

sondern sie kommen wahrscheinlich zum grössten Theil auf Rechnung innerer Arbeit, haben also sämmtlich die Tendenz, das wirkliche Resultat zu vergrössern. Deshalb ist es gewagt, ein Mittel aus ihnen direct als angenähert richtige Zahl zu benutzen, und man kann der Annahme Naumann's noch nicht unbedingt zustimmen. Ich habe aber auch weniger beabsichtigt, die Positionen Naumann's zu vertheidigen, als die Negationen hinwegzuräumen, welche einer unbefangenen Prüfung der Lage im Wege stehen. Jedenfalls wird man zugeben müssen, dass eine Formel für die Wärmecapacitäten der Gase existiren muss, welche, wie die Naumann'sche, bei Contraction der Verbindung eine Verringerung des wahren Wärme-Inhalts anzeigt, weil allein unter dieser Voraussetzung die Capacitäten von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  u. a. m. sich mit der Theorie vereinigen lassen.

## Correspondenzen.

208. B. Gerstl, aus London am 16. Juli 1870.

Die gelehrten Gesellschaften haben ihre Sitzungen bis auf den nächsten Herbst vertagt. Ueber die Chemical Society habe ich nun nichts zu berichten. In der Royal Society gab es in der letzten Sitzung ein reiches Programm chemischer Abhandlungen, allein der Mangel an Zeit gestattete kaum mehr als das Verlesen der bezüglichen Ueberschriften. Eine der Arbeiten vermag ich übrigens ausführlicher wiederzugeben. Hr. E. Armstrong hat die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexachlorbenzol, Perchloräthylenchlorid, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür untersucht. In allen Versuchen wurde der flüssige Bestandtheil mittelst einer Tropfpipette dem Schwefelsäureanhydrid zugesetzt.

Die Reaction des Schwefelsäureanhydrids und Tetrachlorkohlensoffs beginnt sogleich, wenn diese beiden Körper zusammengebracht werden, und ist mit constanter Entwicklung von Gas verbunden. Das Gas wurde als Oxychlorkohlenstoff erkannt. Wird nach Beendigung der Operation die schwere, dunkelbraune Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht anfangs etwas  $\text{CCl}_4$  über, dann aber zwischen  $130^\circ$  und  $150^\circ$  der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit. Nach wiederholtem Rectificiren erhält man eine bei  $141^\circ$  bis  $145^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  führt. Die Reaction von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff verläuft demnach so:

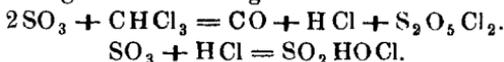


Dieser Körper, vom Verfasser Pyrosulphurylchlorid genannt, wurde von Rose entdeckt, welcher in der Beschreibung der Eigenschaften desselben darauf besonders aufmerksam macht, dass der Kör-

per durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zersetzt wird. Schützenberger aber, der sich auch mit dieser Verbindung beschäftigt hat\*), giebt an, dass dieselbe mit Wasser augenblicklich sich zersetzt; auch wird von diesem Autor 130° als der Siedepunkt angegeben. Schützenberger sprach in seiner Abhandlung die Vermuthung aus, dass Rose wahrscheinlich ein unreines Präparat analysirt hätte. Armstrong erklärt nun die Rose'sche Arbeit für richtig.

Die directe Substitution von zwei Chloratomen durch ein Sauerstoffatom, wie dies im Tetrachlorkohlenstoff stattfindet, scheint das einzige Beispiel dieser Art bei organischen Verbindungen zu sein. Verfasser vermuthet, dass Tetrabromkohlenstoff durch Behandlung mit SO<sub>3</sub> Oxybromkohlenstoff giebt, aber dass kein Pyrosulphurylbromid entstehen würde.

