XII. Ueber die Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfit.

Von

Hermann Traube in Berlin.

Auf die unverkennbare Analogie der Alkalicarbonate mit den Alkalisulfiten, welche besonders bei den Natriumsalzen im Krystallwassergehalt hervortritt, ist schon mehrfach hingewiesen worden*). Man kennt beim Natriumcarbonat Verbindungen mit 4 Mol., 3 Mol., 5 Mol., 6 Mol., 7 Mol., 10 Mol. und 15 Mol. Krystallwasser, beim Natriumsulfit ausser dem wasserfreien Salz Verbindungen mit 7**) und 10***) Mol. Krystallwasser. $Na_2CO_3 + 7H_2O$ krystallisirt rhombisch †), $Na_2SO_3 + 7H_2O$ monosymmetrisch ††), $Na_2CO_3 + 10H_2O$ monosymmetrisch †††), $Na_2SO_3 + 10H_2O$ ist krystallographisch noch nicht untersucht worden. Die Verschiedenheit der Krystallform bei den mit 7 Mol. H_2O krystallisirenden Salzen ist wohl der Grund, dass man es bisher auffälliger Weise unterlassen hat, zu prüfen, ob diese Substanzen im Stande sind Mischkrystalle zu bilden. Darauf hingehende Versuche liessen sofort erkennen, dass dies sowohl bei den mit 10, als auch bei den mit 7 Mol. H_2O krystallisirenden Natriumsalzen der Kohlensäure und schwefligen Säure der Fall ist. Auf die Bestimmung der Löslichkeit dieser Mischkrystalle, wie sie H. W. Backhuis Roozeboom*†) beim chlor-sauren Kali $KClO_3$ und chloresauren Thallium $TlClO_3$ ausführte, wurde hier

*) Vergl. unter Anderen besonders Muspratt, Ann. d. Chem. u. Pharm. **50**, 259 und Röhrig, Journ. f. prakt. Chem. 1887 (2), **37**, 247.

) Röhrig, Journ. f. prakt. Chem. 1887 (2), **37, 223. Rammelsberg, Handbuch d. kryst.-phys. Chem. **1**, 474 hatte nur 6 Mol. H_2O angenommen.

***) Muspratt, Ann. d. Chem. u. Pharm. **50**, 229.

†) Rammelsberg, Handb. der kryst.-phys. Chemie **1**, 348.

††) Rammelsberg, l. c. 474. Marignac, Ann. d. mines (5), **12**, 30.

†††) Mohs, Pogg. Ann. **5**, 369.

*†) H. W. Backhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physikal. Chem. 1894, **8**, 534.

zunächst noch nicht eingegangen, sondern einstweilen nur die Zusammensetzung der Mischkrystalle selbst festgestellt. Eine vollständige Ermittlung der krystallographischen Constanten liess sich, da die Mischkrystalle un-
gemein rasch an der Luft verwittern, nicht in allen Fällen ausführen, bis-
weilen konnten nur zwei Winkel gemessen und einmal musste von einer
goniometrischen Untersuchung überhaupt abgesehen werden.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass in der in Wasser
gelösten Substanz die schweflige Säure durch Bromwasser oxydirt und die
Schwefelsäure, nachdem die Lösung unter Zusatz von concentrirter Chlor-
wasserstoffsäure bis zur Entfärbung gekocht war, als Baryumsulfat gewogen
wurde; im Filtrat wurde nach Ausfällung des überschüssigen Chlorbaryums
das Natrium als Sulfat bestimmt. Eine directe Bestimmung der Kohlensäure
erfolgte nur in einem Falle; eine besondere Menge wasserfreien Salzes wurde
mit Kaliumbichromat geglüht und die entweichende Kohlensäure von Kali-
lauge aufgenommen.

Mischkrystalle mit 40 Mol. Krystallwasser.

1) Eine Lösung, welche auf 4 Mol. (wasserfreies) Na_2CO_3 0,206 Mol.
 Na_2SO_3 enthielt, gab Krystalle, welche der Zusammensetzung 4 Mol. Na_2CO_3
 $+ 10\text{H}_2\text{O} + 0,133\text{Na}_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ entsprachen. Spec. Gew. = 1,504.

Angewandt 1,083 g Substanz; gefunden 0,103 BaSO_4 , 0,537 Na_2SO_4 ,
0,674 H_2O .

