XLV

Ueber die Einwirkung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Druck auf kohlen-saures Kali, Natron, Baryt, Kalk, Talkerde, Bleioxyd und Silberoxyd.

Von

V. A. Jacquelain.

(*Annal. de Chim. et de Phys.* XXXII, p. 195.)

In dem Laboratorium der Ecole centrale des Arts et Manufactures wurden seit drei Monaten zwei Salzlösungen aufbewahrt; die eine derselben enthielt kohlen-saures Natron, die andere schwefelsaure Talkerde.

Die Lösungen waren von zwei Schülern zu verschiedenen Zeiten dargestellt, und die angewendeten festen Substanzen nicht gewogen worden.

Ungeachtet der Verschiedenheit in den Umständen bei der Darstellung dieser Lösungen fand es sich, dass gleiche Gewichte dieser Lösungen gleiche Menge der angewendeten Salze enthielten, denn:

30 Gr. Lösung v. kohlen-s. { 2,316 geschmolznes kohlen-s. Natron
Natron = { 27,684 Wasser

30 Gr. Lösung v. schwefel-saurer Talkerde = { 2,316 wasserfr. schwefels. Talkerde
= { 27,684 Wasser.

Diese Lösungen zeigten die Eigenthümlichkeit, dass sie in jedem Verhältnisse, mit oder ohne Zusatz von Wasser gemischt werden konnten, ohne dass ein Niederschlag von kohlen-saurer Talkerde entstanden wäre. Um die Ursache dieser Anomalie zu erfahren, wurde ich veranlasst, ein sorgfältiges analytisches Studium der kohlen-sauren Alkalien, Erden und Metalloxyde, die in der nachstehenden Abhandlung erwähnt sind, vorzunehmen.

Meine erste Idee war die, im leeren Raume das nämliche Gewicht einer jeden Salzlösung bis auf ein constantes Gewicht zu concentriren.

30 Gr. Lösung v. kohlen.	{ 3,2 kohlen. Natronhydrat
Natron gaben mir	{ 26,8 Wasser
30 Gr. Lösung von schwefels.	{ 3,2 schwefelsaur. Talkerdehydrat
Talkerde gaben mir	{ 26,8 Wasser.

Ich löste darauf ein jedes Salz in 26,8 Gr. Wasser, um die ursprüngliche Lösung wieder zu ergänzen, und als ich die Lösungen mischte, erhielt ich selbst nach Verlauf von 24 Stunden keinen Niederschlag. Nach einer Woche aber gab dasselbe Gemenge durchsichtige und sehr regelmässige Krystalle von kohlensaurem Talkerdehydrat.

Ein Zufall beraubte mich leider dieser Krystalle und auf der andern Seite waren meine ursprünglichen Lösungen verbraucht.

Um diese momentane Unthätigkeit zu erklären, waren zwei Hypothesen zulässig.

1) Es liess sich annehmen, dass das kohlensaure Natron und die schwefelsaure Talkerde in Folge des langen Aufbewahrens ihrer Lösungen in einen Hydratationszustand übergegangen waren, in welchem sie nicht mehr auf einander einwirken.

2) Es liess sich ferner annehmen, dass das durch Abdampfen im leeren Raume erhaltene kohlensaure Natron in Bezug auf seinen Kohlensäuregehalt eine andere Zusammensetzung besässe, als dieselbe Lösung, nachdem sie über freiem Feuer bis zur Trockne verdampft war.

Um die erste dieser Hypothesen zu bestätigen, stellte ich zwei Versuchsreihen an. In der ersten Reihe zersetzte ich Salzlösungen, von denen eine jede 2,3 Gr. oder 23 Gr. eines der beiden wasserfreien Salze und 27,7 oder 277 Gr. Wasser enthielt. In der zweiten Reihe nahm ich 42,52 Gr. schwefelsaures Talkerdehydrat, entsprechend 23 Gr. wasserfreiem Salz und 63,083 Gr. kohlensaures Natronhydrat, entsprechend 23 Gr. wasserfreiem Salz. Jedes Product wurde in der zu 300 Gr. Lösung nothwendigen Menge Wasser gelöst.

Die Reihenfolge der Glieder einer jeden Reihe war folgende:

Erste Reihe. Lösungen der wasserfreien Salze.

Nr. 1. Lösung,	dargestellt	bei 18°	sogleich	gemischt
- 2. ,, ,,		bei 18°	nach 2 Monaten	gemischt
- 3. ,, ,,		bei 80°	sogleich	gemischt
- 4. ,, ,,		bei 80°	nach 2 Monaten	gemischt

Zweite Reihe. Lösungen der Salzhydrate.

- Nr. 5. Lösung, dargestellt bei 18° sogleich gemischt
 - 6. „ „ bei 18° nach 2 Monaten gemischt
 - 7. „ „ bei 80° sogleich gemischt
 - 8. „ „ bei 80° nach 2 Monaten gemischt.

