

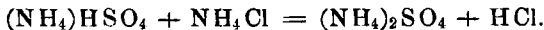
398. E. Priwoznik: Versuche über die Bildung von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat durch brennendes Steinkohlengas.

(Eingegangen am 11. August.)

Aus meinen, im CCXIII. Bande von Dingler's polytechnischem Journal, S. 223 veröffentlichten Untersuchungen geht hervor, dass der weisse Salzbeschlag, welcher sich an den, über leuchtenden Gasflammen aufgehängten Rauchschaalen bildet, aus einfach-schwefelsaurem Ammoniak besteht. Da sich in die letztcitirte Abhandlung ein sinnstörender Druckfehler eingeschlichen hat, so sei mir gestattet, hier zu wiederholen, dass 0.1235 g des bei 100° C. getrockneten Rauchschaalen-Beschlages 0.2175 g Baryumsulfat, entsprechend 60.4 pCt. Schwefelsäure ergaben, während die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 60.6 pCt. Schwefelsäure verlangt.

Die mit einigen Tropfen Wasser bewerkstelligte Lösung des Sulfatbeschlages, welcher durch eine nicht leuchtende Gasflamme an einer mit Wasser gefüllten Platinschale entstand, hinterliess nach dem langsamen Verdunsten des Wassers tafelförmige, mit der Lupe deutlich sichtbare, glasartig durchsichtige Kryställchen mit ausgesprochenen Rhomboëderflächen, welche dem gesättigten schwefelsauren Ammoniak eigen sind.

Stärkere Salzbeschläge, als an den Rauchschaalen kann man an den, in chemischen Laboratorien zu Wasserbädern verwendeten Gefässen beobachten, wenn dieselben andauernd im Gebrauch waren. Diese Salzansätze bestehen gleichfalls aus Ammoniummonosulfat, enthalten aber auch Ammoniumbisulfat und etwas, offenbar aus der Atmosphäre des Laboratoriums herrührenden Salmiak, welcher mit dem Ammoniumbisulfat eingedampft zur Entwicklung von Salzsäure nach folgender Gleichung Veranlassung giebt:



Die zu den Wasserbädern verwendeten Gefässe aus Kupfer und Eisen erleiden durch die directe Berührung mit den Gasflammen eine nicht unbedeutende Abnutzung, welche wie Lieben¹⁾ richtig bemerkt, nicht allein der Wirkung der Hitze und Oxydation durch die Luft, sondern zum Theil auch der, durch die Gasflammen gebildeten Schwefelsäure zuzuschreiben ist. In den, von solchen Gefässen stammenden Salzbeschlägen lässt sich daher auch Eisen oder Kupfer nachweisen, je nachdem das Material der Töpfe oder Schalen Eisen oder Kupfer ist. Beispielsweise ergab der von brennendem Leucht-

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse), Bd. 13, S. 292.

gas herrührende Beschlag an drei kupfernen Wasserbädern nach dem Auflösen im Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoffgas und Glühen im Wasserstoffgasstrome 0.5128 g Kupfersulfür, entsprechend 0.5155 g Kupfersulfat. Die Abnutzung der genannten Gefässe beträgt daher 0.4092 g Kupfer, welches durch Oxydation und durch die zerstörende Einwirkung der durch die Gasflammen gebildeten Schwefelsäure verloren ging.

Das schwefelsaure Ammon fängt bei 280° C. an sich zu zersetzen, weshalb anzunehmen ist, dass bei den Gasflammen die Bildung desselben nur im Flammenkegel und ausserhalb des Flammenmantels erfolgen kann. Da man auch den äusseren Rand der Röhre eines jeden Bunsenbrenners, welcher lange im Gebrauch war, mit schwefelsaurem Ammon überzogen findet, so ist der Beweis erbracht, dass auch an der Basis der in Rede stehenden Flammen die Bedingungen zur Bildung des genannten Sulfates vorhanden sind.

Die vielfach wiederholte, auffallende Beobachtung der Bildung von concentrirter Schwefelsäure bei den mehrfach beschriebenen, mit Platinschalen ausgeführten Versuchen führt nur allzu leicht zu der falschen Schlussfolgerung, dass beim Brennen von Steinkohlengas durch die Flammgase freie Schwefelsäure in die Atmosphäre, beziehungsweise in die, über Gasflammen in nicht verschlossenen Gefässen erwärmten Flüssigkeiten gelangt. Auch Lieben fand sich bewogen, diese Annahme zu machen und der Bildung von Ammoniumsulfat keine Bedeutung beizumessen. Desgleichen geben E. v. Meyer¹⁾ und Otto Binder²⁾ an, dass beim Abdampfen von grossen Flüssigkeitsmengen aus dem Leuchtgas nicht unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure diesen Flüssigkeiten zugeführt werden, ohne sich über die Form zu äussern, in welcher sich diese Schwefelsäuremengen befinden.

