

der quantitativen Bestimmung leicht ausführbar ist, und als allgemeines Resultat ergibt sich, dass man bei der Bestimmung des Kalks als Aetzkalk weniger Gefahr läuft, unrichtige Resultate zu erhalten, als bei der Bestimmung als Carbonat.

LVII.

Ueber die künstliche Bildung von Gay-Lussit.

Von

J. Fritzsche.

(A. d. Bull. de. St. Petersbourg, t. VII.)

Wenn man Lösungen von Natriumcarbonat und Chlorcalcium zusammenbringt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher ganz das Ansehen von Kieselgallerte hat, und wenn man concentrirte Lösungen in einer Flasche stark zusammen schüttelt, so erhält man eine mehr oder weniger feste Gallerte. Ueberlässt man die so erhaltene Masse der Ruhe, so verändert sie nach einiger Zeit ihr Ansehen und ihre Beschaffenheit, und zwar auf verschiedene Weise je nach der Temperatur, dem Concentrationsgrade und den gegenseitigen Mengenverhältnissen der Flüssigkeiten.

Nimmt man 10 Raumtheile einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat (von 1,185 bis 1,200 spec. Gew.) und schüttelt dieselbe mit einem Raumtheile einer Chlorcalciumlösung von 1,130 bis 1,150 spec. Gew. zusammen, so erhält man ein eben nur noch flüssiges gelatinöses Magma, welches ziemlich durchsichtig ist und keine Spur von krystallinischen Bildungen durch das Mikroskop erkennen lässt. Nach sehr kurzer Zeit aber vermindert sich die Durchsichtigkeit der Masse, während sie zugleich dünnflüssiger wird, und durch das Mikroskop erkennt man, dass diess eine Folge des Auftretens sehr kleiner, gut ausgebildeter Krystalle ist,

mit welchen sich bald die ganze Masse erfüllt. Man sieht dabei gewöhnlich die gallertartige Masse in der Flüssigkeit mehr oder weniger aufsteigen und am Boden des Gefässes eine Flüssigkeitsschicht sich bilden, was wahrscheinlich von den zahlreichen, durch das Schütteln in die gelatinöse Masse eingemengten Luftblasen bewirkt wird; bald aber fangen die Krystalle an zu Boden zu sinken, die gelatinöse Masse verschwindet allmählich immer mehr und nach ungefähr 15 Minuten hat man nur noch einen am Boden liegenden pulverförmigen krystallinischen Niederschlag und eine darüberstehende, mehr oder weniger klare Flüssigkeit. Dieser Niederschlag nun ist *Gay-Lussit*, und zwar erhält man ihn gewöhnlich nur aus gleichförmigen, gut ausgebildeten Krystallen bestehend; zuweilen jedoch scheidet sich gleichzeitig mit ihm eine kleinere oder grössere Menge körniges Calciumcarbonat aus, was sich gewöhnlich schon dadurch zu erkennen giebt, dass die über den Krystallen stehende Flüssigkeit sich nicht sogleich klärt, sondern eine Zeitlang durch aufgeschwemmtes und erst später sich absetzendes Calciumcarbonat opalisirend bleibt. Diese Verunreinigung kann man jedoch gewöhnlich leicht vom *Gay-Lussit* trennen, sowohl durch Abschlämmen mit der filtrirten Mutterlauge, oder überhaupt mit einer hinreichend concentrirten Soda-lösung, als auch durch Seihen durch ein Tuch, welches hinreichend fein ist um nur das sehr fein vertheilte Calciumcarbonat durchzulassen, den *Gay-Lussit* aber zurückzuhalten. Eines solchen Tuches bedient man sich auch am besten zur Trennung des *Gay-Lussit's* von der Mutterlauge, worauf man ihn mehrmals rasch mit Wasser abspühlt, und dann durch Pressen zwischen oft erneutem Fliesspapiere schnell von aller anhängenden Flüssigkeit befreit. Durch Sammeln und Auswaschen auf einem Filter kommt man nicht so schnell zum Ziele, und setzt sich dabei der Gefahr einer beginnenden Zersetzung des Präparats aus, denn obgleich Wasser nicht sogleich zersetzend auf den *Gay-Lussit* einwirkt, so darf man ihn doch nur möglichst kurze Zeit damit in Berührung lassen.

