

452. C. Hensgen: Ueber die Einwirkung trockener gasförmiger Salzsäure auf die Sulfate bei verschiedenen Temperaturen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

I. Mittheilung.

Die Einwirkung wasserfreier Salzsäure auf Sulfate, insbesondere auf Glaubersalz, bildete den Gegenstand einer im Jahre 1874 vom polytechnischen Verein zu Karlsruhe auf Vorschlag von Herrn Lothar Meyer gestellten Preisfrage. Bei der Bearbeitung dieses Gegenstandes bin ich zu Ergebnissen gelangt, welche zum Theil den hergebrachten Anschauungen widersprechen. Das alte Dogma, dass die Schwefelsäure eine stärkere Säure sei als die Salzsäure hat zwar schon Julius Thomsen durch seine Untersuchung über Berthollet's Gesetz¹⁾ widerlegt, indem er zeigte, dass in verdünnter Lösung die Salzsäure die doppelte Acidität der Schwefelsäure besitzt, d. h. bei gleichen Aequivalenten ihr $\frac{2}{3}$ der Basis entzieht.

Indessen möchte es doch manchem Leser überraschen, dass Chlorwasserstoffgas verschiedene Sulfate selbst bei verhältnissmässig geringem Ueberschuss und bei sehr niedrigen Temperaturen quantitativ in Chlorid und Schwefelsäure zersetzt.

Da die Veröffentlichung meiner vollständigen Arbeit sich voraussichtlich noch einige Zeit verzögern wird, so will ich hier vorläufig einige der mir bemerkenswerth erscheinenden Ergebnisse mittheilen.

Kaliumsulfat (K_2SO_4) wird sowohl in der Kälte wie bei gewöhnlicher Temperatur von trockener gasförmiger Salzsäure nicht angegriffen, auf 100^0 erhitzt waren nur an einzelnen Stellen die Kanten der Krystalle schwach zerfressen, obwohl bei diesen Versuchen die Salzsäure zwei Stunden lang einwirkte.

Bei einer Temperatur von 360^0 liess sich nach mehrstündiger Einwirkung in dem vorgelegten Wasser schon eine wägbare Menge Schwefelsäure nachweisen.

Eine vollständige Zersetzung tritt jedoch erst bei höherer Temperatur ein²⁾. Die Versuche bei noch nicht eingetretener Dunkelrothgluth in einem Glaser'schen Ofen angestellt, gaben fast quantitative Zersetzung in Chlormetall und freie Schwefelsäure.

1) 0.6194 Grm. gaben nach 2 Stunden 0.7402 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 49.225 pCt. Schwefelsäure (SO_4).

2) 0.5923 Grm. gaben nach 3 Stunden 0.7159 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 49.78 pCt. SO_4 .

1) Pogg. Ann.

2) Boussingault, *Compt. rend.* 78. 593.

Der Rückstand wog 0.5008 Grm., die Chlorbestimmung darin ergab 47.06 pCt. Cl.

$K_2 SO_4$ verlangt 50.505 pCt. SO_4 .

KCl verlangt 47.52 pCt. Cl.

Entwässertes Natriumsulfat ($Na_2 SO_4$) lässt sich ebenso wie das Kaliumsulfat nur bei höherer Temperatur vollständig zersetzen. Die auf gleiche Weise angestellten Versuche gaben folgende Resultate.

1) Angewandt 0.4282 Grm. nach 2 Stunden wurden erhalten: 0.6925 Grm. $Ba SO_4$ entsprechend 66.63 pCt. SO_4 .

2) 0.5738 Gr. gaben nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 0.9404 Gr. $Ba SO_4$ entsprechend 67.54 pCt. SO_4 .

$Na_2 SO_4$ verlangt 67.605 pCt. SO_4 .

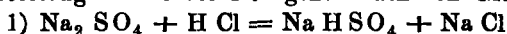
Anders verhält es sich mit dem zehnfach gewässerten Salz.

$Na_2 SO_4 + 10 H_2 O$. geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom von Salzsäuregas vollständig in Chlornatrium über, auch bei einer Abkühlung bis (-17^0) geht die Zersetzung, wenn auch langsamer, vor sich. Das Glaubersalz schmilzt hierbei zuerst in seinem Krystallwasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung (-17^0), dann aber steigt die Temperatur schnell und schwankt während der Zersetzung zwischen 53 und 55^0 . Dabei scheidet sich rasch ein feinkörniges, krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop Würfelform zeigend) aus, welches, nach der Analyse aus reinem Na Cl bestehend, sich schnell zu Boden setzte und nach beendeter Zersetzung mittelst Platinfilter und Trichter von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Absaugen der letzteren befreit wurde. Der Rückstand auf dem Trichter liess sich dann durch mehrmaliges Durchsaugen von absolutem Alkohol fast vollkommen rein erhalten; es war nöthig bei diesem Versuch, der durchgehends quantitativ ausgeführt wurde, nicht zu kleine Mengen der Zersetzung zu unterwerfen, um den Einfluss der auftretenden Fehlerquellen möglichst zu verkleinern.

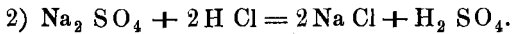
Es wurden angewandt: 48,940 Grm. krystallisirtes Natriumsulfat. Die nachfolgende Zusammenstellung ergibt die Resultate der Analysen.

