

167. K. Birnbaum und C. Wittich: Ueber das Verhalten der wasserfreien alkalischen Erden gegen Schwefligsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an die Versuche, welche einer von uns in Gemeinschaft mit M. Mahn ¹⁾ anstellte über das Verhalten des wasserfreien Kalks gegen Kohlensäureanhydrid, suchten wir die Frage zu beantworten, ob wasserfreie alkalische Erden im Stande sind, wasserfreies Schwefeldioxyd aufzunehmen und ob sich dabei constante Verbindungen, namentlich neutrale Sulfit, bilden. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Aus einer gesättigten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure wurde durch schwaches Erwärmen Schwefeldioxyd entwickelt. Dieses Gas wurde in sehr langsamem Strome durch ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure und durch Glasröhren geleitet, welche Glasstückchen enthielten, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt waren. So, sorgfältig getrocknet, wurde das Gas in kleine Kölbchen eingeführt, deren Hälse oben geschlossen waren, seitlich aber zwei angeschmolzene Röhren trugen zum Einleiten und Fortführen des Gasstromes. Um die atmosphärische Luft und ihre Feuchtigkeit möglichst abzuhalten, wurde die wasserfreie schweflige Säure aus den Kölbchen wieder durch ein Glasrohr geleitet, welches mit Schwefelsäure benetzte Glassplitter enthielt, die Ableitungsröhre aber schliesslich mit Quecksilber so abgesperrt, dass das Gas hier keinen Druck zu überwinden hatte. Sämmtliche im Folgenden geschilderten Versuche wurden bei gewöhnlichem Luftdruck vorgenommen. In den erwähnten Glaskölbchen, deren Gewicht bekannt war, wurden abgewogene Mengen von den wasserfreien Oxyden auf bestimmte Temperaturen im Wasserbade, Paraffinbade, in einem Bade von geschmolzenem Zinn (230° C.), in einem solchen von einer Legirung von Zinn und Blei (290° C.), von reinem Blei (326.2° C.) und von Zink (415.3° C.) erhitzt, während der Gasstrom hindurchtrat. Von Zeit zu Zeit wurde der Versuch unterbrochen, in einem Strome von trockner schwefliger Säure liessen wir die Kölbchen erkalten und bestimmten ihr Gewicht, nachdem dieses Gas durch trockne Luft ersetzt war. Die Erwärmung in dem Strome von Schwefeldioxyd wurde fortgesetzt, bis ein constantes Gewicht erzielt war und dann wurde durch qualitative und quantitative Analyse des Kölbcheninhaltes festgestellt, ob ein Sulfit entstanden war und welche Zusammensetzung dasselbe besass.

Ausführlicher wird über die Versuche an anderer Stelle berichtet werden, hier sollen nur in kurzen Worten die Hauptresultate mitgetheilt werden.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1547.

Reiner wasserfreier Baryt (dargestellt durch heftiges Glühen von Bariumhyperoxyd in einem kohlenstofffreien Luftstrom) beginnt unter den geschilderten Verhältnissen bei 200° C. Schwefeldioxyd zu absorbieren, schneller ist die Aufnahme des Gases bei etwas höherer Temperatur. Im Zinnbade (230° C.) wurde Baryt durch Schwefligsäureanhydrid bei etwa vierwöchiger Einwirkung vollständig gesättigt. Das entstandene Produkt löste sich in Salzsäure vollständig auf, enthielt keine Spur von Sulfat oder Schwefelmetalle. Die erhaltene Verbindung enthielt 29.36 pCt. SO_2 (berechnet für Ba SO_3 29.49 pCt.).

Strontian (dargestellt durch zuerst mässiges, später heftiges Glühen von Strontiumnitrat im Strome von kohlenstofffreier Luft) absorbiert das Schwefeldioxyd weniger energisch, als Baryt. Erst bei 230° C. war eine Einwirkung zu bemerken, die Absorption wurde aber erst in einem Bade der oben erwähnten bei 290° C. schmelzenden Legirung von Zinn und Blei einigermassen bedeutend. Auch bei dieser Temperatur trat ein constantes Gewicht erst ein, nachdem die Einwirkung der Substanzen aufeinander sechs Wochen gedauert hatte. Das Produkt des Processes war neutrales Strontiumsulfid, es enthielt 38.18 pCt. SO_2 (berechnet für Sr SO_3 38.14 pCt.¹⁾