Eine nicht weniger vollkommene Bildung von *Gay-Lussit* kann man auch durch andere als die angegebenen Mengen-

verhältnisse der obigen Lösungen sowohl, als auch mit concentrirteren Chlorcalciumlösungen und mit verdünnterer Sodalösung erreichen, wenn man dabei nur zwei Hauptbedingungen erfüllt, welche einerseits in einer gewissen Concentration der Sodalösung und andererseits in einem nicht zu grossen Verhältnisse des Chlorcalciums bestehen. So giebt z. B. ein Theil der obigen Chlorcalciumlösung auf 20 Theile gesättigte Sodalösung, ein reines Produkt, und die davon abfiltrirte Mutterlauge giebt auf neuen Zusatz von Chlorcalciumlösung neues, gleich schönes Produkt; ich konnte dies fünf Mal mit gleichem Erfolge wiederholen, beim sechsten Male aber fand schon eine geringe Ausscheidung von Calciumcarbonat statt, beim siebenten Male war sie schon sehr bedeutend, und beim achten Male endlich wurden nur noch sehr wenige Krystalle von *Gay-Lussit* gebildet, dagegen vorzugsweise kugelförmiges Calciumcarbonat. Daraus aber ergibt sich, dass man nicht nöthig hat, die Concentration der Sodalösung bis zur Sättigung zu steigern, und in der That erhielt ich ein tadelfreies Präparat als ich unmittelbar eine gesättigte Sodalösung mit dem vierten Theile ihres Volums Wasser verdünnte und nun die entsprechende Menge Chlorcalciumlösung zusetzte.

Als ich ferner zu 100 Th. gesättigter Sodalösung 10 Th. einer Chlorcalciumlösung von 1,300 sp. G. zusetzte, erhielt ich beim Schütteln eine so steife Gallerte, dass das Gefäss umgekehrt werden konnte, und dennoch war nach 15 Minuten alle Gallerte verschwunden und fast reiner *Gay-Lussit* lag am Boden des Gefässes.

Nicht ohne Einfluss auf die Bildung des *Gay-Lussit* aus der Gallerte ist die Dauer des Durchschüttelns, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt. Es wurden drei gleiche Gemenge bereitet, ganz in derselben Proportion wie beim ersten Versuche; das eine derselben wurde 15 Sekunden lang durchgeschüttelt und dann ruhig hingestellt; das zweite wurde ausserdem noch während der Umwandlung ungefähr von Minute zu Minute einmal horizontal umgeschwenkt, das dritte aber fortwährend stark durchgeschüttelt. Als nach ungefähr 15 Minuten das zweite Gemenge

vollkommen in reinen *Gay-Lussit* umgewandelt war, zeigten sich im ersten noch Reste von der Gallerte und auch kleine Mengen von Calciumcarbonat, im dritten aber war kein *Gay-Lussit* entstanden, sondern es hatte sich die Gallerte in einen sehr fein vertheilten, nicht weiter untersuchten Niederschlag verwandelt, welcher vielleicht krystallinisch war, aber wenigstens sehr undeutlich und verworren. Als jedoch dieses dritte Gemenge nun der Ruhe überlassen wurde, so verwandelte sich der Niederschlag im Verlaufe von 6—8 Stunden vollständig in reine Krystalle um, welche zwar dem Aussehen nach von den rasch gebildeten verschieden waren, nichts desto weniger aber sich bei der Analyse als reiner *Gay-Lussit* erwiesen. Eine solche langsame Bildung von *Gay-Lussit* und zwar immer in dieser letzten Form findet auch dann statt, wenn man Calciumcarbonat, sowohl frischgefälltes als auch bereits getrocknetes, mit einer concentrirten Sodalösung längere Zeit in Berührung lässt. Dabei kommt es jedoch auf den Zustand an, in welchem das Calciumcarbonat sich befindet, denn ich fand, dass ein, bereits in die rhomboëdrische Form übergegangenes Präparat keine Veränderung in Sodalösung erleidet, während ein von missglückten Versuchen zur Darstellung des *Gay-Lussit* herrührendes, mit Wasser mehrmals ausgekochtes Präparat, welches unter dem Mikroskope so fein vertheilt erschien, dass von Erkennung einer krystallinischen Form keine Rede sein konnte, beim Verweilen in Sodalösung nach Verlauf einiger Tage fast vollständig in *Gay-Lussit* umgewandelt worden war. Eben so hatte sich ein kugelförmiges Calciumcarbonat, welches sich in einer durch kohlensaures Ammoniak bei der gewöhnlichen Temperatur gefällten, verdünnten Chlorcalciumlösung nach nur 5 Minuten langem Stehen gebildet hatte, und nach dem Auswaschen auf einem Filter rasch zwischen Papier getrocknet worden war, beim Verweilen in einer concentrirten Sodalösung schon nach 10—12 Stunden theilweise in *Gay-Lussit* umgewandelt, und viel vollständiger war diess in derselben Zeit in einer gleichen Lösung geschehen, welcher einige Sodakrystalle zugesetzt worden waren, so dass also hierbei die Concentration der Flüssigkeit einen wesentlichen

