

0.1416 g Natriumsalz: 0.0360 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4\text{Na}_2$. Ber. Na 8.30. Gef. Na 8.20.

Die freie Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in braunen Nadeln vom Schmp. 255°.

0.1792 g Sbst.: 17.25 ccm N (27°, 752 mm). — 0.2120 g Sbst.: 0.5084 g CO_2 , 0.0937 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. C 65.88, H 4.32, N 10.90.

Gef. » 65.40, » 4.91, » 10.50.

591. O. Kühling: Ueber die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpeter-Säure.

(Eingeg. am 25. Nov. 1901; vorgetr. in der Sitzung am 14. Octbr. vom Verf.)

Nach Ostwald bildet der aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmte Dissociationscoefficient ein Maass der chemischen Verwandtschaft der Elektrolyte, bei Säuren und Basen also direct ein Maass für die Stärke derselben¹⁾.

Lellmann²⁾ hat die relative Stärke einer Reihe von Säuren und Basen nach einem anderen, auf chemischen Grundlagen basirenden Verfahren untersucht und ist dabei zu Resultaten gekommen, welche mit den Ostwald'schen nicht übereinstimmen und ihn zu der Behauptung veranlassten, »dass die chemische Wirkungsintensität dem Dissociationsgrade nicht proportional ist«.

In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung von Kohlensäure auf unter concentrirten Salzlösungen³⁾ suspendirte Metalloxyde habe ich unter dem Einfluss der Ostwald'schen Theorie mit Rücksicht auf die bei den verschiedensten Concentrationen festgestellte und, auf äquivalente Mengen bezogen, stets fast gleich gefundene Leitfähigkeit der Salz- und Salpeter-Säure, angenommen, dass diese beiden Säuren annähernd gleich stark seien. Diese Annahme lässt sich aber doch mit den an einigen weiteren Beispielen durchgeführten und hierbei bestätigt gefundenen experimentellen Resultaten meiner Untersuchungen so wenig vereinigen, dass ich nicht umhin kann, sie aufzugeben. Die Thatsache, dass unter den Bedingungen der Reaction, d. h. bei der Einwirkung von Kohlensäure auf unter concentrirter Kochsalz-

¹⁾ Vergl. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie 3. Aufl. S. 524, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 170.

²⁾ Diese Berichte 22, 2101 [1889]; Ann. d. Chem. 260, 269; 263, 286; 270, 204, 208; 274 121, 141, 156.

³⁾ Diese Berichte 34, 2849 [1901].

bezw. Natriumnitrat-Lösung suspendirte Metalloxyde, das Natriumchlorid unter Abscheidung von Salzsäure zersetzt wird (ob hierzu die Anwesenheit des Metalloxydes nothwendig ist, bleibt zunächst dahingestellt), während das Natriumnitrat ganz oder bis auf sehr geringe Mengen intact bleibt, scheint mir doch nur so zu erklären zu sein, dass die Salpetersäure erheblich stärker saure Eigenschaften besitzt als die Salzsäure.

Trifft diese Erklärung aber zu, so ist damit zugleich ein weiterer Beweis für die oben erwähnte Lellmann'sche These gegeben.

Die vorliegende Mittheilung befasst sich mit dem Verhalten des Quecksilber- und Blei-Oxydes unter den angegebenen Bedingungen. Ich halte es für nothwendig, die bisherigen Resultate der weiteren Prüfung an der Hand eines grösseren Beobachtungsmateriales zu unterziehen und beabsichtige deshalb, die Untersuchung auf andere Metalloxyde auszudehnen, ferner an Stelle der Natriumverbindungen Salze mit anderen Kationen, auch Salze mit anderen Anionen, sowie an Stelle der Kohlensäure andere schwache Säuren, wie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, zu verwenden.

Experimentelles.

Versuche mit Quecksilberoxyd.

1. Das unter concentrirter Kochsalzlösung suspendirte Oxyd wird beim Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes meist schon im Laufe mehrerer Stunden vollständig zersetzt. Das Quecksilber geht dabei in Lösung; gleichzeitig scheidet sich Chlornatrium (eventuell auch Quecksilberchlorid-Chlornatrium) ab. In der Lösung ist das Quecksilber durch Schwefelammonium und Zinnchlorür nachweisbar, welche damit starke Niederschläge geben. Beim Kochen scheidet die Lösung einen sehr geringen, im Verhältniss zur angewendeten Quecksilbermenge minimalen Niederschlag ab. Das Quecksilber ist demnach als Chlorverbindung, nicht etwa als Bicarbonat gelöst worden; ob als einfaches Quecksilberchlorid oder als lösliches Oxychlorid, $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$, konnte wegen der Anwesenheit der grossen Chlornatriummengen nicht entschieden werden. Jedenfalls beweist die Untersuchung, dass die Kohlensäure die Kochsalzlösung zersetzt hat und die abgeschiedenen Chlorionen mit dem Quecksilberoxyd in Reaction getreten sind.