Bei allen diesen Gemengen fand eine augenblickliche Bildung eines weissen, sehr reichlichen Niederschlages statt; die dritten Glieder einer Reihe zeigten aber das Eigenthümliche, dass der anfänglich pulverförmige Niederschlag mit jedem Tag abnahm, so dass nach zweiundsiebenzig Stunden der ganze pulverförmige Niederschlag durch sternförmig gruppirte Krystallbüschel ersetzt war.

Analyse der vorstehenden Carbonate.

Alle die in der gegenwärtigen Abhandlung niedergelegten Analysen wurden vermittelst eines kleinen Apparats ausgeführt, den ich der Aufmerksamkeit der Chemiker, die genaue und zahlreiche Untersuchungen über die Zusammensetzung der natürlichen, löslichen und unlöslichen Carbonate, namentlich der Mergel, auszuführen haben, angelegentlich empfehle.

Das hauptsächlichste Stück besteht aus einem Uförmig gebogenen Rohre, dessen kürzeres Ende eine Kugel trägt, an welcher eine rechtwinklich gebogene Röhre angeblasen ist. In dem unteren Theile der Kugel und im Innern des kürzern Schenkels der Röhre sieht man einen umgekehrten Trichter, dessen Spitze mit einer kleinen Oeffnung versehen ist.

Will man eine Kohlensäurebestimmung vornehmen, so bringt man in die Röhre reine concentrirte Schwefelsäure, bis zur Hälfte der Höhe der Kugel. Das vertikale Ende wird mit einem Kork verschlossen; in das horizontale Ende bringt man einen Platinhaken, der eine bekannte Quantität des zu analysirenden Carbonates enthält. Dieser horizontale Arm wird mittelst einer Kautschukröhre mit einem Liebig'schen Kugelapparate verbunden, der wiederum auf der anderen Seite mit einer kleinen Röhre verbunden ist, welche mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen enthält. Ich ziehe es vor, beide Apparate, wie es die Figur zeigt, aus einem Stücke geblasen zu haben. Dieser kleine Apparat kann mehreremale hinter einander benutzt werden. Nachdem der Apparat aufgehängt worden ist, klopft man gelinde an den grössern Schenkel, damit das Carbonat in kleinen Portionen in die Säure fällt. Wenn man kohlensauren Kalk oder Baryt fein gepulvert anwendet, so wird die Reaction dadurch beendigt, dass man die Röhre in ein Bad mit siedendem Wasser taucht.

Der umgekehrte Trichter hat die Bestimmung, Theilchen des Carbonates aufzuhalten, die ausserdem vor ihrer Zersetzung auf den Boden der Schwefelsäure fallen würden; auf diese Weise ist ein Verlust von Kohlensäure unmöglich.

Nach beendigtem Versuch ist der Apparat mit Kohlensäure angefüllt; man entkorkt das vertikale Ende und saugt darauf Luft durch das Bimssteinrohr, bis alle Kohlensäure von dem Kaliapparat absorbiert worden ist. Der Versuch geht ohne Fehler vor sich, da die in Mitten der Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure getrocknet in das Kali geht, und ferner zuletzt die Luft, durch welche die Kohlensäure ausgetrieben wurde, sich trocknet, da sie in kleinen Blasen durch die Schwefelsäure strömt.

Zu den Vorzügen der Genauigkeit und Schnelligkeit dieses Apparates gehört noch, dass derselbe vier bis sechs Mal hinter einander benutzt werden kann, ohne dass eine Erneuerung der Schwefelsäure oder des Kalis erforderlich wäre. Das Gewicht des Kugelapparats dient also zu mehreren auf einander folgenden Versuchen.

Die bei der Analyse der Glieder beider Reihen erhaltenen Producte sind folgende:

Angewendete Nr.

Substanz.	{ 1	1,370 = Talkerde	0,399 = 29,10 p. C.
	{ 2	2,000 = Talkerde	0,584 = 29,20 „ „
α	{ 3	0,941 = Kohlensäure	0,291 = 30,92 „ „
	{ 3	2,000 = Talkerde	0,740 = 37,00 „ „
β	{ 3	0,594 = Kohlensäure	0,185 = 31,14 „ „
	{ 4	2,000 = Talkerde	0,581 = 29,05 „ „
α	{ 4	0,966 = Kohlensäure	0,297 = 30,92 „ „
	{ 5	2,000 = Talkerde	0,582 = 29,10 „ „
α	{ 5	0,846 = Kohlensäure	0,263 = 31,08 „ „
	{ 6	1,176 = Talkerde	0,342 = 28,23 „ „
	{ 6	0,936 = Kohlensäure	0,292 = 30,86 „ „
	{ 7	2,000 = Talkerde	0,691 = 34,50 „ „
γ	{ 7	2,697 = Talkerde	0,926 = 34,33 „ „
	{ 7	0,968 = Kohlensäure	0,301 = 31,10 „ „
α	8	1,079 = Talkerde	0,314 = 29,10 „ „

Die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung derselben Reihe 1, 2, 4, 5, 6, 8 zeigt auf geeignete Weise, dass die anscheinende Unthätigkeit der ursprünglichen Lösungen weder von ihrem Alter, noch von der Temperatur, bei welcher sie dargestellt und gemischt worden sind, herrührt.

