß in Berührung mit Sodalaugen von 2·1-normal aufwärts das Calciumnatriumcarbonat nicht mehr als Gaylussit, sondern als Pirssonit auftritt. Denn unter der Annahme, der Bodenkörper enthalte Gaylussit, berechnen sich negative Werte des Gehaltes an Mutterlaug. Welches Doppelsalzhydrat bei kleineren Sodalkonzentrationen anwesend ist, bleibt dahingestellt.

Bei den Versuchen 9 bis 12 trat Zersetzung des Doppelsalzes ein; bei den Versuchen 10 bis 12 wurde auch das entsprechende Ansteigen der Sodakonzentration in der Lösung nachgewiesen. Aus den Versuchen 11 und 12, die trotz verschiedener Anfangskonzentrationen unter teilweiser Zersetzung des Doppelsalzes zur selben Endkonzentration führten, folgt, daß eine bei Zimmertemperatur 2·14-normale Sodalösung mit Pirssonit und Calciumcarbonat im Gleichwichte steht.

Hiemit steht im Einklange, daß bei den Versuchen 13 bis 15 keine Zersetzung beobachtet wurde. Dagegen stimmt damit Versuch 10 nicht ganz überein. Denn die Zersetzung blieb hier unvollständig, obwohl die Sodalösung schließlich nur 1·99-normal war. Die Dauer des Versuches war dieselbe wie bei 11 und 12 und daher zur Einstellung des Gleichgewichtes ausreichend. Ähnliche Störungen wurden bei 60° in größerem Umfange beobachtet und sollen dort besprochen werden.

Tabelle IV.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Nach dem Versuche										
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge		Ver- suchs- dauer (Tage)	Lauge		Bodenkörper		Bodenkörper als Gaylussit berechnet		Bodenkörper als Pirssonit berechnet			
		Angewandte Kubikzentimeter	$n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3		$n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	Ca CO_3	Na_2CO_3	Ca CO_3	Na_2CO_3	Ca CO_3	Na_2CO_3	Anhaft. Lauge	Ca CO_3
		e	f	a	b	$\frac{100b}{a}$	x	z	u	x	z	u		
9	3	40	—	15·56	1·086	75·2	3·9	5	4	22	74	5	22	73
10	5	35	14·52	19·86	1·091	67·9	16·0	24	44	3	53	34	12	54
11	5	35	16·30	21·34	1·098	52·8	26·3	50	74	—2	18	57	14	29
12	5	35	17·59	21·40	1·098	44·0	32·6	74	91	—4	13	71	14	15
13	3	40	—	21·35	1·098	33·0	35·4	107	98	2	0	76	22	2
14	3	40	—	28·95	1·134	29·9	39·8	133	113	—5	—8	84	21	—5
15	3	40	—	37·65	1·173	28·7	39·6	137	112	—3	—9	81	24	—5

Versuche bei 60°.
A. Zersetzung des Doppelsalzes.

Tabelle V.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche		Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche							
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers				
		Angewandte Kubikzentimeter		$n/_{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter	CaCO_3	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu CaCO_3	CaCO_3 Na_2CO_3 2 aq	Anhaft. Lauge	Approximativer Gehalt an Kristallwasser-molekeln	
e	f	a	b	$\frac{100b}{a}$	x	z	u				
16	4	40	20·13	4	25·74	85·3	7·9	9	19	4	77
17	4	40	25·30	4	31·72	68·2	18·3	27	39	8	53
18	4	40	29·83	4	33·4	58·1	29·5	51	66	3	31
19	4	40	30·33	4	34·19	54·6	26·6	48	56	12	32
20	5	40	32·61	8	35·23	58·6	26·9	46	59	7	34
21	5	40	35·67	8	36·46	42·5	30·8	72	62	21	17

Ver- suchs- nummer	Vor dem Versuche			Ver- suchs- dauer (Tage)	Nach dem Versuche										
	Ange- wandte Gramm Doppel- salz	Lauge			Lauge			Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers				
		Angewandte Kubik- zentimeter	$\frac{1}{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter		Spez. Gew.	CaCO_3	Na_2CO_3	$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaCO}_3}$	$\frac{100b}{a}$	CaCO_3 Na_2CO_3 2 aq	Anhaft. Lauge	x	z	CaCO_3	Approximativer Gehalt an Kristall- wasser- molekeln
22	5	40	35.57	14	36.76	1.158	43.4	39.5	91	88	5	7			
23	5	40	37.05	14	37.60	1.162	39.9	39.7	99	87	9	4			
24	5	40	37.05	14	37.65	1.162	41.5	39.1	94	86	8	6			
25	5	40	35.57	14	37.80	1.162	40.5	40.9	101	91	6	3			
26	4	40	34.19	4	37.87	1.163	46.4	34.2	74	74	10	16			
27	5	30	35.17	10	38.04	1.164	42.9	44.4	104	103	—3	0			
28	5	40	38.50	14	38.24	1.165	40.2	40.0	100	88	8	4	2.3		
29	5	40	38.50	14	38.34	1.165	39.7	42.2	106	94	5	1	2.4		
30	5	40	39.13	8	39.58	1.170	40.3	42.3	105	95	4	1	2.3		

