
VIII. *Ueber eine neue Verbindung der kohlensauren Talkerde mit Wasser und über die Magnesia alba; von Dr. Julius Fritzsche in St. Petersburg.*

In einer grossen Menge einer concentrirten Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser, welche einen Winter hindurch im Zimmer in einem leichtbedeckten Glasballon gestanden hatte, fanden sich eine Menge von Krystallen, die sich bei genauerer Betrachtung als ein Gemenge aus zwei verschiedenen Salzen ergaben. Das eine bildete kleine Nadeln, welche gewöhnlich warzenförmig oder bündelförmig zusammengruppirt waren, und gab bei der Analyse genau die von Berzelius ¹⁾ angegebene Zusammensetzung, nach welcher es der Formel $Mg\bar{C} + 3H$ entspricht; es verwittert nicht, verändert sich beim Kochen mit Wasser nicht, und hat überhaupt gar keine ausgezeichneten Eigenschaften.

Das andere Salz dagegen, welches sich in tafelförmigen Krystallen bis zur Grösse einer Linse fand, unterscheidet sich schon durch seine Eigenschaften sehr wesentlich von jenem; es verliert nämlich, der Luft ausgesetzt, einen Theil seines Krystallwassers, und wenn man es unter Wasser erhitzt, so fängt es schon vor dem Siedpunkte desselben an Kohlensäure zu entwickeln, indem es sich dabei unter gleichzeitigem Wasserverluste in ein anderes Salz umwandelt.

Bei der Analyse dieses letzten neugebildeten Salzes namentlich war es von Wichtigkeit, die Menge der Kohlensäure ganz genau direct zu bestimmen; ich habe mich dabei

1) *Annales de chim. et de phys. T. XIV p. 377.*

dabei mit Erfolg eines kleinen Apparates bedient, der mir zweckmäßiger als die bisher angewandten erscheint, und den ich daher erst kurz beschreiben will, ehe ich die Resultate der Analysen angebe. Fig. 9 Taf. III stellt den Apparat in $\frac{1}{4}$ seiner wirklichen GröÙe dar, und macht die weitere Beschreibung unnütz; die doppelte Schlinge mit dem Haken ist von Platindraht, und dient dazu, den Apparat direct an den Balken der Wage zu hängen, wodurch die Wage weniger belastet wird. Man wägt zuerst den Apparat ganz leer, bringt nachher die zu untersuchende Verbindung (ist sie pulverförmig, mittelst eines kleinen Platinlöffels) in die eine Kugel und wägt wieder; nun gieÙt man mittelst eines langen Trichters vorsichtig die Säure in die andere Kugel, füllt beide Röhren, nachdem man sie vorher durch etwas Baumwolle von den Kugeln abgesperrt hat, mit kleinen Stückchen Chlorcalcium, legt obenauf wieder etwas Baumwolle und setzt dann die mit Glasröhren versehenen Korke auf. Jetzt wägt man den ganzen Apparat, der in diesem gefüllten Zustande höchstens 25 Grammen wiegt, und läÙt hierauf vorsichtig die Säure zu der kohlensauren Verbindung flieÙen; ist die Entwicklung der Kohlensäure beendet, so erwärmt man die Flüssigkeit, um die zurückgehaltene Kohlensäure vollends auszutreiben, läÙt den Apparat wieder ziemlich erkalten, und zieht, nachdem man mit der einen Röhre eine zweite Chlorcalciumröhre in Verbindung gebracht hat, durch die andere Röhre mit trockenem Munde die noch im Apparate befindliche Kohlensäure heraus. Der Gewichtsverlust bei abermaliger Wägung giebt nun, wie die folgenden Analysen beweisen, sehr genau, selbst bei kleinen Mengen, die Menge der verlorenen Kohlensäure an.

Die obenerwähnten tafelförmigen Krystalle gaben bei der Analyse folgende Resultate:

0,540 Grammen wurden stark gegläht, und liefsen

0,128 Magnesia zurück, welche Menge 23,70 Procent beträgt.

0,512 Grm. verloren in obigem Apparate 0,130 Kohlensäure, was 25,39 Proc. entspricht.

Die Menge des Wassers beträgt demnach 50,91 Proc. und die gefundene Zusammensetzung stimmt sehr genau mit der Formel $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 5\text{H}$.

