

Dieser erste Theil meiner Arbeit über die Hydrate bezweckte, den Einfluss zu zeigen, den das Wasser auf eine grosse Anzahl von Salzgruppen ausübt, und zu beweisen, dass es häufig das Wasser allein ist, welches die sauren Eigenschaften gewisser Metalloxyde bedingt. Im zweiten Theile werde ich die Eigenschaften und die Zusammensetzung einiger anderer Hydrate, vorzüglich der gold- und platinsaurer Alkalien, die ich neuerdings krystallisirt erhielt, auseinandersetzen.

LXXXIV.

Ueber eigenthümliche Verwandtschafts- äusserungen.

Von

E. Millon.

(*Journ. de Chim. et de Phys. Févr. 1847, T. XIX.*)

Die von mir beobachteten Fälle eigenthümlicher chemischer Verwandtschaft beziehen sich auf den schwefelsauren Kalk und auf die Weinschwefelsäure. In der Constitution des schwefelsauren Kalkes und bei der Verbindung des Alkohols mit Schwefelsäure nimmt man zwei Erscheinungen wahr, die ohne Zweifel verschiedener Natur sind, jedoch eine wie die andere von der Zeit abhängen. So ist es Thatsache, dass Schwefelsäure, die man in Alkohol giesst, die Weinschwefelsäure erst nach Verlauf einer gewissen Zeit oder unter Bedingungen, die äquivalente chemische Kräfte darbieten, bildet; andererseits weiss man, dass langsam gebildeter schwefelsaurer Kalk sein Verbindungswasser noch bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher sich niedergeschlagener schwefelsaurer Kalk und Gipsmörtel längst entwässert.

Ich unterwarf deshalb den schwefelsauren Kalk und die Weinschwefelsäure einer genauen Untersuchung.

Schwefelsaurer Kalk.

Er enthält 2 Aeq. Wasser ($\text{SO}_3 + \text{HO}$) + ($\text{CaO} + \text{HO}$).
Nach Graham verliert er bei $+ 100^\circ$ noch kein Wasser, wird
aber wasserfrei bei $+ 130^\circ$.

Nach den von mir erhaltenen Resultaten bedarf aber Gra-
ham's Angabe einer nicht unbedeutenden Berichtigung.

Bei dem schwefelsauren Kalk, welches auch seine Form, sein
Ursprung und seine Bildungsweise sein mochte, fand immer ein
Verlust statt, der von 15—17 p. C. variirte; es entspricht diese
Menge $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser. Die Menge des ausscheidenden Was-
sers ist vollkommen begrenzt und kann nicht mit dem Totalver-
lust verwechselt werden, der zwischen 20—22 p. C. variirt und
2 Aeq. Wasser entspricht.

Ich beschreibe die Versuche im Einzelnen.

I. Künstlicher schwefelsaurer Kalk, durch doppelte Zersetzung
des Chlorcalciums mit schwefelsaurem Zinkoxyd in der Kälte
präcipitirt und über Schwefelsäure getrocknet, bis eine
Gewichtsabnahme nicht mehr stattfand.

Sein Gewicht betrug 1,6785 Grm.

Er verlor in 6 Stunden, bei $+ 80—85^\circ$ erhitzt, 0,2855, ent-
sprechend 17 p. C.

Die Einwirkung einer Wärme von $+ 80—85^\circ$ wurde wäh-
rend 7 Stunden fortgesetzt, in welcher Zeit kein Verlust statt-
fand.

Vollständig entwässert, verliert er 22 p. C.

II. Künstlicher schwefelsaurer Kalk; er wurde durch Zusam-
menbringen einer siedenden Lösung von Chlorcalcium mit
einer siedenden Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd dar-
gestellt und wie der vorhergehende getrocknet.

Sein Gewicht betrug 1,260 Grm.

Der Verlust bei $+ 80—85^\circ = 0,198$ Grm., entsprechend
15,71 p. C.