31	5	30	35.17	10	40.21	1.173	42.8	40.9	96	92	3	5	—
32	4	40	40.41	4	40.32	1.173	38.6	39.1	101	84	12	4	2.9
33	5	40	41.40	14	40.71	1.175	40.5	43.6	108	99	1	0	1.7
34	5	40	41.40	14	41.01	1.177	38.9	42.2	109	94	6	0	2.0
35	5	40	42.49	8	41.50	1.179	38.0	41.1	108	90	9	1	2.5
36	25	150	42.00	10	42.24	1.182	25.1 23.9	30.6 31.2	122 130	50 51	46 46	4 3	—
37	4	40	41.30	4	42.49	1.183	41.5	43.6	105	100	0	0	1.9
38	4	40	51.04	4	50.54	1.217	31.0	37.2	120	71	27	2	2.8
39	4	40	55.33	4	55.44	1.237	36.9	42.5	115	92	9	—1	1.4
40	4	40	—	4	56.52	1.242	39.6	46.2	117	106	—2	—1	0.1
41	25	150	63.24	10	63.00	1.268	23.4	33.5	143	47	49	4	—
42 1	5	35	34.78	a) 8	34.29	1.147	40.2	42.5	108	98	2	0	—
				b) 16	34.29	1.147	40.1	43.1	107	97	3	0	—
				c) 32	34.29	1.147	40.3	43.4	107	98	2	0	—

1 Mit ständiger Rührung.

Diese Versuche haben mich zuerst auf die Existenz eines wasserärmeren Calciumnatriumcarbonates aufmerksam gemacht. Ich rechnete nämlich für die meisten Bodenkörper, die CaCO_3 und Na_2CO_3 in ungefähr äquivalenten Mengen enthalten, den Kristallwassergehalt in folgender Weise aus: Unter der Annahme, daß kein CaCO_3 vorhanden sei, berechnete ich aus dem Prozentgehalte CaCO_3 die äquivalente prozentuale Menge Na_2CO_3 , zog diese von der gefundenen prozentualen Menge Na_2CO_3 ab; die Differenz ergab die prozentuale Menge Na_2CO_3 , die als anhaftende Lauge vorhanden war; deren Konzentration war bekannt; daher ließ sich das in der Mutterlauge enthaltene Wasser leicht berechnen. Der Rest des Wassers mußte als Kristallwasser enthalten sein und wurde auf Mole für ein Mol Calciumnatriumcarbonat gerechnet. Diese Zahlen sind in der letzten Rubrik der Tabelle V eingesetzt und ergaben zwei als den wahrscheinlichen Wert, entsprechend dem mir später durch die Literatur bekannt gewordenen Wassergehalte des Pirssonits.

Über die in Betracht kommenden Bodenkörper läßt sich folgendes sagen: Nimmt man an, daß nur Doppelsalze von der Formel $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Betracht zu ziehen sind, so hat man mit Ausnahme der konzentriertesten Laugen Pirssonit und CaCO_3 anzunehmen. Denn schon bei den verdünntesten untersuchten Laugen (von 2·5 normal an) würde die Annahme von Gaylussit zu negativen Mutterlaugengehalten des Bodenkörpers führen.

Die Versuche Nr. 16 und 17 ergeben nämlich, auf Gaylussit berechnet, folgende Zahlen: 22·5% Gaylussit, —0·2% anhaftende Lauge und 77·7% CaCO_3 , beziehungsweise 50·8% Gaylussit, —2·9% anhaftende Lauge und 52·1% CaCO_3 .

Was die konzentriertesten Lösungen betrifft, so ergab Versuch Nr. 40 für ein Mol Calciumnatriumcarbonat nur 0·1 Mol Kristallwasser. Damit steht im Zusammenhange, daß die Rechnung der Zusammensetzung des Bodenkörpers einen negativen Laugengehalt sowie mehr als 100% Pirssonit ergab. Es ist also wahrscheinlich, daß sehr konzentrierte Soda-lösungen bei 60° den Pirssonit in wasserfreies Calciumnatriumcarbonat überführen.

Nimmt man nämlich an, daß der Bodenkörper $x\%$ Pirssonit, $y\%$ $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ und $z\%$ Mutterlauge enthält, so läßt sich die Zusammensetzung aus den Formeln

$$y = \frac{206f \left[\frac{10.000b}{53} - 200a + \frac{242ae}{100f} - \frac{100e}{f} \right]}{36c};$$

$$x = 242 \left[\frac{a}{100} - \frac{y}{206} \right]; \quad z = 100 - x - y$$

berechnen.

Hienach besteht der Bodenkörper bei Versuch Nr. 40 (5·65-normaler Sodalösung) aus 7% Pirssonit, 76% wasserfreiem $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ und 17% Lösung. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit dieser Rechnungen kann vollständige Entwässerung eingetreten sein. Für den vorhergehenden Versuch 39 ergibt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers zu 64% Pirssonit, 21% $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ und 15% Lösung neben 5·54-normaler Sodalösung. Es ist also wahrscheinlich, daß Pirssonit und wasserfreies $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ bei 60° mit ungefähr 5·6-normaler Sodalösung im Gleichgewichte sind. Gegen diese Annahme spricht aber, daß in Ätznatron enthaltenden Lösungen von noch höherem Gesamttiter keine Entwässerung des Pirssonits hervortrat (siehe Tabelle VIII).

Die unter der Annahme des Vorhandenseins von Pirssonit berechneten Mutterlaugegehalte der Bodenkörper liegen im allgemeinen zwischen 3 und 21%, in einem Falle bei 28%, was nicht als unwahrscheinlich betrachtet werden kann. Auffällig ist der negative Wert bei Versuch Nr. 27,¹ ferner die 40% übersteigenden Werte bei den Versuchen Nr. 36 und 41. Die Ursache der letzteren ergibt sich daraus, daß dies die einzigen Versuche sind, bei denen 25 g Gaylussit zur Anwendung kamen. Offenbar war das Abpressen bei dieser größeren Menge des Bodenkörpers ein unvollständiges.

