Über ein kristallisiertes, neutrales Magnesiumkarbonat.

Von

Dr. K. KIPPENBERGER.

(Aus dem pharmaceutischen Institut und Laborat. f. angewandte Chemie der Universität München.)

Gelegentlich einer umfangreichen Studie über die Bestimmung der Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern, wie über die Bildung einzelner kohlensaurer Salze und Doppelsalze kohlensaurer und doppelkohlensaurer Verbindungen, untersuchte ich auch die Einwirkung doppelkohlensaurer Alkalien auf Magnesium-, Calcium-, Ferro- und Mangankarbonat, wie auch auf Eisenhydroxyd, sämtliche in frisch gefälltem Zustande.

Auffallend reichlich erschien die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats in doppelkohlensauren Alkalilösungen.

50 ccm einer 22.05 %igen KHCO_3 lösung vermochte so 1.4688 MgCO_3 , in äquimolekularen Verhältnissen aus Magnesiumsulfat- und Natriumkarbonatlösung frisch gefällt, zu lösen; das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug sodann	174.5 ccm
25 ccm derselben KHCO_3 lösung mit 25 ccm H_2O verdünnt löste: 2.0563 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	220.1 ccm
10 ccm derselben KHCO_3 lösung mit 40 ccm H_2O verdünnt löste: 1.2928 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	166.9 ccm
50 ccm einer 9.11 %igen NaHCO_3 lösung löste unter gleichen Verhältnissen: 2.9963 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	297.8 ccm
25 ccm derselben NaHCO_3 lösung + 25 ccm H_2O löste: 1.6098 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	183.1 ccm
10 ccm derselben NaHCO_3 lösung + 40 ccm H_2O löste: 0.8813 MgCO_3 , Gesamtvolumen der Flüssigkeit	122.9 ccm

Auf die Karbonate der alkalischen Erden übt doppelkohlensaures Alkali keine lösende Einwirkung aus; hier scheint sogar eine Verminderung der Löslichkeit einzutreten, da bei Gegenwart doppelkohlensaurer Alkalien nicht einmal die geringe Menge Calciumkarbonat in Lösung ging, welche sich bei den Lösungsversuchen in reinem Wasser als gelöst vorfand. Ebenso sind auch Ferrihydroxyd und Mangankarbonat in doppelkohlensaurer Alkalilösung völlig unlöslich. Etwas anders verhält es sich dagegen mit frisch gefälltem Ferrokarbonat; hier wurden beständig geringe Mengen Eisen in Lösung gefunden.

Läfst man die Lösung des frisch gefällten Magnesiumkarbonates in doppeltkohlensaurer Alkalilösung stehen, so beginnen sich nach Verlauf von 1—2 Stunden kleine Krystalle auszuscheiden und nach etwa 18 Stunden ist diese Ausscheidung vollendet. Meine Vermutung, daß diese Krystalle aus reinem Magnesiumkarbonat bestehen, bestätigte sich durch die Analyse, welche ich weiter unten angeben werde.

Das unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestellte Magnesiumkarbonat fällt in seiner Krystallform beständig größer aus als wie das mit Hilfe der Natronverbindung gewonnene Präparat. Ersteres stellte kleine, harte, in Wasser wenig und in verdünnter Säure langsam lösliche Körnchen dar; letzteres ist in seinem Äußeren jenem gleich, mit dem Unterschiede der etwas kleineren krystallinischen Struktur. Beide Präparate auf Alkaligehalt geprüft, ergaben völlige Abwesenheit desselben.

Die Bestimmung der Magnesia geschah einerseits gewichtsanalytisch durch Übersättigung der angesäuerten Lösung mit Ammoniak, eventuellen Zusatz von Chlorammonium und darauffolgende Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Letztere, nach 24 Stunden langem Stehenlassen abfiltriert und sodann mit $2\frac{1}{2}\%$ iger Ammonflüssigkeit ausgewaschen, wurde nun durch Erwärmen im Platintiegel und späteres Erhitzen, zuletzt über dem Gebläse, in die pyrophosphorsaure Verbindung der Magnesia übergeführt und als solche gewogen. Es sind, zumal in den letzten 2 Jahren, von verschiedenen Seiten Einwände gegen die Genauigkeit dieser Methode angegeben worden. Da ich nun gelegentlich der oben erwähnten Arbeit über die Kohlensäure und kohlensaure Salze in Wässern gezwungen war, zahlreiche Bestimmungen der Magnesia nach dieser Methode auszuführen, so habe ich nie solche Differenzen in den erhaltenen Resultaten konstatieren können, wie die angedeuteten in der Litteratur befindlichen Einwände dies angeben. Allerdings kann eine geringe Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in der Ammonflüssigkeit und hauptsächlich in der zum Auswaschen benutzten Ammonlösung nicht vermieden werden und aus diesem Grunde fallen die Resultate beständig um ein geringes zu niedrig aus.

Andererseits wurde die Magnesia durch Erwärmen des Präparates und späteres Glühen über dem Gebläse bestimmt, wobei Magnesiumoxyd zurückblieb. Hierbei fallen die Zahlen zumeist um ein geringes zu hoch aus, indem Magnesiumoxyd, wie ich dies zu öfterem konstatieren konnte, leicht Feuchtigkeit und noch leichter Kohlensäure

aus der Luft anzieht. Außerdem ist das Magnesiumoxyd beim Glühen in sehr minimaler Menge flüchtig; man kann sich hiervon durch Erhitzen desselben bei starker Glut, z. B. im Glasrohr im Verbrennungssofen leicht überzeugen; es genügt aber auch schon ein Erhitzen über dem Gebläse im Platintiegel, um an dem Deckel des letzteren einen leichten Anflug von Magnesiumoxyd wahrnehmen zu können. Diese Fehlerquelle ist aber bei dem Glühen über dem Gebläse belanglos. Es wurde auch versucht, den Magnesiumoxydgehalt durch Titration mit verdünnter Säure festzustellen. Wie die Resultate zeigten, giebt hier jedoch eine Titration ungenaue Zahlen, indem sich das Präparat nur schwer löst, daher mit Normalsäure gearbeitet werden mußte, worauf der Überschuß der Säure nach Entfernung der Kohlensäure durch Erhitzen mit 0.10 Normal Kalilauge zurückgenommen wurde. Die dabei erhaltenen Resultate können nicht geeignet sein, maßgebend zu erscheinen; sie dürfen nur als Ergänzung zu den anderen Bestimmungen betrachtet werden.

