

mischen (in denen allerdings die Bestandtheile ohne chemische Wirkung auf einander waren) gemachte Wahrnehmung, dass die Spectra der Componenten zum Vorschein kommen.

Um die spectroscopische Unerkennbarkeit der an eine färbende Base gebundenen Pikrinsäure durch ein anderes Beispiel zu bestätigen, wurde das Pikrat des Rosanilins dargestellt und untersucht. Dasselbe gleicht in seinem Aeussern dem Fuchsin, ist aber in Wasser schwer löslich. Die leicht zu erhaltene Lösung in Alkohol erwies sich vor dem Spectroskop identisch mit alkoholischer Fuchsinlösung und zeigte im violetten und blauen Theil des Spectrums keine, die Pikrinsäure andeutende Absorption <sup>1)</sup>.

Fasst man die durch diese Beobachtungen gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen zusammen, welche wir der unermüdlichen Thätigkeit des Hrn. Vogel verdanken, insbesondere mit der Wahrnehmung, dass vollkommen verschiedene Körper oft das gleiche Spectrum haben, so wird man nicht nur mit Hrn. Vogel Einschränkungen für die Giltigkeit des Satzes, dass jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe, verlangen können, sondern annehmen dürfen, dass die Absorptionsspectra nur in so weit über die Bestandtheile einer Verbindung Aufschluss geben, als überhaupt die Farbe eines Körpers für seine chemische Zusammensetzung charakteristisch ist, wobei zur genauen Feststellung der Farben das Spectroskop die Dienste leistet, welche das Mikroskop für die Feststellung der Formen so werthvoll machen.

Braunschweig, October 1878.

#### 467. C. Hensgen: Einwirkung von trockener, gasförmiger Salzsäure auf Sulfate.

##### IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums Carlsruhe.]  
(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf die wasserhaltigen krystallisirten Sulfate wird meist nur an der Oberfläche oder bis zu einer gewissen Tiefe eine Veränderung hervorgebracht, da die darunter liegenden Schichten von den entstehenden Zersetzungsprodukten umhüllt und auf diese Weise vor weiterer direkter Einwirkung geschützt werden.

Derartige Fälle treten hauptsächlich da ein, wo das Krystallwasser nicht hinreicht, beim Schmelzen die Krystalle selbst vollkommen lösen zu können. Ich habe es daher für zweckentsprechend gefunden

<sup>1)</sup> Ueber die Verbindung anderer färbender Säuren und Basen untereinander sind Versuche im Gange, deren Ergebnisse später mitgetheilt werden.

unter solchen Umständen mit einer concentrirten Lösung der Salze zu arbeiten, und zwar benutze ich, um die Dauer des Einleitens von Salzsäure bis zur vollständigen Absorption möglichst abkürzen zu können, als Lösungsmittel gleich die in den Laboratorien gebräuchliche reine concentrirte Salzsäure. Hierdurch ist man gesichert, dass, wenn eine Veränderung des Sulfats eintritt, diese durch die ganze Masse dasselbe vor sich geht, und dass z. B. ausfallende Produkte sich nicht mit noch unzersetztem Sulfat gemischt vorfinden. Gewöhnlich tritt eine derartige Ausscheidung erst nach längerem Einleiten von Salzsäure, dann aber meist sehr energisch ein.

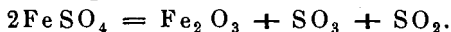
#### Schwefelsaures Eisenoxydul.

a) Wasserfreies Salz  $\text{FeSO}_4$ . Im Gegensatz zu der äusserst leichten Zersetzbarkeit des wasserfreien Kupfersulfats beobachtete schon Kane,<sup>1)</sup> dass das wasserfreie Eisensalz bei gewöhnlicher Temperatur sich indifferent gegen Salzsäuregas verhielt.

Ich habe die von ihm im Kugelrohr angestellten Versuche wiederholt und weiter ausgedehnt.

Das Sulfat verändert weder seine Farbe, noch tritt eine, sonst für derartige Zersetzungserscheinungen so charakteristische Temperaturveränderung ein, nach zweistündigem Durchleiten von Salzsäure und Verdrängen der letzten Reste derselben durch trockene Luft, zeigte das weisse Pulver noch unverändert die alten Eigenschaften.

Anders verhält es sich bei gleichzeitiger Wärmezufuhr. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom tritt eine Zersetzung ein, das Sulfat färbt sich gelb und scheidet an den kälteren Theilen des Rohres einen braunen Anflug ab. Die Thatsache jedoch, dass die Temperatur so hoch gesteigert werden muss, dass das Sulfat für sich schon eine Zersetzung erleidet, lässt hier die Wirkung der Salzsäure nur als eine secundäre erscheinen. Unter dem Einfluss der Temperatur tritt die gewöhnliche Zersetzung ein:



Die letzteren beiden Produkte werden durch den Salzsäurestrom entfernt und das Eisenoxyd kann dann von neuen Mengen Salzsäure leicht in Chlorid übergeführt werden. Der zu Ende des Versuchs in der Kugel und den Schenkeln vorhandene braune Körper besteht aus reinem wasserfreiem Chlorid.

b) Siebenfach gewässertes Salz,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Leitet man in eine concentrirte Lösung desselben Salzsäuregas, so findet eine sehr starke Absorption statt, die von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet ist. Je nachdem man die Gasentwicklung be-

<sup>1)</sup> Ann. d. Pharm. 19, 1.

schleunigt, lässt sich die Temperatur des Kolbeninhaltes bis auf  $80^{\circ}$  C. steigern. Nach vollständiger Sättigung mit Gas scheidet sich ziemlich schnell eine bedeutende Quantität eines aus feinen hellgrünen Nadeln bestehenden Salzes aus. Durch schnelles Auswaschen mit vollständig concentrirter Salzsäure, wobei allerdings ein grosser Theil in Lösung geht, lassen sich die Krystalle annähernd rein erhalten, wenn auch eine geringe, unter dem Einfluss der Luft ziemlich schnell stattfindende Oxydation kaum zu vermeiden ist. Dieser Uebelstand tritt noch mehr hervor, wenn man versucht, die über den Krystallen ursprünglich sich befindende Mutterlauge unter der Glasglocke über Schwefelsäure weiter zu concentriren.