Bezüglich der Sodakonzentration, bei der Pirssonit und CaCO_3 im Gleichgewichte stehen, haben die Versuche kein

¹ Der negative Wert bei Versuch Nr. 40 erklärt sich dadurch, daß eben hier die Annahme von Pirssonit als Bodenkörper unzutreffend ist.

ganz unzweideutiges Ergebnis geliefert. Teilweise Zersetzung des Pirssonits kann jedenfalls angenommen werden, wenn im Bodenkörper mindestens 5% CaCO_3 enthalten sind. Kleinere Gehalte übersteigen nicht mit Sicherheit die Fehlergrenzen.

Unzuverlässiger ist das zweite Kriterium, nämlich das Ansteigen der Titer der Sodalösungen um mehr als den durch den Mutterlaugengehalt des Gaylussits bedingten Betrag (ungefähr 1·0). Denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß aus den Mutterlaugeneinschlüssen eines aufbewahrten Gaylussits Soda auskristallisierte und daß daher manche der verwendeten Gaylussitproben ein stärkeres als das normale Ansteigen des Sodatiters bewirkten.

Die Analyse des Bodenkörpers ergab deutliche Zersetzung bei den Versuchen Nr. 16 bis 22 (bis Endtiter 36·76), ferner bei Nr. 24 (Endtiter 37·65) und Nr. 26 (Endtiter 37·87), dagegen keine merkliche Zersetzung bei Nr. 23 (Endtiter 37·60), bei Nr. 25 (Endtiter 37·80) und Nr. 27 bis 41 (Endtiter 38·04 und darüber). Hienach kann man annehmen, daß bei den Versuchen 23, 24 und 26 die Gleichgewichtskonzentration vorlag, obwohl die Zahlen etwas stärker voneinander abweichen, als den Titerfehlern entspricht.

Im Mittel kann man annehmen, daß bei 60° eine bei dieser Temperatur 3·77-normale Sodalösung mit Pirssonit und CaCO_3 im Gleichgewichte steht. Die Versuche mit höherer Endkonzentration stehen damit im Einklange. Denn unter ihnen war Versuch Nr. 26 der einzige, bei dem sicher Zersetzung konstatiert werden konnte. Sein Endtiter unterscheidet sich aber vom Mittelwerte nur um einen Betrag, der die Versuchsfehler nicht erheblich übersteigt. Das bei den Versuchen Nr. 27 und 31 beobachtete Ansteigen der Sodatiter kann, wie erwähnt, auf einem zufälligen größeren Sodagehalt des angewendeten Gaylussits beruhen.

Dagegen kann ein Bedenken aus den Versuchen Nr. 16 bis 22 abgeleitet werden, bei denen die Endkonzentration unter 3·68 normal war. Bei solchen Versuchen sollte entweder die Normalität bis 3·77 ansteigen, unter gänzlicher oder teilweiser Zersetzung des Doppelsalzes, oder wenn die Sodalösung

diese Konzentration nicht erreichen kann, sollte das Doppelsalz vollständig zerlegt werden.

Nun entspricht aber bloß Versuch Nr. 16 halbwegs dieser zweiten Anforderung. Bei den Versuchen Nr. 17 bis 22 ist die Zersetzung nicht vollständig, obwohl der Endtiter unter 3·77-normal blieb.¹

Man ist also genötigt, die Annahme in Betracht zu ziehen, daß das Gleichgewicht nicht erreicht wird. Zu kurze Versuchsdauer kann daran nicht schuld sein, denn sie betrug nie unter 4, in einigen Fällen 8 bis 16 Tage. 4 Tage hatten aber sowohl bei Versuch Nr. 26 als auch bei den bei 40° angesetzten Versuchen ausgereicht.

Als eine denkbare Erklärung ist daher (ebenso wie bei dem bei 40° angesetzten Versuche Nr. 10) die Umkleidung des noch unzersetzten Doppelsalzes durch eine schützende Schicht von CaCO_3 zu betrachten. Daß diese Fehlerquelle bei 60° so viel stärker sich bemerkbar macht als bei 40°, ist vielleicht etwas auffallend, aber nicht undenkbar.

Eine andere in Betracht kommende Erklärung wäre die, daß der Pirssonit nicht unter Bildung von CaCO_3 , sondern von $(\text{CaCO}_3)_x(\text{Na}_2\text{CO}_3)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})z$ zerfällt, wo $x > y$ ist. Dann müßte aber bei Endtitern, die etwas unter 37·7 liegen, die zweite Doppelverbindung allein da sein, also ein konstantes Verhältnis zwischen Ca und Na gefunden werden. Dem widersprechen insbesondere die Versuche Nr. 20 bis 22. Man hat vielmehr den Eindruck, daß die Zusammensetzung des Bodenkörpers sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Lösung ändert. Dann müßte der Bodenkörper aus Mischkristallen bestehen.

Diese Annahme ist nicht völlig ausgeschlossen. Aber es ist nichts bekannt, was sie stützen würde, und auch die Versuche (vergl. Nr. 22 und 26) zeigen manche Anomalie, die der Annahme von Mischkristallen nicht günstig ist; wenn auch der wechselnde Mutterlaugengehalt des analysierten Boden-

¹ Vergl. dazu die Angabe von Fritzsche, daß das durch Zersetzung von Gaylussit mit Wasser erhaltene CaCO_3 auch nach dem Auswaschen noch natriumhaltig ist.

körpers einen sicheren Schluß verhindert. Immerhin scheint mir die Annahme, daß die Störungen auf Nichterreicherung des Gleichgewichtes beruhen, die wahrscheinlichste zu sein.

