

760	680	682	684	686	688	690	692	694	696	698	700	702	704	706	708	710	760
91	81,42	81,66	81,90	82,14	82,38	82,62	82,86	83,10	83,34	83,58	83,82	84,05	84,29	84,53	84,77	85,01	91
92	82,31	82,56	82,80	83,04	83,28	83,53	83,77	84,01	84,25	84,49	84,74	84,98	85,22	85,46	85,70	85,95	92
93	83,21	83,45	83,70	83,94	84,19	84,43	84,68	84,92	85,17	85,41	85,66	85,90	86,15	86,39	86,64	86,88	93
94	84,10	84,35	84,60	84,85	85,09	85,34	85,59	85,84	86,08	86,33	86,58	86,83	87,07	87,32	87,57	87,82	94
95	85,00	85,25	85,50	85,75	86,00	86,25	86,50	86,75	87,00	87,25	87,50	87,75	88,00	88,25	88,50	88,75	95
96	85,89	86,15	86,40	86,65	86,90	87,16	87,41	87,66	87,91	88,17	88,42	88,67	88,93	89,18	89,43	89,68	96
97	86,79	87,04	87,30	87,55	87,81	88,06	88,32	88,58	88,83	89,09	89,34	89,60	89,85	90,11	90,36	90,62	97
98	87,68	87,94	88,20	88,46	88,71	88,97	89,23	89,49	89,75	90,00	90,26	90,52	90,78	91,04	91,29	91,55	98
99	88,58	88,84	89,10	89,36	89,62	89,88	90,14	90,40	90,66	90,92	91,18	91,44	91,70	91,96	92,22	92,49	99
100	89,47	89,74	90,00	90,26	90,53	90,79	91,05	91,31	91,58	91,84	92,10	92,37	92,63	92,89	93,16	93,42	100
760	680	682	684	686	688	690	692	694	696	698	700	702	704	706	708	710	760

## Über künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Grossbetriebe.

Von

Clemens Winkler.

Durch die Gefälligkeit des Präsidenten des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Production, Herrn Dr. Max Schaffner in Aussig a. E., gelangte ich in den Besitz mehrerer beim chemischen Grossbetriebe entstandener und noch immer entstehender Gebilde, welche theils durch ihre Constitution, theils durch den Umstand, dass sie künstliche Nachbildungen wichtiger, weitverbreiteter Mineralien sind, Interesse gewähren. Es sei gestattet, auf Grund der erhaltenen Unterlagen über Entstehungsweise und Zusammensetzung derselben Folgendes zu berichten:

### 1. Schwefelkies.

Bei dem Verfahren der Schwefelregeneration aus Sodarückständen nach M. Schaffner wird bekanntlich der Schwefel in Gestalt eines feinpulverigen Niederschlags erhalten, den man, um ihn von anhaftenden Verunreinigungen, insbesondere freier Salzsäure, Gyps und Schwefelarsen, zu befreien und in verkäufliche Form überzuführen, bei 2 At. Dampfdruck in einem geschlossenen Kessel unter Wasser einschmilzt. Durch gleichzeitigen Zusatz von etwas Kalkmilch erreicht man hierbei ebensowohl die Neutralisation der freien Salzsäure, wie die Entfernung des Schwefelarsens, welches in sulfarsensaures Calcium übergeht und neben dem vorhandenen Gyps in der Flüssigkeit verbleibt, während der Schwefel sich in reinem Zustande als geschmolzene Schicht unter diese lagert und gesondert zum Abfluss gebracht werden kann.