Um den Zutritt der so störend wirkenden Luft möglichst zu vermeiden, habe ich einen combinirten Apparat benutzt, der es mir gestattet, sowohl Salzsäure einzuleiten, und so die Luft zu verdrängen, als auch die zum Concentriren nöthige Schwefelsäure ohne besonderes Öffnen beliebig erneuern zu können. Auf die Beschreibung dieses Apparates werde ich an anderer Stelle ausführlich zurückkommen.

Auf diese Weise erhält man auch in der Mutterlauge noch eine grosse Menge der bereits erwähnten nadelförmigen Krystalle, später jedoch, wenn die Concentration mehr fortgeschritten ist, zeigen sich gleichzeitig wohl ausgebildete Tafeln eines anderen Salzes, welches Kane bei seiner Untersuchung auch bemerkte. Letztere besitzen grosse Aehnlichkeit mit dem Eisenvitriol, sind aber durch ihre lebhaftere grüne Färbung, sowie ihre grössere Härte und Beständigkeit an der Luft wesentlich davon unterschieden. Die Analysen beider Salze gaben folgende Resultate.

a) hellgrüne Nadeln:

0.6662 g gaben  $0.9281 \text{ Ag Cl} = 0.2296 \text{ Cl} = 34.46 \text{ pCt.}$

0.6662 - -  $0.4087 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0.2861 \text{ Fe} = 42.94 \text{ -}$

1.2235 - verloren bei  $200^{\circ} = 0.2743 \text{ g} = 22.419 \text{ -}$

	Gefunden	Ber. für $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cl	34.46	34.56
Fe	42.94	43.21
$\text{H}_2\text{O}$	22.419	22.22
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99.819	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99.99

b) tafelförmige Krystalle:

1.2044 g gaben  $0.3524 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.2467 \text{ Fe} = 20.48 \text{ pCt.}$

1.2044 - -  $1.0669 \text{ - BaSO}_4 = 0.4396 \text{ SO}_4 = 36.49 \text{ -}$

drei Wasserbestimmungen ergaben Verluste bei  $240^{\circ}$  von 40.88; 42.05 und 41.76 pCt. im Mittel 41.56 pCt. Das vom Eisenvitriol durch obige Eigenschaften unterschiedene sechsfach gewässerte Salz stimmt in seiner Procentzusammensetzung mit den gefundenen Zahlen so, dass dessen Identität wohl ausser Zweifel steht.

	Gefunden	verlangt $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Fe	20.48	21.536
$\text{SO}_4$	36.49	36.921
$\text{H}_2\text{O}$	41.56	41.53
	<u>98.51</u>	<u>99.989.</u>

Kane giebt an,<sup>1)</sup> dass er bei der Einwirkung von Salzsäure auf Eisenvitriol keine Chlorverbindung erhalten habe, es erklärt sich dies wohl leicht aus der von ihm befolgten Methode, da der Ausgang des Processes wesentlich von dem Gehalt der Lösung an Salzsäure abhängig ist. Kane löste einfach den Vitriol in Salzsäure und concentrirte diese Lösung, arbeitete also mit einer, durch das Krystallwasser des Vitriols nicht unwesentlich verdünnten Säure. Benutzt man statt einer concentrirten Lösung die Krystalle des Eisenvitriols selbst, so schmelzen dieselben theilweise in ihrem Krystallwasser, scheiden jedoch gleichzeitig ein fast weisses Pulver ab, das der Einwirkung der Salzsäure vollkommen widersteht, dasselbe lässt sich schwer von der stark sauren, anhaftenden Mutterlauge trennen, doch genügte die Resultate angestellter Analysen, um constatiren zu können, dass hier nur wasserfreies Sulfat ausgeschieden war. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass von der Salzsäure das Krystallwasser herausgenommen wird und dieses nicht ausreicht um die ganze Krystallmasse lösen zu können, so dass ein Theil davon wasserfrei ausfällt. Die Schwefelsäurebestimmung ergab in 0.6214 g 0.9490  $\text{BaSO}_4 = 0.391 \text{SO}_4 = 63.88$  pCt. Eisenoxyd = 0.282 g = 0.219 Fe = 35.24 pCt. im Salze  $\text{FeSO}_4$  ist das Procentverhältniss  $\text{Fe} : 3\text{O}_4 = 36.84 : 63.15$ .

Ueber das Verhalten der Salzsäure zu dem Nickel und Cobaltsulfat werde ich nächstens berichten.

#### 468. C. Hensgen: Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsalze der Schwefelsäure.

V. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. des Polytechnicums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

Die Doppelsalze der Schwefelsäure lassen sich in Bezug auf ihr Verhalten zur gasförmigen Chlorwasserstoffsäure eintheilen in:

- 1) solche Salze, in denen jedes der sie enthaltenen Sulfate an und für sich schon eine Zersetzung durch Salzsäure erleidet;
- 2) in Salze, von denen nur das eine oder das andere Sulfat angegriffen wird und
- 3) solche Doppelverbindungen, bei denen keines der sie zusammensetzenden Sulfate durch Chlorwasserstoff zersetzt wird.

<sup>1)</sup> Ann. d. Pharm. 19,1.