Wenn nun die Versuche 16 bis 41 mit der Annahme, daß die Gleichgewichtskonzentration bei 3·77-normal liege, verträglich sind, so stehen dagegen die Zahlen des Versuches 42 mit diesem in direktem Widerspruche. Denn hier hat eine 3·429-normale Lauge selbst nach 32 Tagen keine Zersetzung des Pirssonits bewirkt, obwohl hier ununterbrochen geschüttelt wurde, also die Bedingungen für das Erreichen des Gleichgewichtes viel günstiger liegen.

Vielleicht handelt es sich um das Ausbleiben der Umwandlung infolge des vollständigen Fehlens von CaCO_3 -Keimen. Auch an Polymorphie des Pirssonits oder an das Bestehenbleiben einer weniger stabilen CaCO_3 -Form könnte man denken.

B. Bildung des Doppelsalzes.

Ein Versuch (Nr. 43) wurde derart ausgeführt, daß 200·5 g 100prozentiges Natriumcarbonat gelöst, 10 g chemisch reines, kristallisiertes Chlorcalcium hinzugefügt und auf ein Liter aufgefüllt wurden. Der Kolben wurde 6 Tage unter öfterem Schütteln im Thermostaten belassen. Dann wurde gefunden: in der Lauge $e = 34\cdot68$ Zehnteläquivalente Na_2CO_3 im Liter (berechnetes spezifisches Gewicht 1·149), im Bodenkörper $a = 71\cdot5\%$ CaCO_3 , $b = 17\cdot2\%$ Na_2CO_3 . Daraus berechnet sich das Verhältnis $100 b : a = 24$, Zusammensetzung des Bodenkörpers $x = 37\%$ $\text{CaCO}_3\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 2\text{aq}$, $z = 7\%$ anhaftende Lauge, $u = 56\%$ CaCO_3 .

Eine Lösung von 200·5 g Na_2CO_3 in einem Liter ist 3·78-normal. Durch den Zusatz des Chlorcalciums (0·18 Äquivalente) geht sie in eine 3·60 normale über, ist also schwächer als die Gleichgewichtslösung; daneben enthält sie allerdings 0·18 Äquivalente NaCl , was den Dissoziationsgrad des Na_2CO_3 ein wenig zurückdrängen kann. Durch die tatsächlich eingetretene Pirssonitbildung sinkt die Na_2CO_3 -Konzentration noch weiter. Am wahrscheinlichsten ist, daß das zuerst ausfallende labile CaCO_3 in Pirssonit verwandelt wurde, der sich

dann wieder unter Bildung von stabilem CaCO_3 zersetzte. Daß die Zersetzung unvollständig blieb, entspricht den Beobachtungen der Tabelle V.

Versuche bei 80°.

A. Zersetzung des Doppelsalzes mit Sodalösung.

Bei den Versuchen 44 bis 48 trat in 2 bis 3 Tagen weitgehende Zersetzung des Pirssonits ein. Es wird also durch Sodalaugen bis mindestens 4·39-normal Zersetzung bewirkt. Andererseits zeigte sich bei Versuch 49 neben 4·47-normaler Sodalösung bei 10tägiger Dauer keine deutliche Zersetzung. Daher ist die Gleichgewichtskonzentration der Sodalösung ungefähr 4·4-normal (bei 80° gemessen).

Hiemit stehen auch die Versuche mit größerer Sodalösungskonzentration (mit einer Ausnahme) im Einklange. Denn bei keinem zeigt der Bodenkörper einen die Versuchsfehler übersteigenden CaCO_3 -Gehalt. Auch nimmt der Gehalt der Sodalösung in der Regel nicht zu, sondern ab, entsprechend dem Umstande, daß die Konzentration der dem angewendeten Gaylussit anhaftenden Sodalösung kleiner war als die der zugesetzten Sodalösung. Nur bei Versuch 52 und 55 nahm die Konzentration der Sodalösung nicht unerheblich zu. Das dürfte darauf beruhen, daß der angewendete Gaylussit etwas auskristallisierte Soda enthielt.

Eine Ausnahme macht jedoch der Versuch Nr. 56, bei dem die Zahlen trotz 5·4-normaler Sodalösung eine sehr beträchtliche Zersetzung des Pirssonits anzeigen. Gerade mit Rücksicht darauf wurden die Versuche Nr. 50 bis 55 mit ähnlichen Sodakonzentrationen und Gaylussitproben verschiedener Darstellungen gemacht, ohne daß die Zersetzung hätte wiedergefunden werden können. Es kann daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß die Zahlen des Versuches Nr. 56 durch einen Versuchsfehler entstellt sind. Andernfalls müßte hier eine andere (und zwar stabilere) CaCO_3 -Modifikation aufgetreten sein, für die die Gleichgewichtskonzentration bei oder oberhalb 5·4-normal liegt.

Tabelle VI.

Ver- suchs- num- mer	Vor dem Versuche			Ver- suchs- dauer (Tage)	Nach dem Versuche				Berechnung des Bodenkörpers				
	Ange- wandte Gramm Doppel- salz	Lauge			Lauge		Bodenkörper		Ca CO ₃ Na ₂ CO ₃ 2 aq	Anhaft. Lauge	CaCO ₃	Approxi- mativer Gehalt an Kristall- wasser- molekeln	
		Ange- wandte Kubik- zentim- eter	n/10 Äqu. Na ₂ CO ₃ im Liter		n/10 Äqu. im Liter Na ₂ CO ₃	Spez. Gew.	Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃					Na ₂ CO ₃ zu CaCO ₃
44	3	40	—	2	16.60	1.053	63.2	13.1	21	26	22	52	—
45	3	40	—	2	28.16	1.107	71.4	8.4	12	13	21	66	—
461	5	38	38.34	3	42.55	1.173	71.9	7.6	11	7	24	69	—
471	5	38	44.25	3	43.35	1.176	46.3	35.3	76	76	9	15	2.0
48	3	40	38.34	2	43.87	1.177	72.7	6.8	9	10	21	69	—
49	3	40	44.17	10	44.66	1.181	41.0	40.7	99	90	6	4	—
501	5	38	53.06	3	46.85	1.191	39.0	39.3	101	84	12	4	2.1
512	5	40	—	8	50.00	1.204	38.2	40.2	107	88	10	2	2.8

