

XLV.

Ueber die Bildung von Glauberit auf nassem Wege und über ein zweites Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalke.

Von

J. Fritzsche.

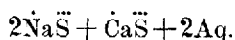
(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Beim Abdampfen der Lösung des Rückstandes von der Bereitung der Salzsäure nach der von Gregory vorgeschlagenen vortrefflichen Methode*) beobachtete ich die Ausscheidung eines in feinen prismatischen Nadeln krystallisirten Produktes, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, grosse Aehnlichkeit mit Gypskrystallen zeigte. Als ich jedoch diese Krystalle unter dem Mikroskope mit Wasser zusammenbrachte, fand ich sogleich, dass sie keineswegs Gyps seien, sondern diesen nur als Bestandtheil enthalten; sie lösten sich nämlich allmählich auf, noch ehe aber ihre Auflösung vollendet war, bildeten sich schon in ihrer nächsten Nähe neue Krystalle und diese wuchsen eben so schnell als jene verschwanden, bis nach wenigen Augenblicken der ganze Process vollendet war, und nun keine Veränderung mehr eintrat. Die neuen Krystalle, ebenfalls Prismen, und zwar theils einzelne, theils bündelförmig oder sternförmig gruppirte, liessen sich schon durch die sehr häufigen charakteristischen Zwillinge als Gypskrystalle erkennen und erwiesen sich auch bei der chemischen Untersuchung als solche; aus der Auflösung aber krystallisirte beim Eintrocknen schwefelsaures Natron und ich hatte es also mit einer Doppelverbindung von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurem Kalke zu thun. Da nun, wie man aus H. Rose's Untersuchungen über den Glauberit**) ersieht,

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLI. p. 375.

**) Pogg. Ann. XCIII. p. 606.

eine solche Verbindung auf nassem Wege darzustellen bisher nicht gelungen war, habe ich mich bemüht die Zusammensetzung der von mir erhaltenen auszumitteln. Dass die Analyse keine genauen Resultate geben konnte, geht schon aus der Unmöglichkeit hervor, so feine Krystallnadeln, welche sich bei Berührung mit Wasser zersetzen, mechanisch von aller anhängenden Mutterlauge zu trennen; um dies aber doch möglichst vollständig zu erreichen, habe ich sie nach dem Einsaugen der Mutterlauge durch mehrmals erneutes Fliesspapier mit Alkohol angefeuchtet, und dann zwischen Fliesspapier gerieben, bis dieses keine Feuchtigkeit mehr von ihnen aufnahm, wodurch ich ein trockenes Präparat von unveränderten Eigenschaften erhielt, welches auf folgende Weise analysirt wurde. 1,000 Grm. wurde bei $+ 180^{\circ}$ C. getrocknet und verlor dabei 0,080 Grm. oder 8 p. C. Wasser; bei weiterem Erhitzen fand nun kein Gewichtsverlust mehr statt. Die rückständigen 0,920 Grm. wurden mit Wasser übergossen und nach vollkommener Zersetzung der ausgeschiedene Gyps auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und gegläht; er wog 0,225 Grm. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung wurde zuerst mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, wodurch 0,050 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten wurde; diese entsprechen 0,068 schwefelsaurem Kalke, dessen Gesamtmenge also 0,293 Grm. oder 29,3 p. C. betrug. Aus der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch Baryt gefällt, und 1,157 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, welcher 0,397 Grm. Schwefelsäure entspricht; nach Abzug von 0,040 Schwefelsäure für den in der Auflösung als schwefelsaures Salz enthalten gewesenen Kalk bleiben 0,357 Grm. oder 35,7 p. C. an Natron gebundene Schwefelsäure, und der Rest als Natron angenommen, dessen direkte Bestimmung mir hier überflüssig erschien, beträgt 27,0 p. C. Diese Zahlen stimmen so nahe als nur möglich mit den nach der Formel



berechneten überein, welche ich demnach als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Doppelsalzes annehme.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
2 Na S	1780,958. 62,31.	27,27 Na	62,7 { 27,0 Na
		35,04 S	35,7 S
Ca S	852,401. 29,82.		29,3.
2 Aq.	224,96. 7,87.		8,0.
		2858,319. 100,00.	100,0.