Bei längerem Erwärmen blieb das Gewicht unverändert.

Der Totalverlust war 0,263 Grm. oder 20,87 p. C.

III. Gipsmörtel.

Gewicht $= 1,103$ Grm.

Verlust bei $+ 80—85^\circ = 0,170$, entsprechend 16,22 p. C.

Totalverlust 0,225 Grm. oder 20,39 p. C.

IV. Schwefelsaurer Kalk, niedergeschlagen und darauf in Salzsäure gelöst, woraus er in spiessigen Krystallen krystallisirt.
Gewicht = 1,4815 Grm.

Er wurde 15 Stunden lang einer Temperatur von + 80 bis 85° ausgesetzt, ohne das Geringste von seinem Gewichte zu verlieren.

Ein Wasserverlust fand erst bei + 105° statt und betrug 0,228 Grm., entsprechend 15,38 p. C.

Die Wärme wurde darauf eine Stunde lang auf + 105° erhalten, ohne Gewichtsveränderung.

Der Totalverlust war gleich 0,308 Grm. oder 20,78 p. C.

V. Schwefelsaurer Kalk von Montmartre, krystallisirt in spiessigen Krystallen.

Gewicht = 1,073.

Bei + 80—85° kein Verlust.

Bei + 105° 0,165 Verlust oder 15,37 p. C.

Totalverlust 0,223, entsprechend 20,78 p. C.

VI. Fasergips.

Gewicht = 0,875 Grm.

Ohne Gewichtsveränderung einer Wärme von + 85° 15 Stunden lang ausgesetzt.

Bei + 105° betrug der Verlust 0,154 Grm., entsprechend 17,60 p. C.

Darauf 12 Stunden lang einer Wärme von + 105° ausgesetzt, ohne nur ein Milligramm am Gewicht zu verlieren.

Der Totalverlust = 0,198 Grm. oder 22,62 p. C.

VII. Alabaster von Volterre.

Gewicht = 1,723.

Bei + 80—85° kein Verlust.

Bei + 110° betrug der Verlust 0,270 Grm. oder 15,61 p. C.

Hierauf mehrere Stunden lang bei + 110° erwärmt, fand keine Gewichtsabnahme statt.

Der Totalverlust = 0,359 oder 20,83 p. C.

VIII. Schaumgips.

Gewicht = 2,1055 Grm.

Bei + 85° kein Verlust.

Bei + 110° betrug der Verlust 0,328 Grm., entsprechend 15,57 p. C. Eine fernere Gewichtsabnahme war auch bei längerem Erwärmen und gleicher Temperatur nicht wahrzunehmen.

Der Totalverlust = 0,448 Grm., entsprechend 21,27 p. C.

IX. Amerikanischer Fasergips.

Gewicht = 2,0955 Grm.

Bei + 85° kein Verlust.

Bei + 110° = 0,323 Grm. oder 15,41 p. C. Das Gewicht blieb bei + 110° constant.

Der Totalverlust = 0,431 Grm. oder 20,59 p. C.

X. Sicilianischer Gipsspath.

Gewicht = 2,0815 Grm.

Kein Verlust bei + 85°.

Bei + 110° 0,3245 Grm. oder 15,58 p. C.

Das Gewicht blieb bei fortgesetztem Erwärmen bei + 110° dasselbe.