	Gefunden.	Berechnet.	
Mg	23,70	23,55	} = $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 5\text{H}$.
$\ddot{\text{C}}$	25,39	25,19	
H	50,91	51,26	
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Es ist dies also ein neues Salz, welches zwei Proportionen Wasser mehr enthält, als das von Berzelius beschriebene; es bildet sich mit diesem gleichzeitig aus einer Auflösung der kohlensauren Magnesia in kohlensaurem Wasser, nur sind die Mengen des einen oder des anderen von der Temperatur abhängig, indem bei niedrigerer Temperatur mehr von dem neuen Salze, bei höherer aber mehr von dem anderen entsteht. Setzt man das neue Salz längere Zeit der Einwirkung der Luft aus, so werden die Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form undurchsichtig, und geben zwei Proportionen ihres Wassers ab; die Umwandlung geschieht aber nur sehr langsam, und nur bei dünnen Krusten, welche Monate lang gelegen hatten, war sie vollständig erfolgt. Die Eigenschaft zu verwittern, welche Berzelius und Andere dem Salze mit drei Proportionen Wasser ebenfalls zuschreiben, besitzt dieses aber bei der gewöhnlichen Temperatur durchaus nicht, und ich vermute deshalb, daß man das neue Salz schon früher gehabt, aber nicht erkannt hat; die Beschreibungen und Messungen der Krystalle von Brooke (Phil. Ann. Bd. VI S. 375) lassen ebenfalls vermuthen, daß er das neue Salz vor sich gehabt habe.

Erhitzt man dieses neue Salz unter Wasser, so werden die Krystalle schon bei $+50^{\circ}$ C. undurchsichtig, und bei $+75^{\circ}$ C. fangen sie an Kohlensäure zu entwickeln, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt; setzt man die Erhitzung so lange fort, als sich beim Kochen noch Kohlensäure entwickelt, so bleibt endlich eine Verbindung zurück, welche zwar noch die äufere Form der Krystalle besitzt, aber nach dem Trocknen an der Luft bei leisem Drucke ganz zu einem körnigen Pulver zerfällt. Diese Körner zeigen, unter dem Mikroskope betrachtet, stets eine bestimmte Form, welche Fig. 10 Taf. III darstellt; sie bestehen nämlich aus mehreren ungleichmäßig deutlich erkennbaren concentrischen Lagen einer strahlig krystallinischen Masse, welche sich in verschiedener Dicke um einen ebenfalls strahlig krystallinischen Kern gebildet haben. Oft sind sie so einfach wie dieser, oft aber auch zusammengesetzt, und zwar ganz so, wie ich die Monstrositäten des Amylums beschrieben habe, dafs zwei oder mehrere kleinere Körner noch von gemeinschaftlichen Lagen umgeben sind. Dafs es wirklich über einander gelagerte Schichten sind, und nicht etwa durch optische Täuschung nur so erscheint, davon kann man sich dadurch gewifs überzeugen, dafs man die Körner zerdrückt, wobei man die einzelnen Schichten stückweise ablösen kann; dabei sieht man auch oft die krystallinische Structur noch ausgezeichnet, indem nicht selten diese abgelösten Stücke auf ihrer äufseren Fläche eine Menge kleiner hervorstehender Spitzen zeigen. Die Gröfse der Körner ist sehr verschieden; das abgebildete, welches bei einer 240maligen Linear-Vergröfserung gezeichnet ist, hatte $\frac{1}{40}$ Linie Durchmesser, ich fand sie aber von $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{30}$ Linie Durchmesser. Bis zu dieser Gröfse sind die Körner lose und nehmen das Innere der Afterkrystalle ein; ausserdem aber finden sich noch viele kleinere, bis zu $\frac{1}{500}$ Linie Durchmesser, welche in Form von Stücken fest an einander hängen, und, indem sie die

Flächen der Afterkrystalle einnehmen, die Ursache sind, daß diese nicht von selbst zerfallen. Die Bildung dieser niedlichen Körner ist sehr leicht erklärbar, wenn man annimmt, daß die Zersetzung im Innern des Krystalls an einzelnen Punkten anfängt, und von ihnen aus weiter fortschreitet, wobei die zuerst gebildeten Massen eine Anziehung auf die sich später bildenden ausüben; da die Außenseite der Krystalle der Einwirkung der Wärme viel schneller ausgesetzt ist, so ist es natürlich, daß dort die Bildungen weniger regelmäßig erfolgen als im Innern.

