

passiven Zustand wieder an. Die Ursache davon liegt nicht in dem Sättigungsgrad der Säure mit Eisenoxyd, denn das eine Mal trat der passive Zustand ein, als das Verhältniss der Säure zum gelösten Oxyd war $= 2,5:1$, das andere Mal war es $= 2,3:1$ und das dritte Mal $= 2,4:1$, immer also war mehr Säure vorhanden, als dem neutralen Salze entspricht.

XXV.

Ueber ein Doppelsalz aus kohlen-saurem Kalk und Chlorcalcium.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de l'acad. de St. Petersbourg.*)

Beim Auflösen von krystallisirtem Chlorcalcium, welches zu technischen Zwecken in grosser Menge dargestellt worden war, blieb eine kleine Menge eines sandartigen Pulvers ungelöst, welches, so lange die Chlorcalciumlösung concentrirt war, ein gelbliches Ansehen hatte, in verdünnter Lösung aber nach einiger Zeit blendend weiss wurde. Dem Grunde dieses Verhaltens nachforschend, fand ich, dass das fragliche Pulver aus Krystallen einer Doppelverbindung von Chlorcalcium mit kohlen-saurem Kalk bestand, und dass die Veränderung seines Ansehens von einer Zersetzung herrührte, welche es durch Wasser erleidet. Uebergiesst man nämlich die Krystalle auf einer Glasplatte mit Wasser und betrachtet sie unmittelbar darauf durch das Mikroskop, so findet man sie in den ersten Augenblicken noch vollkommen durchsichtig und bemerkt keinerlei Veränderung an ihnen; bald aber beginnt auf ihrer Oberfläche zuerst eine Trübung und dann eine körnige Ausscheidung sichtbar zu werden; nach und nach verlieren sie, in Folge der allmählichen Auflösung des Chlor-

calciums, ihre Durchsichtigkeit gänzlich, und endlich bleiben von ihnen nur zusammenhängende, der Form und Grösse der Krystalle entsprechende Gerippe von kohlen-saurem Kalk übrig. Bei der Berührung oder durch gelinden Druck zerfallen diese Gerippe, und bei der Betrachtung ihrer Bruchstücke durch das Mikroskop erkennt man, dass sie grösstentheils aus Rinden bestehen, welche durch Aneinanderreihung sehr kleiner *kugeliger* Massen entstanden sind; zwischen ihnen finden sich auch einzelne Kugeln und andere kleine Gemengtheile von nicht deutlich erkennbarer Form, aber keinerlei deutlich-krystallinische Bildungen. Aus diesem Verhalten folgt nothwendig, dass das Doppelsalz sich als solches aufgelöst haben muss, und dass der kohlen-saure Kalk sich erst aus dieser, unmittelbar nach dem Entstehen sich zersetzenden Auflösung abgeschieden hat; aus der Kugelform aber, welche er dabei annimmt, ergiebt sich, dass seine Ausscheidung in einem, nach G. Rose *) der Kreide eigenthümlichen, dritten heteromorphen Zustande stattgefunden hat, welchem der Name des amorphen beigelegt worden ist.

Bei der Beobachtung dieser Zersetzung erkannte ich ausserdem noch, dass das fragliche Pulver nicht aus reinem Doppelsalze bestand, sondern mehrere fremdartige Beimengungen enthielt, namentlich Körner von Quarzsand, kleine Krystalle von Gyps und noch andere kleine Krystalle, welche sich ohne Rückstand auflösten und wahrscheinlich aus Kochsalz bestanden; die letzteren namentlich waren sehr klein und konnten durch die weiter unten beschriebene Behandlung grösstentheils entfernt werden.