Aus der Betrachtung dieser Zahlen ergibt sich, dass das Salz einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure enthielt, der sich auch durch den Geschmack zu erkennen gab; dieser nur höchst unbedeutende Ueberschuss rührt aber nur von einer Verunreinigung mit etwas saurem schwefelsauren Natron her und es kann kein Zweifel darüber obwalten, dass in die Zusammensetzung des Salzes nur neutrales schwefelsaures Natron eingeht.

Um zu ermitteln, in wiefern die Gegenwart eines sauren Salzes zur Bildung der neuen Verbindung nothwendig sei, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche nicht nur dargethan haben, dass das neue Doppelsalz auch aus ganz neutralen Lösungen mit Leichtigkeit erhalten werden kann, sondern auch zur Darstellung von Glauberit auf nassem Wege geführt haben, ein Resultat, welches zu erhalten sich H. Rose vergebens bemüht hat.

Beide Doppelsalze bilden sich, wenn man Gyps in feinvertheiltem Zustande mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron erhitzt; es hängt dann von der grösseren oder geringeren Concentration der Lösung, von der Temperatur und von der Dauer des Erhitzens ab, welche Verbindung man vorzugsweise erhält. Wenn man 50 Th. Glaubersalz mit 25 Theilen Wasser übergiesst, in welches man 1 Th. durch Fällen bereiteten und bei der gewöhnlichen Temperatur getrockneten Gyps eingerührt hat, und nun unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so löst sich Anfangs nur das schwefelsaure Natron auf, ohne auf den Gyps sichtbar einzuwirken. Schon bei ungefähr + 80° C. aber fängt die Flüssigkeit an breiartig dick zu werden, und durch das Mikroskop erkennt man als Ur-

sache dieser sehr auffallenden Veränderung die Ausscheidung einer grossen Menge feiner Krystallnadeln, welche an die Stelle der vollkommen verschwundenen Gypskrystalle getreten sind und die Flüssigkeit gleichsam schwammartig aufgesogen enthalten. Durch Filtriren durch ein heisses Filter und Pressen zwischen erhitztem Fliesspapier und heissen Ziegelsteinen gelang es mir nun zwar, die Mutterlauge grossentheils von den Krystallnadeln zu trennen, allein das eine dünne blattartige, zusammenhängende Masse bildende Präparat gab bei einer vorläufigen Analyse einen ungleich grösseren Gehalt an schwefelsaurem Natron, als obiges; da ich aber aus der vollkommenen Aehnlichkeit des Ansehens seiner Krystalle mit dem einer auf gleiche Weise in stark saurer Lösung sich bildenden Verbindung schliessen zu müssen glaube, dass beide eine gleiche und zwar die oben angegebene Zusammensetzung haben, so erkläre ich jenes Resultat der Analyse aus der Unmöglichkeit, die überaus feinen Krystallnadeln von einer so concentrirten Glaubersalzlösung hinreichend zu trennen.

Führt man mit dem Erhitzen der obenerwähnten breiartigen Flüssigkeit weiter fort, so bemerkt man sehr bald das Auftreten neuer, ebenfalls mikroskopischer Krystalle zwischen den Nadeln, und beim Kochen verwandelt sich gewöhnlich nach und nach die ganze Menge der Nadeln in diese neuen Krystalle, welche das Ansehen von Rhomboëdern haben. Dabei verliert die Flüssigkeit allmählich ihre breiartige Beschaffenheit, die neuen Krystalle setzen sich in ihr schnell zu Boden und durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, rasches Filtriren des Bodensatzes und Pressen oder Reiben zwischen Fliesspapier kann man diese Krystalle fast vollständig von anhängender Mutterlauge trennen. Bei ihrer Darstellung kann man die Bildung der Nadeln ganz oder wenigstens grossentheils vermeiden, wenn man eine grössere Menge Wasser z. B. eben so viel als schwefelsaures Natron anwendet; in einer solchen Lösung geht gewöhnlich mit dem feinvertheilten Gyps bis zum Kochen keine sichtbare Veränderung vor, beim Kochen verwandelt er sich bald vollständig in die erwähnten Krystalle, welche jedoch ge-