Schwefelsäureanhydrid und Chloroform. Auch hier erfolgt die Einwirkung sogleich nach dem Zusammenbringen der Körper und ist von Kohlenoxyd- und Salzsäure-Entwicklung begleitet. Nach Destillation, Rectification u. s. w. erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 139°—140° siedet, sonst aber in allen andern Eigenschaften mit dem Pyrosulphurylchlorid übereinstimmt. Die Analyse ergab: S = 28.8, Cl = 32.4; nun erfordert Pyrosulphurylchlorid S = 29.7, Cl = 33.1, und Sulphurylhydroxylchlorid (SO<sub>2</sub> HOCl) verlangt S = 27.5, Cl = 30.5. Die Vergleichung dieser Zahlen mit einander lässt vermuthen, dass die in diesem Versuche erhaltene Flüssigkeit eine Mischung der beiden letztgenannten sei. S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>HOCl werden daher aus Chloroform nach der folgenden Gleichung erhalten:



Schwefelsäureanhydrid und Hexachlorbenzol. Dieser Versuch wurde unternommen in der Hoffnung, Tetrachlorchinon zu gewinnen, welches, wie bekannt, von Graebe mittelst Phosphorchlorides in Hexachlorbenzol verwandelt wurde. Doch erfolgte keinerlei Reaction, nicht einmal in zugeschmolzenen Glasröhren, und beim Erhitzen bis auf 200°. Möglich, dass Tri- und Tetrachlorbenzol, die ersetzbaren Wasserstoff noch enthalten, bessere Resultate geben würden. Versuche wurden ferner mit Chlorobenzol und Dichlorhydrin angestellt; im ersteren Falle mochte die Bildung von Bittermandelöl erwartet werden, — eine Anschauung, die begünstigt wird durch den Umstand, dass Oppenheim\*\*) bei Behandlung von Chlorobenzol mit concentrirter Schwefelsäure und nachher mit Wasser Benzaldehyd erhielt. Das Dichlorhydrin wurde vollständig verkohlt durch das Schwefel-

\*) Compt. rend. LXIX, S. 350.

\*\*) Diese Berichte II, S. 213.

säureanhydrid, und auch das Chlorobenzol wurde in eine braune harzartige Masse verwandelt. Es scheint daher, dass die Substitution von  $\text{Cl}_2$  durch O nur in solchen Körpern möglich ist, welche die Einwirkung des in diesen Reactionen gebildeten Pyrosulphurylchlorides zu widerstehen vermögen.

Schwefelsäureanhydrid und Perchloräthylenchlorid. Unter Entwicklung von Oxychlorkohlenstoff und Schwefelsäure wird Pyrosulphurylchlorid gebildet. Ein weiteres Nebenproduct in diesem Prozesse war Trichloracetylchlorid. Die Reaktionsgleichung wäre somit die folgende:  $\text{C}_2\text{Cl}_6 + 2\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ .

Bis hierher hat Armstrong die Substitution von O für  $\text{Cl}_2$  studirt, gedenkt aber seine Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen. Er stellt die Frage, ob  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , die Isologen von  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$ , Körper von der Constitution  $\text{C}_2\text{OCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{O}$ , welche isolog mit  $\text{COCl}_2$  und CO bezüglich sind, zu bilden vermögen. Die Formation von solchen Körpern und von Säuren nach der Formel

$\left. \begin{array}{l} \text{COHO} \\ \text{C}_n \\ \text{COHO} \end{array} \right\}$  scheint theoretisch weder unmöglich noch unwahrscheinlich.

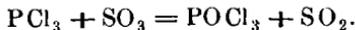
Ferner fragt er, ob Chlorpikrin mit  $\text{SO}_3$  ein dem  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  analoges Verhalten zeigen würde.

Die Bildung von Oxychlorsilicium aus Siliciumchlorid hält er für gewiss.

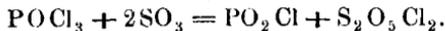
Schwefelsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff. Die ausserordentlich leichte Beweglichkeit des einen Sauerstoffatoms in Schwefelsäureanhydrid, sichtlich gemacht in den oberwähnten Versuchen, liess vermuthen, dass in Schwefelverbindungen eine Substitution von Sauerstoff für Schwefel zu Stande gebracht, und so das interessante Gas Oxyschwefelkohlenstoff gebildet werden könnte. Die Vermuthung erwies sich als eine richtige. Beim gelinden Erwärmen von  $\text{SO}_3$  und  $\text{CS}_2$  entwickelt sich ein Gas, das nach Waschen in Wasser und nachherigem Durchleiten durch mit nichtvulkanisirtem Kautschuk gefüllte Röhren untersucht, und in allen Beziehungen mit Than's COS übereinstimmend gefunden wurde. Die einfache Gleichung  $\text{CS}_2 + \text{SO}_3 = \text{COS} + \text{SO}_2 + \text{S}$  erklärt den Vorgang.

