

Wir kennen tatsächlich zwei Arten von Diazoverbindungen, normale und Isodiazoverbindungen; noch eine dritte anzunehmen, dazu fehlt es bisher an jedem thatsächlichen Anhaltspunkt, wie wohl aus meiner heutigen Arbeit zur Genüge hervorgeht; ich weiss nicht, ob Hr. Hantzsch auch jetzt noch an der Behauptung festhalten wird, es gebe:



So wie die Dinge zur Zeit liegen, kann ich meine der Gesellschaft vor längerer Zeit¹⁾ zur Beurtheilung unterbreiteten Ansichten über die Diazoverbindungen Wort für Wort aufrecht erhalten. Ein Theil derselben — der die Diazoniumsalze betreffende — ist ja inzwischen sogar von Hrn. Hantzsch acceptirt worden.

Um die Stereoisomerie der Diazoverbindungen, deren Möglichkeit ich freilich auch jetzt nicht bestreiten kann, steht es noch schlimmer wie bisher. Das geht nicht nur aus meiner heutigen, sondern auch aus der im letzten Heft dieser »Berichte« veröffentlichten Arbeit her vor. — Den Herren Dr. Meyenberg und Dr. Weiler danke ich herzlich für ihre hingebungsvolle und erfolgreiche Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

99. Victor H. Veley: Die Reactionsunfähigkeit alkalischer Erden gegen Chlorwasserstoffgas.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Kalk.

Meine früheren Untersuchungen haben gezeigt, dass Gase, welche man als mit sauren Eigenschaften begabt ansieht, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Schwefeldioxyd, salpetrige Dämpfe u. s. w., mit Aetzkalk bei Temperaturen unter 300° weder reagiren noch sich damit verbinden und ferner, dass dieselbe Substanz sich bei keiner der untersuchten Temperaturen mit Chlor unter Bildung einer bleichenden Verbindung vereinigt²⁾.

Im weiteren Verfolg derselben Untersuchung habe ich die Reactionsbedingungen sowohl von Aetzkalk als auch von Magnesia mit Chlorwasserstoff studirt; und dieser Gegenstand schien von um so grösserem Interesse, als Dr. Higgins, ein Beurtheiler von Dalton's

¹⁾ Diese Berichte 28, 444.

²⁾ Veley, Chem. Soc. Trans. 1893, 821 und 1894, 1.

Ansichten über die Atomtheorie im Jahre 1814 Folgendes schrieb:
 »Reine Kalkerde ist ohne Einwirkung auf Salzsäuregas, wenn beide Substanzen vollkommen trocken sind; Wasser hingegen, zu welchem das Gas keine chemische Affinität besitzt, condensirt dasselbe; in diesem Zustand bildet es eine innige Verbindung mit dem Kalk«. Obgleich die Chemiker von heute nicht ganz dem Satze zustimmen werden, dass das »Salzsäuregas« keine Affinität für Wasser besitzt, so ist es doch bemerkenswerth, dass diese Beobachtung, welche vor 80 Jahren gemacht worden ist, so lange unbeachtet bleiben konnte.

Durch eine Reihe beachtenswerther Versuche hat Hr. H. B. Baker¹⁾ vor Kurzem gezeigt, dass trocknes Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas sich bei gewöhnlichen Temperaturen nicht mit einander verbinden und dass trocknes Ammoniumchlorid beim Verdampfen sich nicht in seine Bestandtheile zersetzt.

Die Anordnung meiner Versuche und Apparate ist früher beschrieben worden; es ist daher nothwendig, die Schwierigkeiten anzuführen, welche in diesem speciellen Fall auftreten.

1. Wenn überhaupt eine Reaction eintritt, so muss nothwendiger Weise Wasser gebildet werden entsprechend der Gleichung



und das gleichzeitig gebildete Chlorcalcium muss das entstandene Wasser innerhalb der Reactionssphäre zurückhalten.

2. Um den Chlorwasserstoff zu trocknen, muss man nicht nur für die blosse mechanische Entfernung von Feuchtigkeit aus dem Gase Sorge tragen, sondern auch dafür, dass Verbindungen irgend welcher Art zersetzt werden.

3. Phosphorpentoxyd, das wirksamste Trockenmittel, absorbiert nicht nur das Gas, sondern reagirt auch damit, obgleich eine längere Berührung des Gases mit Schwefelsäure den Grad der chemischen Veränderung verringert. Nachdem vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass das trockne Gas mit Kalk unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen nicht reagirt, wurde dieses Resultat in der Weise benutzt, dass das Gas, nachdem es ein System von mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenröhren passirt hatte, schliesslich von allen Phosphorverbindungen dadurch gereinigt wurde, dass man es durch eine Röhre leitete, welche mit Bimstein und frisch geglühtem Kalk gefüllt war.

Die analytischen Methoden waren die folgenden:

1. wurde das gesammte Calcium als Sulfat bestimmt,
2. das Chlor durch Extraction des Chlorcalciums mit Alkohol und darauf folgende Titration mit Silbernitratlösung,

¹⁾ Baker, Chem. Soc. Trans. 1894, 611.

3. der unveränderte Kalk durch Lösen in einem Ueberschuss einer verdünnten Lösung von Salpetersäure von bekanntem Gehalt und Bestimmung des Ueberschusses durch eine bekannte Ammoniaklösung.

