Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Über die Einwirkung schwacher Säuren auf Metallchloride;

von

Alfred Benrath.

Ostwald¹⁾ weist in seiner Kritik der Arbeiten von Malaguti darauf hin, daß die Produkte, die durch Alkohol aus einer wäßrigen Lösung gefällt werden, nicht notwendig in der Form in der Lösung vorhanden gewesen sein müssen, in welcher sie ausfallen. Zur Prüfung, welchen Einfluß der Alkohol in dieser Beziehung ausübt, wurde eine Anzahl von Chloriden zuerst in einer heißen, wäßrigen Lösung einer schwachen Säure aufgelöst und das ausfallende Salz untersucht, und dann wurde der Versuch in alkoholischer Lösung wiederholt. Chloride wurden angewandt, weil eine Anzahl derselben in Alkohol löslich ist, und weil ihr Chlorgehalt leicht zu bestimmen ist. Als schwache Säuren kamen zur Verwendung: Oxalsäure, Weinsäure und Phosphorsäure.

I. Versuche mit Schwefelsäure und Oxalsäure.

Wenn man Alkalichloride in heißer verdünnter Schwefelsäure auflöst, so fallen sie nach dem Erkalten unverändert aus. Gibt man dagegen zu einer Lösung dieser Salze in 60-prozent. Alkohol Schwefelsäure, so kristallisiert primäres Alkalisulfat aus. Die Erdalkalien dagegen fallen sowohl aus wäßriger als auch aus alkoholischer Lösung als sekundäre Sulfate. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Oxalsäure. Löst man Alkalichloride und die zur Bildung primärer Salze ausreichende Menge Oxalsäure in heißem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten zuerst die Oxalsäure und dann das Chlorid unverändert aus. Man kann den Verlauf der Kristallisation mit Hilfe des Mikroskops gut verfolgen. Gießt man dagegen

¹⁾ Lehrbuch II, 2 [1896—1902], S. 59.

die entsprechenden heißen Auflösungen in 60prozent. Alkohol zusammen, so fällt primäres Alkalioxalat aus, wie schon Döbereiner¹⁾ gefunden hat. Aus einer wäßrigen oder einer alkoholischen Lösung von Erdalkalichloriden fällt Oxalsäure sekundäre Oxalate.

II. Versuche mit Weinsäure.

Weinsäure fällt aus einer wäßrigen oder einer alkoholischen Chlorkaliumlösung primäres Kaliumtartrat.

3 g Chlorcalcium und 8 g Weinsäure wurden in Alkohol aufgelöst und die Lösungen zusammengegossen. Nach längerem Stehen schieden sich kleine weiße Kristalle ab, die abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Sie reagierten und schmeckten stark sauer.

0,3010 g Substanz verbrauchten 16,10 ccm $\frac{1}{10}$ N-Kalilösung, entsprechend 0,2721 g Ca $(C_4H_5O_6)_2$.

Ber. für $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$Ca(P_4H_5O_6)_2 = 90,37$	90,39 %.

0,6910 g Substanz gaben geglüht 0,1050 g CaO.

Ber. für $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Ca = 10,69	10,85 %.

0,5047 g Substanz wogen nach dem Trocknen bei 110° 0,4562 g.

Ber. für $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O = 9,63$	9,61 %.

Der Rest wurde mit Wasser übergossen, wobei sofort Umwandlung in das neutrale Salz eintrat.

0,2415 g Substanz gaben geglüht 0,0530 g CaO.

Ber. für $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$:	Gefunden:
Ca = 15,39	15,68 %.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man die alkoholischen Lösungen in der Hitze zusammengießt, oder wenn man das saure Salz mit Alkohol eine Stunde lang kocht.

5 g Strontiumchlorid und 10 g Weinsäure wurden ersteres in verdünntem, letztere in gewöhnlichem Alkohol aufgelöst und die kalten Lösungen zusammengegossen. Es fiel ein sauer reagierendes Produkt aus, dessen Zusammensetzung mit der Temperatur, bei der die Fällung vorgenommen wurde, wechselte. Je niedriger die Temperatur lag, desto mehr saures Tartrat

¹⁾ Dies. Journ. 15, 317 (1838).

bildete sich, während bei steigender Temperatur immer mehr mit Chlorid gemischtes sekundäres Salz ausfiel. Es gelang weder in der Kälte, reines primäres, noch in der Hitze, reines sekundäres Salz zu gewinnen. Beim Behandeln des unreinen Produktes mit Wasser schied sich sekundäres Tartrat aus.