Was die Abweichung der Nummern 3 und 7 betrifft, so zeigt sie, dass ein Unterschied von 60 Centigraden in der Temperatur einen hinlänglichen Einfluss auf die Veränderung der Sättigung und der Hydratation der kohlensauren Talkerde ausübt.

Wenn man endlich kohlensaure Talkerde aus Chlormagnesium und kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron darstellt, so erhält man ein Product, das nach dem Auswaschen, Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen folgende Resultate liefert:

α	{ Angewendete Subst.	0,939 = 0,293 Kohlensäure = 31,20 p. C.
	{ Angewendete Subst.	1,002 = 0,291 Talkerde = 29,04 p. C.

Stellt man alle Zusammensetzungen in Procenten zusammen, so erhält man drei Talkerdecarbonate, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

	Versuch α	Theorie	Aequiv.	
CO ₂	31,03	31,76	275,00	Berzelius fand bei der Analyse von kohlens. Talkerde, die sich aus kohlensäurehaltigem Wasser abgeschieden hatte:
MgO	29,10	29,24	253,15	
3(HO)	39,87	38,98	337,50	
	100,00	99,98	865,65	
				31,5
				29,6
				38,9
				100,0

	Versuch β	Theorie	Aequiv.	
4(CO ₂)	31,14	31,51	1100,00	Berzelius fand bei einem mit CO ₂ , KO + MgO, SO ₃ dargestellten, aber mit kohlensaurem Kali verunreinigten Präparate
5(MgO)	37,00	36,25	1265,75	
10(HO)	31,86	32,24	1125,00	
	100,00	100,00	3490,00	
				30,25
				36,40
				33,35
				100,00

	Versuch γ	Theorie	Aequiv.
5(CO ₂)	31,10	30,76	1375,0
6(MgO)	34,33	33,98	1518,9
14(HO)	34,57	35,26	1575,0
	100,00	100,00	4468,9

Ich wiederhole es, die anscheinende Unthätigkeit der Lösungen ist weder von ihrem Alter, noch von der Temperatur abhängig; wir können deshalb zur zweiten Hypothese übergehen.

Da das zuletzt angewendete kohlensaure Natron sowohl als Hydrat, als auch wasserfrei sogleich die schwefelsaure Talkerde fällt, während das Carbonat der ursprünglichen Lösungen erst nach dem Glühen, niemals aber vorher fällt, so muss man für diese beiden Carbonate eine verschiedene Zusammensetzung annehmen.

Ich analysirte einige unter verschiedenen Umständen dargestellte Carbonate und mehrere Sorten von reiner schwefelsaurer Talkerde.

Die Details des Versuchs sind folgende:

Ich stellte eine gesättigte Lösung von schwefelsaurer Talkerde und eine andere von kohlensaurem Natron bei $+20^{\circ}$ dar. Die schwefelsaure Talkerde wurde in drei Theile getheilt, das kohlensaure Natron dagegen in zwei. Die erste Portion der Talkerdelösung wurde einer Temperatur von -20° ausgesetzt; nach dem Gefrieren wurden die am Boden des Gefässes befindlichen Krystalle auf Leinwand gebracht, und zuletzt zwischen Löschpapier unter einer Presse völlig ausgepresst. Die zweite Portion liess man an der freien Luft krystallisiren; die dritte wurde in einer Retorte, die sich in siedendem Wasser befand, erhitzt, bis das Salz bei 70° sich in hinlänglicher Menge abgesetzt hatte. Diese Krystalle wurden ebenfalls zwischen Papier ausgepresst.

Von den beiden Portionen des kohlensauren Natrons war

die eine bei -20° , die andere bei $+20^{\circ}$ krystallisirt. Die Analyse dieser Substanzen gab folgende Resultate:

Wasserfreie und neutrale schwefelsaure Talkerde, durch Mischen von schwefelsaurem Talkerdehydrat mit Schwefelsäure und Glühen des Gemisches in einem Platintiegel erhalten.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Wasserfreie und neutrale} \\ \text{schwefelsaure Talkerde, durch} \\ \text{Mischen von schwefelsaurem} \\ \text{Talkerdehydrat mit Schwe-} \\ \text{felsäure und Glühen des Ge-} \\ \text{misches in einem Platintiegel} \\ \text{erhalten.} \end{array} \right\} 1,466 = 0,492 \left\{ \begin{array}{l} \text{Vollkom-} \\ \text{men reine} \\ \text{Talkerde} \end{array} \right\} = 33,56 \text{ p. C.}$$

Vorstehende Talkerde

$$0,492 = 1,466 \left\{ \begin{array}{l} \text{Neutrale schwefelsaure Talk-} \\ \text{erde, durch Uebersättigen mit} \\ \text{Schwefelsäure und Glühen des} \\ \text{Gemisches erhalten} \\ \text{(0,974 SO}_3\text{)} \end{array} \right\} = 66,44 \text{ p. C.}$$