Da das Doppelsalz nur in sehr kleiner Menge in der ganzen Masse des Chlorcalciums vertheilt und nur selten nesterartig in etwas grösserer Anhäufung näher beisammen sich fand, so gelang es mir nicht, es ohne Anwendung von Wasser zu sammeln, um es aber in möglichst unzersetztem Zustande zu erhalten, verfuhr ich auf folgende Weise. Das grösstentheils aus compacten Krystallmassen und nur auf der Oberfläche aus einzelnen Krystal-

*) Dies. Journ. LXXXI, 837.

len bestehende Chlorcalcium wurde nach dem Zerschlagen der Flasche, in der es sich gebildet hatte, in kleine Stücke zerschlagen und in einem Porcellangefässe unter beständigem Umrühren aus einer Spritzflasche mit einem feinen Wasserstrahle bespritzt; sobald die gebildete Auflösung das Chlorcalcium beinahe bedeckte, wurde sie abgossen und so fortgefahren, bis nur noch wenig Chlorcalcium ungelöst geblieben war, welches nun mechanisch entfernt wurde, indem die Flüssigkeit mit dem in ihr enthaltenen Bodensatze durch ein Nesseltuch geseiht wurde, dessen Maschen hinreichend gross waren, um den Krystallen des Doppelsalzes den Durchgang zu gestatten. Aus der durchgeseihten Flüssigkeit setzte sich nun bald eine Schicht des Doppelsalzes als sandartiges Pulver ab, welches auf ein Seiltuch von feinem Nesseltuche gebracht und auf diesem durch mehrmaliges Eintauchen in die abgelaufene Flüssigkeit, so wie auch durch Aufgiessen neuer Chlorcalciumlösung von allen feineren Gemengtheilen möglichst getrennt wurde; dann wurde das Nesseltuch mit dem darauf zurückgebliebenen Doppelsalze so lange zwischen Fliesspapier gepresst, bis fast alle ihm anhängende Flüssigkeit aufgesogen worden war, und zuletzt noch das vom Nesseltuche abgenommene Doppelsalz durch weiteres Pressen zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier möglichst von aller Mutterlauge befreit. So wurde es endlich in ziemlich trockenem Zustande erhalten, in welchem ich es zu Analyse I. unmittelbar anwendete, weil ich der Meinung war, es müsse hygroskopisch sein; später aber fand ich, dass es im Gegentheile, wenigstens in der trockenen Luft unserer geheizten Zimmer, beim Liegen an derselben noch etwas Wasser verlor und dann ein vollkommen trockenes Ansehen erhielt. Da aber in dieser trockenen Luft krystallisirtes Chlorcalcium trocken bleibt und eine Lösung davon zu Krystallen eintrocknet, so konnte diese Trockenheit keinen Beweis für die Entfernung alles anhängenden Chlorcalciums abgeben, und da ferner wegen der Zersetzbarkeit des Doppelsalzes eine weitere Behandlung desselben mit Lösungsmitteln zur Entfernung der ihm noch anhängenden Mutterlauge nicht angewendet werden konnte,

so war es unmöglich, das Doppelsalz in vollkommen reinem Zustande zu erhalten; die Analysen desselben konnten daher auch nur annähernde Resultate geben, dennoch aber ergibt sich aus ihnen mit Bestimmtheit, dass das Doppelsalz aus 1 At. Chlorcalcium, 2 At. kohlensaurem Kalk und 6 At. Krystallwasser zusammengesetzt ist.

I. 2,000 Grm. wurden mit Wasser übergossen und, während zuweilen umgerührt wurde, damit so lange stehen gelassen, bis die vollständige Zersetzung erfolgt war, worauf der ungelöst gebliebene Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei $+110^{\circ}$ C. getrocknet, und nun gewogen wurde; seine Menge betrug 0,960 Grm., beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure liess er aber einen 0,020 Grm. betragenden, grösstentheils aus Quarzsand bestehenden unlöslichen Rückstand, und es waren also nur 1,980 Grm. Doppelsalz angewendet und nur 0,940 Grm. oder 47,47 p.C. kohlensaurer Kalk erhalten worden. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und gab 0,628 Grm. geglühten schwefelsauren Kalk, welche 0,512 Grm. oder 25,86 p.C. wasserfreien Chlorcalciums entsprechen. Als Verlust waren demnach 26,67 p.C. Krystallwasser erhalten worden.

II. 1,650 Grm. einer anderen Portion verloren beim Liegen an der Luft 0,011 Grm., und die rückständigen 1,639 Grm. liessen bei der Behandlung mit Wasser 0,778 Grm. unlöslichen Rückstand, wovon 0,014 Grm. in Chlorwasserstoffsäure unlöslich waren; 1,625 Grm. des Doppelsalzes hatten also 0,764 Grm. oder 47,01 p.C. kohlensauren Kalk gegeben. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und durch gelindes Glühen des erhaltenen Niederschlages 0,395 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, welche 0,438 Grm. oder 26,95 p.C. wasserfreiem Chlorcalcium entsprechen. Der Verlust an Krystallwasser betrug 26,04 p.C.