Erhalten wurden.	Na_2	SO_4	H Cl
16.8400 Gr. fester Rückstand	6.4220	0.2604	10.1195
27.5400 Gr. Flüssigkeit	0.1591	8.4930	5.9977
153.924 Gr. Waschflüssigkeit	0.2718	5.354	6.6030

Die Zersetzung konnte vor sich gehen nach den Gleichungen:



oder:



In beiden Fällen muss demnach Na Cl entstehen und zwar bei vollständiger Zersetzung (nach Gl. 2) doppelt so viel als nach Gl. 1.

Die Versuche ergaben nun 16.840 Grm. Na Cl und 14.107 Grm. SO_4 während 48.940 Grm. Glaubersalz bei einem Gehalt von 14.590 SO_4 17.47 Grm. Na Cl entsprechen, mithin muss vollständige Zersetzung eingetreten sein.

Wenn man das krystallisirte Sulfat während der Einwirkung des salzsauren Gases gleichzeitig erwärmt, so geht die Zersetzung sehr schnell vor sich.

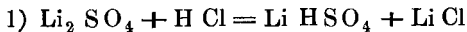
Entwässertes Lithionsulfat ($\text{Li}_2 \text{SO}_4$) lässt sich unter denselben Bedingungen wie die entsprechenden Sulfate der Alkalien zersetzen und in Chlorid überführen, wobei jedoch immer kleine Mengen sich verflüchtigen. (Jedenfalls als Chlorid).

1) 0.5248 Grm. gaben nach $1\frac{1}{2}$ Stunde in dem vorgelegten Wasser 1.0844 Ba $\text{SO}_4 = 0.44679$ oder 85.13 pCt. SO_4 .

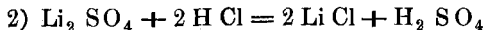
2) 0.7434 Grm. gaben 1.5689 Ba SO_4 entsprechend 0.6463 $\text{SO}_4 = 86.94$ pCt. SO_4 .

$\text{Li}_2 \text{SO}_4$ enthält 86.956 pCt. SO_4 .

$\text{Li}_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2 \text{O}$ lässt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäuregas zersetzen. Es schmilzt in seinem Krystallwasser und nimmt die Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung auf. Es ist jedoch nicht möglich, die ganze Menge des entstandenen Chlorlithiums getrennt zu erhalten, da ein grosser Theil desselben in dem Krystallwasser seiner Leichtlöslichkeit wegen, trotz des Salzsäuregehaltes gelöst bleibt. Die Einwirkung könnte analog wie beim Glaubersalz eine doppelte sein.



oder:



Auch bei diesen Versuchen ergibt sich aus der Gewichtszunahme wie den Analysen, dass 2 Mol. H Cl aufgenommen werden. Der bei den Analysen und auch bei der Zunahme sich ergebende kleine Ueberschuss ist auf die vom Wasser absorbirte Menge H Cl zurückzuführen.

Der Einwirkung wurden unterworfen 12.748 Grm. $\text{Li}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Das nach $2\frac{1}{2}$ Stunden konstante Gewicht ergab eine Zunahme von 7.3 Grm. Die Chlorbestimmung wurde derart ausgeführt, dass man den ganzen Kolbeninhalt in Wasser löste und auf 250 Cc verdünnte, von dieser Lösung wurden dann je 50 Cc zur Chlorbestimmung verwandt.

1) 50 Cc der Lösung gaben 0.5714 Ag Cl = 0.726 H Cl oder 7.29 Grm. H Cl auf 12.748 Grm. ($\text{Li}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$).

2) 50 Cc gaben 0.5721 Ag Cl = 0.7275 H Cl oder 7.306 Grm. H Cl auf 12.748 Grm.

Die angewandte Menge von 12.748 Grm. braucht zur Umbildung in 2 Li Cl — 7.268 H Cl.

Die über die Zersetzung von Ca SO_4 , Sr SO_4 und Ba SO_4 ausgeführten Versuche gaben im Glaser'schen Ofen bei Dunkelrothgluth angestellt Resultate, die mit den früheren Versuchen von Boussingault übereinstimmen¹⁾. Die Dauer der Einwirkung betrug bei jedem Versuch 2 Stunden. Die Resultate sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Angewandt.	Freie $\text{H}_2 \text{SO}_4$		Rückstand als Chlorid	
	berechnet als SO^4	gefunden.	gefunden	berechnet.
0.4238 Gr. Ca SO_4	0.2991	0.2969	0.3462	0.3458
0.5222 Gr. $\text{Ca SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.2914	0.2900	0.3367	0.3370
0.4418 Gr. Sr SO_4	0.231	0.2205	0.3788	0.3816
0.3822 Gr. Ba SO_4	0.1574	0.1526	0.3390	0.3411

Die bei der Zersetzung von Ca SO_4 und Sr SO_4 erhaltenen Rückstände enthielten noch Schwefelsäure, waren mithin noch nicht vollständig zersetzt, daher das grössere Gewicht des Rückstandes.

Carlsruhe, September 1876.

453. C. Hensgen: Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf Sulfate bei verschiedenen Temperaturen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Carlsruhe.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

II. Mittheilung.

Entwässertes Kupfersulfat (Cu SO_4) wird von trockener Salzsäure stark angegriffen und scheint ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{Cu SO}_4 + 2 \text{H Cl}$ zu bilden.

Die darüber früher angestellte Untersuchung²⁾ wurde wiederholt und vervollständigt, da die sich früher ergebenden Resultate nicht genügend erschienen.

¹⁾ *Compt. rend.* 78. 593.

²⁾ Kane, *Annal. d. Pharm.* 19. 1.