Die Kohlensäurebestimmung geschah fast in allen Fällen mit Hülfe des BUNSENSchen Apparates durch Gewichtsverlust; die hierbei leicht entstehenden Fehlerquellen, durch welche absolut konstante Zahlen nie erhalten werden können, sind zu bekannt, um dieselben hier noch näher erörtern zu müssen. Indirekt konnte der Kohlensäuregehalt durch Berechnung des Glühverlustes erhalten werden, was bei Bestimmung des Wassergehaltes durchgehends in Anwendung kam, da mir diese Methode im vorliegenden Falle genauer erschien als die der Erhitzung im Glasrohr und Auffangen des Wasserdampfes im Chlorcalciumrohr, oder anderen geeigneten Absorptionsmitteln.

Die Analyse der von der überstehenden Flüssigkeit getrennten, sodann mit reinem Wasser ausgewaschenen und hierauf auf Thonteller und später zwischen Fließpapier von der adhärierenden Feuchtigkeit völlig befreiten Krystalle führte zu folgenden Resultaten:

Analyse des unter Anwendung von Kaliumbikarbonat
hergestellten Präparates.

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.0714	Substanz	= 0.0532	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 26.85 %	MgO
0.1357	„	= 0.0999	„	= 26.53 %	„
0.1541	„	= 0.1121	„	= 26.32 %	„

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.1912 Substanz = 0.0508 Verlust = 26.52% MgO und 73.48% H₂O + CO₂

0.2160 „ = 0.0578 „ = 26.75% „ „ 73.25% „

0.3215 „ = 0.0852 „ = 26.50% „ „ 73.50% „

Durch Titration mit norm. H₂SO₄ und Zurücktitreren mit $\frac{1}{10}$ norm. KOH:

0.4784 Substanz = 6.18 ccm N.Säure = 0.1236 MgO = 25.84% MgO

0.4406 „ = 5.86 „ „ „ = 0.1172 „ = 26.60% „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2945 Substanz = 0.0849 Verlust = 28.82% CO₂

0.2476 „ = 0.0715 „ = 28.88% „

0.1737 „ = 0.0697 „ = 28.61% „

0.4230 „ = 0.1188 „ = 28.10% „

Durch Erhitzen im Glasrohr nach Art der Elementaranalyse und Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge:

0.1925 Substanz = 0.0561 Gewichtszunahme der KOH fl. = 29.14% CO₂.

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel 4MgCO₃ + 15H₂O:

H₂O: 44.44 44.21 44.46%.

CO₂: 28.93 28.70 28.95%.

Analyse des unter Anwendung von Natriumbikarbonat hergestellten Präparates.

MgO und H₂O + CO₂:

0.0886 Substanz = 0.0660 Mg₂P₂O₇ = 26.84% MgO

0.0957 „ = 0.0711 „ = 26.77% „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.1551 Substanz = 0.0415 Rückstand = 26.76% MgO und 73.24% H₂O + CO₂

0.1700 „ = 0.0453 „ = 26.64% „ „ 73.36% „

Durch Titration mit n. H₂SO₄ und Zurücktitreren mit $\frac{1}{10}$ n. KOH:

0.2149 Substanz = 2.72 ccm N.Säure = 25.31% MgO

0.1839 „ = 2.40 „ „ = 26.10% „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2402 Substanz = 0.0691 Verlust = 28.77% CO₂

0.1434 „ = 0.0421 „ = 29.35% „

0.2048 „ = 0.0593 „ = 28.96% „

Durch Erhitzen im Glasrohr und Absorption der getrockneten Kohlensäure durch Kalilauge:

0.1926 Substanz = 0.0563 Gewichtszunahme der KOH flüssigkeit = 29.23% CO₂

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: 4MgCO₃ + 15H₂O:

H ₂ O: 44.20	44.32 %.
CO ₂ : 28.69	28.81 %.

Die Resultate der Analyse zeigen also durchgehends Gleichmässigkeit, soweit dieselbe bei Anwendung der Bestimmungsmethoden überhaupt erreicht werden kann und ergaben, daß beide Präparate, die mit Kalium- und die mit Natriumbikarbonat hergestellte Verbindung, identisch sind und eine dem Magnesiumoxydgehalt entsprechende Kohlensäuremenge zur Bildung neutralen Salzes haben.

Der Zusammensetzung entspricht am besten die Formel:

für welche Verbindung sich berechnet:

MgO: 26.402 %
CO ₂ : 29.042 %
H ₂ O: 44.555 %

während beispielsweise die nächst dieser in Betracht kommenden Formeln:

MgCO ₃ + 3 $\frac{1}{2}$ H ₂ O und MgCO ₃ + 4H ₂ O	
MgO: 27.21 %	MgO: 25.641 %
CO ₂ : 29.93 %	CO ₂ : 28.256 %
H ₂ O: 42.86 %	H ₂ O: 46.150 %

enthalten.

Die erhaltenen Analysenbelege weisen mit der größten Wahrscheinlichkeit auf die erstgenannte Verbindung: 4MgCO₃ + 15H₂O hin.