wöhnlich bedeutend kleiner sind, als die aus den Nadeln allmählich sich bildenden.

Dieselben Resultate erhält man, wenn man statt neutraler Lösungen saure anwendet, und selbst bei grossem Ueberschusse von Säure erhält man nur neutrale Produkte. Wenn man z. B. in einem Gemische von 1 Th. käuflicher englischer Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser so viel schwefelsaures Natron auflöst, als es bei der gewöhnlichen Temperatur aufnehmen kann, so erhält man eine Flüssigkeit, welche den feinvertheilten Gyps bei ungefähr $+ 80^{\circ}$ C. vollständig in das nadelförmige Doppelsalz umwandelt und welche man zuweilen sogar eine geraume Zeit bei der Siedhitze erhalten kann, ohne dass eine Umwandlung der Nadeln statt findet. Verdünnt man aber diese Flüssigkeit während des Kochens unter Umrühren durch Einspritzen von Wasser aus einer Spritzflasche, so wandeln sich bald die Nadeln vollständig in die anderen Krystalle um, und man kann sich auf diese Weise beliebig die eine oder die andere Verbindung verschaffen. Da nun die Mutterlauge von beiden bei der gewöhnlichen Temperatur nicht krystallisirt, so ist eine solche saure Flüssigkeit zur Darstellung der Präparate desshalb viel geeigneter als eine neutrale, weil sie eine viel vollständigere Trennung der Krystalle von der Mutterlauge als diese zulässt.

Die auf diese Weise zu erhaltenden Nadeln einer Analyse zu unterwerfen, habe ich für überflüssig gehalten, weil ich ihre Bildung aus derselben Flüssigkeit, welche die Verbindung $2\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Ca}\ddot{\text{S}} + 2\text{Aq.}$ geliefert hatte, im Vereine mit der Uebereinstimmung des übrigen Verhaltens als hinreichenden Beweis für eine gleiche Zusammensetzung ansehe.

Die rhomboëderartigen Krystalle haben sich bei der Analyse als Glauberit erwiesen; sie sind wasserfrei und erleiden beim Glühen keinen Gewichtsverlust. 2,500 Grm. wurden mit Wasser übergossen und nachdem die Zersetzung vollständig erfolgt war, die von dem ausgeschiedenen Gypse abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der geglühte Rückstand betrug 1,350 Grm. oder 54,0 p. C.;

er bestand aus schwefelsaurem Natron mit einer geringen Beimengung von Gyps, welche beim Wiederauflösen in wenig Wasser grossentheils zurückblieb und 0,040 Grm. oder 1,6 p. C. betrug. Die Lösung gab beim Füllen mit oxalsaurem Ammoniak noch einen Niederschlag, welcher 0,016 Grm. oder 0,64 p. C. Gyps entsprach und nach Abzug dieser beiden Mengen erhält man für die Menge des schwefelsauren Natrons 51,76 p. C. Die Rechnung nach der Formel $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Ca}\ddot{\text{S}}$ verlangt 51,09 p. C. und es kann also über die Zusammensetzung des Doppelsalzes nach dieser Formel kein Zweifel obwalten.