Also alle natürlichen schwefelsauren Kalkarten verlieren ihr Hydratwasser erst bei + 105 und + 110°; eben so verhält sich der aus Salzsäure krystallisirte schwefelsaure Kalk. Künstlich bereiteter hingegen, gleichviel ob auf warmem oder kaltem Wege dargestellt, verliert schon $\frac{3}{4}$ seines Hydratwassers bei einer Temperatur von + 80—85°. Der Gipsmörtel entwässert sich ebenfalls schon bei dieser niedrigen Temperatur. Man sieht aus allem, dass diese Sulphate einen fractionirten Wasserverlust erleiden und dass der zweite Hydratzustand sich durch die Formel ausdrücken lässt:



Das letzte Viertel des Hydratwassers lässt sich nur schwierig vertreiben, wenn man nicht die Hitze bis nahe auf 200—300° steigert; bei 125—145° lassen selbst nach mehreren Stunden sich nur Spuren von Wasser abscheiden. Dieses Vermögen ist gewiss dem Brennen des Baugipses nur förderlich, weil es denselben vor gänzlicher Entwässerung, selbst bei gesteigerter Temperatur, schützt.

Ich fand, dass die wasserfreien Gipse, die stets einige Procente Wasser enthalten, dasselbe fractionirt verlieren. Ein Stückchen blättrigen Anhydrits von New-Yersey verlor 3,65 p. C. Wasser. Man könnte diese Menge dem letzten Viertel Wasser zuschreiben und würde sich vorstellen können, dass das Mineral von einer partiellen Entwässerung des ursprünglichen Gipses bei einer Temperatur von + 105—125° herrühre; dem war aber nicht so, die 3,65 p. C. Wasser wurden deutlich unterschieden

fractionirt ausgetrieben. Der erste Verlust fand bei $+ 105^{\circ}$ statt und betrug 2,89 p. C.; das Gewicht blieb darauf unverändert, selbst bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme bei gleicher Temperatur. Das übrige Wasser, 0,76 p. C., konnte nur durch eine bei weitem höhere Temperatur ausgeschieden werden.

Folglich wurde dem Anhydrit wie dem Gipsmörtel das Wasser auf dieselbe Weise entzogen; wahrscheinlich hat der ursprünglich wasserfreie schwefelsaure Kalk aus der Atmosphäre Wasser aufgenommen, welche Meinung bestätigt wird, wenn man die undurchsichtigen Theilchen dieses Steines unter der Loupe betrachtet, indem sie aus kleinen Krystallen, aus veränderten Trapezoiden gebildet sind*).

Alkohol und Schwefelsäure.

Als ich vor einigen Jahren, bei Gelegenheit der Bereitung der Weinschwefelsäure, mit besonderer Sorgfalt verfuhr, das Mischen des rectificirten Alkohols und der Säure in einem Platintiegel vorgenommen hatte, der mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz umgeben war, und darauf die Mischung sättigte, konnte

*) Die erste Bemerkung über die Unterschiede zwischen präcipitirtem und krystallisirtem schwefelsaurem Kalk war von Withering (*Philosophical Transactions*). Er hatte bemerkt, dass künstlicher kohlsaurer Baryt sich vom natürlichen unterscheidet, dass durch Hitze sich viel leichter aus ersterem die Kohlensäure austreiben lässt als aus dem natürlichen. Man schrieb dieses verschiedene Verhalten dem Wasser zu und diese Auslegung brachte Priestley auf die Idee, natürlichen kohlsauren Baryt durch einen Strom Wasserdampf zu zersetzen; Clément und Désormes erreichten dasselbe Resultat durch einen Luftstrom. — Die ausgezeichneten Untersuchungen von Descloizeaux und Delesse über den Barytocalcit thaten dar, dass dieses Mineral, das durch Wärme so äusserst schwer zerlegt werden kann, seine Säure beim Calciniren leicht abgibt, wenn man es vorher in Salzsäure löst und dann beide Basen als kohlsaurer Niederschlag. Auch Pelouze in einer Abhandlung über die unterchlorige Säure machte einige Beobachtungen über den amorphen und krystallinischen Zustand einiger Körper; er führt an: 1) die vergleichungsweise schnellere Zersetzung des gelben und des rothen Quecksilberoxyds, 2) der Kreide, des isländischen Doppelspathes, und 3) des krystallisirten und amorphen Mangansuperoxyds. Das erste dieser Beispiele ist indess unrichtig, Gay-Lussac bestreitet auch das zweite, und das dritte müsste auch erst noch bestätigt werden.