Uebrigens wird Quecksilberoxyd auch spontan von Kochsalzlösung angegriffen. Wenn nämlich das Oxyd und die Lösung in einer bis zum Rande gefüllten Stöpselflasche mehrere Tage unter wiederholtem Umschütteln in Berührung bleiben, so lässt sich in der Lösung Quecksilber nachweisen, aber nur in sehr geringer Menge. Die Hauptmenge des Oxyds bleibt unverändert.

2. Als Quecksilberoxyd unter kalt gesättigter Natriumnitratlösung suspendirt und das Gemisch 4 Tage ununterbrochen mit einem lebhaften Kohlensäurestrom behandelt wurde, war an dem Oxyd äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen. Salpetersäure war in dem ausgewaschenen Rückstand nur in minimalen Spuren nachzuweisen, auch Kohlensäure war nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Die Lösung enthält sehr geringe Mengen Quecksilber.

1.1703 g (im Vacuum getr.) Sbst.: 1.2611 g HgS = 1.173 g HgO. — 1.0974 g Sbst.: 1.1988 g HgCl = 1.098 g HgO.

Das Oxyd ist also nicht angegriffen worden.

Versuche mit Bleioxyd.

Die Resultate der Untersuchungen mit Bleioxyd sind weniger klar als die vorstehend geschilderten. Bleioxyd wird, was schon seit langer Zeit durch Scheele's und Turner's Untersuchungen bekannt ist, von Kochsalzlösung auch ohne Mitwirkung von Kohlensäure angegriffen, und zwar stärker als Quecksilberoxyd. Ferner betheilt sich in Folge der grossen Tendenz des Oxyds zur Bildung von Carbonaten die Kohlensäure stets direct an der Bildung der entstehenden Bleiverbindung, die in Folge dessen sowohl bei der Einwirkung von Natriumchlorid wie von Nitrat-Lösung stets erhebliche Mengen Carbonat enthält. Endlich wird die Untersuchung auch dadurch erschwert, dass das Product aus Bleioxyd, Kochsalz und Kohlensäure durch Wasser theilweise zersetzt wird.

Immerhin gelang es auch in diesem Falle eine deutliche Verschiedenheit im Verhalten der Natriumchlorid- und Nitrat-Lösung nachzuweisen. Wie aus den unten angeführten Analysen hervorgeht, nimmt Bleioxyd aus der Kochsalzlösung Salzsäure, aber (auch aus der Nitratlösung Salpetersäure auf, und zwar von Letzterer wesentlich mehr als die kaum nachweisbaren Spuren, welche sich in den aus Kupfer- und Quecksilber-Oxyd gebildeten Producten finden. Der Nachweis dieser Salpetersäure ist allerdings, wohl in Folge der Schwerlöslichkeit des Bleisulfats, so schwer zu führen, dass mir ihre Anwesenheit anfänglich entgangen ist, und ich sie erst auffand, nachdem ich das Product in Essigsäure gelöst hatte. Wie man aus den Analysenresultaten sieht, ist aber die Menge der aufgenommenen Salpetersäure unverhältnissmässig gering im Vergleich zu der aus der Natriumchlorid-Lösung abgeschiedenen Quantität Chlor. Das wird besonders klar, wenn man die in üblicher Weise in Procenten ausgedrückten Resultate auf äquivalente Mengen umrechnet, also berücksichtigt, dass, dem Molekularverhältniss $\text{NO}_3 : \text{Cl} = 61.58 : 35.18$ entsprechend, den gefundenen Nitratmengen von 1.25 bzw. 1.35 pCt. nur 0.71 bzw. 0.77 pCt. Cl äquivalent sind, während thatsächlich im ungünstigsten Fall 5.95 pCt.,

im Maximum 10.9 pCt. Cl gefunden wurde, im Durchschnitt also mehr als das Zehnfache der oben berechneten Menge.

Daraus scheint mir deutlich hervorzugehen, dass, abgesehen von einer spezifischen Tendenz des Bleioxyds, auf Kosten von Verbindungen selbst stark elektropositiver Kationen Salze zu bilden, auch hier das Nitrat sich gegen Kohlensäure ungleich beständiger erweist, als das Chlorid, sich somit aus dem Resultat dieser Untersuchungen ergibt, dass die Salpetersäure stärker saure Eigenschaften besitzt als die Salzsäure.

Als Ausgangsmaterial wurde klein-krystallinisches Bleioxyd verwendet, wie es aus siedender Bleinitratlösung durch starke Kalilauge erhalten wird.

