Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats.

Von
OTTO BRILL.

Mit 3 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit¹ konnte gezeigt werden, daß die NERNSTsche Mikrowage² sehr gut für quantitative Analysen verwendet werden kann und dabei eine Reihe von Vorteilen gewährt.

Im folgenden soll nun eine Methode beschrieben werden, durch die es gleichfalls mit Hilfe der NERNSTschen Mikrowage möglich ist, auf einfache Art die Dissoziation fester Körper bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

Es konnte, wie im folgenden näher auseinandergesetzt wird, vor allem auf diese Weise die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck des gasförmigen Dissoziationsproduktes, also z. B. bei Karbonaten der Kohlensäure, gleich einer Atmosphäre ist und die ich im folgenden kurz als Dissoziationstemperatur bezeichnen möchte, für eine Reihe von Karbonaten bestimmt werden. Die Dissoziationstemperatur gibt für die untersuchte Verbindung eine Konstante im Gegensatz zu der „Temperatur, bei der sich der Körper zersetzt“. Diese letztere findet sich häufig als Charakteristikon der betreffenden Verbindung angeführt vor, ohne daß der Partialdruck des betreffenden Dissoziationsproduktes definiert wäre und so erklären sich auch die häufig sehr stark differierenden Angaben der Zersetzungstemperaturen.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 140.

² NERNST, Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen 1902, Heft 2; NERNST u. RIESENFELD, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2086.

Außerdem konnten mit dieser Methode die Bildung einer Reihe von basischen Karbonaten, die bisher nicht bekannt waren, festgestellt und der Verlauf der Zersetzung selbst untersucht werden.

Auf Grund der so bestimmten Dissoziationstemperaturen war es ferner möglich, eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien nebeneinander auszuarbeiten.

Versuchsanordnung.

In einem kleinen elektrischen Platindrahtofen¹ wurde ein Magnesiumrohr erhitzt (siehe Figur 1), durch welches durch *a* ein Strom von mit H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneter Kohlensäure geschickt wurde.

b ist eine Glimmerplatte, die den Ofen bis auf eine kleine Öffnung verschließt und mit dem Platinhaken *c*, an welchem ein kleines Tiegelchen aus Platin angehängt war, durch ein geeignetes Stativ gehoben und gesenkt werden kann.

Somit war der Druck der Kohlensäure immer ein ganz definierter, nahe gleich 1 At.

Mit Hilfe der Mikrowage war es möglich, mit sehr geringen Substanzmengen zu arbeiten, so daß ein Tiegelchen, das ca. 3 mm hoch war und aus nur 0.015 mm dicken Platinblech gestanzt wurde, verwendet werden konnte. Das bot den Vorteil, daß dieses Tiegelchen, wie eine Reihe von Versuchen zeigten, wegen seiner geringen Wärmekapazität außerordentlich rasch die Temperatur

Fig. 1.

der Umgebung annahm, so daß es sich z. B. beim Herausnehmen aus dem Ofen in wenigen Sekunden von 1400° auf die Zimmertemperatur abkühlte. Es war daher auch anzunehmen, daß das Tiegelchen und die darin enthaltenen 2—3 mg Substanz wirklich sofort die Temperatur annahm, die das dicht daneben gestellte Thermoelement *e* anzeigte. Die Messung der Temperatur war auf 5° genau.

¹ Vergl. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 253.

Es wurde so verfahren, daß das Tiegelchen erst leer, dann mit 2—3 mg des Karbonats auf der Mikrowage gewogen wurde, dann in den Ofenraum gebracht wurde und 10 Minuten bei der betreffenden konstanten Temperatur erhitzt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Gewicht wieder auf der Mikrowage bestimmt. Dabei bot diese den weiteren Vorteil, daß sie eine sehr rasche Wägung erlaubt, so daß auch hygroskopische und CO_2 -anziehende Substanzen, wie es ja die Oxyde der Erdalkalien in hohem Maße sind, genau gewogen werden konnten, indem nämlich je $\frac{1}{2}$, 1 und $1\frac{1}{2}$ Minuten usw., vom Herausnehmen des Tiegelchens aus dem Ofen an gerechnet, gewogen wurde, und aus den Ablesungen auf das Gewicht im Moment der Abkühlung recht genau extrapoliert werden konnte. Die Größe dieser Extrapolation ist in den folgenden Resultaten mit angegeben.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind tabellarisch angeordnet, dabei sind die Gewichte in Skalenteilen angeführt, da es sich um Verhältniswerte handelt und so eine Umrechnung in Milligramm entfallen kann.