0,1010 g Substanz lieferten 0,0600 g SrSO_4 .

Ber. für $\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
$\text{Sr} = 28,45$	28,31 %.

5 g Baryumchlorid wurden in wenig Wasser, 10 g Weinsäure in Alkohol aufgelöst, und die Lösungen zusammengegossen. Es fiel ein weißes, chlorfreies, sauer reagierendes Kristallpulver aus.

0,2212 g Substanz verbrauchten 9,4 ccm $\frac{1}{10}$ N-Kalilösung.

Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 = 92,34$	92,51 %.

0,4555 g Substanz gaben geglüht 0,1940 g BaCO_3 .

Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
$\text{Ba} = 29,60$	29,61 %.

Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so scheidet sich sekundäres Baryumtartrat mit wechselnden Mengen Baryumchlorid aus.

Beim Übergießen des primären Salzes mit Wasser bildet sich sekundäres Baryumtartrat.

0,2675 g Substanz lieferten 0,2080 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
$\text{Ba} = 45,38$	45,72 %.

Führt man die Versuche mit Baryum- und mit Strontiumchlorid in wäßriger Lösung aus, so kristallisieren beim Erkalten die Chloride unverändert wieder aus.

Versuche mit Phosphorsäure.

Zu folgenden Versuchen wurde 57,5prozent. Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,415 g angewandt, die man erhält, wenn man gleiche Volumteile Phosphorsäure vom spez. Gewicht 1,7 g und Wasser mit einander vermischt.

1 g Baryumchlorid wurde in 20 g Säure aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich 0,7 g Chlorid, $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq}$, unverändert aus in farblosen feinen Nadeln.

0,1600 g Substanz verbrauchten 12,93 ccm $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Cl = 29,09	28,63 %.

1 g Baryumchlorid wurde in 20 g Säure aufgelöst und die erkaltete Lösung in 100 ccm Alkohol gegossen. Es fielen 1,3 g eines chlorfreien Phosphates aus, welches ein in Wasser unlösliches, in starken Mineralsäuren leicht lösliches, sauer reagierendes, weißes Pulver darstellt und als saures Baryumphosphat, $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$, aufzufassen ist.

0,8765 g Substanz hinterließen, bis zum Schmelzen gegläht, 0,7781 g Rückstand, was einem Glühverlust von 0,0984 g entspricht.

Berechnet für $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$:	Gefunden:
$2\text{H}_2\text{O} = 10,88$	11,23 %.

Das angewandte Baryumchlorid ist also praktisch vollständig in saures Phosphat verwandelt worden. 1 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht 1,31 g $\text{BaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$, während 1,3 g gefunden wurden.

10 g Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 g Säure bei einer Temperatur von 50° aufgelöst. Nach dem Erkalten fielen 2 g Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in feinen Nadeln aus.

0,293 g Substanz verbrauchten 15,67 ccm $\frac{1}{10}$ N-Silberlösung.

Berechnet für $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
Cl = 24,21	23,87 %.

Eine der obigen analoge Lösung wurde mehrere Minuten lang gekocht; es entwich eine große Menge Salzsäure und zum Schluß kristallisierte kein Chlorid, sondern 2 g Phosphat aus.

10 g Strontiumchlorid wurden in 30 g Säure aufgelöst und die warme Lösung in Alkohol gegossen. Es fielen 10,4 g chlorfreien Phosphats aus. Dasselbe war nur teilweise in Wasser löslich, besaß je nach der Temperatur der Lösung verschiedene Zusammensetzung und enthielt neben Monostrontiumphosphat beträchtliche Mengen Distrontiumphosphat. Will man reines Monostrontiumphosphat erhalten, so muß man mehr Säure anwenden, damit man die Lösung kalt werden lassen kann, ohne daß Chlorid ausfällt.