Vorstehendes wasserfreies schwefelsaures Salz

$$1,464 = 2,838 \text{ BaO, SO}_3 = 0,975 \text{ SO}_3 = 66,59.$$

Diese analytischen Versuche controliren sich gegenseitig und geben uns Resultate von vollkommener Uebereinstimmung. Ich werde mich derselben zur Bestimmung des Aequivalentes der Talkerde, und folglich auch des Magnesiums bedienen.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent der schwefelsauren Talkerde wird auf folgende Weise ausgedrückt:

		Berechnung	Versuch	Berzelius fand
SO ₃	501,16	33,56	33,56	34,22
MgO	253,15	66,44	66,44	65,73
	<hr/> 754,31	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 99,95

Nimmt man für das Aequivalent der Schwefelsäure die Zahl 500 an, so ist das der Talkerde 252,55 und das des Magnesiums 152,55, anstatt 158,3 der alten Zahl.

In den nachstehenden Analysen habe ich das Aequivalent 501,16 angenommen, um meine Resultate mit denen anderer Beobachter vergleichen zu können; wir schreiben demnach 153,15, obgleich man streng genommen 152,55 annehmen müsste:

bei -20° kryst. schwefelsaure Talkerde	3,000 = 1,464	wasserfreies Sulfat = 48,80
bei $+20^{\circ}$ kryst. schwefelsaure Talkerde	3,000 = 1,464	wasserfreies Sulfat = 48,80
bei $+20^{\circ}$ kryst. schwefelsaure Talkerde	3,000 = 1,940	im Vacuo abgegeb. HO = 38,80
" " " " "	5,000 = 1,940	im Vacuo abgegeb. HO = 38,80
" " " " "	0,620	d. Glühen abgegeb. HO = 12,40
" " " " "	5,000 = 2,440	neutr. wasserfr. Sulfat = 48,80
bei $+70^{\circ}$ kryst. schwefelsaure Talkerde	5,000 = 1,940	im Vacuo verlornes HO = 38,80
" " " " "	5,000 = 2,441	neutr. wasserfr. Sulfat = 48,82

Diese Analysen zeigen, dass von -20° bis zu $+70^{\circ}$ die schwefelsaure Talkerde stets mit gleicher Zusammensetzung krystallisirte.

Sie zeigen ferner, dass das Austrocknen der schwefelsauren Talkerde im Vacuum bei einem Punkte aufhört, der einer bestimmten Verbindung entspricht, wie man sich durch die nachstehenden procentischen Zusammensetzungen überzeugen kann.

		Theorie	Versuch	Berzelius	Longchamp	Wollaston	Gay Lussac
Kryst. schwefels. Talkerde bei -20° , bei $+20^{\circ}$ u. $+70^{\circ}$	MgO, SO_3	754,31	48,92	48,80	57,46	47	48,473
	$7(\text{H}_2\text{O})$	787,50	51,08	51,20	42,54	53	51,527
		1541,81	100,00	100,00	100,00	100	100,00
Im Vacuum getrocknete schwefelsaure Talkerde	$4\text{SO}_3, \text{MgO}$	3017,29	79,31	79,74			
	$7(\text{H}_2\text{O})$	787,50	20,69	20,26			
		3804,74	100,00	100,00			

Um meine Mittheilungen über die schwefelsaure Talkerde zu vervollständigen, bemerke ich, dass das schwefelsaure Salz, das im leeren Raume vier Aequivalente Wasser verloren hat, nach zweitägigem Aussetzen an die Luft zwei Aequivalente wieder aufgenommen hat, drei Aequivalente in vier Tagen und endlich nach Verlauf von zehn Tagen die ursprünglich verlorenen vier Aequivalente

Man kennt demnach jetzt:

Ich bemerke noch, dass die Entwässerung der schwefelsauren Talkerde im Oelbade, in Folge des beträchtlichen Zeitaufwandes unpractisch ist; dasselbe gilt auch von dem Erhitzen über freiem Feuer in einem Platintiegel, weil die den Wänden des Tiegels zunächst liegenden Theile sich schon zersetzen, wenn die anderen noch nicht entwässert sind. Aus diesem Grunde setze ich reine Schwefelsäure zu; man kann dann in einem Tiegel erhitzen und die Schwefelsäure nimmt bei ihrer Verflüchtigung die Gesammtmenge des Wassers der schwefelsauren Talkerde mit sich fort.

Unter diesen Bedingungen erhält man sicher ein durchaus neutrales und wasserfreies schwefelsaures Talkerdesalz, neutral, weil die Lösung der Verbindung auf keine Weise die empfind-

lichsten Reagenzpapiere verändert, wasserfrei, weil es einer ziemlich langen Zeit bedarf, um die Verbindung vollständig zu lösen. Die stark getrocknete schwefelsaure Talkerde hat demnach eine Eigenschaft, die ich früher schon bei dem durch Zersetzen des salpetersauren Kalkes erhaltenen Kalke gefunden habe, welcher auch mehrere Tage mit Wasser in Berührung bleiben muss, um sich vollständig zu zertheilen.

Ich gehe jetzt zur Analyse der verschiedenen kohlensauren Natronsorten über.