Die Empfindlichkeit der Wage war bei diesen Versuchen 24.80 Skalenteile Ausschlag pro Milligramm Belastung.

Ich möchte bemerken, daß, wenn man auch im allgemeinen die Ausschläge der Wage in bestimmten Grenzen als vollständig proportional wird annehmen können,¹ hier um jeden diesbezüglichen Fehler auszuschließen, durch genaue Eichung eine empirische Skala festgelegt wurde, die übrigens von der Millimeter-Einteilung im Maximum um ca. 0.3 % abwich.

I. Calciumkarbonat.

Seit DEBRAY im Jahre 1867 zum ersten Male die Dissoziation des Calciumkarbonats studierte, haben eine Reihe von Forschern diese Zersetzung untersucht,² die besonders nach den klassischen Untersuchungen von LE CHATELIER³ zu einem Schulbeispiel für ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht geworden ist.

LE CHATELIER hatte die Dissoziationsdrucke des kohlensauren Kalks bei verschiedenen Temperaturen gemessen und hatte gefunden,

¹ Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 141.

² RAOULT, *Compt. rend.* **92**, 189. — WEINHOLD, *Pogg. Ann.* **149** (1879), 121.

³ *Compt. rend.* **102** (1883), 1243.

⁴ Vergl. z. B. NERNST, *Theor. Chemie*, 4. Aufl., S. 461.

dafs z. B. einer Temperatur von 812° eine Dissoziationsspannung der Kohlensäure von 763 mm entspreche. Er bemerkt aber, dafs, wenn man das CaCO_3 einer Temperatur von 812° aussetzt, durchaus noch keine geschwinde Zersetzung eintritt, sondern erst bei viel höherer Temperatur, bei 925° , und er weist schon darauf hin, dafs sich dies dadurch erklären läfst, dafs die Geschwindigkeit der Reaktion

eine endliche ist und erst bei viel höherer Temperatur so grofs wird, dafs rasche Zersetzung eintritt.

Andererseits fand vor kurzem A. HERZFELD,¹ dafs Marmor bei 900° im Kohlensäurestrom (unter Atmosphärendruck) durchaus noch nicht zersetzt wurde.

Nach den Angaben von LE CHATELIER aber müfste man annehmen, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung bei 900° schon ziemlich grofs sein müfste.

Es schien also von Interesse, diese Verhältnisse näher zu untersuchen und die Dissoziationstemperatur des CaCO_3 auch nach der eingangs angegebenen Methode zu bestimmen.

Da selbst die reinsten käuflichen Präparate von CaCO_3 geringe Mengen von Mg enthielten, so wurde aus reinem isländischen Doppelspat durch Auflösen in HCl und Fällen mit Ammonkarbonat und wiederholtem Auswaschen und Trocknen bei 150° ein Präparat dargestellt, das sich als völlig chemisch reines Calciumkarbonat erwies. Dieses wurde sodann, wie oben beschrieben, je 10' lang im CO_2 -Strom auf bestimmte Temperaturen erhitzt.

(Siehe Tabelle, S. 279.)

Die Ergebnisse dieses Versuches gehen klarer aus dem Kurvenbild (Fig. 2) hervor, in welchem ebenso wie in den folgenden Diagrammen die Temperaturen als Abszissen, die Gewichte der Substanz, nach dem sie 10 Min. auf die betreffende Temperatur erhitzt wurde, als Ordinaten aufgetragen sind.

Es wird also als der Punkt, bei welchem die Zersetzung beginnt,

¹ Zeitschr. f. Rübenx.-Ind. 1897, 820.

Versuch 1.