Nicht immer aber bekommt man diese Verbindung rein, sondern sehr oft ist sie gemengt mit Krystallen der Verbindung $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$, indem überhaupt die Verbindungen der Kohlensäure mit der Magnesia eine große Tendenz haben, als dieses Salz zu krystallisiren, worauf ich nachher zurückkommen werde. Um ein reines Präparat zu erhalten, kocht man das Salz am besten anhaltend mit einer verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit, wobei man das fortgehende Ammoniak immer wieder ersetzt; es wird dabei kein Ammoniak in die Verbindung aufgenommen, und die Krystalle ändern sich vollkommen in die beschriebenen Körner um. So bereitet gaben sie bei der Analyse folgende Resultate:

0,171 Grm. gaben beim Glühen 0,072 Magnesia, welche Menge 42,10 Proc. beträgt.

0,334 Grm. verloren 0,121 Kohlensäure oder 36,22 Procent.

Es bleibt demnach für das Wasser 21,68 Procent.

Vergleicht man diese Resultate mit der von Berzelius gegebenen Zusammensetzung ¹⁾, nach welcher sie der Formel $3\text{Mg}\ddot{\text{C}} + \text{MgH}^4$ entspricht, so ergibt sich eine bedeutende Verschiedenheit zwischen beiden.

1) A. u. S. 390 n. f.

	3 Mg C + Mg H ^s enthält	Das körnige Salz enthält
Mg	44,69	42,10
C	35,86	36,22
H	19,45	21,68
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Resultate der Analyse des körnigen Salzes stimmen aber sehr genau mit der Formel $4\text{Mg C} + \text{Mg H}^s$ überein.

	Gefunden.	Berechnet.	
Mg	42,10	42,215	} = $4\text{Mg C} + \text{Mg H}^s$
C	36,22	36,135	
H	21,68	21,650	
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000	

und da die krystallinische Structur desselben mich anzu-nehmen berechtigte, dafs es eine constante Verbindung sey, so unternahm ich Versuche in der Absicht, auszumitteln, ob es nicht die Magnesia alba in reinem Zustande darstellte.

Die mikroskopische Betrachtung der Producte, welche ich erhielt, als ich Berzelius's Versuche über die Magnesia alba wiederholte, war mir dabei von grossem Nutzen, indem ich fand, dafs man bei allen Methoden, die Magnesia alba darzustellen, dann immer ein körniges Präparat erhält, wenn man das Kochen des anfangs als Flocken, ohne irgend eine bestimmte Form, erscheinenden Niederschlags einige Zeit fortsetzt. Obgleich diese Körner, deren grösste nur einen Durchmesser von $\frac{1}{100}$ Linie hatten, weder concentrische Lagen, noch eine krystallinische Structur zeigten, so hatten sie doch genau das Ansehen der durch Kochen des neuen Salzes erhaltenen kleineren Körner, an welchen sich jene, nur den

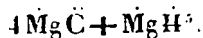
größerem zukommenden Eigenthümlichkeiten ebenfalls nicht erkennen lassen.

Ich analysirte nun zuerst ein durch sorgfältiges Kochen einer concentrirten Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser dargestelltes körniges Präparat.

0,313 Grm. gaben 0,133 Magnesia oder 42,49 Proc.

0,388 Grm. verloren 0,140 Kohlensäure oder 36,08 Procent.

Das Wasser beträgt demnach 21,43 Proc. und die Analyse stimmt hinreichend mit der Formel



Eine andere Menge desselben Präparats kochte ich nun, ohne es vorher getrocknet zu haben, zweimal mit neuen Mengen Wasser, und erhielt bei einer neuen Analyse des Rückstandes ganz das erwartete, von Berzelius angegebene Resultat, daß die Menge der Magnesia größer ausfiel. Berzelius setzte nun das Kochen dieses Präparats mit immer neuen Mengen von Wasser so lange fort, bis endlich die Analyse nach mehrmaligem Kochen keine Veränderung mehr anzeigte, und die oben angeführten Resultate gab, welche genau mit der Formel $3\text{Mg}\ddot{\text{C}} + \text{Mg}\ddot{\text{H}}^2$ stimmten. Nachdem ich aber die körnige Beschaffenheit des Präparats erkannt hatte, vermuthete ich, daß die Zersetzung durch Kochen mit Wasser noch weiter fortgehen würde, wenn man das Körnigwerden des Präparats vermeiden könne, da die Körner wahrscheinlich nur auf ihrer Oberfläche zersetzt, ihr Inneres aber von der Einwirkung des Wassers geschützt werde. Ich füllte daher eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron, und zwar, da die Umwandlung der Flocken in Körner bei vorwaltendem Magnesiasalze weit schneller geschah, als bei vorwaltendem Natron, mit einem großen Ueberschusse des letzteren; das Kochen der zusammengebrachten Lösungen setzte