III. 2,710 Grm. einer neuen Portion gaben beim Auflösen in Salpetersäure in einem Geissler'schen Apparate einen Verlust von 0,544 Grm. Kohlensäure, es blieben aber dabei 0,085 Grm. unlöslicher Rückstand; es waren also

nur 2,625 Grm. Doppelsalz angewendet und daher 20,71 p.C. Kohlensäure = 47,22 p.C. kohlensaurer Kalk erhalten worden.

IV. 1,410 Grm. Doppelsalz wurden in Salpetersäure gelöst und liessen dabei 0,040 Grm. unlöslichen Rückstand; die Lösung der 1,370 Grm. des Doppelsalzes wurde mit salpetersaurem Silber gefällt und dadurch 0,910 Grm. geschmolzenes Chlorsilber erhalten, welche 0,225 Grm. oder 16,42 p.C. Chlor = 25,75 p.C. Chlorcalcium entsprechen.

V. 0,420 Grm. eines auf die weiter unten anzugebende Weise dargestellten Doppelsalzes gaben als in Wasser unlöslichen Rückstand 0,201 Grm. oder 47,85 p.C. kohlensaurer Kalk, welcher sich ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure löste; aus der wässrigen Lösung wurden durch Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und sorgfältiges Glühen des Niederschlages 0,098 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, welche 0,109 Grm. oder 25,95 p.C. Chlorcalcium entsprechen. Als Verlust waren also 26,20 p.C. Krystallwasser erhalten worden.

VI. 1,425 Grm. Doppelsalz verloren beim Erhitzen bis + 150° C. im Luftstrome 0,370 Grm. oder 25,96 p.C. Wasser.

Die gelbliche Farbe des Doppelsalzes rührte von einem geringen Metallgehalte her, dessen Gegenwart sich durch die dunkle Färbung zu erkennen gab, welche Schwefelwasserstoff in der durch Ammoniak neutralisirten Lösung in Chlorwasserstoffsäure hervorbrachte; er war aber viel zu unbedeutend, um bei der Analyse in Betracht gezogen zu werden, und wurde daher nicht weiter berücksichtigt.

		Gefunden:					
Berechnet:		I.	II.	V.			
1 At. Chlorcalcium	694,931 26,49	25,86	26,95	25,95	25,75	IV.	
2 At. kohlen. Kalk	1253,302 47,78	47,47	47,01	47,85	47,22	III.	
6 At. Wasser	675,000 25,73	26,67	26,04	26,20	25,96	VI.	
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>		
2623,233 100,00		100,00	100,00	100,00	100,00.		

Sehr bemerkenswerth ist die Rolle, welche das Krystallwasser in dem Doppelsalze spielt, denn auf seine Gegenwart ist die Existenz des Doppelsalzes basirt, und die beiden übrigen Bestandtheile trennen sich von einander, sobald das Krystallwasser ausgetrieben wird. Diess er-