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	2,64	2,60
CO_2	14,64	13,43
Na_2O	21,53	21,75
H_2O	62,25	62,22
	100,00	100,00

Die Krystalle hatten die Form des Salzes $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ und zeigten
die Formen {010}, {111}, {110}, sie waren nach (010) dicktafelförmig aus-
gebildet; an ihnen wurde gemessen:

	Mohs*) gemessen an $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 76^\circ 52'$	$76^\circ 28'$
$(110):(1\bar{1}0) = 80^\circ 20'$	$79^\circ 40'$

2) Eine Lösung, welche auf 4 Mol. Na_2CO_3 0,437 Mol. Na_2SO_3 enthielt,
gab Krystalle, welche der Zusammensetzung: 4 Mol. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$
 $+ 0,182\text{Mol. Na}_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ entsprachen. Spec. Gew. = 1,5025.

Angewandte Substanz 2,705, gefunden 0,345 BaSO_4 , 1,330 Na_2SO_4 ,
1,686 H_2O .

*) Mohs, Pogg. Ann. 5, 369.

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	3,20	3,40
CO_2	43,04	42,87
Na_2O	24,46	24,48
H_2O	62,33	62,25
	100,00	100,00

Die Krystalle besaßen dieselbe Ausbildung und zeigten dieselben Formen wie die unter 4 beschriebenen; an ihnen wurde gemessen:

Mohs gemessen an $Na_2CO_3 + 10 H_2O$	
76° 50'	76° 28'
80 46	79 40

Aus einer Lösung, welche auf 1 Mol. Na_2CO_3 0,875 Mol. Na_2SO_3 enthielt, konnten bei 20° C. Krystalle mit 10 H_2O nicht erhalten werden.

Mischkrystalle mit 7 Mol. Krystallwasser.

3) Eine Lösung, welche auf 1 Mol. Na_2CO_3 (wasserfrei) 0,165 Mol. Na_2SO_3 enthielt, gab Krystalle, welche der Zusammensetzung 1 Mol. $Na_2CO_3 + 7 H_2O + 0,067$ Mol. $Na_2SO_3 + 7 H_2O$ entsprechen. Spec. Gew. 1,524.

Angewandte Substanz 2,882 g, gefunden 0,183 $BaSO_4$, 1,755 Na_2SO_4 , 1,557 H_2O .

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	1,75	1,72
CO_2	17,60	17,68
Na_2O	26,53	26,58
H_2O	54,03	54,02
	100,00	100,00

Die rhombischen Krystalle zeigen die Form des Salzes $Na_2CO_3 + 7H_2O$ und lassen die Formen {010}, {100}, {111}, {021}, {230} erkennen, sie sind nach {010} dünntafelförmig, es ist:

$$a : b : c = 0,73782 : 1 : 0,35565 \\ = 0,751 : 1 : 0,360 \quad Na_2CO_3 + 7 H_2O \text{ Rammelsberg*}).$$

Gemessen:	Berechnet:	Rammelsberg ber.:
(021):(0 $\bar{2}$ 1) 71° 54'	—	71° 34'
(111):(1 $\bar{1}$ 1) 36 42	—	36 0
(010):(0 $\bar{2}$ 1) 54 6	54° 3'	54 13

4) Eine Lösung, welche auf 1 Mol. Na_2CO_3 0,206 Mol. Na_2SO_3 enthielt, gab Krystalle, welche der Zusammensetzung 1 Mol. $Na_2CO_3 + 7H_2O + 0,454 Na_2SO_3 + 7H_2O$ entsprachen. Spec. Gew. 1,531.

*) Rammelsberg, Handbuch der kryst.-phys. Chemie 1, 548.

Angewandte Substanz 3,674 g, gefunden 1,136 $BaSO_4$, 2,195 Na_2SO_4 , 1,947 H_2O .

