XI. Ueber die chemische Constitution der Hydro-Magnesia-Carbonate vom Standpunkte der polymeren Isomorphie; von Th. Scheerer.

In einem Aufsatze im 68. Bande (S. 376) dieser Annalen zeigte ich, daß die wasserhaltigen Magnesia-Carbonate, — soweit ihre Zusammensetzung damals mit Sicherheit ermittelt erschien, — in zwei Gruppen zerfallen, von denen sich die eine durch das stöchiometrische Schema

und die andere annähernd durch die Formel $\text{Mg}^4 \ddot{\text{C}}^3 + 4 \text{H}$ ausdrücken läßt. Letzterer Ausdruck kann, im Sinne der polymeren Isomorphie, umgeformt werden zu

so daß folglich zur Darstellung der chemischen Constitution sämtlicher jener Magnesia-Carbonate nur die beiden Formelglieder

erforderlich sind. Seitdem ich diese Ansicht zuerst aussprach (im Jahre 1846) ist sowohl unsere Kenntniß der chemischen Zusammensetzung dieser Klasse von Carbonaten bedeutend erweitert, wie auch so manches beseitigt worden, was einer richtigen Auffassung des polymeren Isomorphismus im Wege stand. Ersteres geschah besonders durch die von Heinrich Rose und seinem Assistenten Weber ausgeführte umfassende Untersuchung verschiedener Arten von Magnesia alba¹⁾. Es erscheint daher von Interesse zu erforschen, in wie weit die hierdurch gewonne-

1) Diese Ann. Bd. 83, S. 417 und 597.

nen neuen Resultate fernere Bestätigungen des polymeren Isomorphismus auch von dieser Seite enthalten.

Durch verschiedene Bereitungsarten der Magnesia alba, so wie durch verschiedene Temperaturen — gewöhnliche Lufttemperatur, 60° C. und 100° C. —, welche beim Trocknen der feuchten Niederschläge angewendet wurden, erhielt H. Rose wasserhaltige Carbonate von sehr abweichender Zusammensetzung, deren atomistische Verhältnisse sich folgendermaßen herausstellten.

1)	C	Mg	H	=	4	:	5	:	5
2)	"	"	"	=	4	:	5	:	6
3)	"	"	"	=	4	:	5	:	7
4)	"	"	"	=	4	:	5	:	8
5)	"	"	"	=	4	:	5	:	9
6)	"	"	"	=	4	:	5	:	10
7)	"	"	"	=	4	:	5	:	11
8)	"	"	"	=	4	:	5	:	12
9)	"	"	"	=	3	:	4	:	4
10)	"	"	"	=	3	:	4	:	5
11)	"	"	"	=	3	:	4	:	6
12)	"	"	"	=	3	:	4	:	7

Dafs sich aus derartigen Proportionen nach der *älteren Theorie* (welche das Wasser stets als Hydratwasser betrachtet) keine Formeln bilden lassen, die einen nur einigermaßen begründeten Anspruch auf Wahrscheinlichkeit besitzen, ergibt sich mit grofser Evidenz. Allein auf den ersten Blick scheint es auch, als wenn die *neuere Theorie* bei diesen eigenthümlichen Verbindungen kaum ein besseres Glück haben würde. Ehe wir jedoch hierüber entscheiden, wollen wir die durch meine neuesten Beiträge zur Kenntnifs des polymeren Isomorphismus ¹⁾ gewonnenen Anschauungen bei unserem Erklärungsversuche zu Hülfe nehmen.

Als einfachste stöchiometrische Formen, welche bei der Zusammensetzung von Magnesia-Carbonaten in Betracht kommen können, ergeben sich:

1) Diese Ann. Bd. 84, S. 321.

- 1) $\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}}$
- 2) $\dot{\text{Mg}}^2 \ddot{\text{C}}$
- 3) $\dot{\text{Mg}}^4 \ddot{\text{C}}^3$.