Abgewogen wurden: 62.20 Skalenteile $\text{CaCO}_3 = 2.105 \text{ mg.}$

Zeit in Min.	Temperatur in °	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10'	200	62.20	—
10	420	62.20	—
10	550	62.20	—
10	800	62.20	—
10	815	62.20	—
10	830	58.65	0.05
10	845	42.00	0.10
10	855	35.60	0.10
10	870	35.40	0.10
10	895	35.00	0.10
10	910	34.95	0.10
10	980	34.90	0.10
10	1070	34.90	0.10

Erhalten: 55.95 % CaO

Berechnet: 56.04 % CaO .

als Dissoziationstemperatur 825° erhalten, in hinreichender Übereinstimmung mit LE CHATELIER.¹

Ich möchte bemerken, daß diese Kurve vielleicht auch im Hinblick auf eine technische Frage von Interesse sein könnte. Bezüglich der Frage nämlich, durch welche Umstände beim sogenannten Totbrennen von Kalk ein mit Wasser nicht oder sehr langsam lösliches Produkt entsteht und ob dasselbe auf eine unvollständige Zersetzung und Bildung eines basischen Karbonats beim schwächeren Brennen von kohlensaurem Kalk zurückzuführen ist. Während früher vielfach diese letztere Anschauung verfochten wurde, hat A. HERZFELD² es sehr wahrscheinlich gemacht, daß diese Erscheinung vielmehr auf die Bildung von Kalksilikaten zurückzuführen ist und nicht auf die Entstehung von basischen Karbonaten.

¹ Ich bin geneigt anzunehmen, daß die hier gefundene Temperatur die richtigere ist. Die Zahlen von LE CHATELIER ergeben eine Kurve, die gerade bei 812° eine unмотivierte Diskontinuität zeigt. Außerdem steigen die Dissoziationsdrucke sehr stark mit den Temperaturen und es könnte wohl sein, daß LE CHATELIER'S Temperaturbestimmung nicht ganz richtig war.

² HERZFELD, *Zeitschr. f. Rübenz.-Ind.* 1897, 747; siehe auch dort eine ausführliche Literaturzusammenstellung über diese Frage.

Aus der obigen Kurve geht nun in der Tat hervor, daß sich bei der Zersetzung des CaCO_3 kein basisches Karbonat, das bestimmte

Fig. 2.

Dissoziationstensionen, also auch eine bestimmte Dissoziationstemperatur haben müßte, bildet.

II. Strontiumkarbonat.

Zu diesen Versuchen wurde ein Präparat benutzt, das aus reinstem SrO , das auf seine Reinheit spektroskopisch geprüft worden war, durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Ammonkarbonatlösung, Wiederholung der Fällung und Trocknen bei 150° hergestellt worden war.

Versuch 2.

Abgewogen wurden: 66.75 Skalenteile SrCO_3 .

Zeit in Min.	Temperatur in $^\circ$	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10	200	66.75	—
10	550	66.75	—
10	920	66.75	—
10	1000	66.75	—
10	1100	66.75	—
10	1130	66.75	—
10	1140	66.75	—
10	1145	66.75	—
10	1160	63.30	0.05
10	1170	49.40	0.10
10	1185	46.60	0.15
10	1220	46.60	0.15

Erhalten: 69.82 % SrO
Berechnet: 70.20 % SrO .

Diesen Zahlen entspricht eine ähnliche Kurve wie für CaCO_3 , nur daß der Knickpunkt, der der Dissoziationstemperatur entspricht, hier vielleicht noch schärfer sich ergibt.

Über die Zersetzungstemperatur des SrCO_3 lagen bis vor kurzer Zeit nur ganz ungefähre Angaben vor.¹ HERZFELD und STIEPEL² haben nun Angaben über die Brenntemperatur des kohlen-sauren Strontiums gemacht, aber sie gehen zu weit, indem sie angeben, daß nach 1 stündigem Erhitzen bei 1190° 37 % SrO erhalten werden.

¹ Nach LE CHATELIER beginnt das SrCO_3 schon bei 820° sich zu zersetzen, *Pogg. Ann.* [2] Beibl. 11, 351, nach SCHAFFGOTSCH verliert es bei Weißglut schnell CO_2 . *Pogg. Ann.* 113, 615.

² *Zeitschr. f. Rübenz.-Ind.* 1898, 84.

Da der Partialdruck der CO_2 nicht angegeben ist und jedenfalls nach ihren Versuchsbedingungen auch nicht konstant war, so können diese von ihnen angegebenen Zahlen wohl keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit machen.

Aus dem oben angeführten Versuch ergibt sich die Dissoziationstemperatur des SrCO_3 zu 1155° .

Ich möchte bemerken, daß bei längerem Erhitzen des SrCO_3 resp. SrO in den kleinen Platintiegelchen etwa über 1200° dieselben angegriffen wurden und das SrO sich oberflächlich grau färbte, was wohl auf eine Zerstäubung des Platins oder eine chemische Einwirkung des SrO zurückzuführen wäre.¹ Doch konnte bei den obigen Versuchen keine Gewichtsänderung des Tiegels konstatiert werden.