Dennoch ist die Frage, ob die Schwefelsäure aus den, zur Beleuchtung der öffentlichen Räume, Verkaufslokalitäten und Wohnstätten verwendeten Leuchtgasflammen in Form von sauren Dämpfen oder im gebundenen Zustande in die Atmosphäre dieser Räume gelangt von grosser Wichtigkeit und einer reiflichen Erwägung werth, weil die Schwefelsäuredämpfe bekanntermaassen einen schädlichen Einfluss auf die Respirationsorgane, auf Pflanzen, zarte Gewebe, Farbstoffe u. s. w. ausüben. Ich fand es daher begreiflich, dass Bengough, der frühere Direktor der englischen Gaswerke in Wien meine erste, in Dingler's polytechnischem Journal veröffentlichte Mittheilung über diesen Gegenstand missfällig zur Kenntniss nahm, zumal ich damals, wie später auch E. v. Meyer und Otto Binder der strikten Beantwortung dieser Frage auszuweichen suchte. Dank der durch die Lieben'sche

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., Neue Folge, Bd. 42, S. 270 (1890).

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, (1887), Jahrg. 26, S. 607.

Arbeit und die Notizen anderer Fachgenossen gebotenen Anregungen führen die jüngst gemachten Beobachtungen zu der Schlussfolgerung, dass Schwefelsäure im ungebundenen Zustande frei brennende leuchtende oder nicht leuchtende Steinkohlengasflammen nicht verflässt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Stellt man eine 12 bis 13 cm weite, mit etwa 0.5 L Wasser gefüllte Platinschale in den nur wenig engeren Ring eines eisernen Dreifusses so über einem Bunsenbrenner auf, dass die nicht leuchtende Flamme desselben den Boden der Platinschale nur mit der Spitze des Flammenmantels berührt, so beschlägt sich der kalte Körper der Schale mit feinen Thautropfen, welche allmählich wieder verschwinden, ohne einen Schwefelsäurebeslag zu hinterlassen.

Dagegen ist schon nach viertelstündiger Einwirkung der Flamme ein deutlicher, wenn auch schwacher Beschlag von Ammoniumsulfat wahrnehmbar, in welchem Ammoniak und Schwefelsäure leicht und deutlich nachzuweisen sind.

Deutet schon diese Beobachtung darauf hin, dass die, aus den Schwefelverbindungen des Leuchtgases gebildete Schwefelsäure nicht als Schwefelsäurehydrat, sondern als Ammoniumsulfat in den Verbrennungsproducten des Gases enthalten ist, so geht dies noch klarer aus den nächsten zwei Versuchen hervor:

Engt man fünf Liter destillirtes Wasser, von dem man sich durch Kaliumquecksilberjodid überzeugt hat, dass es keine Spur von Ammoniak enthält, an einem geeigneten, von Laboratoriumsdämpfen freien Orte, in einer Platinschale, direct über der Flamme eines Bunsenbrenners bis auf einen kleinen Rest ein, verdampft sodann diesen Rest des Wassers auf dem Wasserbade, so erhält man eine trockene Salzmasse, was nicht der Fall sein könnte, wenn die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthielte. Bei Anwendung von völlig reinem destillirtem Wasser ist dieses Salz nichts anderes, als einfach-schwefelsaures Ammoniak. Der trockene Rückstand wog vom ersten Versuche 0.0121 g, vom zweiten 0.0094 g. Dass in beiden Fällen nicht genau dieselbe Salzmenge vom Wasser aufgenommen wurde, scheint nur von der etwas geänderten Disposition herzurühren, welche beim ersten Versuche, wo ein Bunsenbrenner mit Schornstein angewendet wurde, den Verbrennungsgasen mehr Gelegenheit gab, mit der abdampfenden Flüssigkeit in Berührung zu kommen. Der bei diesen Versuchen erhaltene Rückstand ist zu gering, um von einer quantitativen Analyse desselben verwendbare Resultate zu erhoffen. Bringt man aber das Salz durch Auflösen in einigen Tropfen Wasser und darauffolgendes langsames Verdunsten des letzteren zum Krystallisiren und besieht sodann die erhaltenen Krystalle unter dem Mikroskop, so nimmt man deutlich die Formen des Ammoniummonosulfates wahr.

Obgleich destillirtes Wasser aus den Flammgasen viel weniger Ammoniumsulfat aufnimmt, als basische Lösungen oder Lösungen von neutralen Salzen, so konnte zu den letztangeführten beiden Versuchen deshalb keine andere Flüssigkeit als Wasser verwendet werden, weil die alkalischen Lösungen und viele neutrale Salze auf schwefelsaures Ammoniak zersetzend einwirken.