Vor Entleerung des Schmelzkessels muss

das Dampfventil geöffnet und der Dampf abgelassen werden. Derselbe entweicht, gemengt mit Schwefelwasserstoff, durch ein gusseisernes Rohr, und dieses bekleidet sich hierbei im Laufe der Zeit innerlich mit einer Incrustation von Schwefelkies, welche nach den vorliegenden Proben bis zu 1 cm Stärke anwächst und bisweilen entfernt werden muss. Der so entstandene Schwefelkies ist kryptokrystallinisch, etwa von der Beschaffenheit des sogenannten Leberkieses. Das specifische Gewicht desselben betrug bei 15° 4,7336, seine Zusammensetzung erwies sich als die normale:

		Berechnet	Gefunden
Fe	55,88	46,63	46,33
2 S	63,96	53,37	52,52
Rückstand	—	—	1,86
	119,84	100,00	100,71

Gleich vielen natürlichen Kiesen zeigt auch das künstliche Gebilde ausgesprochene Neigung zur Verwitterung. Die Verwitterungsproducte sind in beiden Fällen dieselben; sie bestehen aus neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefel, welche sich der Reihe nach durch Wasser, verdünnte Salzsäure, Schwefelkohlenstoff extrahiren lassen.

### 2. Gyps.

Aus den zur Verarbeitung auf Schwefel gelangenden Laugen, wie die Auslaugung der oxydirend behandelten Sodarückstände sie liefert, und welche im Wesentlichen eine Lösung von Calciumpolysulfid und thio-schwefelsaurem Calcium darstellen, pflegt Gyps in wohl ausgebildeten monoklinen Krystallen anzuschliessen, die vielfach Zwillinge bilden und deren Kantenlänge 1 cm und darüber beträgt. Dieselben besitzen in Folge eines geringen Gehaltes an Schwefel-eisen grünliche Färbung und zeigten folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	Gefunden
Ca O	55,87	32,56	32,09
SO <sub>3</sub>	79,86	46,55	46,56
2 H <sub>2</sub> O	35,84	20,89	21,07
	171,57	100,00	99,72

## 3. Trona.

Das bei der Fabrikation der Ammoniak-soda erhaltene saure kohlensaure Natrium (Bicarbonat) wird, um es in Soda überzuführen, der Calcination unterworfen. Die Zersetzung ist jedoch gewöhnlich keine ganz vollkommene und so pflegt denn der calcinirten Soda noch eine geringe Menge sauren Salzes anzuhaften. Bei der Weiterverarbeitung derartiger Soda auf Krystallsoda wird dieselbe in Wasser gelöst und die Lauge in grossen Gefässen der Abklärung überlassen; es schießt dann daraus künstliche Trona in zum Theil prachtvollen, wasserklaren, monoklinen Krystallen an, die für gewöhnlich nicht, wohl aber in warmer Luft etwas, wenn auch nur ganz oberflächlich, verwittern. Ein derartiges, in der Ammoniaksodafabrik Ebensee entstandenes Product besass nach der Untersuchung durch Herrn Prof. Dr. B. Reinitzer in Graz ganz die Zusammensetzung der natürlichen Trona. Für diese wird, gemäss der Klaproth'schen Analyse, allgemein die Formel  $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  angenommen, doch stimmt hiermit der Befund nicht überein, welchen Joffre's Analyse der Trona von Fezzan und Boussingault's Analyse des Urao ergeben haben. Die von mir vorgenommene Untersuchung der künstlichen Trona von Ebensee führte auf die gleiche Abweichung, nämlich auf die Formel  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welche (verdoppelt gedacht) erfordert:

			Gefunden		
	Be-rechnet		Kunstl. Trona von Ebensee	Trona von Fezzan	Urao
3 Na <sub>2</sub> O	185,88	41,19	41,16	40,01	41,64
4 CO <sub>2</sub>	175,56	38,91	38,85	40,18	39,29
5 H <sub>2</sub> O	89,80	19,90	19,97	19,81	19,07
	451,24	100,00	99,98	100,00	100,00