Da diese Verbindungen schnell verwittern, so analysirte ich diese Körper, nachdem ich sie wiederholt stark zwischen Fliesspapier ausgepresst hatte.

Reines kohlensaures Natron von einem Droguisten bezogen; ich löste dasselbe auf, liess es bei 12° krystallisiren, presste die Krystalle aus und schmolz sie endlich.

$$2,348 = 0,946 \text{ Kohlensäure} = 40,28 \text{ p. C.}$$

Dasselbe Carbonat, in der Rothglühhitze in einem Strome trockner und reiner Kohlensäure geschmolzen.

$$1,07875 \text{ Gr.} = 0,42175 \text{ Kohlensäure} = 39,09 \text{ p. C.}$$

$$0,879 \text{ „} = 0,344 \text{ Kohlensäure} = 39,55 \text{ p. C.}$$

Zusammensetzung:

		Theorie	Versuch	Versuch
CO ₂	275	41,35	39,22	40,28
NaO	390	58,65	60,78	59,72
	665	100,00	100,00	100,00

Schlüsse.

1) Das kohlensaure Natron verliert beim Schmelzen Kohlensäure.

2) Das fortgesetzte Schmelzen in einem Strom Kohlensäuregas verursacht einen grösseren Verlust, oder bewahrt mindestens das kohlensaure Salz nicht vor einem Verluste an Kohlensäure, der ohne Zweifel durch das längere Zeit unterhaltene Schmelzen entstanden ist.

Bei — 20° krystallisirtes kohlensaures Natron.

$$3,619 \text{ Gr.} = 1,016 \text{ geschmolz. Carbon.} = 0,413 \text{ Kohlens.} = 11,41 \text{ p. C.}$$

$$4,000 \text{ „} = 1,123 \text{ „} = 0,413 \text{ „} = 28,07 \text{ p. C.}$$

$$4,000 \text{ „} = 2,877 \text{ Totalm. d. Wassers} = 71,92 \text{ p. C.}$$

$$4,000 \text{ „} = 1,125 \text{ geschmolz. Carbon.} = 0,413 \text{ „} = 28,12 \text{ p. C.}$$

$$4,000 \text{ „} = 2,875 \text{ Totalm. d. Wassers} = 71,87 \text{ p. C.}$$

Daraus folgt:

	Berechnung		Versuch
CO ₂	275,0	11,68	11,41
NaO	390,0	16,57	16,68
15(HO)	1687,5	71,75	71,89
	2352,5	100,00	100,00

Bei — 20° krystall. kohlensaures Natron, darauf bei 100° getrocknet.

1,421 = 0,522 geschmolzenes Carbonat	36,73
1,421 = 0,897 verlorne Wasser	63,12

Bei + 20° krystallisirtes Carbonat.

4,000 = 1,475 geschmolzenes Carbonat	36,87
2,715 = 1,016 geschmolzenes Carbonat = 0,413 CO ₂	14,91
4,000 = 2,525 Wasser (Gesammtmenge)	63,12
3,000 = 1,875 im Vacuo abgegeben. Wasser	62,50
3,000 = 0,035 durch Glühen verlornes Wasser	1,16
3,000 = 1,090 geschmolzenes Carbonat	36,33

Anderes bei + 20° krystallisirtes Carbonat.

2,020 = 0,745 kohlensaures Carbonat	36,88
2,020 = 1,275 Gesammtmenge des Wassers	63,11

Berücksichtigt man die Quantität des wasserfreien kohlensauren Natrons und seine in dieser Reihe festgestellte procentische Zusammensetzung, so erhält man:

	Berechnung		Versuch
CO ₂	275	15,40	14,91
NaO	390	21,84	21,79
10(HO)	1125	62,76	63,28
	1785	100,00	100,00

Schlüsse.

1) Das bei — 20° krystallisirte kohlensaure Natron enthält mehr Wasser als das bei + 20° krystallisirte.

2) Wenn das erste im leeren Raume getrocknet wird, so verwandelt es sich in Carbonat von derselben Zusammensetzung wie das, was bei + 20° krystallisirte.

3) In allen bis jetzt analysirten Carbonaten ist die Quantität der erhaltenen Kohlensäure immer geringer als sie es nach der Berechnung sein sollte.

In eine Lösung von reinem kohlensauren Natron wurde ein Strom Kohlensäuregas in einer solchen Quantität geleitet, dass eine kleine Menge Bicarbonat erzeugt werden musste. Durch einmaliges Umkrystallisiren wurde das Bicarbonat entfernt; durch ein zweites Umkrystallisiren erhält man das neutrale Carbonat; durch ein drittes, das bei 30 — 40° vorgenommen wurde, erhält man neutrales Carbonat, das analysirt wurde.

Neutrales Carbonat.

3,59 Gr. = 1,43 trocknes Carbonat = Wasser 2,16 = 60,16 p. C.

Anderes von einem Droguisten bezogenes Carbonat, wie das vorstehende gereinigt.