Als ich die Litteratur über die Einwirkung von doppeltkohlensaurem Alkali auf Magnesiumkarbonat, sowie die des Magnesiumkarbonates selbst, durchsah, fand ich eine Anzahl Arbeiten, welche zwar die Einwirkung von kohlensauren Alkaliverbindungen und zwar hauptsächlich die der Alkalimonokarbonate auf Magnesiumkarbonat erwähnen, von denen indessen keine zu den von mir erhaltenen Resultaten geführt haben.

Man kennt so eine Doppelverbindung K₂CO₃ + MgCO₃ + 4aq., erhalten durch Digerieren von Magnesiumoxyd mit doppeltkohlensaurem Kali bei 60—70°; ferner die Verbindung MgCO₃ + KHCO₃ + 8aq., welche sich aus einer Mischung von Chlormagnesium — und 2fachkohlensaurer Kalilösung, letztere im Überschusse angewandt, nach einigen Tagen als triklinische Krystalle ausscheidet. DEVILLE stellte Na₂CO₃ + MgCO₃ in analoger Weise wie das entsprechende Kalisalz her; er erhielt dasselbe wasserfrei, während NÖRGARD aus wässrigem schwefelsauren Magnesium, nach dem Versetzen mit kohlensaurem Natrium bis fast zur bleibenden Trübung, bei niedriger Temperatur ein Salz mit 15aq. in rhombischen Prismen erhielt. Sämtliche Salze sind meist zersetzlich.¹ — Durch Einleiten von gasförmiger Kohlensäure in Wasser, in welchem Magnesia alba

¹ Sämtliche Angaben vergl. GRAHAM-OTTO, *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chemie*. 5. Aufl. 3. Abt. Seite 753 und 750.

suspendiert ist, entsteht eine Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia. Läßt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so scheiden sich aus derselben allmählich warzenförmig gruppierte, zarte Nadeln des rhombischen Systems von wasserhaltigem neutralem kohlensauren Magnesium aus, der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{aq.}$ entsprechend.¹ Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die Lösung eines Magnesiasalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali fällt, den Niederschlag (basisches Salz) durch Filtration trennt und das Filtrat hinstellt. Hier hat sich infolge der bei der Fällung freiwerdenden Kohlensäure ein Teil der Magnesia als doppeltkohlensaures Salz gelöst. Bei Winterkälte krystallisiert aus den Lösungen des doppeltkohlensauren Magnesiums neben der Verbindung $\text{MgCO}_3 + 3\text{aq.}$ eine solche mit 5 Mol. H_2O aus, welche sich an der Luft leicht in die erstere Verbindung umwandelt. Sowohl MARIGNAC² als DAMOUR³ erhielten aus einer freiwillig verdunstenden Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia auch Krystalle von der Formel $\text{MgCO}_3 + 4\text{aq.}$ und KITTEL⁴ fand in einer Flasche, welche eine solche Lösung enthielt, Krystalle von der Formel $5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, + 16\text{aq.}$ ⁵

Man hat nun eine ganze Reihe von wasserhaltigen Salzen des Magnesiumkarbonates hergestellt, so:

$\text{MgCO}_3, \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$; über die hauptsächlich SÉNARMONT, NÜRGAARD, MARIGNAC, FRITSCHÉ, DAMOUR, JÜRGENSEN, BECKURTS und KRAFFT berichtet haben. Diese Verbindungen wurden zumeist unter Beobachtung bestimmter Temperaturverhältnisse aus Magnesiumsulfat und doppeltkohlensaurer Kalilösung, also aus doppeltkohlensaurer Magnesialösung, hergestellt. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle hierauf, wie auf die sehr umfangreiche Litteratur der weit bekannteren basischen kohlensauren Verbindung des Magnesiums näher einzugehen; es möge der Hinweis auf jene Angaben genügen.

BECKURTS, welcher zahlreiche, mit Hilfe von freier Kohlensäure aus Magnesia alba und gebranntem Dolomit (PATTINSONS Verfahren) hergestellte Präparate untersucht hat, fand die Zusammensetzung derselben stets der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechend.⁶

Diese Präparate sind jedoch sämtlich mit dem nach meinem Verfahren gewonnenen, neutralen Magnesiumkarbonat nicht identisch, und Herr Prof. Dr. BECKURTS-Braunschweig, dem ich Muster meiner mit Hilfe von Kalium- und Natriumbikarbonat bereiteten krystallinischen neutralen Magnesiumkarbonate nebst Beschreibung des Verfahrens und Angabe der erhaltenen analytischen Resultate zusandte, hatte die Liebenswürdigkeit, mir mitzuteilen, daß die von ihm mit Hilfe von freier Kohlensäure gewonnenen Magnesiumkar-

¹ FRITSCHÉ, *Pogg. Ann.* **37**, 304.

² *Journ. pr. Chem.* **69**, 60.

³ *Journ. pr. Chem.* **71**, 375.

⁴ *Jahresber.* [1857] Seite 150.

⁵ GRAHAM-OTTO, *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chem.* 5. Aufl. 3. Abt. Seite 750, 751.

⁶ *Arch. Pharm.* **18**, 429; **19**, 13.

bonate nie einen so niedrigen Magnesiumoxydgehalt als das von mir dargestellte Präparat gehabt haben, und daß die Präparate auch im äußeren voneinander verschieden seien.

Meine oben angegebenen Versuche nebst analytischen Belegen über das dargestellte Magnesiumkarbonatsalz führte mich nun zu weiteren Versuchen, die ich im folgenden mitteilen möchte.