kennt man durch das Mikroskop, und zwar daran, dass der kohlen saure Kalk in dem entwässerten Salze in einer ganz ähnlichen Form enthalten ist, wie in dem Rückstande von der allmählichen Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. Schon vor dem Benetzen des entwässerten Salzes mit Wasser kann man diess, an einzelnen Krystallen wenigstens, deutlich wahrnehmen, bei dem Benetzen aber findet man, dass das Wasser keine andere Veränderung hervorbringt, als die Ausziehung des Chlorcalciums aus den schon fertig gebildeten Gerippen von kohlen saurem Kalk. Diese Gerippe zerfallen eben so leicht als die bereits bei der Einwirkung des Wassers auf das nicht entwässerte Doppelsalz beschriebenen, und wie diese bestehen sie aus körnigen, theils kugeligen, theils spindelförmigen Gebilden, an denen ich niemals eine deutliche Krystallform erkennen konnte; ob die spindelförmigen Körper vielleicht eine Arragonitbildung sind, muss ich dahingestellt sein lassen. Die schnellere oder langsamere Erhitzung beim Austreiben des Krystallwassers fand ich von Einfluss auf die Beschaffenheit der Gerippe; bei einem sehr schnell in einem Platingefässe über freiem Feuer entwässerten Doppelsalze zerfiel der kohlen saure Kalk beim Benetzen mit Wasser grösstentheils von selbst zu einem feinkörnigen Pulver, während nach langsamem Erhitzen in Glasgefässen in einem Luft- oder Flüssigkeitsbade die Gerippe beim Benetzen zusammenhängend blieben, und auch nach dem Zerdrücken die Kugeln wenigstens noch mannichfach an einander gereiht erschienen. Alles diess hängt übrigens mit dem Umstande zusammen, dass die Krystalle des Doppelsalzes beim Entwässern aneinander backen, was nur durch ein theilweises Schmelzen des Doppelsalzes in seinem Krystallwasser geschehen kann; dadurch aber sind in Bezug auf den kohlen sauren Kalk dieselben Bedingungen gegeben, wie bei der Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. Dieses Zusammenbacken findet schon im Wasserbade statt, darin aber geht die Austreibung des Krystallwassers nur sehr langsam vor sich, denn nach mehr als vierstündigem Erhitzen im Luftstrome in einem in siedendem Wasser liegenden Kugel-

rohre war nur etwas mehr als die Hälfte des Wassergehaltes weggegangen; selbst als hierauf ein bei $+125^{\circ}$ C. kochendes Chlorcalciumbad angewendet wurde, ging der Rest des Krystallwassers fast eben so langsam weg, und ich musste zum Luftbade meine Zuflucht nehmen, um den Versuch schneller zu beendigen.

Den Bedingungen nachforschend, unter welchen sich das Doppelsalz gebildet hatte, fand ich, dass dieselben in dem Umstande lagen, dass die Chlorcalciumlösung zur Ausfällung metallischer Verunreinigungen mit einem Ueberschusse von Einfachschwefelnatrium behandelt worden war. Diese Lösung stammte von der Platinreinigung nach einer Methode von Döbereiner her, bei welcher die rohe Platinlösung mit Aetzkalk gefällt und die vom erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und bis zur Zerstörung des Platinchlorids geglüht wird. Die durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser erhaltene Lösung war nach dem Abscheiden des pulverförmigen Platins zuerst mit Aetzkalk so lange versetzt worden, als noch ein Niederschlag entstand, dann filtrirt und unter Zusatz von etwas Einfachschwefelnatrium in einem gusseisernen Kessel abgedampft worden, bis ihr Kochpunkt auf 120° C. gestiegen war. Nun hatte man nochmals Schwefelnatrium, und zwar im Ueberschusse hinzugesetzt, dann wieder filtrirt und die Flüssigkeit in grossen Glasflaschen von 60—70 Pfund Inhalt der Krystallisation überlassen. Dabei nun muss eine Anziehung von Kohlensäure aus der Luft stattgefunden und kohlen-saurer Kalk sich gebildet haben, dieser aber gleich im Entstehungs-momente mit dem Chlorcalcium eine Verbindung eingegangen sein. Ob dabei vielleicht ein kleiner Gehalt an basischem Chlorcalcium mitgewirkt habe, muss ich dahingestellt sein lassen, nothwendig zur Bildung des Doppelsalzes ist ein solcher aber nicht, denn ich erhielt es auch, als ich eine Lösung von reinem krystallisirten Chlorcalcium mit einem Zusatze von reinem krystallisirten Einfachschwefelnatrium bis zum Kochpunkte von $+120^{\circ}$ C. verdampfte und der Krystallisation überliess. Andererseits ist aber auch die Gegenwart einer Schwefelverbindung