52	5	35	47.23	10	50.39	1.205	38.8	40.7	105	88	10	2			
53	5	35	51.79	10	51.28	1.209	39.1	42.1	108	93	6	1			
54	5	35	53.06	10	52.64	1.215	38.3	41.6	109	89	10	1			
55	5	35	51.79	17	53.36	1.218	38.1	42.3	110	92	8	0			
56	3	40	48.70	2	53.95	1.220	69.4	12.2	17	17	21	62			
57 ²	5	40	54.95	8	55.00	1.222	37.4	43.7	117	96	6	-2			
58	5	35	55.98	17	54.60	1.221	39.5	42.5	108	95	5	0			
59	5	35	55.98	10	55.96	1.228	39.4	40.4	102	87	10	3			
60 ²	5	40	69.56	8	65.07	1.265	36.9	43.6	118	95	7	-2			
61 ²	5	40	74.40	8	72.18	1.293	35.8	41.0	115	84	15	1			
62 ²	5	40	78.36	8	76.98	1.311	32.3 34.4	41.0 42.0	128 122	81 84	20 16	-1 0			
												1.55	2.4	1.9	1.8

1 Temperaturschwankung $\pm 2.5^\circ$; fortwährende Rührung.

2 Bei diesen Versuchen betrug die Temperaturschwankung $\pm 1^\circ$.

Die bei 60° beobachtete Anomalie, daß bei Anwendung verdünnterer Sodalösungen der CaCO_3 -Gehalt des Bodenkörpers sich kontinuierlich mit der Endkonzentration der Lösung zu ändern scheint, ist bei 80° nicht deutlich hervorgetreten. Vielmehr trat schon bei kurzer Versuchsdauer immer eine weitgehende Zersetzung des Pirssonits ein, wenn die Anfangskonzentration der Sodalösung erheblich unter 4·4-normal lag.

Eine Entwässerung des Pirssonits wird durch die erhaltenen Zahlen selbst neben 7·7-normaler Sodalösung nicht angezeigt.

Bei den Versuchen 48 und 55 wurde auch der SiO_2 -Gehalt des Bodenkörpers bestimmt und in beiden Fällen 0·16% gefunden. Es geht daraus hervor, daß eine erhebliche Störung der Versuche durch die Einwirkung der Sodalösung auf das Glas nicht erfolgt ist.

B. Bildung des Doppelsalzes aus Ätzkalk (Versuch 63).

Es wurde zu 1 l Sodalösung vom Titer 71·14 20 g CaO hinzugefügt und unter öfterem Schütteln 4 Tage im Thermostaten belassen. Dann gab die Analyse der Lauge: Na_2CO_3 -Titer $e = 60\cdot08$, NaHO-Titer $d = 10\cdot67$, spezifisches Gewicht $f = 1\cdot228$. Die Analyse des Bodenkörpers ergab $a = 41\cdot5\%$ CaCO_3 , $b = 36\cdot5\%$ Na_2CO_3 , $c = 32\cdot8\%$ CO_2 . Daraus berechnen sich $x = 73\%$ Pirssonit, $y = -2\%$ Ca(OH)_2 , $z = 15\%$ Mutterlauge, $u = 14\%$ CaCO_3 .

Der Versuch, welcher eigentlich in den nächsten Abschnitt gehört, zeigt, daß das Doppelsalz aus gebranntem Kalk und Sodalösung bei 80° mit beträchtlicher Geschwindigkeit entsteht.

Systeme aus CaCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH und H_2O .

Das Gleichgewicht zwischen Calciumnatriumcarbonat, Calciumcarbonat und Sodalösung erfordert eine bestimmte Konzentration des undissoziierten Natriumcarbonats, beziehungsweise einen bestimmten Wert des Ionenproduktes. Da nun gleichionige Zusätze die Dissoziation zurückdrängen, muß die Gleichgewichtskonzentration der Sodalösung durch Ätznatronzusatz nach unten verschoben werden. Die Versuche zeigen in der Tat, daß dies in hohem Maße der Fall ist.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Soda und Ätznatronlauge bei Kellertemperatur.

Tabelle VII.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche				Nach dem Versuche													
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Angewandte Kubikzentimeter	Lauge		Lauge					Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers					
			Titer $\frac{N}{10}$ Liter	NaOH	Titer $\frac{N}{10}$ Äqu. im Liter	Spez. Gew.	Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃ CO ₂	Na ₂ CO ₃ zu CaCO ₃	Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃ 5 aq	Ca(OH) ₂	Ca CO ₃	Anhaft	Lauge	Ca CO ₃		
																	Ge-samt-	d + e
64	5	35	22·33	19·96	2·37	28	23·07	17·09	5·98	1·115	31·8	33·5	27·1	105	91	1	8	0
65	5	35	25·00	18·77	6·23	28	25·10	17·29	7·81	1·124	30·4	32·6	26·7	107	87	0	12	1

Die Temperatur (6 bis 10°) zeigte bei diesen Versuchen größere Schwankungen. Die Versuche zeigen, daß in einer für Ätznatron ungefähr 1·7-normalen Lösung schon die Sodanormalität 0·6 genügt, um die Zersetzung des Gaylussits zu verhindern.

