

94. P. W. Hofmann: Verfahren zur Darstellung reiner Salzsäure.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Oppenheim.)

Für verschiedene technische Zwecke ist es sehr erwünscht, Salzsäure zu haben, die sowohl von Schwefelsäure als auch von Chlor und Eisen frei ist. Ich glaubte zuerst dieselbe darstellen zu können, indem ich die Condensationsgefäße, welche zur Gewinnung im Großen dienen, etwas abänderte.

In Dieuze wie in vielen anderen chemischen Fabriken condensirt man die Salzsäure in Flaschen von ca. 200 Liter Inhalt, von denen an jedem Ofen etwa 60 angebracht sind. Diese Flaschen stehen unter einander in doppelter Verbindung: nämlich oben um das Gas und in der Mitte um die Flüssigkeit circuliren zu lassen. Ich unterbrach nun diese letztere Verbindung für die letzten 10 Flaschen, und füllte sie bis zu einem Drittheil ihres Inhalts mit destillirtem Wasser, in der Hoffnung, daß die ersten 50 Flaschen alle Verunreinigungen der Salzsäure zurückhalten würden. Mein Erstaunen war groß, als ich nach einigen Tagen bemerkte, daß gerade die letzten Flaschen die größten Mengen Schwefelsäure enthielten. Später angestellte Versuche ergaben, daß wasserfreie Schwefelsäure, welche gasförmig über Wasser geleitet wird, von demselben nur mit Schwierigkeit absorbirt wird.

Ich mußte mich deshalb zur fabrikmäßigen Darstellung reiner Salzsäure nach einem anderen Wege umsehen. Ich fülle zu diesem Zwecke ein Gefäß mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel bis auf ein Drittel seines Volums mit roher Salzsäure und lasse durch einen verschließbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. hinzufließen. Es entweicht sofort Salzsäuregas, das in einer Woulfe'schen Flasche gewaschen und in einem Gefäß mit destillirtem Wasser absorbirt wird. Die Salzsäureentwicklung ist sehr regelmäsig und von geringer Wärmeentwicklung begleitet. Sie hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gew. 1,566 erreicht hat.

Die zu Grunde liegende Reaction besteht einfach darin, daß die concentrirte Schwefelsäure der Salzsäure Wasser entzieht und sie als Gas entwickelt.

Da bei dieser Darstellungsweise kein anderer Verlust eintritt als derjenige, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure von 1,848 auf das spec. Gew. 1,566 veranlaßt, so lassen sich die Kosten derselben leicht berechnen. Die verdünnte Schwefelsäure enthält nur 0,32 pCt. Salzsäure. Sie kann deshalb entweder concentrirt oder zur Fabrication von schwefelsaurem Natron benutzt werden. Die Kosten der Concentration einer Säure vom spec. Gew. 1,566 auf eine solche vom spec. Gew. 1,848 betragen 1 Franc für 100 Kilogramm; und da 100 Kilogramm Schwefelsäure 40 Kilogramm Salzsäure vom spec.

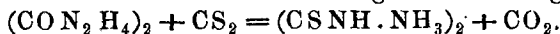
Gew. 1,181 liefern, so beträgt der Kostenpreis der reinen Salzsäure somit per 100 Kilogramm nur $2\frac{1}{2}$ Francs mehr als der Werth der rohen Säure.

Mittheilungen.

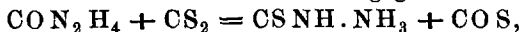
95. A. Ladenburg: Ueber eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

(Mitgetheilt von H. Wichelhaus.)

Nach Fleury (Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 144) zersetzen sich Schwefelkohlenstoff und Harnstoff nach folgender Gleichung:



Obgleich der Autor die Bildung von Schwefelcyanammonium und Kohlensäure nachgewiesen hat, so schien mir doch dieser Verlauf der Reaction unwahrscheinlich, da sich CS_2 mit 2 Molekülen Ammoniak oder nach Hofmann's interessanten Untersuchungen mit 2 Molekülen Aethylamin, Anilin etc. umsetzt und ich der Ansicht war, dafs bei diesen Reactionen Harnstoff mit 2 Molekülen Ammoniak äquivalent sein müsse. Ich wurde so auf die Gleichung geführt:



welche nur dann mit Fleury's Beobachtungen harmonirt, wenn der von ihm zugefügte Alkohol an der Zersetzung Theil nimmt, so dafs er in Merkaptan, das Kohlenoxysulfid in Kohlensäure verwandelt wird. Das Auftreten eines lauchartig riechenden Körpers, das Fleury erwähnt, mußte in dieser Ansicht bestärken. Die Entscheidung freilich konnte nur der Versuch geben.

Ich erhitzte Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff (ohne Zusatz von Alkohol) in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden gegen 110° . Beim Oeffnen entwich ein mit blauer Flamme brennbares Gas von einem an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, das durch Kalilauge nur sehr langsam absorbirt wurde unter Bildung von Schwefelkalium, das in Barytwasser einen Niederschlag erzeugte, während die davon abfiltrirte Lösung mit Nitroprussidnatrium die charakteristische violette Färbung zeigte. Diese Eigenschaften schienen mir genügend, die Bildung des Than'schen Körpers anzunehmen, als ich eine Schwärzung des essigsauren Bleies wahrnahm, welche durch Kohlenoxysulfid nicht entstehen soll. Mein Gas enthielt demnach Schwefelwasserstoff und es galt nachzuweisen, dafs ich es nicht blofs mit einem Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu thun hatte, welches freilich eine viel raschere Absorption durch Kali hätte zeigen müssen. Es wurden deshalb die Reactionen wiederholt,