

68. C. Hensgen: Einwirkung trockener Salzsäure auf Sulfate.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Februar; vorgelesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Wasserfreies Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) lässt sich erst bei anfängender Rothgluth durch trockenen Chlorwasserstoff zersetzen, verhält sich daher ebenso wie die wasserfreien Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden.¹⁾ Es ist nöthig die Temperatur nicht weiter zu erhöhen, da sonst ein grosser Theil des entstehenden Chlorids mit verdampft.

0.6412 Grm. gaben nach drei Stunden der Einwirkung in der Vorlage 1.0582 Grm. $BaSO_4$ entspr. 67.99 pCt. SO_4 .

Der noch Schwefelsäure haltende Rückstand gab 0.1706 Grm. $BaSO_4$ entspr. 10.962 pCt. SO_4 .

$MgSO_4$ verlangt 80 pCt. SO_4 .

Die Zersetzung war mithin keine vollständige, was sich auch aus der Chlorbestimmung im Rückstande ergibt; es wurden erhalten 1.543 Ag Cl = 0.3602 Cl oder 56.17 pCt. Bei vollständigem Uebergang von $MgSO_4$ in $MgCl_2$ werden verlangt auf 80 pCt. SO_4 59.16 pCt. Cl.

Die Einwirkung von Salzsäuregas auf das Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$) geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Die Krystalle schmelzen zu einer klaren Flüssigkeit und diese scheidet nach einiger Zeit unter fortwährender starker Absorption von Salzsäure ein Krystallpulver aus. Diese Abscheidung ist so beträchtlich, dass zu Ende des Versuches der ganze Kolbeninhalt in einen steifen Krystallbrei übergegangen ist, von dem sich selbst durch Absaugen kaum etwas Flüssigkeit trennen lässt.

An gewöhnlicher Luft zerfliesst die Masse unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen und krystallisirt nach einiger Zeit wieder vollständig in grossen Krystallen.

Die aus zwei verschiedenen Analysen von diesen Krystallen erhaltenen Zahlen sind folgende.

	1.2087 Grm. gaben:	0.8240 Grm. gaben:
Mg	10.002 pCt.	9.975 pCt.
SO_4	39.83 -	39.31 -
H_2O	45.97 -	45.88 -
(Cl)	2.06 -	2.08 -
	<hr/>	<hr/>
	97.862 pCt.	97.245 pCt.

Die geringe Menge des gefundenen Chlors deutet wohl nur auf eine Verunreinigung hin. Die aus den Analysen sich berechnenden

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1671 und Boussingault, Compt. rend. 78, 598.

Werthe stimmen annähernd auf die Formel $\text{Mg SO}_4 + 6 \text{H}_2 \text{O}$, wenn wir das Chlor ausser Betracht lassen. Die procentische Zusammensetzung dieses Satzes ist folgende:

$$\text{Mg} = 10.52; \text{SO}_4 = 42.11; \text{H}_2 \text{O} = 47.36.$$

Ueber Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet, erhält man nach einigen Tagen aus dem Krystallbrei ein zartes weisses Pulver, das nach der Analyse aus Mg SO_4 besteht.

0.5394 Grm. gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.5288 Rückstand (Sulfat), dies ist gleich 99.5 pCt.

Die bei der Einwirkung von HCl auf $\text{Mg SO}_4 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ aufgenommene Quantität Salzsäure wurde durch einen besonderen Versuch bestimmt.

33.77 Grm. zeigten nach $3\frac{1}{2}$ stündigen Behandeln mit HCl eine Gewichtszunahme von 12.52 Grm., welche nur aus HCl bestehen konnte. Ein Molekül des Sulfates in Grm. ausgedrückt = 246 würde zu einer Zersetzung nach der Gleichung:



73 Grm. nöthig haben, was für 33.77 Grm. einer Aufnahme von 10.02 Grm. HCl entsprechen würde. Diese Zahl nähert sich der gefundenen von 12.52 Grm.; jedoch scheint trotzdem eine Zersetzung nach dieser Gleichung nicht stattgefunden zu haben, es sprechen dagegen folgende Thatsachen:

Wasserfreie schwefelsaure Magnesia ist in vollständig concentrirter Salzsäure kaum etwas löslich. Das 7fach gewässerte Salz löst sich nur deshalb darin, weil es die concentrirte Säure mit seinem Krystallwasser verdünnt, leitet man jedoch dann Salzsäure ein, so fällt mit der zunehmenden Concentration der Säure Sulfat wieder aus.