Der Umstand, daß Calciumkarbonat wie auch Eisenhydroxyd in doppeltkohlensaurer Alkalilösung ganz unlöslich sind, giebt Veranlassung zur Aufstellung eines Verfahrens, aus natürlich vorkommenden magnesiassalzhaltigen Gesteinsarten, wie Magnesit, Dolomit, Bitterspat, sowie aus den Kainit- und Karnallitlaugen etc. direkt reines Magnesiumkarbonat und zwar von neutraler Beschaffenheit unter enorm geringen Herstellungskosten zu gewinnen, indem man das Gestein nach dem Zerkleinern zunächst in roher Salzsäure oder Salpetersäure löst, unter wenig Erwärmen oxydiert und diese Lösung, welche also neben Magnesium, Calciumsalz, eventuell vorhandenes Eisen in der Oxydform enthält, mit Sodalösung im geringen Überschuß füllt und nun den entweder abgepressten oder abfiltrierten Niederschlag mit genügend Alkalibikarbonatlösung vermischt, tüchtig durchschüttelt, dann rationell einige Zeit (etwa 20 Minuten) wartet, bis die Einwirkung auf Magnesiumkarbonat eine vollständige geworden und nun allmählich von dem Ungelösten kolliert oder filtriert. Das Ungelöste besteht hier aus Calciumkarbonat und Eisenhydroxyd, während sich Magnesiumkarbonat in Lösung befindet und beim Stehenlassen in passenden Gefäßen auskrystallisiert. Hierzu eignen sich am besten nicht zu niedere Glashafen. Es bedarf zum Auskrystallisieren keiner vorherigen Eindampfung, sofern man natürlich nicht mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet hat. Eine Erhitzung ist sogar sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst basisches Salz abscheiden muß.

Ich stellte das Präparat z. B. aus einer Mischung von:

60 g Magnesit, 10 g Eisenoxyd und 25 g unreiner Kreide

her durch Lösen in roher Salzsäure, Erhitzen unter Zusatz von Salpetersäure, bis Ferricyankalium in einer Probe der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag mehr erzeugte, Zusatz von Kaliumbikarbonatlösung, Filtration nach einiger Zeit und nunmehriges Auskrystallisierenlassen des Salzes. Auch aus diesem, also doch höchst unreinen Ausgangsmaterial, gewann ich ein Präparat, dessen Analyse in gleichmäßig erhaltenen Zahlen die oben angegebene Zu-

sammensetzung des mit reinen Ausgangsprodukten gewonnenen Magnesiumkarbonates zeigte.¹

Frisch gefälltes Magnesiumkarbonat löst sich nun auch in Magnesiumsulfat-, wie in Magnesiumchloridlösung in bestimmten Verhältnissen auf und in dieser Thatsache werden sich einige der oben angeführten Darstellungsarten krystallisierten Magnesiumkarbonates begründen, wenigstens ist es möglich, auch aus diesen Lösungen ein krystallisiertes Präparat zu gewinnen. Nach meiner Ansicht bildet sich sowohl beim Digerieren von frisch gefälltem Magnesiumkarbonat mit gelöstem Magnesiumsalz, wie auch beim Versetzen einer Magnesiasalzlösung mit gelöstem Alkalikarbonat bis zum Beginn der bleibenden Trübung eine Doppelverbindung von Magnesiumsulfat bzw. -chlorid mit Magnesiumkarbonat, deren konstante Bildungsfähigkeit ich in meiner zu Anfang dieser Arbeit erwähnten Studie näher erörtert habe.

Zur Feststellung des chemischen Vorganges bei der Einwirkung von Alkalibikarbonatlösung auf frisch gefälltes Magnesiumkarbonat mögen nun noch folgende Versuche erwähnt werden:

300 ccm einer 16.80 %igen Magnesiumsulfatlösung wurden mit 300 ccm 14.84 %iger Natriumkarbonatlösung gefällt, wobei sich, unter Annahme der glatten Umsetzung von $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, die ganze in Lösung befindliche Menge Magnesiumsulfat mit dem zugesetzten Natriumkarbonat zu Magnesiumkarbonat und Natriumsulfat umsetzte. Andererseits wurden, ebenfalls in äquimolekularen Verhältnissen aus 20 ccm 35.44 %iger Calciumchloridlösung mit 45.6 ccm 14.84 %iger Natriumkarbonatlösung, Calciumkarbonat gefällt und nunmehr beide breiförmigen Flüssigkeiten zusammengefügt, mit 300 ccm einer 22.5 %igen Kaliumbikarbonatlösung nach und nach vermischt und das Ganze mit 34.4 ccm Wasser auf 1 l Volumen ergänzt.

In einem zweiten Versuche gelangten in Wirkung:

160 ccm Magnesiumsulfat- und 160 ccm Natriumkarbonatlösung, sodann 20 ccm Calciumchlorid- mit 45.6 ccm Natriumkarbonatlösung und

240 ccm 5.4 %iger Natriumbikarbonatlösung, worauf mit 374.4 ccm Wasser auf 1 l Volumen verdünnt wurde.

Versuch I: KHCO_3 als Lösungsmittel für MgCO_3 ergab nach

¹ Das Verfahren ist für die technische Verwertung durch Anmeldung zum Patent geschützt.

4 Minuten langer Einwirkung ein Filtrat, das sich beim Erhitzen stark trübte. Calcium liefs sich in der Flüssigkeit nicht nachweisen. 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und in 40 ccm hiervon die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, ergab nach dem Trocknen, Erhitzen und Glühen im Platintiegel $0.0990 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder 1.87 MgCO_3 in 100 ccm Flüssigkeit. Es hatten also die vorhandenen 67.5 KHCO_3 18.73 MgCO_3 zu lösen vermocht.