10 g Strontiumchlorid wurden in 40 g Säure aufgelöst und die erkaltete Lösung in Alkohol gegossen. Es fielen 11,2 g chlorfreien Phosphats aus. Dieses Salz ist in kaltem Wasser

klar löslich, während beim Erhitzen Distrontiumphosphat ausfällt im Sinne der Gleichung

Das Monostrontiumphosphat besitzt die Zusammensetzung $\text{SrH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, analog dem Monocalciumphosphat.

0,835 g Substanz gaben bis zum Schmelzen geglüht 0,6797 g Rückstand, was einem Glühverlust von 0,1553 g entspricht.

Ber. für $\text{SrH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$:

$\text{H}_2\text{O} = 18,01$

Gefunden:

18,59 %.

Man muß das Salz wenigstens einen Tag lang über Schwefelsäure trocknen, weil man sonst leicht zu hohe Werte für den Wassergehalt findet. Auch ist es notwendig, bis zum Schmelzen zu erhitzen, weil sonst die Reaktion bei der Phase

stehen bleibt, und man nicht den vollen Wert für das tatsächlich austreibbare Wasser findet.

10 g Strontiumchlorid entsprechen 11,21 g Monostrontiumphosphat. Aus alkoholischer Lösung ist also das gesamte Strontium als Phosphat ausgefallen.

4 g gekörntes Chlorcalcium wurden in 30 g Säure aufgelöst. Beim Erkalten fiel in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln kristallisiertes Monocalciumphosphat $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ aus.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man eine kalte Lösung von 2 g Chlorcalcium in 30 g Säure mit Ätheralkohol versetzt. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so entsteht hauptsächlich Dicalciumphosphat.

Schlußfolgerungen.

Obige Versuche zeigen, daß unter Umständen aus Wasser andere Produkte ausfallen können als aus Alkohol. In der Regel fällt das am schwersten lösliche Salz aus. Ist das schwerer lösliche Salz dasjenige der schwachen Säure, so wird es in wäßriger Lösung leicht durch die „auflösende Kraft“ der starken Säure am Ausfallen gehindert, wenn sein Löslichkeitsprodukt nicht äußerst klein ist.

In alkoholischer Lösung, in der die Unterschiede in der Dissoziation der Säuren viel geringer sind als in wäßriger, fällt

die auflösende Kraft der stärkeren Säure weg und die Salze scheiden sich ihrer Löslichkeit gemäß aus.

Anhang.

Austreiben der Salzsäure durch schwache Säuren.

Seit den Untersuchungen von Thomsen und Ostwald über den Teilungskoeffizienten ist den Chemikern die Vorstellung geläufig, daß schwache Säuren starke aus ihren Salzen freimachen nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades. Ist nun die starke Säure gasförmig, so kann man sie durch Erhitzen austreiben und auf diese Weise allmählich die starke Säure durch eine schwache in Lösung völlig verdrängen. Es liegen hierüber mehrere Beobachtungen vor; v. Kobell¹⁾ entdeckte diese Tatsache für Chlornatrium und Oxalsäure, Maly²⁾ für Chloride und Milchsäure und Blum³⁾ für Chlornatrium und Phosphorsäure. Es ist aber ganz gleichgültig, welche Säure man anwendet. Man führt den Versuch am besten so aus, daß man bei Anwendung einer nichtflüchtigen Säure diese mit Chlornatrium in einen Kolben gibt und durch das Gemisch Wasserdampf leitet. Ist die Säure dagegen flüchtig, so leitet man ihren Dampf über Chlornatrium. Auf diese Weise wurde durch Oxalsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure usw. alle Salzsäure aus Chlornatrium in Lösung ausgetrieben.

Zur Kenntnis der Cotorinden;

von

O. Hesse.

Unter dem Namen Cotorinde werden seit etwa drei Decennien aus Südamerika verschiedene Arten von Rinde in den Handel gebracht, von denen zwei Arten wirkliche Cotorinden sind und je von einer Pflanzenspezies abstammen, die beide anscheinend zur Familie der Lauraceen gehören und in Bolivien

¹⁾ Dies. Journ. 14, 379 (1837).

²⁾ Ann. Chem. 173, 246 (1874).

³⁾ Centralbl. 1887, 402.