Da der in der Natur vorkommende Glauberit dem hemiprismatischen Systeme angehört, so sind auch die künstlichen mikroskopischen Krystalle zweifelsohne nicht Rhomboëder, wie es unter dem Mikroskope scheint, sondern verkürzte Prismen. Ich erhielt sie höchstens von $\frac{1}{80}$ Linie, oft aber auch kaum von $\frac{1}{500}$ Linie Durchmesser.

Das Verhalten des Wassers zum Glauberit ist ein anderes, je nachdem derselbe geglüht worden ist oder nicht, und zwar findet dies auf ganz gleiche Weise sowohl beim künstlichen als auch beim natürlichen von Villarubia statt. Das nichtgeglühte Doppelsalz ist durchsichtig; unter dem Mikroskope mit Wasser zusammengebracht sieht man dasselbe ungefähr eben so sich allmählich auflösen und dabei gleichzeitig Krystalle von schwefelsaurem Kalke sich abscheiden, wie ich dies bei dem anderen Doppelsalze oben beschrieben habe. Zuerst erscheinen die Krystalle wie angefressen, sehr bald aber entstehen in ihrer Nähe, sowohl auf ihnen aufsitzend, als auch um sie herum, kleine Gypskrystalle, welche schnell wachsen und sich theils dicht neben den verschwindenden Krystallen des Doppelsalzes zu sternförmigen oder bündelförmigen Aggregaten, theils in einiger Entfernung von ihnen zu einzelnen Individuen ausbilden, von denen letztere namentlich zuweilen einen Durchmesser der künstlichen Glauberitkrystalle um mehr als das Doppelte übersteigende Länge erreichen. Hat man dabei eine zur Auflösung des schwefelsauren Natrons nicht hinreichende Menge Wassers genommen,

oder liegen viele Krystalle nebeneinander, so verschwinden sie oft nicht vollkommen und es bleiben zwischen den Gypskrystallen abgerundete, aber immer noch durchsichtige Reste von ihnen zurück; durch Bewegen der Flüssigkeit oder Zusatz von etwas mehr Wasser verschwinden aber auch diese schnell und vollständig.

Anders verhält sich das geglühte Doppelsalz, welches schon im trockenen oder mit Alkohol befeuchteten Zustande sich durch seine Undurchsichtigkeit und durch die rauhe Oberfläche der Krystalle von dem ungeglühten wesentlich unterscheidet; auch die Cohäsion der Krystalle ist durch das Glühen bedeutend vermindert worden, indem sie nach demselben sich weit leichter zwischen zwei Glasplatten zerreiben lassen als vorher, und es hat daher durch das Glühen eine Veränderung im Aggregatzustande der Krystalle stattgefunden. Beim Uebergiessen mit Wasser behalten die geglühten Krystalle entweder ihre Form ganz oder theilweise bei, oder sie zerfallen ganz oder theilweise zu einem feinen, nur eine undeutliche krystallinische Struktur zeigenden Pulver. Hier wird ohne Zweifel nur das schwefelsaure Natron gelöst, während der schwefelsaure Kalk skelettartig ungelöst zurückbleibt; auch von ihm löst sich zwar eine kleine Menge auf, welche sich beim Verdampfen als wasserhaltige Krystalle wieder absetzt, allein sie ist verhältnissmässig sehr gering und die gebildeten Gypskrystalle sind ungleich kleiner als die aus dem wasserhaltigen Doppelsalze entstehenden.

Dieses Verfahren berechtigt uns zu zwei Schlüssen; erstens: dass der Glauburit von Villarubia auf nassem Wege gebildet sein muss, und zweitens: dass der geglühte Glauburit kein Doppelsalz mehr ist, oder mit anderen Worten, dass seine beiden Bestandtheile nicht mehr chemisch mit einander verbunden, sondern nur noch mechanisch neben einander gelagert sind. Letzteres findet auch auf das zuerst beschriebene Doppelsalz seine Anwendung, welches nach dem Glühen dieselbe Verschiedenheit beim Behandeln mit Wasser zeigt, wie der Glauburit.