Nach etwa 3 Stunden langem Stehen begannen sich aus der Flüssigkeit kleine Magnesiumkarbonatkrystalle auszuschcheiden. Ein anderes, nach 24 Stunden langem Stehen erhaltenes Filtrat, konnte daher nur noch einen kleinen Teil des Magnesiumkarbonates gelöst enthalten, da, wie ich dies oben schon bemerkte, die Abscheidung des Magnesiumkarbonates nach 24 Stunden als beendet angesehen werden darf. Ich fand in 25 ccm $0.0900 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.27 \text{ MgCO}_3$ in 100 ccm Flüssigkeit, und nach 14 Tagen waren in 100 ccm Flüssigkeit nur mehr 0.23 MgCO_3 enthalten ($25 \text{ ccm} = 0.07675 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Quantitativ noch reichlicher erscheint die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates bei Anwendung von Natriumbikarbonat. Versuch II, bei welchem in 1000 ccm nur 12.96 g NaHCO_3 enthalten waren, enthielten nach 10 Minuten langer Einwirkung 9.95 g MgCO_3 gelöst; auch hier war das Filtrat völlig frei von Calcium und verhielt sich auch sonst genau so, wie die bei Benutzung der Kaliverbindung erhaltene Lösungsflüssigkeit. Nach 24 Stunden wurden aus 25 ccm Filtrat $0.0625 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten $= 0.189 \text{ MgCO}_3$ pro 100 ccm Flüssigkeit, und nach 14 Tagen langem Stehen ergaben 25 ccm Filtrat $0.0575 \text{ Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.174 \text{ MgCO}_3$ pro 100 ccm Flüssigkeit.

Konzentration der benutzten Alkalibikarbonatlösung, sowie wohl auch Druckverhältnisse beeinflussen den Grad der Löslichkeit des Magnesiumkarbonates in diesen, was ja natürlich erscheint, sobald man den chemischen Verlauf bei diesen Vorgängen theoretisch erwägt.

Es bildet sich in dem vorliegenden Falle weder eine Verbindung $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MgCO}_3$, noch eine solche von $\text{KHCO}_3 + \text{MgCO}_3$ im strengeren Sinne des Wortes, sondern der chemische Vorgang vollzieht sich in der Weise, daß sich hier eine Doppelverbindung von Alkali und Magnesium als Sesquikarbonate bildet, welche Verbindung sich dann allmählich unter Abscheidung von Magnesium-

karbonat zersetzt. Dabei wird Kohlensäure frei, welche aber von dem Alkalisesquikarbonat in Lösung direkt wieder gebunden wird, wodurch sich Alkalibikarbonatlösung — hier gewissermaßen die Extraktionslauge des Magnesiumkarbonates — also immer wieder regeneriert und die Herstellungskosten des Präparates dadurch sehr ermäßigt.

Die Rückbildung von Alkalibikarbonat kann durch weitere Lösungsversuche unter Benützung der nach Auskrystallisation des Magnesiumkarbonates und Filtration gewonnenen Flüssigkeit bewiesen werden: 50 ccm der bei oben angegebenen Versuchen restierenden Flüssigkeit, welche nach meiner Anschauung die Kaliumverbindung als Bikarbonat und zwar in ursprünglicher Stärke enthalten mußte, ergab nach Zusatz von Magnesiumkarbonat, in äquimolekularen Verhältnissen aus 15 ccm 16.80%iger MgSO_4 - und 16 ccm 14.84%iger Na_2CO_3 -Lösung getrennt für sich frisch gefällt, nach 15minutenlanger Einwirkung ein Filtrat, welches in 5 ccm: 0.1019 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ergab, bezügl. in den 50 ccm: 1.23 Magnesiumkarbonat gelöst enthielt.

50 ccm der anderen Flüssigkeit, welche die Natriumverbindung in verdünnterer Lösung enthielt, ergab nach Zusatz von Magnesiumkarbonat, frisch gefällt in äquimolekularen Verhältnissen aus 8 ccm 16.80%iger MgSO_4 - und 8 ccm 14.84%iger Na_2CO_3 -Lösung, nach 15 minutenlanger Einwirkung in 5 ccm Filtrat: 0.0737 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, was 0.736 Magnesiumkarbonat in der zur Anwendung gelangten 50 ccm Lösung entspricht.

Der neutrale Charakter des sich ausscheidenden Magnesiumkarbonates wird bedingt durch die Gegenwart von freier Kohlensäure, bezügl. die der doppeltkohlensauren Alkalilösung. Der Prozefs dürfte demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

und umgekehrt, wobei die Salze in wasserfreiem Zustande angenommen sind.

Würde sich hingegen eine Doppelverbindung von Alkalikarbonat mit Magnesiumkarbonat gebildet haben, so müßte in der Lösung der Verbindung, zumal im konzentrierten Zustande, Magnesiumsulfatlösung eine Abscheidung von Karbonat ergeben; dies ist jedoch nicht der Fall, denn es läßt sich eine Lösung von Magnesiumsulfat ohne auch nur die geringste Trübung zu erzeugen in beliebiger Menge zusetzen; sobald man aber der Lösung absichtlich eine geringe Menge Alkalikarbonatlösung zufügt, tritt bei Magnesiumsulfatzusatz

die Abscheidung basischen Magnesiumkarbonates ein. Andererseits müßte die nach Auskrystallisation des Magnesiumkarbonates restierende Flüssigkeit, welche, wie ich oben gezeigt habe, immer noch eine geringe Menge Magnesiumkarbonat gelöst enthält, beim Erhitzen eine bleibende Abscheidung liefern. Jedoch auch dies tritt nicht ein, wohl entsteht beim Erhitzen ein Niederschlag, dieser löst sich aber unter der Einwirkung des im Überschusse vorhandenen Alkalibikarbonates wieder zu Sesquikarbonat auf und gerade die Massenwirkung des gelösten Alkalibikarbonates dürfte der Grund sein, daß nicht absolut sämtliche gelöste Menge Magnesiumkarbonat auszukrystallisieren vermag. Auch wäre wohl anzunehmen, daß sich eine Doppelverbindung von Alkalikarbonat und Magnesiumkarbonat aus ihren Komponenten sofort bilden müsse, wenn man diese in statu nascendi aufeinander einwirken läßt. Es entsteht ja allerdings auch hier eine geringe Löslichkeit des Magnesiumkarbonates und man kann hier mit Recht von einer Doppelverbindung beider Körper sprechen, indessen ist in diesem Falle die Menge des in Lösung tretenden Magnesiumkarbonates eine sehr geringe.