ich keine Spur eines weinschwefelsauren Salzes erhalten. Später suchte ich zu erforschen, unter welchen Bedingungen die Bildung der Weinschwefelsäure vor sich gehen könnte, und entdeckte bald, dass sie von mehreren Umständen abhängig sei, von denen die wichtigsten sind: 1) das relative Verhältniss des Alkohols und der Schwefelsäure; 2) die Wärme, in welcher man das Mischen unternimmt; 3) die Erhitzung beider Flüssigkeiten in dem Augenblicke, wo man eine in die andere giesst, und 4) der Zeitraum, in welchem beide Flüssigkeiten im Contacte mit einander bleiben. Um diese Einflüsse von einander zu trennen und deutlich zu machen, wendete ich einen Alkohol und eine Schwefelsäure von völlig bekannter Zusammensetzung an. Die Schwefelsäure war Monohydrat $\text{SO}_3 + \text{HO}$ und der Alkohol war entweder absolut $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ oder als Hydrat $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 + \text{HO}$. Die Folge wird lehren, dass diese Differenz in der Zusammensetzung des Alkohols dem Gange der Reaction durchaus nichts schadet.

Um die Menge der erzeugten Weinschwefelsäure zu schätzen, mischte ich eine gleiche Menge Schwefelsäure mit destillirtem Wasser, die vergleichsweise mit Alkohol gemischt wurde. Man setzt so viel Wasser zu, damit die Mischung mit der verdünnten Säure ein gleiches Volumen habe als der schwefelsaure Alkohol. Darauf zieht man aus jeder der beiden sauren Flüssigkeiten mittelst einer graduirten Pipette eine gleiche Quantität, sättigt eine nach der andern mit einer alkalischen Lösung in einer graduirten Burette und bemerkt die Grade.

Die Differenz der beiden Zahlen erlaubt uns, einen Schluss auf das Verhältniss der verbundenen Schwefelsäure zu ziehen; denn in dem Verhältniss, als die Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure wird, sättigt sie die Hälfte weniger Base, und von dieser Bemerkung ausgehend, wird die Berechnung eine sehr einfache.

Wenn man gleiche Aequivalente wasserfreien oder wässrigen Alkohols mit Schwefelsäure mischt, so bemerkt man folgende Resultate:

Ist der Alkohol gut abgekühlt und giesst man die Säure nach und nach zu, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, so findet durchaus keine Verbindung statt, mindestens behält die Säure ihre ganze Sättigungscapacität, und wenn man die Mischung beständig zur Abkühlung in Eis stehen lässt, so bleibt die Stärke der Säure mehrere Tage hindurch dieselbe. Aber schon eine

Temperatur von $+ 10$ bis $+ 15^{\circ}$ ist hinreichend, um die Stärke der Säure mehr und mehr zu vermindern, bis endlich nach 3 bis 4 Tagen 77 p. C. Weinschwefelsäure erzeugt sind. Man erhält demnach circa drei Viertel der Menge von Säure, die eigentlich aus der Schwefelsäure entstehen konnte, diess Verhältniss wird aber nie überschritten. Es bleibt dasselbe selbst bei monatelangem Hinstellen und selbst eine Temperaturerhöhung ist völlig unnütz. Nie entsteht, bei gleichen Aequivalenten Alkohol und Schwefelsäure, eine grössere Menge Weinschwefelsäure als 77 p. C., und wie man in der Folge sehen wird, ist diese die grösste Menge, die man je erhalten kann. Diese Bildung von 77 p. C., zu der eine Dauer mehrerer Tage und eine Temperatur von $+ 10$ bis $+ 15^{\circ}$ erforderlich ist, findet bei $+ 30$ bis $+ 35^{\circ}$ nach einigen Stunden und selbst nach einigen Minuten statt, wenn man das Gemisch in ein Wasserbad mit siedendem Wasser taucht, ja merkwürdig genug geschieht die Verbindung augenblicklich, wenn man den Alkohol auf einmal in die Schwefelsäure giesst, wobei sich die Flüssigkeit sehr stark erwärmt.