ich nur so lange fort, bis sich unter dem Mikroskope in der flockigen Masse des Niederschlags ganz kleine Körner zu zeigen anfangen, filtrirte darauf und wusch den Niederschlag aus. Nun wurde er in eine große Menge Wasser eingerührt und damit stark gekocht, das Wasser darauf abgossen und der Niederschlag noch zweimal mit neuen Mengen Wasser anhaltend gekocht. So erhielt ich ein Präparat, welches aus ungemein kleinen Körnern bestand, denen aber noch etwas von der flockigen Masse beigemischt war; es wurde sorgfältig getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,235 Grm. gaben 0,111 Magnesia, also 47,23 Proc.

0,254 Grm. verloren 0,083 Kohlensäure, oder 32,67 Procent.

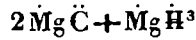
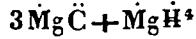
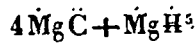
Es bleiben demnach für das Wasser 20,10 Proc.

Die erhaltene Magnesia gab bei ihrer Auflösung in Salzsäure keinen Rückhalt an Kohlensäure zu erkennen, und salzsaure Baryterde brachte in der Lösung nur eine höchst geringe Trübung hervor: eine andere Menge gab, mit Wasser übergossen, eine alkalische Reaction, und die abfiltrirte, mit einem Tropfen Salzsäure zur Trockne verdampfte Flüssigkeit hatte einige mikroskopische Krystalle von Chlornatrium gebildet, deren Menge aber zu unbedeutend war, um bestimmt werden zu können.

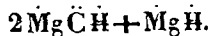
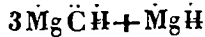
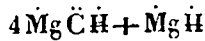
Die obige Analyse stimmt fast genau mit der Formel $2\text{Mg}\ddot{\text{C}} + \text{MgH}^3$.

	Gefunden.	Berechnet.
Mg	47,23	46,54
$\ddot{\text{C}}$	32,67	33,19
H	20,10	20,27
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Vergleicht man nun die drei Formeln



unter einander, so ergibt sich, daß das Verhältniß des Sauerstoffs der Magnesia zu dem des Wassers sich in allen wie 1 : 1 verhält, zu dem der Kohlensäure aber in allen verschieden ist, und es läßt sich aus diesen Formeln keine einfache Erklärung des durch das Kochen mit Wasser entstehenden Zersetzungsprocesses ableiten. Setzt man dagegen die Formeln so um, daß jede Proportion Magnesia mit einer Proportion Wasser verbunden angenommen wird, so entstehen daraus folgende Formeln, nach welchen sich jener Zersetzungsprocess leicht und vollkommen erklären läßt:



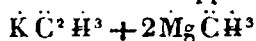
Die erste derselben muß man als eine bestimmte Verbindung und als die wahre Magnesia alba im reinen Zustande betrachten, da sie sich durch directe Zersetzung eines krystallisirten Salzes, selbst bei gegenwärtigem Aetzammoniak, bildet, eine krystallinische Structur zeigt, und außerdem jedesmal bei der Darstellung der Magnesia alba zuerst erhalten wird. Man kann sie betrachten als $4\text{Mg}\ddot{\text{C}} + \text{Mg}\ddot{\text{H}}^5$, und dieser Formel könnte man deshalb den Vorzug geben, weil darnach ihre Bildung aus $\text{Mg}\ddot{\text{C}} + 5\text{H}$ so erfolgt wäre, daß $\frac{4}{5}$ des Salzes ihr ganzes Wasser, $\frac{1}{5}$ aber seine ganze Kohlensäure verloren hätten; da sich aber die Zersetzung, welche sie durch Kochen mit Wasser erleidet, durch diese Formel nicht leicht erklären läßt, so muß man sie als $4\text{Mg}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}} + \text{Mg}\ddot{\text{H}}$ ansehen, indem man dann nur anzunehmen braucht, daß vom Wasser $\text{Mg}\ddot{\text{C}}\ddot{\text{H}}$ aufgelöst wird, und $\text{Mg}\ddot{\text{H}}$ gemengt mit der unzersetzten Verbindung zurückbleibt. Als solche Ge-