Einfluss ausübt. Bildung von *Gay-Lussit* aus frischgefälltem Calciumcarbonat beobachtete ich in folgenden Fällen. In einer kochenden Lösung von 50 Grm. krystallisirtem Natriumcarbonat in 50 Grm. Wasser bildete sich beim Eintragen von 10 C.C. einer Chlorcalciumlösung von 1,130 sp. G., bald ein schwerer, unter dem Mikroskope als feinkörnige Flocken erscheinender Niederschlag, und als dieser mit der Flüssigkeit stehen blieb, welche bis auf ein Gesamtgewicht von 95 Grm. eingekocht war, verwandelte er sich im Laufe einiger Tage vollkommen in Krystalle von *Gay-Lussit*. Dasselbe fand in derselben Zeit statt, als ich eine grössere Menge der zum ersten Versuche angewendeten Flüssigkeiten (ungefähr 1 Liter), welche auf 50° C. erhitzt worden waren, stark zusammenschüttelte, wobei die anfangs entstandene Gallerte sich sehr bald in einen feinen Niederschlag umwandelte, der sich zu Boden setzte und beim Stehen mit nur einem kleinen Theile ihm gelassener Flüssigkeit in *Gay-Lussit* überging. Demzufolge wirkt also erhöhte Temperatur auf die Umwandlung der Gallerte in *Gay-Lussit* nachtheilig ein, und weitere in dieser Hinsicht angestellte Versuche haben diess bestätigt.

Die Krystalle des auf die angegebene Weise erhaltenen *Gay-Lussit's* haben, wie ich bereits erwähnte, ein ganz verschiedenes Ansehen, je nachdem sie entweder schnell unmittelbar aus der Gallerte sich gebildet haben, oder langsam aus Calciumcarbonat in einer Sodalösung entstanden sind. Beide Formen gehören aber Hrn. v. Kokscharoff's Aussprüche zufolge dem monoklinoëdrischen Systeme an, und zwar ist die Form der schnell gebildeten eine Combination vom Grundprisma mit einer (negativen?) Hemipyramide, also $\infty P.-P.$, während die der langsam entstandenen eine vollkommene monoklinoëdrische Pyramide darstellt, welche aus zwei Hemipyramiden $+ P$ und $- P$, ohne alle anderen Flächen, besteht. Die Krystalle der letzteren Form, welche auf den ersten Anblick eine grosse Aehnlichkeit mit Rhomben octaëdern haben, sind fast immer bedeutend voluminöser als die der ersteren, weil sie namentlich in der Richtung der Nebenaxen eine viel grössere Ausdehnung besitzen; sie bilden daher auch im trocknen Zustande ein gröberes Pul-

ver als die Krystalle der ersteren Form, und während diese sich mehlartig anfühlen, sind jene sandartig.