kein nothwendiges Erforderniss zur Bildung des Doppelsalzes, denn ich erhielt es ebenfalls, als ich eine höchst concentrirte, mit Aetzammoniak versetzte Lösung von reinem Chlorcalcium an der atmosphärischen Luft stehen liess; das zu Analyse V. angewendete Präparat war auf diese Weise gewonnen. Durch künstliche Vermehrung des Kohlensäuregehaltes der über einer solchen Lösung stehenden Luft kann man die Bildung des Doppelsalzes beschleunigen, allein dann bilden sich leicht auch kugelige Ausscheidungen von reinem kohlen-sauren Kalk. Leitet man durch eine solche Lösung einen Strom von Kohlen-säure, so bleibt sie einige Zeit hindurch klar, und erst später erfolgt eine Ausscheidung entweder von Doppelsalz allein, oder auch gleichzeitig mit ihm von kohlen-saurem Kalk; beim Erhitzen aber trübt sich die klare Lösung sogleich durch Ausscheidung von kohlen-saurem Kalk in ausserordentlich feinkörnigem Zustande. Durch eine Lösung von kohlen-saurem Ammoniak entsteht in einer höchst-concentrirten Lösung von Chlorcalcium ein aus höchstfeinen mikroskopischen Blättern bestehender Niederschlag, welcher wahrscheinlich nichts anderes als das in Rede stehende Doppelsalz ist; diese Blätter haben aber gewöhnlich nur eine geringe Beständigkeit und zersetzen sich unter Ausscheidung von kohlen-saurem Kalk, wozu vielleicht die bei ihrer Bildung stattfindende Kohlensäureentwicklung das ihrige beiträgt. An einem unmittelbar nach der Bildung durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier erhaltenen, unzersetzt gebliebenen Präparate sah ich beim Behandeln mit Wasser eine ganz ähnliche Zersetzung vor sich gehen, wie bei dem Doppelsalze, zur Analyse konnte ich mir jedoch keine hinreichende Menge eines tauglichen Präparates darstellen.

Was die Krystallform des Doppelsalzes betrifft, so muss es, den Beobachtungen zufolge, welche mein verehrter College v. Kokscharow an mikroskopischen, aus ammoniakalischer Chlorcalciumlösung erhaltenen Krystallen angestellt hat, vorläufig unentschieden bleiben, ob sie zum rhombischen oder zum monoklinoëdrischen Systeme gehört. Im ersteren Falle bilden die Krystalle lange rhom-

bische Säulen ∞P , deren scharfe Seitenkanten durch eine sehr breite Fläche des Brachypinakoids $\infty \bar{P} \infty$ abgestumpft sind, und deren Enden durch zwei Flächen eines Makrodomas, $\bar{P} \infty$, zugeschärft sind. Im zweiten Falle bilden die Krystalle kurze rhombische Prismen mit mehreren schiefen Endflächen, deren eine sehr breit ist.

XXVI.

Einwirkung des Broms auf Stickoxyd.

Die Untersuchungen H. Landolt's über diesen Gegenstand (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 177) haben das Ergebniss geliefert, dass das Brom auf gleiche Weise wie das Chlor mit dem Stickoxyd Verbindungen liefert, welche der sogenannten chlorsalpetrigen Säure und der Chloruntersalpetersäure entsprechen. Aber der Verf. hat ausserdem auch noch die Bildung einer Bromsalpetersäure beobachtet, in welcher an Stelle von 3 At. Sauerstoff der Salpetersäure 3 At. Brom enthalten sind.

Wenn durch stark abgekühltes Brom trockenes Stickoxydgas langsam geleitet wird, so wird letzteres völlig absorbirt, das Brom färbt sich schwarzbraun und vermehrt ansehnlich sein Volum. Diese Flüssigkeit zersetzt sich schnell mit Wasser, indem sie sich entfärbt und Bromwasserstoff und höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs liefert. Bleibt die Temperatur des Broms zwischen -7 und -15° , so absorbirt 1 Aeq. Brom stets 1 Aeq. Stickoxyd, steigt aber die Temperatur über -4° , dann wechselt die Menge des aufgenommenen Stickoxydes.

Die Verbindung NO_2Br , *bromsalpetrige Säure*, bildet eine schwarzbraune Flüssigkeit von -2° Siedepunkt, welche in Wasser über 0° untersinkt und bei $+14^{\circ}$ Gasblasen von Stickoxyd entwickelt. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung $3 \cdot \text{NO}_2\text{Br} + 3\text{H} = 3\text{HBr} + \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Die Dämpfe der Substanz sind braunroth und haben nicht