menge muß man die beiden letzten der obigen Formel betrachten, und es als zufällig ansehen, daß Berzelius am Ende seiner Kochungen gerade ein der Formel $3\text{MgCH} + \text{MgH}$, und ich ein der Formel $2\text{MgCH} + \text{MgH}$ entsprechendes Verhältniß erhielt. Das Verhältniß von $4\text{MgCH} + \text{MgH}$ zu MgH muß unbestimmt seyn, und sich nach der Menge des Wassers richten, mit welchem man gekocet hat; es werden nicht nur alle mögliche Zwischenglieder zwischen obigen Formeln existiren, sondern wahrscheinlich wird sich die Zersetzung auch noch weiter führen lassen. Demnach wird auch wohl die Magnesia alba des Handels bei der Darstellung im Großen jedesmal verschieden ausfallen; denn da man, um ein leichtes Präparat zu erhalten, das Körnigwerden des Niederschlags vermeiden muß, so wird gewiß schon durch das Auswaschen ein Theil der flockigen Verbindung zersetzt.

Es bleibt mir nun noch übrig von der Tendenz zu sprechen, welche die Verbindungen der Magnesia mit der Kohlensäure zeigen, als das Salz $\text{MgC} + 3\text{H}$ zu krystallisiren. Erhitzt man eine Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser bis ungefähr 50°C . und erhält sie bei dieser Temperatur, so sondert sich nur dieses Salz in Krystallen aus; derselbe Umstand tritt ein, wenn man eine nicht zu kleine Menge des tafelförmigen Salzes in Wasser erhitzt, und die Temperatur bis zur Austreibung der Kohlensäure, nicht aber bis zum Kochpunkte steigert, wobei sich zuerst jene Auflösung bildet, die sogleich wieder Krystalle ausscheidet. Kocht man das tafelförmige Salz eine kleine Weile in Wasser, so daß die Krystalle undurchsichtig geworden sind und sich etwas Kohlensäure entwickelt hat, unterbricht aber nachher das Kochen und läßt die Krystalle mit der Flüssigkeit stehen, so wandeln sich die so veränderten Krystalle in einiger Zeit in ein Haufwerk der Verbindung

$\text{MgC} + 3\text{H}$ um. Den Anfang dieser Umwandlung erkennt man daran, daß sich die Krystalle fest an den Boden des Gefäßes ansetzen; sie geschieht um so schneller, je weniger Kohlensäure entwickelt worden war, und war diese Menge gering, so ist sie oft nach 24 Stunden schon vollendet, während sie sonst 2 bis 3 Tage Zeit erfordert. Erhitzt man das tafelförmige Salz unter Wasser längere Zeit bei einer Temperatur von $+50^\circ \text{C.}$, so ändert es sich ganz in ein Haufwerk von Krystallen von $\text{MgC} + 3\text{H}$ um. Setzt man das tafelförmige Salz in einer verschlossenen Glasröhre der Wirkung des Sonnenlichts aus, so werden zwei Proportionen Wasser frei, und das Salz ändert sich mit Beibehaltung seiner Form gänzlich in Krystalle von $\text{MgC} + 3\text{H}$ um.

Fällt man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron, gleichviel ob das eine oder das andere Salz im Ueberschusse vorhanden ist, ob man bis $+50^\circ \text{C.}$ erwärmt oder nicht, so ändert sich in ein bis zwei Tagen die ganze Masse des Niederschlags in Krystalle von $\text{MgC} + 3\text{H}$ um. Uebergießt man das von Berzelius beschriebene Doppelsalz



mit Wasser, so ändern sich die Krystalle ebenfalls gänzlich in ein Haufwerk von Krystallen der erwähnten Verbindung um. In diesen beiden letzten Fällen bilden sich aber nicht selten auch Krystalle von $\text{MgC} + 5\text{H}$, und zwar desto mehr, je niedriger die Temperatur ist, in welcher die Veränderungen vor sich gehen.