Wirklich kann man bei dieser Bildungsweise der Weinschwefelsäure 3 Quellen chemischer Action annehmen, die unter sich äquivalent sind; sie sind: die Zeit, die einwirkende Temperatur und das von selbst eintretende Erhitzen der Mischung. Ich versuchte mehrmals, die Einwirkung des Lichts zu substituiren, aber selbst die directe Einwirkung der intensivsten Sonnenstrahlen beschleunigte durchaus die Bildung der Weinschwefelsäure nicht.

Ein Gemisch von 2 Aeq. Alkohol und 1 Aeq. Schwefelsäure verhält sich dem vorigen völlig gleich, nur lässt sich leichter die Bildung der Weinschwefelsäure vermeiden. Zeit und Wärme äussern denselben Einfluss. Die Menge der erzeugten Weinschwefelsäure ist etwas geringer, sie beträgt 73—74 p. C. — Die Indifferenz des Lichtes ist dieselbe.

Wendet man aber auf 1 Aeq. Alkohol 2 Aeq. Schwefelsäure an, so ist der Verlauf der Sache ein ganz anderer; es bildet sich hierbei stets Weinschwefelsäure, oder vielmehr, giesst man die Säure in den Alkohol oder den Alkohol in die Säure, geschieht die Mischung in metallischen oder nicht metallischen Gefässen, sind letztere erwärmt oder nicht, die Menge der Weinschwefelsäure ist stets dieselbe. Allein nicht aller Alkohol verbindet sich mit aller Säure, die Einwirkung erstreckt sich auf nicht viel mehr

als auf die Hälfte des Gemisches, und nie wird die Menge der gebildeten Weinschwefelsäure 54 p. C. übersteigen. Dieses Verhältniss ändert sich nie; selbst durch lange Zeit fortgesetzten Contact und selbst einer Temperatur von $+ 100^{\circ}$ mehrere Stunden lang ausgesetzt, bleibt die Sättigungscapacität des sauren Gemisches stets dieselbe. Das Volumen ändert sich nicht, wenn die Flüssigkeit auf $+ 100^{\circ}$ erhitzt wird, folglich muss der nicht in Weinschwefelsäure übergegangene Alkohol durch eine unbekante, besondere Affinität zurückgehalten werden.

Ich bin überzeugt, dass diese langsame Verbindung zweier, obschon gemischter Flüssigkeiten nicht isolirt dastehen wird, man wird auch andere Flüssigkeiten finden, die, wenngleich mischbar, doch erst mit der Zeit auf einander reagiren; dasselbe ist ohne Zweifel auch bei der Auflösung einer festen Substanz oder eines absorbirten Gases der Fall. In jüngster Zeit fand ich, dass Chlorwasserstoffgas und Schwefelsäure sich auf dieselbe Weise mit Cyanwasserstoffsäure verbinden. Letztere Beobachtungen werde ich später ausführlich veröffentlichen; sie wurden zufällig bei meiner Untersuchung über die Veränderung der Blausäure beobachtet.

LXXXV.

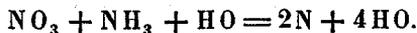
Ueber die Zersetzung des salpétrigsauren Ammoniaks.

Von

E. Millon.

(*Journ. de Chim. et de Phys.* Févr. 1847, T. XIX.)

Eine wässrige Lösung von salpétrigsaurem Ammoniak zersetzt sich durch Erhitzen in Stickstoff und Wasser, denn:



Bei genauerer Prüfung dieser Reaction fand ich, dass diese Zersetzung bald heftig, fast von selbst vor sich gehe, bald im