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kalk bildete den Gegenstand einer sehr eingehenden Untersuchung, welche F. Schott¹⁾ im Laboratorium von F. Knapp ausführte. Schott stellte fest, dass wasserfreier Kalk und wasserfreie schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander einwirken, dass aber Kalk bei einer Temperatur, welche „höher als die des siedenden Wassers, aber noch unterhalb der Glühhitze“ liegt, wasserfreie schweflige Säure aufnimmt unter Bildung eines Sulfites. Bei Rothgluth absorbiert der Kalk Schwefeldioxyd unter gleichzeitiger Zersetzung des entstehenden Sulfites. Zur Ergänzung dieser Beobachtungen von Schott stellten wir die Temperatur genauer fest, bei der die Absorption von Schwefeldioxyd durch Kalk eintritt und untersuchten die Zusammensetzung des entstandenen Produktes. Kalk absorbiert wasserfreie schweflige Säure nicht unterhalb der Temperatur von 400°; erst als bei dem oben geschilderten Verfahren das mit Kalk beschickte Kölbchen sich im Bade von geschmolzenem Zink befand, war rasche Absorption des Gases zu beobachten. Schon nach zwei bis drei Tagen (60 Stunden) trat hier constantes Gewicht ein. Das Produkt enthielt keine Spur von Schwefelsäure oder Schwefelmetall, es lag ein reines Sulfit vor. Dasselbe war aber nicht neutrales Calciumsulfit, sondern enthielt auf 6 Moleküle Kalk 5 Moleküle Schwefeldioxyd. Bei sehr häufiger Wiederholung des Versuches kamen wir stets genau zu derselben Verbindung. Das basische Sulfit $\text{Ca}_6 \text{S}_5 \text{O}_{16}$ soll enthalten 48.78 pCt. SO_2 , gefunden wurden 48.78 pCt.

¹⁾ Dingl. polyt. J. 202, 52.

Eine weitere Steigerung der Temperatur vermehrte die Absorption der wasserfreien schwefligen Säure durch Kalk nicht. Unter Benutzung eines Luftthermometers, an welchem die Temperaturen der beginnenden Rothgluth und des schmelzenden Zinks markirt waren, erhitzen wir den Kalk im Luftbade auf eine zwischen den beiden Wärmegraden liegende, etwa 500° C. betragende Temperatur. Bei dieser Erhitzung absorbirte der Kalk die wasserfreie, schweflige Säure sehr energisch, aber das Produkt zerfiel dabei nach der von Rammelsberg ¹⁾ angegebenen und später von F. Schott für niedere Glühtemperatur bestätigten Gleichung in Sulfat und Schwefelmetall.

Magnesia absorbirt wasserfreie, schweflige Säure erst bei der Temperatur des schmelzenden Bleies (326° C.), die Aufnahme des Gases ist aber eine so ungemein langsame, dass erst nach dreimonatlicher Einwirkung der Substanzen aufeinander ein constantes Gewicht erzielt wurde. Die Magnesia war jedoch dabei vollständig in neutrales Sulfat verwandelt. Bei den wiederholten Wägungen musste stets die schweflige Säure in dem Kölbchen durch trockne Luft ersetzt werden und deren Sauerstoff hat offenbar an der Reaction Theil genommen. Die Temperatur des Zinkbades reicht schon aus, um neutrales Magnesiumsulfat zu zersetzen, eine Steigerung der Temperatur bei dem Versuche erschien demnach unthunlich. Die Temperatur der Bildung eines Sulfites aus Magnesia und Schwefeldioxyd liegt also der Zersetzungstemperatur des Sulfites so nahe, dass es nicht gelingt, diese beiden Bestandtheile zu einer constanten Verbindung zu vereinigen.

Es ist nicht ohne Interesse zu erkennen, dass bei dem Verhalten der wasserfreien, alkalischen Erden gegen Schwefeldioxyd die verschieden starke chemische Energie der Oxyde in derselben Weise hervortritt, wie sie sonst vielfach beobachtet ist.

Karlsruhe, im März 1880.

168. A. Michaelis u. Cl. Panek: Ueber die Homologen des Phosphenylchlorids und die Wirkungsweise des Chloraluminiums.

[Mittheilung aus d. chemischen Laboratorium d. Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 22. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung ²⁾ hat der eine von uns angegeben, dass durch Erhitzen eines Gemisches von Phosphorchlorür und Benzol mit Chloraluminium Phosphenylchlorid und auf analoge Weise aus Toluol und Phosphorchlorür ein Homologes des Phosphenylchlorids erhalten wird. Bei dem weiteren Studium dieser Reaction sind wir

¹⁾ Pogg. Ann. 67, 249.

²⁾ Diese Berichte XII, 1009.