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	8,49	8,40
CO_2	12,42	12,70
Na_2O	26,09	26,02
H_2O	52,99	52,88
	100,00	100,00

Die Krystalle besaßen dieselbe Ausbildung und zeigten dieselben Formen wie die unter 3) beschriebenen. Die Messungen an den ungemein rasch trübe werdenden Krystallen waren nicht sehr genau.

$$a : b : c = 0,78057 : 1 : 0,36370$$

$$= 0,754 : 1 : 0,360 \quad Na_2CO_3 + 7 H_2O \text{ Rammelsberg.}$$

	Gemessen:	Rammelsberg:
(010):(021)	53° 58'	54° 43'
(010):(230)	30 30	31 36

5) Eine Lösung, welche auf 1 Mol. Na_2CO_3 0,240 Mol. Na_2SO_3 enthält, gab Krystalle, welche der Zusammensetzung 1 Mol. $Na_2CO_3 + 7 H_2O + 0,5$ Mol. $Na_2SO_3 + 7 H_2O$ entsprechen. Spec. Gew. 1,550.

Angewandte Substanz 1,357 g, gefunden 0,458 $BaSO_4$, 0,806 Na_2SO_4 , 0,716 H_2O .

1,908 g enthielten 0,2285 CO_2 .

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	8,94	9,28
CO_2	11,98	12,07
Na_2O	25,98	25,92
H_2O	52,79	52,73
	99,69	100,00

Die monosymmetrischen Krystalle hatten die Form des Salzes $Na_2SO_3 + 7 H_2O$, sie zeigten die Formen {001}, {255}, {230}, {100}, waren in der Richtung der Axe stark ausgedehnt, {100} besaß stets nur geringe Ausdehnung. Die grossen Krystalle verwitterten so rasch an der Luft, dass nur mit dem Anlegegoniometer einige approximative Messungen vorgenommen werden konnten. Es wurde gemessen:

		Rammelsberg*)
(255):(001)	115°	114°
(230):(230)	66	65

6) Eine Lösung, welche auf 1 Mol. Na_2CO_3 1,033 Mol. Na_2SO_3 enthält,

*) Rammelsberg, Handbuch d. krystallogr.-phys. Chemie 1, 471.

gab Krystalle, welche der Zusammensetzung 4 Mol. $Na_2CO_3 + 7aq + 2$ Mol. $Na_2SO_3 + 7aq$ entsprechen. Spec. Gew. 4,556.

Angewandte Substanz 4,658 g. Gefunden 0,996 $BaSO_4$, 0,963 Na_2SO_4 , 0,855 H_2O .

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	46,50	47,38
CO_2	6,58	5,99
Na_2O	25,36	25,27
H_2O	59,56	54,36
	400,00	400,00

Die Krystalle zeigten die Form des Salzes $Na_2SO_3 + 7 H_2O$ und liessen die Flächen {004}, {100}, {255}, {230}, {101} erkennen, sie waren nach (004) dicktafelförmig und nach den Axen a und b ungefähr gleich ausgedehnt. Die Messungen ergaben:

$$a : b : c = 4,08953 : 1 : 0,75275; \quad \beta = 92^\circ 88'$$

$$= 4,048 : 1 : 0,765; \quad \beta = 93 \text{ } 36 \text{ } Na_2SO_3 + 7 H_2O$$

Rammelsberg.

	Gemessen:	Rammelsberg $Na_2SO_3 + 7 H_2O$.
(110):($\bar{1}10$)	64° 40'	65° 0'
(004):(104)	35 32	34 52
(004):(100)	87 42	86 24

7) Eine Lösung, welche auf 4 Mol. Na_2CO_3 2,443 Mol. Na_2SO_3 enthielt, gab Krystalle, welche der Zusammensetzung 4 Mol. $Na_2CO_3 + 7H_2O + 4$ Mol. $Na_2SO_3 + 7H_2O$ entsprachen. Spec. Gew. 4,558.

Angewandte Substanz 2,924, gefunden 2,467 $BaSO_4$, 4,674 Na_2SO_4 , 4,485 H_2O .

	Gefunden:	Berechnet:
SO_2	20,38	20,64
CO_2	3,66	3,56
Na_2O	25,03	25,00
H_2O	50,83	50,80
	400,00	400,00

Die Krystalle zeigen dieselbe Ausbildung und dieselben Flächen wie Nr. 6. Die Messungen ergaben:

$$a : b : c = 4,08560 : 1 : 0,76230; \quad \beta = 92^\circ 50'$$

$$= 4,048 : 1 : 0,765; \quad \beta = 93 \text{ } 36 \text{ } Na_2SO_3 + H_2O$$

Rammelsberg.