## 4. Natrium-, Magnesium-, Chlorocarbonat.

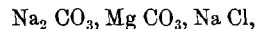
Während Verbindungen von Phosphaten oder Arseniaten mit Chloriden oder Fluoriden in verhältnissmässig grosser Zahl bekannt sind, finden sich die sogenannten Chlorocarbonate nur spärlich in der Natur vor. Ihr hauptsächlichster Vertreter ist das Bleihornerz oder der Phosgenit, dem gewöhnlich die Formel  $\text{Pb CO}_3$ ,  $\text{Pb Cl}_2$  gegeben wird. Die Entstehung eines krystallisirten Chlorocarbonats beim chemischen Grossbetriebe ist deshalb zweifellos von Interesse. Dieselbe

wurde ebenfalls in Ebensee beobachtet und zwar bei der Verarbeitung der dortigen stark chlormagnesiumhaltigen Salzsoole auf Soda nach Solvay's Verfahren. Nach vorheriger Sättigung mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammonium durchfliesst nämlich diese Soole einen Röhrenkühlapparat und hierbei setzt sich die in Rede stehende Verbindung als lästige, bis zu 10 cm Stärke anwachsende Incrustation an die Innenwand des gusseisernen Kühlrohres an, dasselbe zuletzt bis auf eine kleine Öffnung verengend. Sie bildet concentrisch über einandergelagerte Krystallschichten, die theils farblos sind, theils röthlich oder schwärzlich gefärbt erscheinen, je nachdem sich ihnen bei der Bildung etwas Eisenoxyd oder Eisensulfid beigesellt hatte.

Die Verbindung ist im Wesentlichen ein Chlorocarbonat des Natriums und Magnesiums, enthält aber auch, was bei der Art ihrer Entstehung nicht befremden kann, geringe Mengen Ammonium und Calcium, offenbar als isomorphe Vertreter der ersterwähnten Elemente. Nach Herrn Prof. Dr. B. Reinitzer in Graz besitzt sie folgende Zusammensetzung:

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	41,34
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,14
Mg CO <sub>3</sub>	31,65
Ca CO <sub>3</sub>	1,92
Na Cl	22,59
Fe S	0,04
	99,68

Hieraus berechnet sich die Formel



welche erfordert:

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,85	42,62
Mg CO <sub>3</sub>	84,15	33,88
Na Cl	58,37	23,50
	248,37	100,00

Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob vorstehende Formel die Constitution der Verbindung richtig wiedergibt. Man wird letztere vielmehr als ein kohlen-saures Natrium aufzufassen haben, dessen Natriumgehalt zu einem Viertel durch den einwerthigen Rest  $\text{Mg Cl}$  ersetzt ist, ebenso wie in der Trona die nämliche Ersetzung durch Wasserstoff stattgefunden hat, also als  $\text{Na}_3(\text{Mg Cl})(\text{CO}_3)_2$ . Demnach würde man beide Verbindungen vom Doppelmolekül des kohlen-sauren Natriums ableiten können, was sich vergleichend am besten wie folgt ausdrücken lässt:

Kohlensaures Natrium	Trona	Natrium-Magnesium-chlorocarbonat
CO " { O Na	CO " { O Na	CO " { O Na
{ O Na	{ O Na	{ O Na
CO " { O Na	CO " { O Na	CO " { O Na
{ O Na	{ O H	{ O (Mg Cl)

Ähnliche Reste hat man ja auch in anderen Chlorocarbonaten, sowie in Chlorophosphaten anzunehmen<sup>1)</sup>, so dass beispielsweise Bleihornersz  $(\text{Pb Cl})_2 \text{CO}_3$ , Apatit  $\text{Ca}_4(\text{Ca Cl})(\text{PO}_4)_3$ , Pyromorphit  $\text{Pb}_4(\text{Pb Cl})(\text{PO}_4)_3$  sein würde.

Das vorgedachte Natrium - Magnesiumchlorocarbonat ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem Wasser allmählich unter Abscheidung von kohlensaurem Magnesium zersetzt nach dem Vorgange:  $\text{Na}_3(\text{Mg Cl})(\text{CO}_3)_2 = \text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{Mg CO}_3 + \text{Na Cl}$ .

Das darin enthaltene kohlensaure Ammonium entweicht dabei mit den Wasserdämpfen. Dieselbe Zersetzung vollzieht sich beim Erhitzen der Krystalle im einseitig geschlossenen Glasrohr; zunächst tritt, weil die Verbindung Mutterlauge eingeschlossen enthält, Decrepitiren ein, dann werden die Krystalle unter Entweichen von Ammoniak, Wasser und Kohlensäure undurchsichtig, milchig trübe, und bei Glühhitze schmilzt der Rückstand zu einer röthlich gefärbten, porzellanartig erstarrenden Masse, aus welcher Wasser kohlensaures Natrium und Chlornatrium auszieht, während ein unlöslicher, aus Magnesia und kohlensaurem Calcium bestehender Rückstand verbleibt.