50 ccm einer 24.87 %igen K_2CO_3 -Lösung	löste z. B.:	0.2350 $MgCO_3$
25 „ „ 24.87 %igen „	+ 25 ccm H_2O verdünnt:	0.1058 $MgCO_3$
10 „ „ 24.87 %igen „	+ 40 ccm H_2O „	: 0.0705 „
und		
50 ccm einer 5.30 %igen Na_2CO_3 -Lösung	vermochte zu lösen:	0.0881 $MgCO_3$
25 „ „ 5.30 %igen „	+ 25 ccm H_2O verdünnt:	0.0529 $MgCO_3$
10 „ „ 5.30 %igen „	+ 40 ccm H_2O „	: 0.0353 „

Wie oben schon erwähnt, läßt sich nun die Menge des durch Alkalibikarbonat unter Bildung von Sesquikarbonatdoppelverbindung gelösten Magnesiumkarbonates nicht durch eng begrenzte Zahlenverhältnisse angeben, da der Grad der Löslichkeit durch Konzentration der angewandten Alkalibikarbonatlösung wie durch Druckverhältnisse veränderlich wird und es erscheint auch die Löslichkeit des Magnesiumkarbonates — bezüglich der Doppelverbindung — durch die Mengenzufuhr des frisch gefällten Karbonates beeinflusst zu sein, so daß eine Massenwirkung des Alkalibikarbonates eintreten wird. In einem Falle gelang es mir durch successiven Zusatz von aus Magnesiumsulfat- und Natriumkarbonatlösung in äquimolekularen Verhältnissen frisch gefällten Magnesiumkarbonates mit 5.63 $KHCO_3$ 5.63 $MgCO_3$ in Lösung zu erhalten, das Volumen der Flüssigkeit betrug sodann 2 l. In einem anderen Falle löste sich mit Hilfe derselben Menge $KHCO_3$ bei sofortigem Zusatz von mehr Magnesiumkarbonat, 7.05 des letzteren; hier betrug das Volumen

der Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ l. Besonders in dem letzteren Falle war nicht sämtliches gelöstes Magnesiumkarbonat in Form von Sesquikarbonat vorhanden, sondern es hatte sich vielmehr eine geringe Menge als doppeltkohlensaure Magnesia gelöst, indem die Abscheidung des Magnesiumkarbonates aus Magnesiumsulfat durch Alkalikarbonat je nach Konzentration und Temperatur der angewandten Lösungen basischer ausfällt und dadurch die freiwerdende Menge Kohlensäure einen Teil des Magnesiumkarbonates schon von Anfang an in Lösung führt. Wendet man aber zu den Versuchen ausgewaschenes Magnesiumkarbonat an, so können sich auch hier weder konstante, noch der Berechnung gleichkommende Zahlen ergeben, da das Karbonat in diesem Falle ein mehr basischeres ist, als das in äquimolekularen Verhältnissen gefällte und nicht ausgewaschene Karbonat und sich hier zunächst das Magnesiumhydroxyd mit Alkalibikarbonat zu Alkalikarbonat und Magnesiumkarbonat umsetzt und sodann letzteres mitsamt der übrigen Menge Magnesiumkarbonat mit dem noch vorhandenen Bikarbonat des Alkali in Wirkung tritt. —

Die leichte Zersetzungsfähigkeit der Doppelverbindung beider Sesquikarbonate in neutrales Magnesiumkarbonat und Rückbildung von Alkalibikarbonat begründet sich durch die Unbeständigkeit aller kohlensauren Verbindungen des Magnesiums, welche mehr Kohlensäure enthalten, als zur Bildung von Monokarbonat entspricht, indem sich Magnesiumsesquikarbonat und ebenso schnell Magnesiumbikarbonat in Magnesiumkarbonat und freie Kohlensäure dissoziieren. Nur wenn gröfsere Mengen völlig freier Kohlensäure vorhanden sind, vermag die doppeltkohlensaure Verbindung des Magnesiums längere Zeit beständig zu bleiben und ist die Menge der freien Kohlensäure eine ziemlich grofse, so kann man in diesem Falle von der Gegenwart eines Sesquikarbonates natürlich nicht sprechen; überwiegt aber die vorhandene freie Kohlensäure nur um ein geringes diejenige Menge Kohlensäure, welche zur Bildung von Bikarbonat der Berechnung nach entspricht, so beginnt schon sofort eine Dissoziation in Sesquikarbonat bezüglich Karbonat und freie Kohlensäure einzutreten und ich möchte behaupten, dafs es eine Existenz eines Magnesiumbikarbonates ohne Gegenwart freier Kohlensäure, also die eines idealen $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CO}_2$ oder $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ überhaupt nicht giebt. Ich bin zu diesen Schlüssen auf Grund eingehenderer Untersuchungen gelegentlich meiner in dieser Arbeit schon öfters citierten Studie über die Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern gelangt und verweise daher auch hier auf das

meine obige Behauptung beweisende analytische Material an jener Stelle.¹

Ganz im Gegensatz zu der Unbeständigkeit des Magnesiumbikarbonates und -sesquikarbonates steht nun die Beständigkeit des Magnesiummonokarbonates, welche ich an den nach meinem Verfahren hergestellten Präparaten gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens derselben beim Aussetzen der Luft, der wasserentziehenden Einwirkung von Schwefelsäure und beim gleichmäßigen Erhitzen konstatieren konnte und die hier Interesse erregenden Resultate dieser Untersuchungen sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Bei diesen Versuchen wurde das Präparat in genau gewogenen flachen Platinschalen, so wie solche zur Weinanalyse üblich sind, in möglichst gleichmäßiger Ausbreitung der Luft ausgesetzt.

