

Sitzung vom 14. März.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung bemerkt der Präsident dass die in der Correspondenz aus Paris vom 3. März angeführte Arbeit von Hrn. Calvert nichts Neues enthalte, dass vielmehr die Bildung kohlen-sauren Eisens bei der Oxydation des letzteren eine längst bekannte Thatsache sei.

Es werden gewählt:

als auswärtige Mitglieder

die Herren:

R. Fittig, Professor, Tübingen,

H. Geyer, Chemiker, Görlitz,

H. Hübner, Professor, Göttingen,

C. Marx, Professor, Stuttgart,

Sieber, Dr. phil., Barmen,

V. von Zota, Assistent, Lemberg.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) Journal für pract. Chemie, redigirt von H. Kolbe (Geschenk der Redaction).
 - 2) Verhandlungen der kk. geolog. Reichsanstalt zu Wien, 3. Jahrgang 1867, 68, 69.
 - 3) Jahrbuch der kk. geolog. Reichsanstalt zu Wien, 3. Jahrgang 1867, 68, 69.
- } mit dem Gesuche um Austausch gegen die „Berichte“.

Mittheilungen.

65. Schultz-Sellack: Modificationen des Schwefelsäure-Anhydrides.*)

(Vorgetragen vom Verfasser).

Marignac, welcher die älteren Angaben über das Schwefelsäure-Anhydrid berichtigt hat, nimmt zwei Modificationen dieses Körpers an.***) Dieselben werden charakterisirt: 1) das Schwefelsäureanhydrid siedet bei 46° und erstarrt bei 0° schnell zu einer Masse, welche gleich nach dem Erstarren, bei 18° zum grössten Theil schmilzt. 2) Das erstarrte Anhydrid ist nach längerem Aufbewahren nicht mehr

*) Die ausführliche Abhandlung wird in Poggend. Ann. erscheinen.

**) Ann. Chim. [3] XXXIX. 193.

schmelzbar, verflüchtigt sich erst bei 100° und verdichtet sich zu flüssigem Anhydrid. H. L. Buff*) hat diese Angaben nicht bestätigt.

Ich habe gefunden, daß Schwefelsäureanhydrid, aus rauchender Schwefelsäure gewonnen und durch Destillation über einer Schicht von Phosphorsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasgefäß völlig gereinigt, folgende Eigenschaften zeigt:

Kühlt man das flüssige Anhydrid ab, so wird ein eingetauchtes Thermometer bei 16° stationär, und die Flüssigkeit erstarrt in langen durchsichtigen Prismen; diese schmelzen bei derselben Temperatur und man erhält häufig eine unveränderte Flüssigkeit. Zuweilen aber bleiben in der geschmolzenen Masse weiße Flocken zurück, welche sich zu Warzen von feinen weißen Nadeln vergrößern, und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit in eine verfilzte weiße Masse verwandelt; das Thermometer ist während dieses Vorganges nicht stationär. Dieselbe Umwandlung geschieht nach einiger Zeit stets, wenn man das flüssige Anhydrid bei Temperaturen unter 25° aufbewahrt; oberhalb 27° schreitet die Umwandlung nicht fort. Das umgewandelte Anhydrid wird erst bei Temperaturen über 50° allmählich, nicht bei einer bestimmten Temperatur, flüssig. Dieses Fest- und Flüssigwerden ist also kein Erstarren und Schmelzen im gewöhnlichen Sinne, weil beide Vorgänge innerhalb gewisser Temperaturgrenzen nur allmählich geschehen.

Durch Wärme erfährt das flüssige Schwefelsäureanhydrid eine ausserordentlich starke Ausdehnung; zwischen 25° und 45° beträgt der mittlere Ausdehnungscoefficient für 1° 0,0027, also mehr als $\frac{2}{3}$ von dem der Gase.

Das flüssige Schwefelsäureanhydrid siedet unter 760^{mm} Quecksilberdruck bei 46° ; bei 20° beträgt sein Dampfdruck etwa 200^{mm} Quecksilber. Das vollständig in den ersten Zustand umgewandelte Anhydrid zeigt, in das Vacuum gebracht, keine wahrnehmbare Dampfspannung; es bildet indessen sehr allmählich Dampf, welcher im Vacuum bei 20° nach mehreren Tagen eine Spannkraft von 30 bis 40^{mm} angenommen hat.

Der Dampf sowohl des festen als des flüssigen Anhydrides zeigte die normale Dichte; dieselbe wurde 2,74 bis 2,76 gefunden (berechnet $\text{SO}_3 = 2,76$). Man kann hiernach zwei Zustände des Schwefelsäureanhydrides characterisiren:

1) α -Schwefelsäureanhydrid erstarrt bei $+16^{\circ}$ in langen farblosen Prismen, welche bei derselben Temperatur schmelzen; siedet bei 46° .

2) β -Schwefelsäureanhydrid, entsteht bei Temperaturen unter 25° aus dem ersteren, bildet ausserordentlich feine weiße Nadeln; es wird

*) Ann. d. Chem. Pharm. Suppl. IV. 151.

bei Temperaturen über 50° allmählich flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählich Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modificationen haben, aber eine geringere Spannkraft.

Man könnte geneigt sein, das β -Schwefelsäureanhydrid als Polymeres aufzufassen, da eine Anzahl organischer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleculs zeigen. Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Moleculargewicht der Cyansäure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser und bildet bei höherer Temperatur allmählich Dämpfe von Cyansäure.*) Ebenso können die Aldehyde, die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens in einen Zustand übergehen, aus welchem sie nur durch Verdampfung wieder in den normalen Zustand zurückgeführt werden.

66. Ferd. Tiemann: Abkömmlinge des Trinitrotoluols und des Toluylendiamins.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, XLIV. Vorgetragen vom Verf.)

Da es bisher trotz vielfacher Versuche nicht gelungen ist, das Benzol durch directe Nitrirung in Trinitrobenzol überzuführen, so schien es von Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter welchen sich das von Wilbrand**) beschriebene Trinitrotoluol bildet.

Reines bei 72° schmelzendes Dinitrotoluol wurde weder durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure, noch durch anhaltendes Digeriren mit derselben bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren höher nitriert (die Temperatur konnte bei dem letzten Versuche nicht gesteigert werden, da sonst Explosion erfolgte). Gewöhnliche Salpeterschwefelsäure, das heisst ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, veränderte Dinitrotoluol nach mehrtägiger Einwirkung bei mässig erhöhter Temperatur ebenfalls nicht, und erst ein 4–5 Tage andauerndes Erhitzen von Dinitrotoluol mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure führte zu dem gewünschten Ziele. Giesst man das erkaltete Gemisch in Wasser, so wird ein Theil des Nitroproducts sofort als weisse Masse gefällt, ein anderer Theil scheidet sich aus der sauren Lösung nach einiger Zeit in glänzenden, prismatischen Krystallen ab. Die gebildete Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol und zeigt, hieraus umkrystallisirt, genau den schon früher beobachteten Schmelzpunkt bei 82°.

*) Troost und Hautefeuille. Compt. rend. 67. 1845.

**) Wilbrand, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 178.