Die krystallographische und optische Untersuchung der in Rede stehenden Verbindung ist von V. Ritter von Zepharovich vorgenommen worden, hat aber Schwierigkeiten ergeben, weil die Krystalle krummflächig sind und anomale Doppelbrechung zeigen. Nach den angestellten Messungen glaubt von Zepharovich die Krystalle als Octaëder bezeichnen zu können, und er hebt hervor, dass hier zum ersten Male der merkwürdige Fall vorliege, wo ein kohlensaures Salz tesseral (regulär) krystallisire. Die gleichzeitig ausgesprochene Vermuthung, dass demselben diese Form durch seine Verbindung mit Chlornatrium aufgedrängt worden sei, kann nach dem über die chemische Constitution der Verbindung Gesagten kaum noch als zutreffend erachtet werden.

Freiberg, Sachsen, chemisches Laboratorium der Königl. Bergakademie, den 10. Juli 1893.

<sup>1)</sup> Vergl. P. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien, 2. Aufl. S. 48 und 64.

## Eine neue Jodquelle zu Roy in Österreichisch-Schlesien.

Von

M. Gläser und W. Kalmann.

Im September 1891 wurde uns ein Wasser zur chemischen Analyse eingesandt, welches laut gemeindeamtlichen Protocolles vom 9. September 1891 aus der dem Herrn Georg Baron von Beess gehörigen, auf Grundparcelle 808 erbohrten Salzquelle stammte.

Nach der inzwischen vom k. k. Finanzministerium erlangten Genehmigung zur Benutzung dieser Salzquelle zu Heilzwecken wurden wir von der Güter-Oberverwaltung ersucht, die Analyse in einem Fachjournale zu veröffentlichen, welchem Ersuchen wir mit diesem nachkommen.

Die Bestimmung der Halogene wurde derart durchgeführt, dass Cl, Br und J in Form ihrer Silberverbindungen zusammen gewogen wurden, die Jodbestimmung in einem besonderen Theile des Wassers im Allgemeinen nach der in Bunsen's Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer S. 29 angegebenen Methode ausgeführt wurde, und die Brombestimmung ebenfalls in einer separaten Partie von dem einen von uns nach Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse II S. 212, von dem anderen auch nach Bunsen's Anleitung, mit der kleinen Änderung, dass statt des Kochens zur Vertreibung des ausgeschiedenen Br und J ein Ausschütteln derselben mit Chloroform stattfand, vorgenommen wurde.

Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile geschah nach den allgemein üblichen Methoden. Im Nachfolgenden führen wir die Analysenergebnisse an, und beziehen sich die Gewichte auf 1 l des Wassers:

	M. Gläser	W. Kalmann	Mittel
Dichte bei 15° . .	1,01819	1,01800	1,01809
CO <sub>2</sub> gebunden . .	0,0891 g	0,0880 g	0,0885 g
Si O <sub>2</sub> . . . . .	0,0130	0,0115	0,0122
Cl . . . . .	15,1166	15,1806	15,1236
Br . . . . .	0,1021	0,1029	0,1025
J . . . . .	0,0395	0,0372	0,0383
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,0031	nicht best.	0,0031
Fe O . . . . .	0,0263	0,0308 g	0,0285
Ca O . . . . .	0,9475	0,9499	0,9487
Mg O . . . . .	0,4688	0,4635	0,4661
Na <sub>2</sub> O . . . . .	11,4698	11,4671	11,4684
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,1731	0,1814	0,1772
Organisch . . . .	0,1065	0,0991	0,1028
Fixer Rückst. . .	25,5116	25,5044	25,5080

Auf Grund der gefundenen Mittelwerthe wurde folgende nähere Zusammensetzung be-