III. Baryumkarbonat.

Es wurde ein Strontium- und Ca-freies sehr reines Präparat benutzt, das in gleicher Weise auf sein Verhalten bei höheren Temperaturen untersucht wurde.

Leider machten sich bei der Zersetzung des BaCO_3 die eben geschilderten Erscheinungen noch stärker bemerkbar.

Nach den Arbeiten von ABICH,² SCHAFFGOTSCH,³ HERZFELD und STIEPEL⁴ würde die Zersetzungstemperatur etwa bei 1450° liegen. Schon bevor diese Temperatur erreicht wurde, wurde das kleine Tiegelchen aus Platinfolie von dem BaCO_3 , das jedenfalls bei dieser Temperatur schon geschmolzen ist, stark angegriffen, und ich mußte mich damit begnügen, den Wert von HERZFELD und STIEPEL annähernd bestätigen zu können.

IV. Magnesiumkarbonat.

Über die Temperatur, bei welcher sich das Magnesiumkarbonat zersetzt, liegen verschiedene Angaben vor. Während H. ROSE⁵ fand, daß MgCO_3 bei $200\text{--}300^\circ$ CO_2 abgibt und beim schwachen Glühen CO_2 -freies MgO erhalten wird, geben MARCHAND und SCHEERER⁶

¹ Ähnliche Erscheinungen haben für BaCO_3 . HERZFELD u. STIEPEL (l. c.) für BaSO_4 . HULETT u. BERGER, *Z. anorg. Chem.* **40**, 209 und andere gefunden.

² *Pogg. Ann.* **23**, 214.

³ *Pogg. Ann.* **113**, 615.

⁴ *Zeitschr. f. Rübenz.-Ind.* **1898**, 84.

⁵ *Pogg. Ann.* **83**, 423.

⁶ *Journ. prakt. Chem.* **50**, 385.

an, daß sie aus MgCO_3 selbst durch heftiges Glühen nicht alle CO_2 vertreiben konnten.¹

Für die folgenden Versuche über die Zersetzung des Magnesiumkarbonats wurde zunächst das kristallisierte $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ² verwendet, das durch Fällung einer Magnesiumsulfatlösung mit NaHCO_3 hergestellt war.³ Durch längeres Erhitzen auf 225° im CO_2 -Strom gelang es, daraus fast alles Kristallwasser zu vertreiben, wie folgende Analyse zeigt, und so ein neutrales, wasserfreies MgCO_3 darzustellen.

Bei dieser wie bei den folgenden Analysen wurden H_2O und CO_2 direkt bestimmt, indem das MgCO_3 in einem Platinschiffchen im Verbrennungsrohr stark geglüht wurde und das H_2O und die CO_2 durch Auffangen im CaCl_2 - resp. Natronkalkrohr bestimmt wurden. Das MgO wurde in einer zweiten Probe durch Glühen bestimmt.

Für MgCO_3 berechnet:		Erhalten:
H_2O	—	0.51 %
MgO	47.85 %	47.45 %
CO_2	52.15 %	51.83 %

Das Salz hatte somit noch keine CO_2 verloren, wohl aber nahezu alles Kristallwasser.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie bei den Erdalkalien vorgenommen.

(S. Tabelle, S. 284.)

Daraus geht hervor, daß die Dissoziationstemperatur des kristallisierten Magnesiumkarbonats 445° ist.

Doch zeigt die diesen Zahlen entsprechende Kurve einige Unregelmäßigkeiten, besonders im Temperaturintervall zwischen 500 und 550° , die Veranlassung gaben, zu prüfen, ob auch auf anderem Wege erhaltenes Magnesiumkarbonat sich ebenso verhält.

Schon LE CHATELIER hat gefunden,⁴ daß sich inbezug auf die

¹ Vor kurzer Zeit hat W. C. ANDERSON, *Proc. Chem. Soc.* 21, 11, eine Notiz „über die Bildung von Magnesia aus Magnesiumkarbonat“ veröffentlicht; er fand, daß das „schwere Karbonat“ erst oberhalb 810° alle CO_2 abgab; doch ist leider aus der kurzen Notiz weder über die Versuchsbedingungen noch über die Darstellungen des „schweren Karbonats“ etwas zu entnehmen.