Beide Arten von Krystallen habe ich der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

I. 1,581 Grm. lufttrockner, langsam gebildeter Krystalle wurden durch Erhitzen mit Wasser zersetzt, und das ungelöst gebliebene, sorgfältig ausgewaschene Calciumcarbonat zur Austreibung der Kohlensäure 15 Minuten lang auf die in meiner Abhandlung über die Bestimmung des Kalks als Aetzkalk angegebene Weise geglüht, wobei 0,316 Grm. Rückstand erhalten wurden. Nach weiterem 15 Minuten langem Glühen wog der Rückstand nur 0,001 Grm. weniger, er hatte aber durchaus nicht die Beschaffenheit des aus reinem, durch kohlensaures Ammoniak gefällten Calciumcarbonate erhaltenen Aetzkalks, denn er war weder leicht zerreibbar, wie dieser, sondern bildete feste, harte Stücke, auch löschte er sich nicht mit Wasser, sondern zeigte beim Benetzen und Stehen damit weder eine Erhitzung noch ein Zerfallen. Da er nun ausserdem beim Auflösen in verdünnter Salzsäure, welches ziemlich langsam erfolgte, einen geringen Kohlensäuregehalt zeigte, und am Deckel des Platintiegels ein geringer Anflug bemerkbar war, welcher befeuchtetes Lakmuspapier augenblicklich stark bläute, so vermuthete ich einen Rückhalt von Natron darin, und ein solcher ergab sich auch als die salzsaure Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt und der Rückstand vom Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit geglüht wurde. Die dabei zurückbleibenden Chlorverbindungen gaben einen Gehalt von 0,010 Grm. Natriumcarbonat, und ausserdem waren in Folge eines grossen Gehaltes der Flüssigkeit an Ammoniaksalzen 0,003 Grm. Calciumcarbonat nicht ausgefällt worden. Das neugefällte Calciumcarbonat gab nun beim Glühen 0,296 Grm. eines ganz normalen Aetzkalks, welche 0,528 Grm. und mit obigen 0,003 Grm. 0,531 Grm. oder 33,59 p.C. Calciumcarbonat entsprechen. Aus der vom Zersetzen des angewendeten Präparats erhaltenen Flüssigkeit wurden 0,558 Grm. Natriumcarbonat erhalten, mit obigen 0,010 Grm. also 0,568 Grm. oder 35,91 p.C., und als Verlust bleiben demnach 30,55 p.C. Wasser.

II. 2,043 Grm. lufttrockner, schnell gebildeter Krystalle wurden auf gleiche Weise behandelt und bei der ersten Kalkbestimmung ein Rückstand von 0,406 Grm. erhalten, welcher sich dem obenbeschriebenen ganz gleich verhielt. Durch Auflösen in möglichst wenig Salzsäure und Fällen mit geringem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak wurden daraus 0,390 Grm. Aetzkalk erhalten, welche 0,696 Grm. oder 34,09 p.C. Calciumcarbonat entsprechen. Die abgedampfte erste Flüssigkeit gab 0,714 Grm. Natriumcarbonat, aus der zweiten aber wurden noch 0,017 Grm. davon erhalten, im Ganzen also 0,731 Grm. oder 35,78 p.C. Der Verlust betrug 30,13 p.C.

		In 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
			I. II.
CaCa_2O_3	100	33,78	33,59 34,09
CaNa_2O_3	106	35,81	35,91 35,78
$5\text{H}_2\text{O}$	90	30,41	30,50 30,13
	296	100	100,00 100,00

Das Vorhandensein eines Natrongehaltes in dem erhaltenen Calciumcarbonate und der alkalisch reagirende Anflug am Deckel des Tiegels, worin dasselbe geglüht worden war, haben mich zu Versuchen über den Grund dieses Verhaltens veranlasst, diese sind jedoch noch nicht geschlossen und ich behalte mir ihre Mittheilung vor.

Wasser zersetzt bekanntlich den *Gay-Lussit* und zwar wirkt es, wie H. Rose durch Auslaugungsversuche gefunden hat (Pogg. Ann. 93, 609), schneller auf das entwässerte Doppelsalz ein, als auf das wasserhaltige. Beobachtet man diese Einwirkung unter dem Mikroskope, so erscheint das entwässerte Salz, wenn man sich dazu der langsam gebildeten Krystalle bedient, zuerst ziemlich gleichmässig opalisirend und etwas bräunlich gefärbt; bald aber werden die Krystalle in ihrem Innern dunkler und vollkommen undurchsichtig, und scheinen dann gleichsam mit einer bräunlichen Hülle umkleidet, unter welcher man eine körnige Masse entstehen sieht, in welche sich endlich auch die bräunliche Hülle umwandelt. Als Resultat der Zersetzung erhält man ein Haufwerk von körnigem Calciumcarbonat, ganz ähnlich wie es auch aus dem wasserhaltigen Salze entsteht, welches zuerst ganz durchsichtig ist, und

sich von der Oberfläche aus allmählich in Körnerhäufchen umwandelt. Ob auch hier eine momentane Auflösung des Doppelsalzes als solches statt findet, muss ich dahingestellt sein lassen.

