

### 505. H. Köhler: Ueber die Zersetzung der Aethylsulfate durch gasförmige Salzsäure.

(Eingegangen am 31. Oktober.)

C. Hensgen<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung gasförmiger trockener Salzsäure auf Sulfate mitgetheilt, die er auf Veranlassung von Lothar Meyer unternommen hatte, und die eine neue, wesentliche Stütze der Ansichten Julius Thomson's<sup>2)</sup> gegenüber dem Berthollet'schen Gesetz bilden. Das überraschende Ergebniss dieser Versuche, dass der Chlorwasserstoff im Stande ist, verschiedene Sulfate bei verhältnissmässig geringem Ueberschuss und bei sehr niedrigen Temperaturen vollständig in Chlorid und Schwefelsäure zu zersetzen, gab zunächst Veranlassung zu vorliegenden Versuchen. Es war vorauszusehen, dass die Aethylsulfate schon bei sehr viel niedrigeren Temperaturen zersetzt werden würden — zerfällt doch schon das Bariumäthylsulfat für sich erwärmt gegen 100° — und diese Voraussetzung hat sich auch bestätigt. Immerhin war es jedoch von Interesse, zu erfahren, wie gross die Beständigkeit dieser Salze gegen Salzsäure ist.

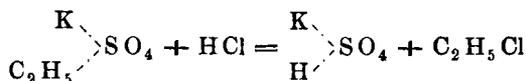
Gut getrocknetes Kaliumäthylsulfat,  $\text{SO}_2 \cdot \text{OK} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (25° C.) von trockener gasförmiger Salzsäure fast nicht angegriffen. Die Krystalle wurden wohl oberflächlich etwas trüber und hafteten dann an einander, aber nach Beendigung des Versuchs (2 Stunden) war keine Gewichtsabnahme zu konstatiren, nachdem die überschüssige Salzsäure durch Luft verdrängt worden war, und das Salz längere Zeit über Aetzkalk gestanden hatte. Auch war keine Temperaturerhöhung während des Versuchs eingetreten. Das Experiment wurde in einem Kölbchen mit Thermometer ausgeführt, und die Salzsäure in langsamem Strom hindurchstreichen lassen. Mit dem Ableitungsrohr war eine U-Röhre in Verbindung gebracht, die durch eine Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure auf — 7° erhalten wurde. In dieser Röhre hatten sich kleine Tröpfchen gebildet, die den Geruch des Chloräthyls zeigten, und bei gewöhnlicher Temperatur rasch verschwanden.

Wird der Versuch in einem Wasserbad ausgeführt, das constant zum starken Sieden erhitzt ist, so ist das Resultat ein wesentlich anderes. Zu Beginn des Versuchs zeigte das Thermometer im Innern des Kölbchens eine Temperatur von 65°, die beim Einleiten von Salzsäure langsam auf 85° stieg, wo sie alsdann constant stehen blieb. Das Salz verlor nach kurzer Zeit vollständig seine Durchsichtigkeit, und vermehrte beträchtlich sein Volum. Nach 1½ Stunden hatten 30 g

1) Diese Berichte IX, 1671 u. 1674, sowie X, 259.

2) Pogg. Ann. a. v. O.

Kaliumäthylsulfat eine Abnahme von etwa 1 g erfahren, während die Berechnung eine solche von 5.1 g ergeben hatte. In der abgekühlten Vorlage befanden sich circa 2 g Chloräthyl, was annähernd der Abnahme des Kolbeninhalts entsprechen würde, wenn, wie zu erwarten war, die Zersetzung nach der Gleichung:



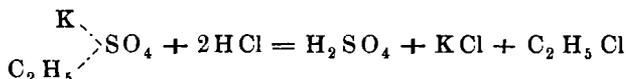
stattgefunden hatte. Offenbar hatte das oberflächlich gebildete saure Kaliumsulfat den Kern der Krystalle vor der weiteren Einwirkung der Salzsäure geschützt, da nach wiederholter Wägung eine fernere Abnahme des Kolbeninhalts nicht nachgewiesen werden konnte. Das Salz wurde daher vorsichtig aus dem Kolben heraus gebracht, zu feinem Pulver zerrieben, und wiederholt der Einwirkung des Salzsäuregases ausgesetzt. Nach weiteren fünf Stunden hatte der Kolbeninhalt stark 4 g abgenommen; die abgekühlte Vorlage enthielt 6 g Chloräthyl. Da die Kältemischung ziemlich rasch ihre Temperatur verändert, und zu Ende des Versuchs beispielsweise  $+7^{\circ}$  zeigte, so war es nicht möglich das Chloräthyl quantitativ zu verdichten. Indessen glaube ich doch aus diesem Versuch schliessen zu dürfen, dass das Kaliumäthylsulfat bei einer Temperatur zwischen  $65$  und  $85^{\circ}$  durch gasförmige Salzsäure vollständig zersetzt wird in  $\text{KHSO}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Der sehr poröse Kolbeninhalt wurde längere Zeit in Pulverform über Aetzkalk gestellt. Er löste sich leicht in Wasser und diese Lösung gab nach dem Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$  keinen Niederschlag, reagierte stark sauer, und liess auf Zusatz von Chlorbariumlösung sehr bedeutende Mengen von  $\text{BaSO}_4$  fallen.

Derselbe Versuch wurde auch im Oelbad bei  $200^{\circ}$  vorgenommen. Die Krystalle schmolzen sofort zusammen; das Thermometer im Innern des Kölbchens zeigte  $130^{\circ}$ , stieg aber langsam auf  $145^{\circ}$ , wo es constant blieb. An der Oberfläche der schäumenden Flüssigkeit bildete sich eine feste, weisse Ausscheidung, die an den Wänden in die Höhe kroch, und das Kölbchen zu verstopfen drohte. Nach fünfständiger Einwirkung war am Kolbeninhalt nichts Flüssiges mehr zu bemerken. Derselbe bildete eine sehr poröse Masse, die das ganze Kölbchen anfüllte. Dasselbe hatte 5 g (auf 30 g Subst.) abgenommen (ber. 5.1 g). Verdichtet wurden circa 6 g Chloräthyl. Die Analyse des von anhaftender Salzsäure befreiten Kolbeninhalts ergab folgendes Resultat:

1.2451 g Substanz gaben 2.1089 g $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0.8688 g SO	
Berechnet für $\text{KHSO}_4$	Gefunden
$\text{SO}_4$ 70.59 pCt.	69.77 pCt.

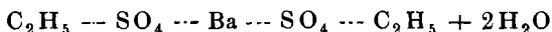
Die Zersetzung war mithin vollständig.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur würde nach den Hensgen'schen Versuchen auch das  $\text{KHSO}_4$  noch zersetzt worden sein, so dass sich alsdann die Gesamtreaction durch die Gleichung



darstellen liesse.

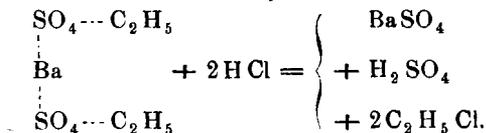
Verhältnissmässig viel leichter als das Kalisalz der Aethylschwefelsäure wird deren Barytsalz



zersetzt. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur ( $25^\circ\text{C}$ .) trockene Salzsäure durch ein Kölbchen mit dem wasserhaltigen Salz, so tritt selbständige Erwärmung ein, und das Thermometer steigt innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde auf ein Maximum von  $37^\circ\text{C}$ . Es zeigt also eine Temperaturerhöhung von  $12^\circ$ . Nach und nach sank jedoch die Temperatur wieder merklich rasch, und nach Verlauf einer weiteren halben Stunde hatte sie wieder ihr Minimum von  $25^\circ\text{C}$ . erreicht. Der Versuch wurde unterbrochen und etwa das 10 fache Volum des Kölbchens Luft hindurchgeleitet. Das Gewicht desselben hatte merklich zugenommen. Der Kolbeninhalt bildete eine trübe schmierige Masse, die an der Luft Nebel von Salzsäure ausstieß, jedoch hatten die Krystalle theilweise ihre Form beibehalten. Chloräthyl war keines verdichtet worden. Nach längerem Stehen über Aetzkalk wurde die Substanz wieder völlig chlorfrei, und nahm ihr ursprüngliches Gewicht an. Hieraus ist ersichtlich, dass gasförmige Salzsäure auf das wasserhaltige Bariumäthylsulfat in der Weise einwirkt, dass sie diesem Salz das Krystallwasser entzieht, indem sie sich darin auflöst. Gewichtsvermehrung und Feuchtwerden des Kolbeninhalts, sowie das Nichtauftreten des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  lassen keine andere Deutung zu.