² FRITSCHÉ, *Pogg. Ann.* 37, 304.

³ Vergl. v. KNORRE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 34, 360.

⁴ l. c.

Versuch 3.

Abgewogen wurden: 60.75 Skalenteile MgCO_3 = 2.46 mg.

Zeit in Min.	Temperatur in °	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10	200	60.65	—
10	235	60.60	—
10	265	60.35	0.10
10	280	60.35	0.10
10	350	60.35	0.10
10	420	60.35	0.10
10	440	60.35	0.10
10	450	54.15	0.05
10	455	50.60	0.10
10	465	46.05	0.20
10	470	42.65	0.25
10	480	40.95	0.30
10	490	39.75	0.30
10	495	39.25	0.30
10	530	37.15	0.30
10	565	30.65	0.40
10	590	29.15	0.40
10	600	29.15	0.40

Erhalten: 48.30 % MgO (bezogen auf 60.35 Skalenteile)Berechnet: 47.85 % MgO .

Dissoziationsspannung gefälltes CaCO_3 , Kreide, Doppelspat usw. völlig verschieden verhielten; ähnliche Erscheinungen hat man in vielen anderen Fällen speziell für CaCO_3 und MgCO_3 konstatiert und es scheint, als ob vor allem die Geschwindigkeiten, mit denen sich bei der Zersetzung das Gleichgewicht einstellt, für die verschiedenen Formen der Karbonate verschieden groß wird.

Es war also zu erwarten, daß durch die Untersuchung einer lockereren Form von MgCO_3 die erwähnten Unregelmäßigkeiten erklärt werden könnten.

Zunächst zeigte sich aber, daß das gleichfalls kristallisierte, aber viel leichtere MgCO_3 , daß man nach dem Verfahren von ENGEL¹ aus Ammonmagnesiumkarbonat durch Trocknen bei 130 bis 140° herstellen kann,² sich ähnlich verhielt, wie das in seinem Verhalten oben beschriebene Präparat.

¹ *Compt. rend.* 129, 598.

² Auch hier trocknet man zweckmäßig im CO_2 -Strom, wo man ohne Zersetzung befeuchten zu müssen, bei viel höherer Temperatur trocknen kann.

Um vergleichbare Resultate zu haben, erschien es also notwendig, gefälltes MgCO_3 zu verwenden, aber es ist bisher kein Weg angegeben worden, um ein gefälltes neutrales Magnesiumkarbonat darzustellen. Eine Methode dafür ergab sich schliesslich auf folgende Weise:

H. ROSE¹ hat gelegentlich die Beobachtung gemacht, daß basische Magnesiumkarbonate, wie sie durch Fällung heisser Magnesiumsalzlösungen mit Na_2CO_3 -Lösung erhalten werden, beim Trocknen bei 80° noch mehr bei 100° beträchtliche Mengen von CO_2 aus der Luft anziehen.

Es gelang nun durch längeres Erhitzen im CO_2 -Strom bei 225° basisches Magnesiumkarbonat in reines neutrales MgCO_3 überzuführen, da die CO_2 -Aufnahme bei dieser Temperatur genügend rasch erfolgt:

Ich führe folgenden Versuch an:

Eine kochende Lösung von 25 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde mit der äquivalenten Menge einer heissen Sodalösung versetzt, aufgeköcht, abgesaugt und der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen. Dabei gehen, wie ich hervorheben möchte, weil diese Tatsache für die quantitative Bestimmung des Mg von Wichtigkeit sein könnte, nur Spuren von Mg ins Filtrat über.²

Die Analyse des bei 60° getrockneten Niederschlags ergab:

	Erhalten:	Berechnet für $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
MgO	41.12 %	41.54 %
CO_2	36.41 %	36.23 %
H_2O	22.56 %	22.23 %

Dieser Niederschlag wurde bei 225° in einem geeigneten Trocknenofen in einem durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneten CO_2 -Strom getrocknet. Entsprechende Analysen zeigten, daß die CO_2 bei dieser Temperatur von dem basischen Magnesiumkarbonat verhältnismässig rasch aufgenommen wurde, dagegen mußte sehr lange Zeit erhitzt werden, um das MgCO_3 auch wasserfrei zu erhalten.