3,2615 = trocknes Carb. 1,2485 = Wasserverlust 2,013 = 61,82 $\frac{0}{100}$
 1,063 = 0,173 = Kohlensäure 16,27 „
 3,639 = 1,416 = geschm. Carbonat 38,91 „
 2,348 = 0,914 = geschm. Carbonat
 = 0,372 CO₂ 15,84 „

Daraus folgt:

		Theorie	Versuch
CO ₂	390,0	23,24	23,07
NaO	275,0	16,39	16,27
9HO	1012,5	60,37	60,66
	1677,5	100,00	100,00

Da bisher alle Proben von kohlensaurem Natron beständig die schwefelsaure Talkerde gefällt hatten, so wurde ich natürlicherweise veranlasst, die Bicarbonate des Kalis und des Natrons zu untersuchen. Diese Bicarbonate wurden durch Auflösen des zweifach kohlensauren Natrons oder 'Kalis in Wasser, Concentriren der Lösung durch Sieden, um zuerst durch Krystallisation einfach kohlensaures Salz zu haben, Wiederauflösen dieses Salzes und Leiten von Kohlensäure in diese Lösung dargestellt. Das so erhaltene Salz wurde mit einer kleinen Quantität Wasser von 0° gewaschen und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet.

Was die Einwirkung dieser Bicarbonate auf die schwefelsaure Talkerde anbelangt, so brauche ich nur zu erwähnen, dass, wie es längst bekannt ist, diese Bicarbonate die Talkerdesalze nicht fällen. Ich hebe daher die kohlensaure Talkerde, die ich umsonst darzustellen versuchte, für einer andern Zeit auf.

Bicarbonat. Dritte Krystallisation.

0,7945 Gr. = 0,394 Kohlensäure 49,81 p. C.

Zweite Krystallisation.

0,9840 Gr. = 0,5075 Kohlensäure 51,57 „

I. Bicarbonat. Erste Krystallisation.

1,650 Gr. = 0,854 Kohlensäure 51,75 „

2,336 Gr. = 1,468 geschm. Carb. = 0,597 Kohlens. 25,55 „

Erste Krystallisation (im Vacuo getrocknet).

2,237 Gr. = 1,481 geschmolzenes Carbonat 63,38 „

II. Erste Krystallisation (im Vacuo getrocknet).

2,537 Gr. = 0,836 Wasser und Kohlensäure 36,62 „

1,995 Gr. = 0,224 Aufgefangenes Wasser 11,22 „

1,995 Gr. = 0,632 Kohlensäure durch Differenz 25,40 „

Zusammenstellung der Zusammensetzung der sub I. u. II. analysirten Bicarbonate:

		Theorie	Vers. I.	Vers. II.
2(CO ₂)	550,0	52,25	51,75	50,80
NaO	390,0	37,05	37,28	37,98
H ₂ O	112,5	10,68	10,97	11,22
	1052,5	99,98	100,00	100,00

*Zweifach kohlensaures Kali.**Getrocknetes und nur ausgepresstes Bicarbonat.*

1,301 Gr. = 0,513 Gesamtmenge der Kohlensäure 42,12 p. C.

Einmal gewaschenes, ausgepresstes und getrocknetes Bicarbonat.

1,223 Gr. = 0,548 Gesamtmenge der Kohlensäure 42,35 „

Dreimal gewaschenes, ausgepresstes und getrocknetes Bicarbonat.

1,183 Gr. = 0,511 Gesamtmenge der Kohlensäure 43,16 „

2,305 Gr. = 1,589 geschmolzenes Carbonat 68,93 „

2,305 Gr. = 2,015 neutr. schwefelsaures Kali 47,24 KO „

1,178 Gr. = 0,255 ein Theil der Kohlensäure 21,64 „

1,178 Gr. = 0,112 Wasser 9,51 „

Daraus entstehen die nachfolgenden Zahlen:

		Theorie	Versuch	Berzelius fand
2(CO ₂)	550,0	43,91	43,16	44
KO	590,0	47,10	47,24	47
H ₂ O	112,5	8,98	9,50	9
	1252,5	99,99	99,90	100

Ich bemerke noch, dass das zweifach kohlensaure Kali, in einer Röhre von 4 Millimeter Durchmesser in einem Oelbade erhitzt, bei 190° sich zu zersetzen beginnt und die Hälfte seines Wassers und seiner Kohlensäure abgieht. Sobald die Entwicklung dieser Körper aufgehört hat, erhöht man die Temperatur bis auf 200° ; in einigen Minuten ist die Reaction beendigt. Diese Methode ist eben so vollkommen als das Glühen.

Schlüsse.

Alle in dem Vorstehenden analysirten Carbonate enthalten eine zu geringe Menge Kohlensäure; eben so wie die einfach kohlensauren Salze geben die Bicarbonate im geschmolzenen Zustande ein Salz, das zu viel Natron oder Soda enthält.

In der analytischen Chemie muss man sich deshalb hüten, das Äquivalent einer Base aus der Zusammensetzung seines Carbonates berechnen zu wollen.

Die Schwierigkeit liegt, wie man sieht, in der Darstellung der hinreichend gesättigten Carbonate und Bicarbonate, welche zur Darstellung der durch doppelte Zersetzung erhaltenen unlöslichen Carbonate dienen sollen.