Wird der Versuch im stark siedenden Wasserbad ausgeführt, so ist die Zersetzung bereits nach 5 Stunden vollständig. Anfangstemperatur im Innern des Kölbchens  $65^\circ$ . Durch die Einwirkung der Salzsäure wurde dieselbe auf  $80^\circ$  gesteigert, bei welcher Temperatur das Thermometer constant blieb. Nach dreistündiger Einwirkung stellte der Kolbeninhalt eine klebrige, breiartige Masse dar, und zeigte eine Abnahme von 6 g (auf 25 g Subst.), während eine solche von 5.4 g berechnet war. In der abgekühlten Vorlage befanden sich 5 g Flüssigkeit; die Berechnung ( $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) ergab 9.7 g. Leider konnte auch in diesem Falle die Verdichtung nicht vollständig erreicht werden. Der Kolbeninhalt wurde in ein Becherglas gespült und mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieben dabei 13 g  $\text{BaSO}_4$ ; die Theorie verlangt 13.7 g. Das Filtrat von diesem Rückstand reagirte stark sauer und gab mit  $\text{BaCl}_2$  eine starke Fällung. Es ergibt sich aus

diesen Thatsachen, dass das wasserhaltige Bariumäthylsulfat schon bei einer Temperatur unter  $80^{\circ}$  durch gasförmige Salzsäure vollständig zersetzt wird in freie Schwefelsäure, Bariumsulfat und Chloräthyl:



Auch das längere Zeit bei  $80^{\circ}$  getrocknete Salz zerfällt unter denselben Bedingungen vollständig.

Wageningen, Laborat. der k. holl. Reichsversuchsstation.

## Correspondenzen.

506. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Dingler's Journal (Bd. 229, Heft 1. 2) ist zunächst eine interessante Zusammenstellung aller bis jetzt gemachten Erfahrungen über das Hartglas gegeben.

Hr. R. Müncke beschreibt eine Kalklichtlampe.

Die HH. Knapp und P. Ebell haben eine grosse Reihe von Versuchen über die Bildung des Ultramarins angestellt und gelangen auf Grund dieser Versuche zu folgenden Schlüssen: 1) Die Gewichtsverhältnisse der Mischungsbestandtheile sind nicht fest bestimmt, sondern können in weiten Grenzen variirt werden. 2) Die Thonerde und die Kieselsäure müssen durch den Glühprocess aufgeschlossen werden und es muss der Zusatz von Soda gross genug sein, um bei dieser Aufschliessung neben den Silicaten noch Schwefelnatrium bilden zu können. Das Glühen der Masse behufs Aufschliessung (Bildung der Ultramarinmutter) darf nicht so hoch gesteigert werden, dass Sinterung oder gar Schmelzung eintritt. 3) Die Bildung von Schwefelaluminium findet beim Glühen nicht statt. 4) Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind keine integrierenden Bestandtheile des Ultramarins. 5) Zur Entstehung der Ultramarinmutter ist stundenlanges Glühen erforderlich und ihre Umwandlung in Blau erfolgt durch Einwirkung von Säureanhydriden bei mässiger Glühhitze.

Hr. Eder bespricht in einer Abhandlung über die Gerbstoffbestimmung im Thee die verschiedenen Methoden der Gerbstoffbestimmung und giebt nach seinen Versuchen der Methode von Fleck, den Gerbstoff mittelst Kupferacetat zu bestimmen, den Vorzug. Er führt die Bestimmung in der Weise aus, dass er den Thee dreimal mit heissem