Nach 6 stündigem Trocknen ergab eine Analyse:

	Erhalten:	Berechnet für $\text{MgCO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$:
MgO	44.82 %	44.65 %
CO_2	48.45 %	48.69 %
H_2O	6.97 %	6.65 %

¹ *Pogg. Ann.* 83 (1851), 432.

² Vergl. H. ROSE, *Pogg. Ann.* 83, 429.

Durch längeres Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz im CO_2 -Strom bei 230° (wobei diese Temperatur genau eingehalten werden

Abgewogen wurden: 68.70 Skalenteile = 1.771 mg MgCO_3 .

Zeit in Min.	Temperatur in $^\circ$	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10	235	68.70	0.05
10	237	67.90	0.05
10	240	66.80	0.05
10	250	65.80	0.05
10	255	65.35	0.05
10	260	65.15	0.05
10	265	64.65	0.05
10	280	64.65	0.05
10	290	64.60	0.05
10	300	64.10	0.05
10	310	64.10	0.05
10	325	63.75	0.10
10	335	63.70	0.10
10	340	63.45	0.10
10	345	63.45	0.10
10	350	62.95	0.05
10	360	62.90	0.05
10	365	62.90	0.05
10	370	62.90	0.05
10	380	62.70	0.05
10	385	62.25	0.05
10	390	62.25	0.05
10	395	62.10	0.05
10	410	61.60	0.05
10	415	61.30	0.05
10	420	61.20	0.05
10	435	59.75	0.10
10	445	54.75	0.10
10	455	45.65	0.15
10	465	41.10	0.20
10	480	38.70	0.25
10	500	38.15	0.25
10	510	37.10	0.25
10	515	35.70	0.25
10	520	32.95	0.30
10	580	32.95	0.30
10	590	32.95	0.30
10	630	32.95	0.30

Erhalten: 47.97 % MgO .

Berechnet: 47.85 % MgO .

Fig. 3.

mufste) gelang es schließlich, auch die letzten Mengen Wasser zu entfernen.

Das so erhaltene Präparat, das aber an der Luft rasch wieder Wasser anzieht, wurde nun inbezug auf sein Verhalten beim Erhitzen in gleicher Weise, wie oben beschrieben, untersucht. Die Resultate zeigt vorstehende Tabelle sowie das Diagramm Fig. 3.

Es geht besonders klar aus dem Diagramm (Seite 287) hervor, daß die Zersetzung des Magnesiumkarbonats stufenweise erfolgt unter Bildung einer ganzen Reihe von basischen Karbonaten¹ (entsprechend dem in einem bestimmten Temperaturintervall konstanten Gewicht). Da jedes dieser basischen Karbonate eine bestimmte Dissoziationstemperatur hat, ist man in der Lage, an der Hand der Kurve die Zersetzung genau zu studieren.

Da diese basischen Karbonate durch eine bestimmte Dissoziationsspannung als wohldefinierte Verbindungen charakterisiert sind, so wurde versucht für dieselben einfache Formeln aufzustellen.²

Berechnet für	% MgO	Erhalten	Dissoziations- temperatur
		% MgO	
10 MgO.9 CO ₂	50.64	50.58	265°
9 MgO.8 CO ₂	50.79	50.98	295
8 MgO.7 CO ₂	51.20	51.37	325
7 MgO.6 CO ₂	51.51	51.69	340
* 6 MgO.5 CO ₂	52.36	52.35	380
* 5 MgO.4 CO ₂	53.41	53.03	405
7 MgO.CO ₂	86.53	86.31	510

Von diesen Verbindungen sind die in der Tabelle mit einem Stern bezeichneten als kristallwasserhaltige Salze schon länger bekannt.³

¹ Ähnliche Erscheinungen wurden bei der Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze infolge von Temperatursteigerung gefunden. Vergl. die Arbeiten von MÜLLER u. ERZBACH, *Zeitschr. phys. Chem.*; ferner ANDRAE, *Zeitschr. phys. Chem.* 7, 241.

² Die Zahlen der 3. Kolumne ergeben sich dabei direkt aus der Kurve als das Verhältnis des Gewichts des betreffenden Karbonats zu dem schließlich durch Glühen erhaltenen MgO.

Es wurde natürlich nicht unterlassen, den Versuch mehrmals mit verschiedenen Mengen MgCO₃ zu wiederholen und die Konstanz dieser Verhältnisse zu kontrollieren.