Darstellung von reinem einfach und zweifach kohlensaurem Kali und Natron.

Das zweifach kohlensaure Kali oder Natron enthält, wenn es durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein kohlensaures Alkalisalz erhalten worden ist, stets eine kleine Menge des letzteren. Es ist daher rathsam, das Salz in der Kälte zu lösen, die Lösung bei $+15^{\circ}$ mit Kohlensäure zu übersättigen, und die Lösung in ein Frostgemisch zu bringen. Nach dem Gefrieren bringt man die Masse auf feine Leinwand; das gefrorene Wasser schmilzt und läuft durch die Leinwand, während das Bicarbonat, dessen Temperatur durch das Schmelzen des Eises nicht über 0° steigt, auf der Leinwand zurückbleibt.

Man presst dann so schnell als möglich das Product aus, trocknet es zwischen Fliesspapier, und analysirt es sogleich.

Für die neutralen Carbonate derselben Basen verfährt man auf ähnliche Weise.

Alle meine Analysen der kohlensauren Salze bestätigen, dass das kohlensaure Natron zum Theil durch Wasserdämpfe bei er-

höher Temperatur zersetzt werden kann; ich untersuchte in Folge dieser Zersetzung, ob die Carbonate der Erden und Metallsalze in der Kälte oder in der Wärme durch Wasserdämpfe nicht eine ähnliche Zersetzung erleiden.

Einwirkung des Wasserdampfes auf die Carbonate.

1) Kohlensaures Natron, das sich in einer Porcellanröhre in einem Platinnachen befindet, zersetzt sich bei der zu seiner Schmelzung erforderlichen Temperatur (durch Wasserdampf, der bis auf 90° erhitzt und durch einen Luftstrom fortgetrieben wird).

Bringt man an dem Ende des Porcellanrohres einen Apparat an, den ich später unter dem Namen *Waschröhre* beschreiben will, in dem sich eine vollkommen klare ammoniakalische Lösung von Chlorbaryum befindet, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Es versteht sich von selbst, dass sich zwischen der Porcellanröhre und der Waschröhre ein Uförmiges gebogenes Rohr befindet.

2) Kohlensaures Natron, das nach dem vorläufigen Trocknen bei 100° geschmolzen worden war, wurde in Wasser gelöst; die Lösung wurde eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten; sie verlor beständig Kohlensäure, die unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln aufgefangen wurde.

3) Reines, gepulvertes, zwischen Fliesspapier getrocknetes kohlensaures Natron wurde in zwei tubulirte Retorten gebracht, so dass der Hals der Retorte oben nicht verunreinigt wurde. Nachdem der Tubulus der Retorte mit einem Kork verschlossen worden war, wurde der Hals der Retorte in eine mit Barytwasser angefüllte Röhre gebracht, so dass der Hals ungefähr drei Centimeter in das Barytwasser tauchte. Der eine dieser Apparate wurde in ein Bad mit siedendem Wasser, der andere unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht; es zeigte sich bei beiden Versuchen ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

4) Da selbst die stärksten Basen auf diese Weise ihre Kohlensäure abgeben, so liess sich voraussetzen, dass die unlöslichen kohlensauren Salze von der Regel keine Ausnahme machen würden.

Und in der That die kohlensauren Salze des Baryts, Kalkes, der Talkerde, des Bleioxydes und des Silberoxydes, die mit grosser Sorgfalt als Hydrate dargestellt und entweder der directen Einwirkung des bis auf 100°, oder bis auf 90° erhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, oder in den leeren Raum gebracht, oder bei 25° durch einen Strom feuchter, von Kohlensäure freier Luft behandelt worden waren, gaben alle Kohlensäure aus und erzeugten kohlensauren Baryt in beträchtlicher Menge.

Schlüsse.

Die kohlensauren Alkalien werden in der Rothglühhitze zum Theil durch einen Strom von Wasserdampf zersetzt; die Carbonate der Erden und Metalloxyde geben auch Kohlensäure bei 100 und 25° bei gewöhnlichem Drucke oder im Vacuum, unter dem Einflusse eines Stromes von Wasserdampf oder von feuchter Luft von sich. Aehnliche Erscheinungen sind auch von Rose beobachtet worden.

Schlussfolgerungen für die Anwendung des Mergels in der Agricultur.

Anstatt nun unsere Beobachtungen auf die Zersetzung der kohlensauren Alkalien, Erden und Metalloxyde zu beschränken, anstatt diese Thatsachen als ein anscheinende Schwierigkeit der Darstellung der vollkommen mit Kohlensäure gesättigten Carbonate zu betrachten, wollen wir jetzt untersuchen, was auf der Oberfläche der Erde vor sich geht und ob diese Eigenschaft der Carbonate uns nicht als ein zur Entwicklung der Pflanzen nothwendiges Factum erscheinen dürfte.

