keit an; schüttelt man nun die Flüssigkeit stark um, so schäumt der geschmolzene Körper stark auf, und gesteht plötzlich zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse ohne dass eine Erniedrigung der Temperatur stattgefunden hat. Die gebildete feste Masse, welche in kochendem Wasser nicht schmilzt, sich in Weingeist nicht leicht und in Aether noch schwerer löst, ist nichts anders als reines Benzoin; sein Gewicht beträgt fast soviel als das des angewandten Hydrobenzoins. Es versteht sich von selbst, dass, wenn man stärkere Salpetersäure anwendet und das Gemisch lange erhitzt, man Benzil und nicht Benzoin erhält, weil letzteres durch starke Salpetersäure leicht in ersteres übergeführt werden kann.

Das Hydrobenzoin erleidet keine Veränderung weder durch wässrige, noch durch alkoholische Kalilösung; ein reines Präparat wurde mehrmals mit einer alkoholischen Kalilösung so lange gekocht, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, und dennoch bestand die obere Schicht aus unverändertem Hydrobenzoin, mit einer kleinen Menge Weingeist und Kali gemengt, die untere aber aus wässriger Kalilösung mit einer kleinen Menge aufgelösten Hydrobenzoins. Keine Spur dieses letzteren war verschwunden; diese Unangreifbarkeit des Hydrobenzoins durch Aetzkali ist aber sehr bemerkenswerth.

LII.

Ueber die bei der Schwefelsäurefabrication beobachteten Krystalle.

Von

Dr. R. Weber.

(A. d. Monatsberichten der Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin.
Febr. 1862.)

Ueber die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle herrschen verschiedene Ansichten. Nach Clément und

Desormes, welche diese Verbindung zuerst beobachteten, bestehen dieselben aus Schwefelsäure und Stickoxydgas. Dieser Ansicht tritt auch A. Rose bei, welcher durch Einleiten von Stickoxyd in concentrirte Schwefelsäure obige Krystalle erhielt. Gaultier de Claubry, de la Provostaye, Mitscherlich halten sie für eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure. Otto nimmt darin Untersalpetersäure verbunden mit Schwefelsäure an; derselben Ansicht ist Weltzien, welcher aus seinen Analysen für die Substanz die Formel

ableitet.

Um die Krystalle zunächst frei von anhaftender Säure darzustellen, wurde trockne schweflige Säure in rauchende Salpetersäure geleitet. Die Salpetersäure befand sich in einer weithalsigen Kochflasche, welche während der Operation gut abgekühlt wurde, ein Haupterforderniss für eine reichliche Ausbeute.

Das Einleiten wurde so lange fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens breiartig geworden, ein Theil der Salpetersäure noch unzersetzt geblieben war. Die breiige Masse wurde in dünner Lage auf einen getrockneten Ziegelstein gebracht und damit unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt.

Nach zwei bis drei Tagen erscheint die Masse schneeweiss, die Salpetersäure ist in den Stein gedrungen, die Krystallblättchen der Verbindung sind trocken und werden dann mit einem Platinblech von dem Steine abgehoben.

Es ist sehr wesentlich, dass etwas Salpetersäure unzersetzt bleibt. Die Krystalle sind nämlich in dieser Säure wenig löslich. Die von Säure durchdrungenen Krystalle werden auf dem porösen Steine leicht getrocknet, weil die Säure an den Krystallen wenig haftet. Die Schwefelsäure dagegen löst die Verbindung sehr leicht und bildet dann ein wenig flüssiges, öliges Liquidum, welches von den Krystallen nicht so vollständig getrennt werden kann.

Durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf englische Schwefelsäure erhält man dieselbe Verbindung, jedoch weniger frei von anhaftenden Säuren.

Feuchte schweflige Säure mit Untersalpetersäure giebt dasselbe Product.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden bestimmt:

- 1) die Schwefelsäure,
- 2) das Wasser,
- 3) der Stickstoff,
- 4) der Sauerstoff, welcher an Stickstoff gebunden, denselben höher als zu Stickoxyd oxydirt hatte.

Für die Wägungen wurde die Substanz in ein Glasröhrchen mit gut schliessendem Korkstöpsel gebracht und gewogen, was mit aller Sicherheit geschehen konnte. Zu den Analysen wurde die durch Einleiten von schwefliger Säure in rauchende Salpetersäure erhaltene Masse benutzt.

1) Schwefelsäurebestimmung.

Das Glasröhrchen mit der Substanz wurde in Wasser gebracht, die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht. Darauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um die löslichen Barytsalze, die durch Wasser nicht zu entfernen sind, fortzuschaffen. Es lieferten dann:

Substanz.	Schwef. Baryt.	Schwefelsäure.
1,603	3,005	64,3 p.C.
1,957	3,645	63,9 „
1,559	2,906	64,0 „
1,675	3,128	61,1 „

Die aus Schwefelsäure und Untersalpetersäure bereitete Masse ergab:

1,646	3,120	65,1 p.C.
-------	-------	-----------

also nahe dieselbe Menge von Schwefelsäure.

2) Wasserbestimmung.