Dafs in einer Verbindung der ersten Art, $\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}}$, eine theilweise Vertretung von $\dot{\text{Mg}}$ durch $(\dot{\text{H}})=3\dot{\text{H}}$ stattfinden sollte, ist nicht wahrscheinlich, da bis jetzt kein Magnesia-Carbonat bekannt ist, in welchem der Sauerstoff der Kohlensäure mehr als das Doppelte von dem der Magnesia beträgt.

Dagegen können wir uns in der Verbindung $\dot{\text{Mg}}^2 \ddot{\text{C}}$ das eine Atom $\dot{\text{Mg}}$ durch $(\dot{\text{H}})=3\dot{\text{H}}$ ersetzt denken. Es erfolgt hieraus das bekannte Salz $\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$.

Ein Gleiches läfst sich in Bezug auf $\dot{\text{Mg}}^4 \ddot{\text{C}}^3$ bewerkstelligen. Wird ein Atom $\dot{\text{Mg}}$ darin durch $(\dot{\text{H}})=3\dot{\text{H}}$ vertreten, so ergibt sich die bekannte Verbindung $\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$, oder eigentlich $3\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$.

Mithin erhalten wir

die constante Verbindung $\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} = a \dots (1)$

das stöchiometrische Schema $(\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}}$

und das stöchiometrische Schema $(\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3$,

bei welchen letzteren zu berücksichtigen sind:

die stöchiometrischen Elemente

$$\text{bei } (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{\text{Mg}}^2 \ddot{\text{C}} = a' \dots\dots\dots (2) \\ \dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}} = b' \dots\dots (3) \end{array} \right.$$

$$\text{bei } (\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{\text{Mg}}^4 \ddot{\text{C}}^3 = a'' \dots\dots\dots (4) \\ 3\dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}} = b'' \dots\dots (5) \end{array} \right.$$

Aus Combinationen dieser fünf Elemente müssen sich, wenn die Gesetze des polymeren Isomorphismus einer Anwendung auf den vorliegenden Fall fähig sind, die oben angeführten 12 Atomen-Verhältnisse darstellen lassen. Die Prüfung läfst sich mittelst einer Rechnung vornehmen, deren Grundzüge ich in meiner zuvor citirten Abhandlung

(d. Ann. Bd. 84, S. 321) mitgetheilt habe. Man gelangt hierdurch zu folgenden Resultaten.

Atomen-Proportion. Resultirende Formel.

$\ddot{\text{C}}$ $\dot{\text{Mg}}$ $\ddot{\text{H}}$

$$1) \ 4:5:5 = 3(\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + 2(\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3 \\ \quad \quad \quad (a' + b') \quad \quad (b'')$$

$$2) \ 4:5:6 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + \dot{\text{Mg}} \ddot{\text{C}} \\ \quad \quad \quad (a' + 2b') \quad (a)$$

$$3) \ 4:5:7 = 3(\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + (\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3 \\ \quad \quad \quad (a' + 2b') \quad (b'')$$

$$4) \ 4:5:8 = 3(\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + (\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3 \\ \quad \quad \quad (2a' + 5b') \quad (b'')$$

$$5) \ 4:5:9 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} \\ \quad \quad \quad (a' + 3b')$$

$$6) \ 4:5:10 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + \ddot{\text{H}} \\ \quad \quad \quad (a' + 3b')$$

$$7) \ 4:5:11 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + 2\ddot{\text{H}} \\ \quad \quad \quad (a' + 3b')$$

$$8) \ 4:5:12 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + 3\ddot{\text{H}} \\ \quad \quad \quad (a' + 3b')$$

$$9) \ 3:4:4 = 3(\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + (\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3 \\ \quad \quad \quad (a' + b') \quad \quad (b'')$$

$$10) \ 3:4:5 = 3(\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + (\dot{\text{Mg}})^4 \ddot{\text{C}}^3 \\ \quad \quad \quad (2a' + 3b') \quad (b'')$$

$$11) \ 3:4:6 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} \\ \quad \quad \quad (a' + 2b')$$

$$12) \ 3:4:7 = (\dot{\text{Mg}})^2 \ddot{\text{C}} + \ddot{\text{H}} \\ \quad \quad \quad (a' + 2b').$$