1. Wird eine nicht zu grosse Menge desselben unter Chlornatriumlösung anhaltend mit einem lebhaften Kohlensäurestrom behandelt, so geht im Laufe einiger Tage das gelbe Oxyd in ein weisses, chlorhaltiges Pulver über. Erleichtert wird die Umsetzung durch Zerreiben des einige Zeit mit Kohlensäure behandelten, zum Zusammenbacken geeigneten Products. Die von dem entstandenen Product abfiltrirte Lösung enthält merkliche Mengen Blei gelöst, denn sie giebt mit Schwefelammonium einen deutlichen, wenn auch nicht starken Niederschlag. Das mit kaltem Wasser von Chlornatrium befreite Pulver giebt beim weiteren Behandeln mit kaltem Wasser anhaltend Chlorblei ab, wie durch die deutlichen Niederschläge mit Silbernitrat und Schwefelammonium bewiesen wurde. Stärkere Niederschläge wurden beim Extrahiren mit heissem Wasser erhalten, doch ist es mir auch hierbei nicht gelungen, den Rückstand vollständig von Chlor zu befreien. Ich möchte daraus schliessen, dass in dem weissen Product neben Bleicarbonat ein basisches Bleichlorid vorliegt. Uebrigens ist die Menge des aufgenommenen Chlors wechselnd und besonders von der Dauer der Kohlensäureeinwirkung abhängig, wie aus Analyse 3 und 4 hervorgeht, bei denen das nach 2-tägigem Durchleiten von Kohlensäure analysirte Product zunächst 5.95 pCt. Chlor enthielt, während es nach erneuter 4-tägiger Behandlung mit Kohlensäure 10.86 pCt. ergab.

Die Analysen wurden zum Theil mit einem Material ausgeführt, welches bis zum Verschwinden der Natriumreaction ausgewaschen war, zum Theil mit Proben, welche nur scharf abgesaugt und getrocknet waren; in letzterem Falle wurde die zurückgehaltene Natriummenge besonders ermittelt, zur Berechnung als reines Chlornatrium angesetzt (wahrscheinlich enthält das Product etwas Bicarbonat) und die äquivalente Chlormenge von der gefundenen in Abzug gebracht.

1. 1.4017 g ausgewaschene Sbst.: 0.5269 g AgCl = 9.299 pCt. Cl.

2. 0.7152 g nicht ausgewaschene Sbst.: 0.301 g AgCl; 0.692 g desselben Products: 0.0349 g Na_2SO_4 = 0.0288 g NaCl. — Gefunden 7.97 pCt. Cl.

3. 0.9970 g nach 2-tägigem Einleiten abgesaugte, nicht ausgewaschene Sbst.: 0.3175 g AgCl; 1.0018 g derselben Substanz entsprechen 0.0353 g NaCl. Gefunden 5.95 pCt. Cl.

4. Das zur Analyse 3 benutzte Product wurde weitere 4 Tage mit Kochsalzlösung und Kohlensäure behandelt.

1.0358 g desselben, scharf abgesaugt, nicht ausgewaschen: 0.6725 g AgCl — 1.0608 g Sbst.: 0.0888 g NaCl. Gefunden 10.9 pCt. Cl.

2. Wird Bleioxyd unter concentrirter Natriumnitratlösung suspendirt und anhaltend Kohlensäure eingeleitet, so entsteht im Laufe von 5—6 Tagen ein heller gelb gefärbtes Pulver, welches keine krystallinische Structur mehr erkennen lässt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser liess sich in dem Product etwas Salpetersäure und eine erhebliche Menge Kohlensäure nachweisen. Die abgesaugte Natriumnitratlösung enthielt nur sehr geringe Mengen Blei, erkennbar an der auf Zusatz von Schwefelammonium auftretenden Schwarzfärbung.

1. 1.422 g des sorgfältig ausgewaschenen Products: 3.5 ccm N (20°, 759 mm), 1.25 pCt. NO₂.

2. 0.816 g des nicht ausgewaschenen Products: 18 ccm N (15.5°, 735 mm). — 1.3263 g desselben Products: 0.179 g NaNO₃. Gefunden als Differenz 1.35 pCt. NO₂.

Untersuchung der Lösungen.

Die von den entstandenen Producten abfiltrirten Lösungen zeigen, wie zu erwarten war, ein verschiedenes Verhalten, je nachdem Kochsalz- oder Natriumnitrat-Lösung angewendet war. Die mit Kohlensäure behandelten Kochsalzlösungen enthalten Natriumbicarbonat. Nachgewiesen wurde dies, indem die Lösung gekocht und das entwickelte Gas in Barytwasser geleitet wurde. Eine ziemlich kräftige Fällung bewies die Anwesenheit von Kohlensäure. Nun wurde die gekochte Lösung mit Salzsäure versetzt. Sie entwickelte von Neuem Kohlensäure, was durch das ziemlich kräftige Aufbrausen und die erneute Fällung von Baryumcarbonat erwiesen wurde.

Wesentlich anders verhalten sich die mit Kohlensäure behandelten Nitratlösungen. Auch diese entwickeln allerdings beim Kochen Kohlensäure; versetzt man aber die gekochten Lösungen mit Salzsäure, so erhält man entweder gar keine oder nur eine sehr geringe Kohlensäureentwicklung, die auch bei den Versuchen mit Bleioxyd wesentlich schwächer ist als bei den mit Kohlensäure behandelten Natriumchloridlösungen.

Daraus geht hervor, dass die Chloridlösungen Kohlensäure in chemisch gebundener Form enthalten, während in der Nitratlösung im Wesentlichen nur gelöste Kohlensäure enthalten ist.

Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.