	Gemessen:	Rammelsberg $Na_2SO_3 + 7 H_2O$.
(110):($\bar{1}10$)	64° 24'	65° 0'
(004):(104)	36 0	34 52
(004):(100)	87 40	86 24

10*

Aus den vorstehenden Untersuchungen geht ausser der Isomorphie der Salze $Na_2CO_3 + 10H_2O$ mit $Na_2SO_3 + 10H_2O$ die Isodimorphie von $Na_2CO_3 + 7H_2O$ und $Na_2SO_3 + 7H_2O$ hervor, denn die beiden zuletzt genannten Salze bilden sowohl rhombische, als auch monosymmetrische Mischkrystalle. Im freien Zustande ist vom Carbonat nur die rhombische, vom Sulfit nur die monosymmetrische Form bekannt.

Enthält eine Lösung auf 1 Mol. Na_2CO_3 mehr als 0,206 Mol. Na_2SO_3 , so gelangen nur monosymmetrische Krystalle zur Ausbildung. Ob die Verbindung $Na_2SO_3 + 10H_2O$ bei niedriger Temperatur für sich allein in denselben Formen krystallisiert wie $Na_2CO_3 + 10H_2O$, müssen spätere Untersuchungen zeigen. Weiterhin ergibt sich, dass die Mischungsfähigkeit der Salze mit 10 Mol. Krystallwasser nicht dieselbe ist, wie die der mit 7 Mol. Aus einer Lösung, welche auf 1 Mol. Na_2CO_3 0,206 Mol. Na_2SO_3 enthielt, schieden sich einmal Krystalle der Zusammensetzung 1 Mol. $Na_2CO_3 + 10H_2O + 0,133$ Mol. $Na_2SO_3 + 10H_2O$, das andere Mal Krystalle der Zusammensetzung 1 Mol. $Na_2CO_3 + 7H_2O + 0,454$ Mol. $Na_2SO_3 + 7H_2O$ ab.

Die Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfit ist für die Constitution des letzteren nicht ohne Wichtigkeit. Man nimmt bekanntlich für die schweflige Säure theils eine symmetrische Structurformel an, wobei dem Schwefel 4 Werthigkeiten zugeschrieben werden, theils eine asymmetrische, in der der Schwefel sechswerthig erscheint, an:

Nach der Isomorphie mit Natriumcarbonat scheint für das Natriumsulfit wohl nur die Annahme einer symmetrischen Structurformel zulässig zu sein.

Eine den Alkalicarbonaten und Sulfiten analoge Zusammensetzung besitzen auch die Alkali-Stannate und Metasilicate, insbesondere Na_2SnO_3 und Na_2SiO_3 . Ersteres krystallisiert gewöhnlich mit 3, unter gewissen Umständen aber auch mit 10 Mol. H_2O (*), letzteres mit 5, 6, 8 und 9 Mol. H_2O . Versuche, Mischkrystalle der hier zuletzt genannten Salze mit den entsprechenden Carbonaten und Sulfiten zu erhalten, haben kein sicheres Ergebniss geliefert. Bei Anwendung des stark verunreinigten, nicht krystallisierten, käuflichen Natriumstannats (Präparialsalz) bildeten sich aus Lösungen, welche gleichzeitig Natriumcarbonat enthielten, Krystalle von Na_2CO_3 mit 10 und auch mit 7 Mol. H_2O , die höchstens 2% des entsprechenden Stannats enthielten. Um eine etwa bestehende Isomorphie nachzuweisen, müssen Versuche mit reinem, schwer krystallisiert zu erhaltenden Natriumstannat angestellt werden.

*) Scheurer-Kestner, Bull. soc. chim. (2), 8, 389.

Das Natriumhypophosphat hat zwar die empirische Zusammensetzung $Na_2PO_3 + 5H_2O$, es bildet aber, wie Versuche zeigten, nicht Mischkrystalle mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfit; es ist dies auch erklärlich, da man bekanntlich die Unterphosphorsäure als eine vierbasische Säure ansprechen und dem Natriumsalz daher die Formel $Na_4P_2O_6 + 10H_2O$ zuertheilen muss. Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Natriumhypophosphat Natriumcarbonat zu, so scheidet sich ersteres augenblicklich vollkommen rein aus.

Demnächst sollen auch noch andere Carbonate und Sulfitte auf Isomorphie untersucht werden.

Berlin, 24. Juni 1893. Zweites chemisches Institut der Universität.