³ Z. B.: 6MgO.5CO₂.14H₂O. JACQUELAIN, *Ann. Chem.* [3] 32, 196.

5MgO.4CO₂.5H₂O dargestellt von FRITSCH, *Pogg. Ann.* 37, 310.

V. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien und des Magnesiums.

Für die quantitative Bestimmung der Erdalkalimetalle nebeneinander und neben Magnesium sind eine Reihe von indirekten Methoden ausgearbeitet worden.¹

So ist von J. KNOBLOCH² eine Methode ausgearbeitet worden, die darauf beruht, daß man die Erdalkalimetalle als Karbonate fällt, das Gewicht desselben bestimmt und durch Glühen mit Borax die Gesamtmenge der CO_2 feststellt. Aus diesen beiden Angaben läßt sich, wenn nur zwei dieser Metalle anwesend sind, die Menge derselben feststellen. Sind alle drei zugegen, so muß man noch in einem äquivalenten Teil der Lösung das Baryum als Chromat bestimmen.

Diese Methode liefert, wie jede indirekte Methode, nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten hinreichend gute Resultate.

Durch die große Verschiedenheit der Dissoziationstemperaturen der Erdalkalikarbonate, die sich bei den obigen Versuchen ergeben hat, war ein Weg gegeben, um die Vorteile einer indirekten Bestimmungsmethode (als z. B. Raschheit und Einfachheit der Ausführung) mit einer größeren Genauigkeit zu verbinden.

Wenn man nämlich die Karbonate zusammen wog, dann jedes Karbonat für sich zersetzte, so konnte man aus der jeweiligen Gewichtsabnahme (CO_2) direkt die Menge des betreffenden Karbonats bestimmen.

Es wurde also folgendermaßen verfahren:

Die salzsaure Lösung der Erdalkalisalze wurde mit Ammonkarbonat gefällt, die Karbonate nach sorgfältigem wiederholtem Auswaschen und Trocknen bei 200° gewogen. Um das Verhältnis der Karbonate in diesem Niederschlag festzustellen, wurden 2—3 mg in einem kleinen Platintiegelchen auf der Mikrowage abgewogen und je 10 Minuten bei 920° und bei 1170° im CO_2 -Strom im elektrischen Ofen erhitzt und jedesmal auf der Mikrowage gewogen. Der Verlust im ersten Falle entspricht der Menge CaCO_3 , beim Erhitzen auf 1170° der Menge SrCO_3 im Gemenge, während das BaCO_3 unter diesen Bedingungen unzersetzt bleibt. Zur Kontrolle könnte durch Glühen mit einer gewogenen Menge Borax auch die Menge der dem BaCO_3 entsprechenden CO_2 festgestellt werden.

¹ Vergl. auch CHRISTOMANOS, *Zeitschr. analyt. Chem.* **42**, 607.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **37**, 733.

Versuch 1.

Es wurden 1 ccm einer $n/10$ CaCl_2 , 10 ccm einer $n/10$ SrCl_2 und 20 ccm einer $n/10$ BaCl_2 -Lösung zusammen in der beschriebenen Weise gefällt und der Niederschlag auf der Mikrowage untersucht.

Gew. d. Substanz beim Erhitzen auf 200° <i>a</i>	Gew. nach d. Erhitzen auf 920° <i>b</i>	Gew. nach d. Erhitzen auf 1170° <i>c</i>	Verlust bei 920° entspricht CaO		Verlust bei 1170° entspricht SrO		Rest $c-d-e$ entspricht BaO	
			<i>d</i> in Skalentheilen	in %	<i>e</i> in Skalentheilen	in %	in Skalentheilen	in %
82.20	81.55	74.95	0.83	1.01	15.55	18.91	45.51	55.37
51.35	50.85	46.70	0.64	1.24	9.78	19.30	28.20	54.92
62.30	61.85	56.90	0.57	0.92	11.66	18.71	34.71	55.72
69.15	68.60	63.15	0.70	1.02	12.83	18.56	38.56	55.76
77.35	76.75	70.55	0.77	0.99	14.60	18.89	42.88	55.44
Berechnet, bezogen auf die Summe der Karbonate				1.02	—	18.75	—	55.53

Versuch 2.

Verwendet wurden 10 ccm $n/10$ CaCl_2 -Lösung und 40 ccm $n/10$ SrCl_2 -Lösung.