Ich will nun nur noch ganz kurz einiger Versuche erwähnen, welche ich mit concentrirten Chlorcalciumlösungen angestellt habe. Lässt man in eine gesättigte Sodalösung einzelne Tropfen einer Chlorcalciumlösung von 1,400 spec. Gew. einfallen, so sinken diese zu Boden, und da sie sich dabei mit einer gallertartigen Hülle umkleiden, so breiten sie sich auf dem Boden des Gefässes zu flachen, runden Kuchen aus. Die anfangs ganz durchsichtige Hülle wird bald opalisirend, die Kuchen schwellen durch Osmose allmählich an, und nehmen eine gewölbte, brodartige Form an, endlich aber wird die Hülle an einzelnen Punkten der gewölbten Oberfläche durchbrochen und es tritt aus ihnen die um vieles verdünnter gewordene Chlorcalciumlösung heraus; da diese sich sogleich mit einer unlöslichen Hülle umgiebt, so wird dadurch die Bildung unregelmässiger fadenförmiger, nach der Oberfläche zu wachsender Anhängsel veranlasst, welche ganz das Ansehen von Stalaktiten haben. Die Hüllen der zu einem mehrmals grösseren Volumen angewachsenen Tropfen wachsen durch Krystallbildung am Boden des Gefässes fest, und bekleiden sich durch allmähliche Vermischung der beiden Flüssigkeiten auch auf ihrer ganzen Oberfläche mit Krystallen, so dass sie endlich eine feste, krystallinische Kruste bilden; ein Theil des Chlorcalciums wenigstens bleibt aber in ihnen zurück, denn wenn man sie auch nach mehrtägigem Verweilen in der Sodalösung darin zerdrückt, findet augenblicklich eine gallertartige Ausscheidung in ihrer Umgebung statt. Die krystallinische Kruste besteht aus mehrerlei Krystallen, unter denen ich *Gay-Lussit* an seiner charakteristischen Form erkennen konnte; einer weiteren Untersuchung habe ich sie nicht unterworfen und beschränke mich hier auf die Beschreibung der Erscheinung.

Setzt man einer concentrirten Chlorcalciumlösung kleine Mengen von concentrirter Sodalösung zu, und schüttelt das Gemenge stark durch, so findet, ebenso wie im umgekehr-

ten Falle, eine gelatinöse Ausscheidung statt, und auch diese wandelt sich gewöhnlich nach kurzer Zeit mehr oder weniger vollständig in Krystalle um, welche die Form höchst dünner Tafeln haben. Als ich 30 C.C. einer Chlorcalciumlösung von 1,350 spec. Gew. mit 3 C.C. einer concentrirten Sodalösung zusammenschüttelte, nahm die gelatinöse Ausscheidung schon nach 5 bis 10 Minuten Krystallform an, und die Krystalle erhielten sich bei ruhigem Stehen einige Tage lang. Allmählig jedoch bildeten sie sich in lange, dünne Prismen um, und nach einiger Zeit waren auch diese verschwunden. Ueber die Natur dieser Krystalle kann ich keine weiteren Aufschlüsse geben, denn ihre Isolirung hat mir nicht gelingen wollen. Ich glaube aber vermuthen zu können, dass sie meinem Doppelsalze von Chlorcalcium und Calciumcarbonat angehören.

LVIII.

Chemisch-technische Mittheilungen.

Von

Prof. Bolley.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

1) Zur Genesis der Seide.

Aeltere und neuere Untersuchungen der Seidenfaser ergaben, dass dieselbe aus mehreren organischen Substanzen gemischt sei, die sich gegen Lösungsmittel verschieden verhalten.

Mulder, der nach Roard die erste vollständigere Untersuchung über die Seidenfaser anstellte, fand z. B. 28 bis 29 p.C. in Wasser lösliche Stoffe darin, und ungefähr 16,5 p.C. in starker Essigsäure lösliche Substanzen. Er hält den in Essigsäure löslichen Theil für *Albumin*, den in Wasser löslichen und nach dem Eintrocknen der Lösung noch lös-