Das mit Kaliumbikarbonat dargestellte, aus größeren Kryställchen bestehende Präparat erlitt Verlustprocente:

Unter Anwendung von	Nach 15 St. langem Liegen im Schwefelsäure-Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur	Sodann im möglichst gleichmäßig erwärmten Luftbade					
		3½ Stund. bei 65° C.	70° C.	je 2 Stunden bei 100° C.	125° C.	150° C.	3 St. bei 170° C.
0.3497 Substanz	8.86	9.38	—	24.79	32.43	—	39.61
0.4839 „	8.74	9.12	—	23.62	30.67	—	39.26
0.4120 „ (in grob gepulv. Zustand.)	8.71	—	10.10	27.52	—	36.96	39.37

Das mit Hilfe von Natriumbikarbonat dargestellte Präparat, aus kleineren Krystallen bestehend, ergab Verlustprocente:

Unter Anwendung von	Nach 16 Stunden langem Liegen im Schwefelsäure-Exsiccator bei gewöhnl. Temperatur	Sodann im möglichst gleichmäßig erwärmten Luftbade			
		3 Stunden bei 60° C.	je 2½ Stunden bei 100° C.	bei 150° C.	bei 170° C.
0.2250 Substanz	8.51	9.60	28.04	36.76	—
0.2516 „	8.22	9.34	27.19	36.45	39.86

¹ *Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.*, Jahrg. 1. Heft 5 u. f. Dr. E. WOLFFS Verlag, München.

Analyse des 4 Wochen lang trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Präparates.

Zur Anwendung gelangte hier das mit Hilfe von Kaliumbikarbonat dargestellte Präparat, größerer krystallinischer Struktur.

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.12045 Substanz = 0.0974 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 29.14% MgO.

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3183 Substanz = 0.0943 Rückstand = 29.63% MgO und 70.37% $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

0.2036 „ = 0.0600 „ = 29.47% „ „ 70.53% „ „

CO_2 :

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2378 Substanz = 0.0761 Verlust = 32.00% CO_2

0.4585 „ = 0.1491 „ = 32.52% „

Durch Berechnung aus dem Glühverlust ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel

$2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

H_2O : 37.41, 37.57%

CO_2 : 33.29, 33.45%,

und unter Zugrundlage der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:

H_2O : 38.57, 38.73%

CO_2 : 31.17, 31.33%.

Analyse der der wasserentziehenden Einwirkung von Schwefelsäure im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Präparate.

Unter Anwendung von Kaliumbikarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat erlitt Verlustprocente:

Unter Anwendung von	Nach			
	5 Stunden	17 Stunden	21 Stunden	38 Stunden
1.1535 Substanz	8.21	8.25	8.26	8.26
1.0227 „	8.09	8.11	8.18	8.20

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.1520 Substanz = 0.1238 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 29.34% MgO.

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.36225 Substanz = 0.1074 Rückstand = 29.65% MgO und 70.35% $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

0.2727 „ = 0.08125 „ = 29.83 „ „ 70.17 „ „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.3796 Substanz = 0.1223 Verlust = 32.24 % CO₂.

Durch Berechnung ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

H₂O: 37.39, 37.21 %

CO₂: 33.27, 33.09 %

und unter Zugrundlage der Formel $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:

H₂O: 38.55, 38.37 %

CO₂: 31.15, 30.97 %

Unter Anwendung von Natriumbikarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat ergab Verlustprocente:

Unter Anwendung von	nach		
	2 Tagen	3 Tagen	4 Tagen
1.0989 Substanz	8.12	8.14	8.14
1.7677 „	8.34	8.36	8.36

MgO und H₂O + CO₂:

0.0963 Substanz = 0.0780 Mg₂P₂O₇ = 29.19 % MgO

0.1427 „ = 0.1161 „ = 29.59 % „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3862 Substanz = 0.1133 Rückstand = 29.34 % MgO und 70.66 % H₂O + CO₂

0.3446 „ = 0.1013 „ = 29.40 % „ „ 70.60 % „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.2807 Substanz = 0.0915 Verlust = 32.59 % CO₂

0.1862 „ = 0.0620 „ = 33.24 % „

Durch Berechnung ergibt sich unter Annahme der Richtigkeit der später erörterten Formel: $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

H₂O: 37.70, 37.64 %

CO₂: 33.58, 33.52 %

und unter Zugrundlage der Formel: $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$:

H₂O: 38.86, 38.80 %

CO₂: 31.46, 31.40 %

Die drei Analysenresultate ergeben, daß das der trocknen Luft ausgesetzte Präparat die gleiche Zusammensetzung wie die der wasserentziehenden Wirkung von Schwefelsäure im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht ausgesetzten Salze zeigt. Die analytischen

Zahlen lassen auf die Verbindung $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ schließen, könnten aber auch als die der Zusammensetzung $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ angenommen werden. Im ersteren Falle hat die ehemalige Verbindung $4\text{MgCO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ glatt 4 bezw. 2 Moleküle H_2O -Verlust ergeben, im letzteren Falle sind 3 Moleküle H_2O ausgetreten, so daß sich die Verbindung in $4\text{MgCO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ bezw. $1\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt hat.