Gewicht nach dem Trocknen bei 200°	Gewicht nach dem Erhitzen auf 920°	Gewicht nach dem Erhitzen auf 1170°	Verlust bei 920° entspricht CaO		Verlust bei 1170° entspricht SrO	
			in Skalentheilen	in %	in Skalentheilen	in %
72.10	67.50	49.20	5.87	8.14	43.11	59.78
59.85	55.95	40.65	4.98	8.31	36.03	60.22
Berechnet, bezogen auf die Summe der Karbonate				8.13	—	60.02

Versuch 3.

Angewendet wurden: 10 ccm $n/10$ CaCl_2 -Lösung, 20 ccm $n/10$ SrCl_2 -Lösung und 40 ccm $n/10$ BaCl_2 -Lösung.

Gewicht nach d. Trocknen bei 200° <i>a</i>	Gewicht nach d. Erhitzen auf 920° <i>b</i>	Gewicht nach d. Erhitzen auf 1170° <i>c</i>	Verlust bei 920° entspricht CaO		Verlust bei 1170° entspricht SrO		Rest $c-d-e$ entspricht BaO	
			<i>d</i> in Skalentheilen	in %	<i>e</i> in Skalentheilen	in %	in Skalentheilen	in %
78.20	75.45	69.45	3.52	4.49	13.67	17.47	40.61	51.92
67.45	64.85	59.80	3.38	4.92	11.92	17.68	34.54	51.21
80.05	77.15	71.15	3.70	4.62	14.13	17.65	41.43	51.76
Der angewandten Menge entsprechen bezogen auf Karbonate				4.71	—	17.37	—	51.44

Aus den vorstehenden Beleganalysen dürfte hervorgehen, daß sich diese Methode besonders dort eignen würde, wo geringe Mengen eines der Erdalkalimetalle, z. B. Ca neben viel Sr zugegen sind, oder wo man nur wenig Substanz zur Verfügung hat.

Im Anschluß an diese Methode wurde in gleicher Weise eine Methode zur Bestimmung von Magnesium neben den Erdalkalimetallen ausgearbeitet.

Das Prinzip ist hier das gleiche. Nur geschieht die Fällung der Karbonate bei Gegenwart von Magnesium durch heiße Na_2CO_3 -Lösung und die erhaltenen Karbonate werden bei 225° im CO_2 -Strom zur vollständigen Überführung des Mg in neutrales Karbonat getrocknet.

Beleganalysen für diese Methode und eine genaue Beschreibung derselben sollen später gegeben werden.

Auch diese Methode eignet sich besonders da zur Ausführung, wo geringe Mengen von Mg neben viel Ca usw. vorhanden sind.¹

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode angegeben, um mit Hilfe der Mikrowave die Dissoziation von Karbonaten u. dergl. zu untersuchen.

2. Es wurden die Dissoziationstemperaturen für kristallisiertes und für gefälltes MgCO_3 , für CaCO_3 und SrCO_3 mit Hilfe dieser Methode bestimmt.

3. Die Bildung einer Reihe von bisher unbekannten basischen Karbonaten bei der Zersetzung von MgCO_3 wurde nachgewiesen und deren Zusammensetzung bestimmt.

¹ Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser Methode ist vielleicht auch folgendes von Interesse:

Bei der Untersuchung des CaCO_3 (s. oben) wurde anfangs regelmäßig schon vor Erreichung der Dissoziationstemperatur eine Gewichtsabnahme von 0.3 % gefunden. Da diese Abnahme stets bei 450° erfolgte, welche Temperatur der Diss. Temp. des MgCO_3 entspricht, so war anzunehmen, daß das verwendete „reinste Calciumkarbonat, Kahlbaum“ eine entsprechende Menge (0.6 %) MgCO_3 enthielt. In der Tat bestätigte mir auf meine Reklamation hin nach längerer Untersuchung die Firma F. A. Kahlbaum, daß das bezogene Präparat einen Gehalt von 0.6 % MgCO_3 hatte.

4. Es wurde eine Methode zur indirekten Bestimmung von Ba, Ca und Sr in Gemischen der Erdalkalimetalle ausgearbeitet und deren Verwendbarkeit an Beleganalysen gezeigt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. W. NERNST für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein reges Interesse und seine zahlreichen Ratschläge während der Durchführung derselben auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Universitätsinstitut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1905.