Zu der Menge der aufgenommenen Salzsäure kann man auf anderem Wege gleichfalls gelangen.

Nach Roscoe und Dittmar¹⁾ absorbirt 1 Grm. $\text{H}_2 \text{O}$ bei 16°C . 0.724 Grm. HCl , nach eigenen Versuchen von mir absorbirten 50 Grm. $\text{H}_2 \text{O}$ bei $12-16^\circ \text{C}$. im Mittel 40 Grm. HCl . Hiernach würde die Absorption durch das Krystallwasser der 33.77 Grm. wasserhaltigen Sulfates eine Zahl — 12.829 Grm. — ergeben, welche mit der gefundenen viel besser übereinstimmt.

Es liesse sich eine Erklärung über den Process dahin aufstellen, dass bei der Einwirkung von HCl auf $\text{Mg SO}_4 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ sich zuerst das Krystallwasser mit HCl sättigt, wobei zu Anfang das Sulfat, so lange die entstehende wässerige Salzsäure nicht zu concentrirt ist, in Lösung geht, dann aber in dem Maasse, als die Concentration zunimmt, wieder Sulfat abgeschieden wird.

¹⁾ Annal. Pharm. 112. 327.

Dafür spricht auch die Thatsache, dass man bis jetzt ein saures Salz auf diese Weise nicht hat erhalten können.

Kupfervitriol ($\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$)

wird durch trockenen Chlorwasserstoff vollständig nach der Gleichung



zersetzt, wobei das entstehende Chlorid zum grössten Theil mit 2 Verb. Gew. Krystallwasser in feinen grünen Nadeln sich ausscheidet. Der Versuch muss, um genaue Zahlen erhalten zu können, vorsichtig angestellt werden und ist das Gefäss bei schnellem Zutritt von H Cl gut abzukühlen, weil sonst leicht ein Theil des Chlorids wasserfrei wird.

Angewandt zu einem quantitativen Versuche wurden 14.712 Grm.

Nach beendeter Reaction wurde der gesammte Kolbeninhalt in Wasser gelöst, auf 250 Cc. verdünnt und davon je 50 Cc. zur Chlorbestimmung verwandt.

1) 50 Cc. gaben 3.7480 Grm. Aq Cl = 4.7667 Grm. H Cl auf 14.712 Grm. Sulfat berechnet.

2) 50 Cc. gaben 3.7476 Grm. Ag Cl = 4.7661 Grm. H Cl ebenfalls auf die angewandte Menge berechnet.

Nach obiger Gleichung brauchen 14.7120 Grm. Sulfat 4.306 Grm. H Cl. Es darf nicht auffallen, dass hier etwas zu viel Salzsäure gefunden wurde, jedenfalls rührt dies her von einer Absorption durch das restirende Krystallwasser in Gemeinschaft mit der frei gewordenen Schwefelsäure.

69. W. Heintz: Zur Klärung.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Seite 1904 des Jahrgangs 1876 dieser Berichte sagt E. Mulder: „Hervorzuheben ist der Unterschied zwischen dem was Heintz und was ich fand, betreffend das Verhalten von β -Amidopropionsäure beim sogenannten Schmelzen, das nach meinen Befinden mit der Zersetzung zusammenfällt.“

In den Annalen der Chemie Band 156, S. 47 gebe ich an: „In der Hitze schmilzt es (das Aethylenalanin, die β -Amidopropionsäure) unter Blasenwerfen und Bräunung“.

Seite 48 sage ich weiter: „Beim Erhitzen bis 160° verändert es sich nicht, bei 170° aber bräunt es sich allmählig, tritt also in den Zustand beginnender Schmelzung und sublimirt äusserst langsam in Form federartig auf grösseren Nadeln parallel aufsitzender, farbloser Nadelchen“.

Ich überlasse dem Leser den Versuch, einen Unterschied in dem Wesen der beiden Angaben herauszufinden.