In ein Verbrennungsrohr, am vorderen Ende ausgezogen, wurde eine 6“ lange Schicht von Kupfer gebracht; hinter diese eine Schicht frisch ausgeglühter Magnesia. Die Substanz wurde dann auf die Magnesia geschüttet und mit einer Schicht Magnesia bedeckt. Hierauf wurde das Glasröhrchen mit dem Rest der Substanz in das Rohr ge-

legt, und darauf durch dasselbe ein Strom von sorgfältig getrockneter Luft geleitet. Am vorderen Ende des ausgezogenen Verbrennungsrohrs befanden sich zwei gewogene Chlorcalciumröhren. Die Gewichtszunahme letzterer Röhren betrug bei Anwendung von:

Substanz.	Wasser.	HO auf 100 Theile.
1,670	0,167	10,0 p.C.
1,353	0,140	10,3 „
1,506	0,159	10,5 „
1,171	0,111	9,5 „

Das Wasser enthielt stets Spuren von Säure, obgleich die 6“ lange Kupferschicht völlig glühte, wohl in Folge der geringen Zersetzung der erzeugten schwefelsauren Magnesia.

3) Stickstoffbestimmung.

Das Verbrennungsrohr war wie oben beschrieben hergerichtet, nur war vorn ein Gasleitungsrohr statt des Chlorcalciumrohrs eingesetzt. Durch ein Gasometer wurde ein Strom reiner Kohlensäure über den Inhalt des Rohrs geleitet, welcher den Stickstoff in eine über Quecksilber gesperrte Glocke führte. Nach Entfernung der Kohlensäure durch Kali fanden sich in der Glocke Stickstoff von:

Substanz.	Volumen auf 0° u. 760 red.	Gewichtsprocent.
1,461	120	10,3 p.C.
1,541	123	10,0 „
1,611	130	10,2 „
1,767	150	10,1 „

Das Gas wurde auf Stickoxyd mit Eisenvitriol geprüft, es wurde indess durch die concentrirte Lösung des Salzes Nichts absorbirt, so dass keine Correction in dieser Beziehung einzuführen war.

4) Die Sauerstoffbestimmung

ist für die Ermittlung der Zusammensetzung sehr wesentlich, sie ist bei den früher angestellten Untersuchungen nicht ausgeführt worden.

Die gewogene Substanz wurde in dem Gläschen mit concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen und gelöst.

Das Gläschen in eine Kochflasche gebracht, welche eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung einer gewogenen Menge von Eisenvitriol enthielt und in welchem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Das nicht oxydirte Eisenoxydul wurde, nach der Entfernung des Stickoxyds durch Kochen, mit Chamäleon zurückgemessen. Es wurde auf diese Weise der Sauerstoff gefunden, welchen die Verbindung ausser dem in Stickoxyd enthielt. Ohne Anwendung des Lösungsmittels erhält man keine genauen Resultate, weil die Krystalle sich zu schnell in der Eisenvitriollösung zersetzen. Dass diese Titrimethode für die Bestimmung der salpetrigen Säure brauchbar ist, habe ich durch Analyse von salpetrigsaurem Silberoxyd festgestellt. Es ergaben:

Substanz.	Sauerstoff über NO ₂ .
1,557	5,8 p.C.
1,623	5,8 „
1,833	6,3 „
1,213	6,0 „

Diese Werthe führen zu der Formel:

nach welcher die Substanz enthalten müsste:

Berechnet.	Gefunden.
SO ₂ = 63,01 p.C.	63,9—64,0 p.C.
HO = 7,06 „	9,5—10,5 „
N = 11,03 „	10,0—10,3 „
O = 6,30 „	5,8— 6,3 „

Die Krystalle enthalten also einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure und etwas mehr Wasser als nach obiger Formel darin sein dürfte, was seine Erklärung in der nicht vollkommen erfolgten Trocknung durch den Ziegelstein findet.

Dagegen ist die Sauerstoffbestimmung für die Oxydationsstufe des Stickstoffs entscheidend. Wäre darin NO₂ enthalten, so müsste für den Sauerstoff der Werth Null gefunden sein, enthielte die Masse NO₄, wie Weltzien annimmt, so würden nach seiner Formel $3\text{SO}_3 + 2\text{HO} + \text{NO}_4$, sich haben 8,7 p.C. Sauerstoff ergeben müssen. Wie die gefundenen Zahlen beweisen, weichen die Werthe nur we-

428 Weber: Bei der Schwefelsäurefabrication beobachtete Krystalle.

nig unter einander ab und erreichen niemals diese Grösse, so dass der Gehalt an Untersalpetersäure unzulässig ist.

Die Formel für die Krystalle lässt sich auch schreiben:

dann sind dieselben eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurer salpetriger Säure.

Bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäurehydrat würde dann ein Theil Wasser durch salpetrige Säure zersetzt und Salpetersäurehydrat gebildet werden:

Es findet nicht eine einfache Absorption der NO_4 von der Schwefelsäure statt, denn die Masse wird durch einen Ueberschuss von NO_4 niemals trocken, vielmehr enthält sie stets Flüssigkeit, wohl Salpetersäurehydrat, imbibirt.

Durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure und Untersalpetersäure entsteht unter Gasentbindung eine unzersetzt schmelzbare, weisse, harte, krystallinische Verbindung von hohem specifischen Gewicht, welche annähernd die Zusammensetzung:

hat, also die wasserfreie Verbindung ist. Dieselbe löst sich, obgleich sie 70 p.C. SO_3 enthält, in Wasser ohne heftige Reaction auf. Durch Erhitzen entweichen braune Dämpfe. Setzt man die Destillation fort, so nähert sich die übergegangene Masse in ihrer Zusammensetzung der Formel

Eine scharfe Trennung beider ist bis jetzt nicht gelungen. Der Verf. ist bemüht dieselbe zu bewerkstelligen. Ebenso ist er beschäftigt das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zur selenigen Säure, so wie das der Untersalpetersäure zu anderen wasserfreien Säuren zu ermitteln.