In der ersten Versuchsreihe werden bei einer Temperatur von 8—12° 7.439 g Chlorwasserstoffgas im Verlauf von 13 Stunden über 9.154 g Aetzkalk geleitet, doch betrug die gesammte Gewichtszunahme des Kalks nur 0.248 g und die Analyse zeigte, dass 97.02 pCt. des Kalks unverändert geblieben waren. Unter diesen Bedingungen also war, obgleich die Gewichtsmenge des Kalks mehr als hinreichend war, um alles Gas zu absorbiren, die tatsächlich absorbierte Menge doch verhältnissmässig unbedeutend.

In der zweiten Versuchsreihe wurden unter ähnlichen Bedingungen 14.771 g Chlorwasserstoff über 11.098 g Kalk geleitet und die gesammte Gewichtszunahme des Kalks betrug nur 0.161 g. Bei der Analyse zeigte sich, dass das Product aus 0.73 pCt. Chlorcalcium und 99.1 pCt. Kalk bestand; in diesem Falle also war der Kalk so gut wie unverändert geblieben.

In der dritten Versuchsreihe wurden bei 40° 13 g Chlorwasserstoff über 10.021 g Kalk während 14 Stunden geleitet; die gesammte Gewichtszunahme des Kalks betrug 0.6523 g. Das Product gab bei der Analyse die folgenden Resultate: Kalk 91.77 pCt., Chlorcalcium 4.5 pCt. und Wasser 3.01 pCt. Selbst unter diesen Bedingungen also ist die Reaction eine sehr beschränkte, und zwar trat der grössere Theil der gesammten Gewichtszunahme während der ersten dreistündigen Periode ein und während der letzten 11 Stunden fand nur noch eine sehr geringe Veränderung statt.

Als nun aber die Versuche bei 80° wiederholt wurden, wurden ungefähr 45.5 pCt. des durchgeleiteten Gases absorbirt und in einem Schenkel des zum Versuche dienenden U-Rohrs sammelten sich Wassertropfen an, obwohl noch weitere Vorsichtsmaassregeln ergriffen wurden, um ein noch vollkommeneres Trocknen des Gases zu erzielen, indem das ganze System von Trockenröhren von Neuem gefüllt und ein langsamerer Gasstrom hindurchgeleitet wurde.

Magnesia.

Aehnliche Versuche wie die oben beschriebenen wurden mit gefällter Magnesia ausgeführt, dabei zeigten sich aber grössere Schwierigkeiten bei der Entfernung der letzten Spuren von Wasser aus der Base. Um zu verhindern, dass die kleinen Partikelchen der Substanz von dem Gasstrom mitgerissen würden, wurde in jeden Schenkel der zu dem Versuch verwandten U-Röhre ein frisch geglühter Asbestpfropfen eingeführt. Das angewandte Specimen enthielt 99 pCt. freie Base, der Rest von 1 pCt. bestand aus kleinen Mengen Thon-

erde, Kieselsäure und Eisenoxyd, Körper, von denen man nicht erwarten konnte, dass sie das Versuchsergebnis beeinträchtigen würden. Die hier benutzten Methoden waren dieselben wie die bei den Versuchen mit Kalk angegebenen.

Bei einem bei 11° ausgeführten Versuch wurden 4.202 g Chlorwasserstoff während 7.5 Stunden über 0.8818 g Magnesia geleitet; die Gewichtszunahme betrug 0.042 g. Bei der Analyse gab das Product die folgenden Resultate: Magnesia 91.75 pCt., Magnesiumchlorid 5.97 pCt. und Wasser 1.45 pCt. Die chemische Umsetzung zwischen Magnesia und Chlorwasserstoff hatte also nur in geringem Grade stattgefunden, denn von den 99 pCt. der ursprünglich angewandten Base waren nahezu 92 pCt. unverändert geblieben. Bei einer Temperatur von 40° jedoch fand eine beträchtliche Reaction statt, nahezu 20 pCt. der Magnesia wurden in das Chlorid verwandelt, trotzdem die Schnelligkeit, mit der das Gas hindurchgeleitet wurde, dieselbe war wie bei dem vorigen Versuch und das System der Trockenröhren neu gefüllt worden war. Es scheint bemerkenswerth, dass die Magnesia mit Chlorwasserstoff leichter zu reagiren scheint als der Kalk, doch ist dieses Resultat mehr eine Folge der feinen Vertheilung der erstgenannten Base, wodurch die chemische Umsetzung erleichtert wird, als dass es in irgend welchen anderen verschiedenen Eigenschaften der beiden Basen seinen Grund hätte.

Baryt.

Auch mit Baryt wurden mehrere Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt. Der Baryt stammte aus verschiedenen Quellen, in allen Fällen aber liess sich chemische Umsetzung in beträchtlichem Umfange, sogar bei gewöhnlichen Temperaturen beobachten.

Die Schwierigkeit, die Base vollkommen frei von Wasser und Unreinheiten zu erhalten, ist zu wohlbekannt, um hier noch weiter erwähnt zu werden.

Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, dass mit verfeinerter Untersuchungsmethoden die chemische Umsetzung zwischen Chlorwasserstoff und Kalk oder Magnesia selbst bei höheren Temperaturen als diejenigen, bei welchen ein Misslingen in dieser Mittheilung angegeben ist, sich wird verhindern lassen, aber die erhaltenen Resultate genügen, um die lange vergessen gewesene Beobachtung von Higgins zu bestätigen, dass reine Kalkerde keine Wirkung auf Salzsäuregas ausübt, wenn beide vollständig trocken sind.

Oxford, Universitäts-Laboratorium, December 1895.