Eine Bildung von Ätzkalk war bei den angewendeten Konzentrationen nicht nachweisbar und ebenso wenig eine Wasserabspaltung aus Gaylussit bei dem Gesamtiter 25. Denn die Rechnung des Versuches 65 für Pirssonit gibt 66% Pirssonit, —1% Ca(OH)₂, 30% Lauge, 5% CaCO₃, also Zahlen, die weniger wahrscheinlich sind als die in die Tabelle aufgenommenen, für Gaylussit berechneten.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Soda und Ätznatronlauge bei 60°.

Tabelle VIII.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche				Nach dem Versuche													
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Angewandte Kubikzentimeter	Lauge		Lauge				Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers						
			Ge-samt-	NaOH	Titer $\frac{N}{10}$ Äqu. im Liter		Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	Na ₂ CO ₃ zu CaCO ₃	Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃ 2 aq	Ca(OH) ₂	Anlage	Ca CO ₃			
					Na ₂ CO ₃	im Liter										Spez. Gew.	a	b
Ge-samt-	NaOH	Na ₂ CO ₃	Spez. Gew.	a	b	c	$\frac{100b}{a}$	x	y	z	u							
66	5	45	34·88	19·07	15·81	21	38·24	17·79	20·45	1·147	36·6	24·9	19·1	64	40	11	42	7
67	5	45	39·72	19·07	20·65	21	40·56	18·28	22·28	1·157	32·8	35·4	23·4	108	68	8	30	—6
68	5	45	44·22	20·06	24·16	21	45·11	20·36	24·75	1·173	38·0	42·0	29·2	116	90	8	11	—9
69	5	45	50·74	19·36	31·47	21	50·40	19·96	30·43	1·196	40·2	41·6	31·9	103	91	5	8	—4
70	5	45	56·91	20·55	36·36	21	55·04	20·45	34·59	1·215	38·5	41·3	32·5	107	89	2	10	—1
71	5	45	60·77	19·17	41·60	21	61·33	19·73	41·60	1·23	37·3	42·0	—	113	89	—	10·5	0·5

72	5	35	44·66	19·27	25·39	a)	8	43·57	17·58	26·00	1·170	40·3	43·0	34·3	107	96	-2	4	-2
						b)	16	44·17	18·33	25·84	1·171	39·2	42·3	32·2	108	93	4	7	-4
						c)	32	44·27	17·19	27·07	1·174	31·3	36·9	25·8	118	70	-2	28	4
73	5	40	48·7	39·5	9·2	a)	9	49·40	36·41	12·99	1·176	34·8	35·6	24·5	102	67	6	28	-1
						b)	16	49·21	34·59	14·62	1·177	34·3	34·7	21·9	101	63	9	32	-4

1 Fortwährend mechanisch geschüttelt.

Die Versuche mit den sodaärmsten Lösungen geben bei der Berechnung bis 11% Ätzkalk. Da wegen der Lage des betreffenden Gleichgewichtes Kaustizierung ausgeschlossen ist, rührt die Erscheinung ebenso wie das entsprechende Ansteigen des Na_2CO_3 -Titers von der SiO_2 -Aufnahme aus dem Glase her, wobei sich Kalk- oder Kalknatronsilikate bilden; die teilweise Zersetzung des CaCO_3 durch die Kieselsäure liefert die Kohlensäure zur Umwandlung von NaOH in Na_2CO_3 . Dementsprechend wurden bei den Versuchen 73a und 73b 4·6 und 5·0% SiO_2 im Bodenkörper gefunden. Es ist bemerkenswert, daß bei ungefähr gleichem NaHO -Gehalt, aber größerem Na_2CO_3 -Gehalt die Störungen durch SiO_2 -Aufnahme unmerklich werden; das beruht wohl auf Zersetzung des Kalksilikats durch Sodalösung. Nachdem somit der errechnete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt ein scheinbarer (auf der Nichtberücksichtigung der Kieselsäure beruhender) ist, kommt die Annahme des Auftretens basischer Calciumnatriumcarbonate nicht in Betracht.

Aus den von dieser Störung freien Versuchen 69 bis 72 folgt, daß schon 2·6-normale Na_2CO_3 -Lösung keine Zersetzung des Pirssonits bewirkt, wenn sie daneben für NaHO 1·8-normal, im ganzen also 4·4-normal ist.

Die Versuche 67, 68 und 73 machen es immerhin wahrscheinlich, daß auch bei folgenden Normalitäten keine Zersetzung eintritt:

Gesamtnormalität	4·056	4·921	4·940
Normalität für NaHO	1·828	3·459	3·641
» » Na_2CO_3	2·228	1·462	1·299

Ob bei Versuch 66 Zersetzung eingetreten ist, bleibt dahingestellt.

Eine Wasserabspaltung aus dem Pirssonit wurde bis zur Gesamtnormalität 6·1 nicht beobachtet.

Berechnet man den Versuch mit der konzentriertesten Lauge (71) auf Pirssonit und wasserfreies Doppelsalz, so erhält man für den Bodenkörper 94% Pirssonit, —3% wasserfreies Doppelsalz und 9% Mutterlauge. Das steht nicht ohne weiteres im Einklange mit der früher erwähnten Entwässerung des Pirssonits durch reine Sodalösung. Man könnte daher zu der Annahme

geführt werden, daß eine ätznatronhaltige Lösung nicht entwässert bei Normalitäten, die bei reiner Sodalösung zur Entwässerung ausreichend sind. Diese Annahme ist aber sehr unwahrscheinlich. Denn dann müßte bei gleicher Normalität eine ätznatronhaltige Lösung eine höhere Dampfspannung und eine geringere Molkonzentration haben als eine reine Sodalösung, während man eher das Umgekehrte erwarten sollte. Dementsprechend ergeben auch die Versuche von Tammann¹ über die Dampfspannung von Na_2CO_3 - und NaOH -Lösungen bei 100° für NaOH -Lösungen kleinere Dampfspannung als für gleichnormale Na_2CO_3 -Lösungen.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Soda und Ätznatronlauge bei 80° .