Die Probe auf die Richtigkeit dieser Formeln ist leicht anzustellen. Betrachten wir z. B. die Formel 1. Durch Auflösung derselben erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 3a' + 3b' + 2b'' &= 3\text{Mg}^2 \ddot{\text{C}} + 3(\text{Mg} \ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}) + 6\text{Mg} \ddot{\text{C}} + 6\dot{\text{H}} \\
 &= 3\text{Mg}^2 \ddot{\text{C}} + 9\text{Mg} \ddot{\text{C}} + 15\dot{\text{H}} \\
 &= 12\ddot{\text{C}} + 15\text{Mg} + 15\dot{\text{H}}
 \end{aligned}$$

also $\ddot{\text{C}} : \text{Mg} : \dot{\text{H}} = 12 : 15 : 15 = 4 : 5 : 5$, welches die verlangte Atomen-Proportion ist.

Es ist uns folglich gelungen, die Zusammensetzung dieser 12 wasserhaltigen Magnesia-Carbonate durch Combination von vier Elementen a , a' , b' , und b'' (a'' wurde nicht gebraucht) auszudrücken. Bei den Verbindungen 6, 7, 8 und 12 kamen ausserdem noch 1, 2 und 3 Atome Wasser hinzu. Dieses Wasser dürfte hier dieselbe Rolle spielen wie das siebente Wasseratom in den Vitriolen. Man sehe hierüber diese Annalen Bd. 68, S. 364.

Ferner analysirte Weber eine im Handel vorkommende Magnesia alba, und fand dieselbe bestehend aus:

$$\ddot{\text{C}} : \text{Mg} : \dot{\text{H}} = 5 : 7 : 9,$$

welches der chemischen Formel

$$\begin{aligned}
 &(\text{Mg})^2 \ddot{\text{C}} \\
 &(2a' + 3b')
 \end{aligned}$$

entspricht, die oben — nur unter anderer Combination ihrer Elemente — bereits zweimal isolirt vorgekommen ist.

In Bezug auf die Combination der stöchiometrischen Elemente a' und b' kommen in allen diesen Formeln im Ganzen folgende Verhältnisse vor.

$$(\text{Mg})^2 \ddot{\text{C}} \left\{ \begin{array}{l} a' + b' \\ a' + 1\frac{1}{2}b' = 2a' + 3b' \\ a' + 2b' \\ a' + 2\frac{1}{2}b' = 2a' + 5b' \\ a' + 3b' \end{array} \right.$$

Es ergibt sich hieraus, dafs in der Verbindung $(\text{Mg})^2 \ddot{\text{C}}$ eine polymer-isomorphe Vertretung der Mg durch $(\dot{\text{H}})$ in fünf verschiedenen Verhältnissen stattfindet.

Im zweiten Bande von Graham-Otto's Chemie (zweite Hälfte, S. 289) theilt Otto die analytischen Resultate seiner

und Laake's Untersuchungen einiger Sorten von Magnesia alba mit, und findet hierbei, daß die atomistische Zusammensetzung derselben den Proportionen

nahe kommt. Diese Verhältnisse sind dieselben, welche bereits oben unter 2, 3, 10 und 11 einer Deutung im Sinne der polymeren Isomorphie unterworfen worden sind.

Schließlich will ich noch zweier Hydro-Magnesia-Carbonate erwähnen, deren Zusammensetzung schon vor längerer Zeit durch Fritzsche ermittelt wurde. Die Atomen-Proportionen derselben sind:

entsprechend den Formeln

Die Verbindung $(\text{Mg})^2 \ddot{\text{C}}$ kommt also in *isolirter* Gestalt unter *vier* verschiedenen Combinationen ihrer stöchiometrischen Elemente a' und b' , im Ganzen aber unter *sechs* Combinationen derselben vor.