Schwefelsäureanhydrid und Phosphorchlorür. Dieser Versuch wurde unternommen, um zu sehen, ob  $\text{PCl}_3$ , das prädisponirt ist, sich mit Sauerstoff zu verbinden, fähig sei, jenes leicht bewegliche Sauerstoffatom des  $\text{SO}_3$  wegzunehmen. Die Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf  $\text{SO}_3$  geht mit grosser Heftigkeit vor sich unter Freiwerden von schweflicher Säure. Durch fractionirtes Destilliren erhält man zwei Flüssigkeiten; die eine siedet bei  $110^\circ - 114^\circ$ , die andere zwischen  $120^\circ$  und  $170^\circ$ . Die erstere erwies sich als Phosphoroxychlorid, die letztere ist ein complizirtes Product bestehend aus Phosphor, Chlor

und Schwefel. Theilweise geht die Reaction daher folgendermassen von statten:



Es ist leicht möglich, dass sodann eine weitere Vertretung von Chlor durch Sauerstoff stattfindet, —



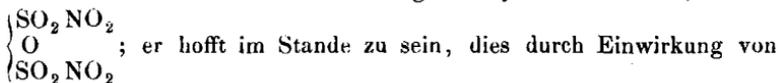
Dies  $\text{PO}_2\text{Cl}$  kann als Metaphosphorchlorid angesehen werden, das seiner Natur nach leicht zersetzlich sein muss.

Am Schlusse des längeren Vortrages fasst der Verfasser zusammen, was Rose, Rosenstiehl u. A. über Pyrosulphurylchlorid veröffentlicht haben, und erwähnt dann seine eigenen Beobachtungen.

Bezüglich der Constitution des Körpers  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , scheinen alle Umstände dahin zu deuten, dass es das Chlorid der Nordhäuser Schwefelsäure sei, dass es zu derselben in demselben Verhältnisse stehe, wie Sulphurylchlorid zum Schwefelsäurehydrate, —



Die merkwürdige krystallinische Verbindung, die solche bedeutende Rolle in der Schwefelsäure-Fabrication spielt, ist nach dem Verfasser wohl auch ein Abkömmling der Pyroschwefelsäure, so:



Schwefelsäureanhydrid auf  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  oder  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  zu beweisen.

A. H. Church hat aus den Blättern und Blüten der *Cyclopia Vogelii* eine neue Säure gewonnen, deren Lösungen sehr starke Fluorescenz zeigen. Analyse führte zur Formel  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ , doch dürfte es vielleicht nothwendig sein, die Zahlen zu verdoppeln.

Ich habe vor einiger Zeit in diesen Blättern erwähnt, Dr. Bastian hätte in Lösungen von organischen und unorganischen Körpern (Kohlensaures Natron + Phosphorsaures Ammoniak z. B.) lebendige Organismen erhalten, nachdem besagte Lösungen in zugeschmolzenen Röhren bis auf  $150^\circ$  erhitzt worden waren und jede nur erdenkbare Vorsicht angewendet worden, um den Zutritt der Luft zu verhindern. Der Verfasser hat nun in jüngster Zeit seine Experimente in mehreren Nummern von „Nature“ beschrieben. Die Abhandlung schliesst mit folgenden Worten:

„Auf Grund der *a priori* Wahrscheinlichkeit, und im Angesichte all der von mir angeführten Evidenz, denke ich mich berechtigt, zu glauben, dass lebendige Organismen entstehen können und wirklich entstehen *de novo*. Solch ein Glaube führt nothwendigerweise zur Verwerfung von Pasteur's „Theorie der Fäulniss“.

Nächste Sitzung: 25. Juli.

---

Berichtigungen.

- In No. 11 Seite 623, Zeile 6 lies: Kohlenstoff-Atome statt Kohlenwasserstoff-Atome.  
Zeile 12 lies: Gährungsbutylalkohol statt Gährungsbutylen-  
Alkohol.
- Seite 625, Zeile 27 lies: Muretow statt Mureton.
- In No. 12 Seite 647, Zeile 9 lies: Salzsäure statt Schwefelsäure.
-