Da der künstliche kohlensaure Kalk dem des sogenannten kreidigen Bodens, und des kalkhaltigen Thones oder des Mergels analog ist, so entfernt man sich sicher nicht von der Wahrheit, wenn man annimmt, dass die Mergel, die so wohlthätig auf den Ackerbau einwirken, unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen, bei Gegenwart der atmosphärischen Luft sich wie bei den vorher erwähnten Versuchen zuerst erhitzen, dann eine gewisse Menge Wasser, und endlich Kohlensäure abgeben, welche durch den Wasserdampf mit fortgerissen wird.

Wir haben in dieser Zersetzung eine neue und reichliche Quelle von Kohlensäure, deren Kohlenstoff die Pflanzen auf-

nehmen können. Dieser fortwährende Verlust von Kohlensäure aus der Kreide muss mit der Temperatur und folglich auch mit dem hygrometrischen Zustande der Luft zunehmen, besonders wenn der Atmosphärendruck sich vermindert. Diese Erscheinung ist unter den Tropen deutlicher zu bemerken, als in den gemässigten Klimaten; sie muss auf markirtere Weise zu einer Zeit hervortreten, in welcher die Oberfläche unseres Planeten die höchste Temperatur hat; sie muss am intensivsten in den tieferen Schichten unseres Erdkörpers sein, wenn diese Schichten als Wasserdampf einen Theil des in ihnen enthaltenen Wassers abgeben; die Kohlensäureströme der Vulkane und selbst die gewisser Keller zu Paris, wenn dieselben längere Zeit verschlossen geblieben waren, müssen auf diese Ursache zurückgeführt werden.

Bei der Temperatur des Gefrierpunktes und in Folge dessen im Winter, müssen die verschiedenen, in der warmen Jahreszeit etwas basisch gewordenen Carbonate aus der Luft und aus dem atmosphärischen Wasser Kohlensäure wieder aufnehmen; sie werden auf diese Weise gewissermaassen die Vorrathskammern eines Körpers, der seinen gasförmigen Zustand bei Gegenwart von Wasserdampf, der durch die Sonnenstrahlen erwärmt worden ist, wieder annimmt.

Es versteht sich von selbst, dass dieses Alterniren in seiner Dauer durch die Menge des kohlensauren Salzes bedingt ist, welches die Ernten in dem Boden zurücklassen.

Ich verlasse diesen Gegenstand und bemerke schlüsslich, dass die theoretischen Interpretationen der in der vorstehenden Abhandlung studirten Phänomene, und folglich die ihrer Anwendung in der Natur vollkommen mit den hauptsächlichsten Schlüssen übereinstimmen, zu welchen Theodor von Saussure in seiner Arbeit über die Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft gelangt ist.

So sind also die Respiration der Thiere, die im Wasser und auf dem Lande leben, die Verbrennung organischer zur Beleuchtung und zur Heizung bestimmter Substanzen, die vulkanischen Eruptionen, die langsamen Verbrennungen aller leblosen vegetabilischen und animalischen Substanzen, die einer freiwilligen Zersetzung unter der Mitwirkung der Wärme, der Luft und der

Feuchtigkeit ausgesetzt sind, die nächtliche Exhalation der Vegetabilien, die Fortpflanzung der unzähligen grünen und rothen Körperchen, welche in süßen und stehenden Gewässern und im Meerwasser vegetiren, reichliche Quellen von Kohlensäure, zu deren wohlthätigem Einflusse auf die Vegetation noch die langsame Zersetzung der Kreide und des Mergels unter der Mitwirkung des durch die Sonnenstrahlen concentrirten Wasserdampfes zu rechnen ist.

Der Mergel würde demnach zu gleicher Zeit wirken als Verbesserungsmittel, weil er die Eigenschaften des Bodens verändert, ihn weniger compact und poröser macht, und als wesentliches Princip der Ernten durch die stickstoffhaltigen Substanzen, den Kalk und die Kohlensäure, die er zu liefern im Stande ist.

Schlüsse.

In der vorstehenden Abhandlung habe ich mich bemüht zu zeigen:

- 1) Eine analytische Methode für die Carbonate;
- 2) die Zusammensetzung zweier neuer Talkerdecarbonate:
 $4(\text{CO}_2)$, $5(\text{MgO})$, 10HO und $5(\text{CO}_2)$, $6(\text{MgO})$, 14HO ;
- 3) die Bestimmung des Aequivalents der Talkerde 252,55;
- 4) die Zusammensetzung dreier neuer Talkerdesulfate.

- 5) die Zusammensetzung zweier Natroncarbonate:

- 6) die Darstellung des möglichst gesättigten einfach und zweifach kohlen-sauren Kalis und Natrons.

7) Ich habe ferner gezeigt: 1) dass das geschmolzene kohlen-saure Natron Kohlensäure, selbst bei Gegenwart eines Stromes von trockner und reiner Kohlensäure verliert; 2) dass die Carbonate der Alkalien, Erden und Metalloxyde, theilweise durch den Wasserdampf und zwar die ersten bei der Rothglüh-hitze, alle aber bei 100° , bei 25° und bei 12° bei gewöhnlichem Drucke und im Vacuo zersetzt werden;

8) ich habe endlich Schlüsse gezogen auf die Anwendung des Mergels in der Agricultur.