Die Formel $2\text{MgCO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ergibt nach der Berechnung:	Die Verbindung $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich zu:
MgO: 29.96 %	MgO: 29.0 %
CO ₂ : 32.96 „	CO ₂ : 31.8 „
H ₂ O: 37.08 „	H ₂ O: 39.2 „

Nimmt man von meinen oben angegebenen Analysenresultaten je das Mittel, so entsprechen die hierbei resultierenden Zahlen mehr zu Gunsten der ersteren Verbindung, also der von

Analyse der im Luftbade längere Zeit auf 170°C .
erhitzten Präparate.

Unter Anwendung von Kaliumkarbonat hergestelltes Magnesiumkarbonat.

Das Präparat erlitt Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach Erhitzen im möglichst gleichmäßig erwärmten Luft- bade bei konstant 170°C . während		
	$4\frac{1}{2}$ Stunden	$9\frac{1}{2}$ Stunden	12 Stunden
1.0758 Substanz	40.84	41.37	41.37
1.0923 „	40.89	41.17	41.20

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.08455 Substanz = 0.1075 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 45.81 % MgO

0.0923 „ = 0.1166 „ = 45.52 „ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.3226 Substanz = 0.1489 Rückstand = 46.19 % MgO und 53.82 % $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

0.1789 „ = 0.0820 „ = 45.84 „ „ „ 54.16 „ „

CO₂:

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.1570 Substanz = 0.0794 Verlust = 50.57 % CO₂

0.1433 „ = 0.0737 „ = 51.43 „ „

Es war hierbei lediglich von Wichtigkeit zu konstatieren, ob beim Erhitzen des Salzes bei so hoher Temperatur eine Basizität

desselben eintritt; dies ist nun, wie die analytischen Zahlen ergeben, nicht der Fall, da die gefundene Kohlensäuremengen im Verhältnisse zum vorhandenen Magnesiumoxydgehalt stehen. Es ist möglich — die erhaltenen Zahlen deuten hin und wieder darauf hin —, daß hier kein absolut gleichmäßiger Austritt von Wasser eingetreten ist, d. h. keine absolut gleichmäßige Erhitzung des Präparates stattfand; immerhin aber bewegen sich die Differenzen in so kleinen Zwischenräumen, daß die angegebenen analytischen Zahlen wohl geeignet sind, die Neutralität des erhitzten Präparates außer Zweifel zu setzen. Auch dieses erhitzte Präparat besitzt krystallinische Struktur. Versucht man die Zusammensetzung des Präparates durch eine Formel auszudrücken, so dürfte die Verbindung $\text{MgCO}_3 + \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}(96.58\% \text{ MgCO}_3)$ oder $\text{MgCO}_3 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}(95.40\% \text{ MgCO}_3)$, und zwar erstere mit größerer Wahrscheinlichkeit, vorliegen.

Das unter Anwendung von Natriumbikarbonat dargestellte Magnesiumkarbonat ergab Verlustprozente:

Unter Anwendung von	Nach Erhitzen im möglichst gleichmäßig erwärmt. Luftbade bei nahezu 170°C. (Temperatur leider etwas schwankend)		
	8 Stunden	13 Stunden während	16 Stunden
1.5144 Substanz	38.76	39.11	39.25
1.9194 „	39.71	40.08	40.11

MgO und $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

0.0950 Substanz = 0.1178 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 44.68 % MgO

0.1142 „ = 0.1411 „ = 44.52 „ „

Durch Erhitzen im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht:

0.2595 Substanz = 0.1149 Rückstand = 44.28 % MgO und 55.72 % $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

0.1916 „ = 0.0856 „ = 44.68 „ „ „ 55.32 „ „

CO_2 :

Im BUNSENSchen Apparat bestimmt:

0.1508 Substanz = 0.0735 Verlust = 48.74 % CO_2

0.2001 „ = 0.0971 „ = 48.53 „ „

0.2110 „ = 0.1032 „ = 48.91 „ „

Das Präparat hat offenbar etwas weniger H_2O -Verlust erlitten, als das aus der Kaliverbindung hergestellte, auf 170° erhitzte Präparat. Es dürfte dies in dem Umstande liegen, daß die Temperatur durch Zwischenfälle nicht beständig auf 170° erhalten werden konnte. Auch dieses Präparat hat beim Erhitzen die krystallinische Struktur beibehalten. Die gefundenen Mengen Magnesiumoxyd:

44.52—44.68 % entsprechen 48.95—49.06 % Kohlensäure, was den durch die Analyse ermittelten Mengen annähernd gleichkommt, weshalb also auch hier die Neutralität des Präparates mit Bestimmtheit angenommen werden darf.

Es ergibt sich von selbst, daß auch sämtliche andere bis zu 170° C. erhitzten Präparate neutrale Beschaffenheit zeigen werden und sich somit das krystallisierte Magnesiumkarbonat bis zu einem gewissen Grade calcinieren läßt. Ich glaube bestimmt, daß sich das Salz auch völlig vom Krystallwassergehalt befreien lassen kann, ohne daß eine Basizität desselben eintritt, dadurch nämlich, daß das Präparat in geeigneter Weise im Kohlensäurestrom erhitzt wird.

Ich habe nun aufer der Doppelverbindung von Magnesium- und Alkalisesquikarbonat auch noch solche mit den Chloriden, Sulfaten und Nitraten der Alkalien beobachtet und zum Teil quantitativ festgestellt. Das Magnesiumkarbonat scheidet sich nach wochenlangem Stehen aus den meisten dieser Verbindungen krystallinisch aus; die Quantität der in Lösung getretenen Menge Magnesiumkarbonat ist bei diesen Verbindungen indessen äußerst gering, so daß von einer Verwendung dieser Doppelverbindungen für die Praxis behufs Herstellung krystallinischen Magnesiumkarbonates natürlich absolut keine Rede sein kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1894.