Wenn man statt Platinschalen, Schalen aus Porcellan oder emailirtem Eisenblech anwendet, um Wasser oder irgend eine Salzlösung über der Flamme eines Bunsenbrenners mit offenem Luftzuge zu verdampfen, so entsteht wohl auch Ammoniumsulfat, allein es zeigen sich auffallender Weise bei keiner wie immer gewählten Stellung und Grösse der Flamme Schwefelsäuretröpfchen in deutlich wahrnehmbarer Menge, deren Bildung bei Anwendung von Platinschalen so leicht zu bewerkstelligen ist.

Hieraus ist zu ersehen, dass im vorliegenden Falle die Bildung der freien Schwefelsäure von der Natur des Materials abhängt, aus welchem die zu den Versuchen verwendeten Schalen bestehen, d. h. dass wir es mit einer durch Absorption von Gasen durch einen starren Körper bewirkten chemischen Vereinigung zu thun haben. Bekanntlich verdichten alle starren Körper, sonach auch Glas, Porcellan und emailirte Metalle an ihrer Oberfläche Gase und Dämpfe in Mengen, welche von bekannten Factoren abhängen. In ausserordentlich starkem Maasse aber besitzt Platin die Fähigkeit, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten, so dass wir ohne Weiteres annehmen können, die bei den besprochenen Versuchen beobachteten Mengen von Schwefelsäurehydrat seien durch Verdichtung entsprechender Mengen von Luftsauerstoff und der beim Verbrennen der schwefelhaltigen Bestandtheile des Leuchtgases zunächst gebildeten schwefeligen Säure bei Gegenwart von Wasserdampf entstanden, der sich beim Brennen des Leuchtgases in bedeutender Menge bildet.

Joung¹⁾ schreibt die Oxydation des Schwefels in der Steinkohlen gasflamme zu Schwefelsäure einzig und allein der Gegenwart nascenten Wassers zu.

Die mehrfach besprochene Bildungsweise von concentrirter Schwefelsäure bei Anwendung von Platin lässt sich durch folgenden einfachen Versuch veranschaulichen: Man erhize eine gut gereinigte Platinschale grösserer Gattung am besten über einer Weingeistflamme oder über glühenden Holzkohlen bis zum beginnenden Glühen und stürze dieselbe in noch heissem Zustande über eine etwas kleinere Schale aus Porcellan, in welcher sich wässerige schweflige Säure oder eine, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefligsaurem Ammon befindet, der langsam schweflige Säure entströmt.

¹⁾ Jahresbericht üb. d. Fortschritte d. Chemie 1876, S. 970.

Während der kurzen Zeit von wenigen Minuten, welche die Platinschale zum Erkalten braucht, findet an ihrer Oberfläche durch Absorption von Sauerstoff und schwefliger Säure die Bildung von Schwefelsäure statt, von deren Gegenwart man sich leicht in der Weise überzeugt, dass man die Platinschale mit einigen Tropfen Wasser ausspült und das Spülwasser nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit einem Tropfen Baryumchloridlösung versetzt, die eine deutliche Trübung bewirkt.

Benutzt man bei dem besprochenen Versuche zum Ausglühen der Platinschale Leuchtgas anstatt einer Weingeistflamme, oder anstatt glühender Holzkohlen, so zeigt das zum Ausspülen der Schale verwendete destillirte Wasser die Reaction auf Schwefelsäure, wengleich die Schale vorher den Dämpfen der schwefligen Säure nicht ausgesetzt wurde. In diesem Falle ist nämlich die Schwefelsäure-Reaction den im Steinkohlengase enthaltenen Schwefelverbindungen zuzuschreiben. Die in Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1, S. 27, 2. Zeile von oben befindliche Angabe, dass andere Gase als Wasserstoff von Platinblech nicht verdichtet werden, scheint demnach auf einem Irrthum zu beruhen.

Bezugnnehmend auf meine im 13. Heft dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung sei schliesslich noch bemerkt, dass auf Seite 2204, Zeile 7, 11 und 15 von oben anstatt »ccm«, »Kubikmeter« zu lesen ist.

Wien, den 8. August 1892.

399. Th. Zincke und O. Fuchs: Ueber die Einwirkung von Chlor auf 1.3.5.-Dioxybenzoësäure und über Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Untersuchung der symmetrischen Dioxybenzoësäure ist in der Erwartung unternommen worden, dass sich aus ihr das noch unbekannte Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen, $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}$, werde erhalten lassen.

$\text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}$

Aus diesem Diketon musste durch Reduction das ebenfalls noch nicht bekannte Tetrachlorresorcin, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, entstehen. Beide Verbindungen verdienen Interesse. Das Diketon füllt eine Lücke