Das Ergebnis (siehe Tabelle IX) ist unzweideutig. Schon 2·87-normale Sodalösung wirkt auf Pirssonit nicht ein, wenn sie zugleich für NaHO 1·9-normal ist.

Eine Entwässerung des Pirssonits ist bis zur Gesamtnormalität 6·37 nicht bemerkbar.

Einige Versuche mit ätznatronreicheren Lösungen wurden in gleicher Weise angestellt. Ich teile sie nicht mit, da sich hierbei die Kieselsäureaufnahme aus dem Glas störend bemerkbar machte. Die Bodenkörper enthielten 5 bis 11% SiO_2 ,² die Lösung bis ungefähr 2% ($\frac{1}{3}$ Mol SiO_2 im Liter). Die Berechnung wurde ohne und mit Berücksichtigung des SiO_2 -Gehaltes durchgeführt, wobei SiO_2 im Bodenkörper als CaSiO_3 (Wollastonit) oder $\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Plombierit) angenommen wurde. Es ergab sich übereinstimmend, daß noch neben 5·00-normaler Lösung mit 3·53 Äqu. NaHO und 1·47 Äqu. Na_2CO_3 teilweise Zersetzung des Pirssonits eintrat. Dagegen scheint neben ungefähr 5·3-normaler Lösung mit 3·3 Äqu. NaHO und 2·0 Äqu. Na_2CO_3 die Zersetzung auszubleiben.³

¹ Z. f. physik. Chem., 2, 42 (1888).

² Über Bildung von Kalksilikat auf nassem Wege vergl. Jordis und Kanter, Z. f. anorg. Chem., 35, 85 (1903).

³ Würde man die Bildung eines Kalknatronsilikats anzunehmen haben, so würde die Rechnung im allgemeinen weitergehende Zersetzung anzeigen und demgemäß das Unzersetzbleiben im letzteren Falle etwas zweifelhaft werden.

Tabelle IX.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche				Nach dem Versuche													
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Angewandte Kubikzentimeter	Lauge		Lauge			Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers							
		Ge-samt-	Na OH	Na ₂ CO ₃	Titer $n/_{10}$ Äqu. im Liter	Ge-samt-	Na OH	Na ₂ CO ₃	Spez. Gew.	Ca CO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	Na ₂ CO ₃ zu Ca CO ₃	Ca CO ₃ Na ₂ CO ₃ 2 aq	Ca(OH) ₂	Anhaft. Lauge	Ca CO ₃	
					$d + e$	d	e	f	a	b	c	$\frac{100 b}{a}$	x	y	z	n		
74	5	40	46·24	19·66	26·58	8	47·68	18·97	28·71	1·174	38·0	39·2	30·0	103	82	4	15	—1
75	5	40	58·89	20·35	38·54	8	58·50	19·37	39·13	1·218	35·1	40·4	30·8	115	82	1	17	0
76	5	40	58·89	20·35	38·54	8	59·44	19·52	39·92	1·222	33·4 32·1	37·3 39·2	27·9 27·9	111 122	69 75	3 2	27 25	1 —2
77	5	40	52·37	20·75	31·62	8	63·69	23·67	40·02	1·234	36·6	40·7	32·1	111	84	1	14	1

Das in der Lösung enthaltene Natriumsilikat ist hiebei als NaHO bestimmt worden. Denn ein besonderer Versuch lehrte, daß bei Anwendung der Winkler'schen Methode auf Na_2CO_3 -haltige Wasserglaslösungen das Natriumsilikat fast vollständig als Ätznatron gefunden wird. Die wirkliche NaHO-Konzentration kann erheblich (bis um 0·8 Äqu. im Liter) kleiner sein als die angegebene, da in diesen konzentrierten Lösungen das Natriumsilikat jedenfalls nur sehr unvollständig hydrolysiert ist;¹ die wirkliche Na_2CO_3 -Konzentration wird dagegen nur wenig kleiner sein als die angegebene. Demgemäß kann schätzungsweise vermutet werden, daß Lösungen, die für NaHO 2·8-normal, Na_2CO_3 1·4-normal, Na_2SiO_3 0·8-normal sind, Pirssonit noch zersetzen, dagegen nicht Lösungen, deren Normalität für NaHO 2·6, Na_2CO_3 2·0, Na_2SiO_3 0·7 ist.

Einfluß des Kieselsäuregehaltes auf die Titrations nach Winkler.

Es wurden vermischt 75 cm^3 einer SiO_2 -freien 4·74-normalen Lauge, die für NaHO 3·52-normal, für Na_2CO_3 1·22-normal war, und 5 cm^3 einer Wasserglaslösung, die sich bei der Titration mit Methylorange als 3·23-normal erwies und im Liter 5·207 Mole SiO_2 sowie 0·0091 Mole CO_2 enthielt.

Das Gemisch war bei der Titration im ganzen 4·66-normal, und zwar (nach Winkler bestimmt) für NaHO 3·47-normal, für Na_2CO_3 1·19-normal. Unter der Annahme, daß das Natriumsilikat als NaHO gefunden wird, berechnen sich aus der Zusammensetzung der ungemischten Lösung für das Gemisch folgende Normalitäten: NaHO 3·50, Na_2CO_3 1·15, zusammen 4·65.

Es wird also tatsächlich fast das ganze Natriumsilikat als NaHO gefunden, so daß die Bestimmung des Na_2CO_3 nur um ein geringes zu hoch ausfällt.

¹ Über die Konstitution der Natriumsilikatlösungen vergl. Kohlrausch, Z. f. physik. Chem., 12, 773 (1893).

Anhang über die Existenz von Verbindungen zwischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaOH .

Der Natronkalk wird gewöhnlich als ein Gemenge betrachtet.¹ Es war aber nicht ausgeschlossen, daß unlösliche Doppelverbindungen von NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existieren. Um solche aufzufinden, wurden Ätznatronlauge mit Ätzkalk, beziehungsweise gelöchtem Kalk, beziehungsweise mit Chlorcalciumlauge zusammengebracht.

Tabelle I. Versuche in wässriger Lösung.

Ver- suchs- nummer	Ausgangsmaterial	Tem- peratur	Ver- suchs- dauer (Tage)	Lauge				Bodenkörper			
				Titer $n/10$ Äqu. im Liter		Spez. Gew.	Prozente $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Prozente NaOH	Anhaftende Lauge		
				Gesamt- $d+e$	NaOH d				Na_2CO_3 e	Prozente NaOH	Berechn. NaOH
				f	g	h	$100-g$	Formel I			
1	5 g gelöchter Kalk, 40 cm^3 Lauge	Zimmer	14	33·20	32·90	0·30	1·132	72·39	6·05	27·61	3·28
2	5 g Ätzkalk, 40 cm^3 Lauge	»	14	56·52	56·04	0·48	1·251	58·71	8·83	41·29	7·49
3	CaCl_2 -Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH -Lauge 10 Vol.	»	14	49·80	49·20	0·60	1·221	74·86	4·73	25·14	4·53
4	5 g Ätzkalk, 40 cm^3 Lauge	60°	8	136·0	133·5	2·5	1·6	37·56	22·80	62·441	21·23

5	CaCl ₂ -Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH-Lauge 10 Vol.	60°	8	98·0	96·0	2·0	1·4	31·71	13·02	68·29 ²	19·13
6	CaCl ₂ -Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH-Lauge 10 Vol.	80°	8	66·89	66·59	0·3	1·297	56·70	8·38	43·30	8·94

Tabelle II. Versuche in 96prozentiger alkoholischer Lösung.

Ver- suchs- nummer	Ausgangsmaterial	Tem- peratur	Ver- suchs- dauer (Tage)	Lauge			Bodenkörper			Berechnung		
				Titer #/10 Äqu. im Liter			Spez. Gew.	Prozente Ca(OH) ₂	Pro- zente NaCl	Pro- zente NaOH	An- haftende Lauge	Berechn. NaOH
				Gesamt.	NaOH	Na ₂ CO ₃						
				<i>d+e</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>i</i>	<i>h</i>	100— <i>g</i> — <i>i</i>	Formel II
7	CaCl ₂ -Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH- Lauge 10 Vol.	Zimmer	8	42·0	—	—	1·14	35·54	50·97	4·87	1·99	
8	Dasselbe	60°	8	33·5	33·0	0·5	1·132	26·08	46·88	3·10	3·20	

¹ Vergl. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, Leipzig, 1900, p. 521.

² Die Zahlen sind nicht unmöglich, weil der Bodenkörper auch nach dem Abpressen sehr feucht war.

Im Bodenkörper wurde am Ende des Versuches Ca und Na bestimmt und bei den Versuchen in wässriger Lösung als $\text{Ca}(\text{OH})_2$,¹ beziehungsweise NaOH berechnet. Aus der anhaftenden Lauge, deren Konzentration bekannt war, konnte das Ätznatron leicht berechnet werden nach der Formel I

$$\frac{(100 - g)(d + e) \cdot 40}{100^2 f},$$

wo g der Prozentgehalt des Bodenkörpers an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist und stimmen diese berechneten Zahlen einigermaßen mit dem Gesamtgehalt an Ätznatron im Bodenkörper überein.

Für die Versuche mit CaCl_2 ist diese Berechnung insofern unrichtig, als der Gehalt der Lösung an NaCl vernachlässigt wird. Der berechnete Natrongehalt der anhaftenden Mutterlauge ist also zu niedrig; um so weniger ist es möglich, an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebundenes Natron anzunehmen.

Bei den Versuchen Nr. 7 und 8, welche in zirka 96prozentiger alkoholischer Lösung durchgeführt wurden, mußte im Bodenkörper das ausgefallene NaCl abgezogen werden. Es wurden Ca, Na und Cl im Bodenkörper bestimmt. Das Ca wurde als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gerechnet, das Cl als NaCl und der noch bleibende Na-Überschuß als NaOH. Ist h der Prozentgehalt an NaOH, i der an NaCl, so soll $h = \frac{(100 - g - i)(d + e) \cdot 40}{100^2 f}$

(Formel II) sein, wenn kein NaOH an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebunden ist. In der Tat besteht in einem Falle diese Übereinstimmung, während im zweiten Falle ein Überschuß des NaOH-Gehaltes des feuchten Bodenkörpers über den NaOH-Gehalt der Lauge zwar vorhanden, aber viel zu gering ist, um die Annahme eines Calciumnatriumhydroxydes zu rechtfertigen.

Die Versuche zeigen somit, daß solche unlösliche Doppelverbindungen innerhalb der von mir untersuchten Grenzen nicht nachweisbar sind.

¹ Der geringe Na_2CO_3 -Gehalt der Lösung kann nicht zur Bildung von CaCO_3 Veranlassung geben, da er unter dem Werte für das Kaustizierungs-gleichgewicht liegt.