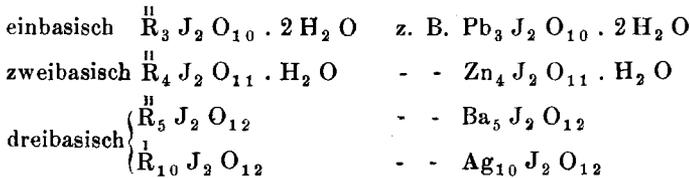


3) Die Neutralisationswärme ist für das normale Kalisalz  $4 \times 13300^\circ$  oder für jedes Molekül Kalihydrat gleich der für andere Säuren normalen Wärme.

4) Es existiren drei Reihen von basischen Salzen, deren normale Formeln die folgenden sind:



Basische Salze der Alkalien Kali und Natron scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder jedenfalls leicht von Wasser zersetzt zu werden. Bei der Reaction von Kalihydrat auf normales in Wasser gelöstes Kalisalz ist die Wärmeentwicklung nur gering; für 6 Mol. Kalihydrat beträgt sie nur  $10900^\circ$ .

5) Durch Reaction der Säure auf die normalen Salze oder auf eine für die Bildung von normalen Salzen nicht hinreichende Quantität Basis tritt eine Zersetzung des Säuremoleküls ein, indem sich 4 Mol. Wasser bilden, wodurch ein saures Salz von der Formel



entsteht. Diese Zersetzung des Moleküls ist von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet (etwa  $16000^\circ$ ), so dass die zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen 2 Mol. Kalihydrat nur  $10300^\circ$  entwickeln, während die normale Wärmemenge etwa  $26000^\circ$  betragen würde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Januar 1873.

## 2. G. Gustavson: Ueber die Darstellung von Sulphurylchlorid, $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ , aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorbor.

(Eingegangen am 8. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid beim Zusammenbringen mit Chlorverbindungen der Metalloide ist in letzter Zeit wiederholt untersucht worden. So verdanken wir Schützenberger<sup>1)</sup> die Angabe, dass Tetrachlorkohlenstoff sich mit Schwefelsäureanhydrid zu Phosgen und dem Chlorid der Nordhäuser Schwefelsäure  $\text{S}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^2$ , umsetzt. Ausführlich und genau ist das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat zu den Chlorverbindungen des Phos-

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXIX, 352.

phors von Michaelis<sup>1)</sup> studirt worden. Unter Anderem fand derselbe, dass Sulphurylchlorid,  $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ , sich in keinem Falle bei Einwirkung der Haloidverbindungen des Phosphors auf Schwefelsäure oder deren Derivate (Salze, Anhydrid, erstes Chloranhydrid) bildet. In allen Fällen, wo früher Bildung von  $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$  angeblich beobachtet worden war, erwies sich nach genauerem Studium, dass nicht Sulphurylchlorid, sondern das Chlorid der Pyroschwefelsäure,  $\text{S}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^2$ , oder das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure,  $\text{SO}^3 \text{HCl}$ , oder zuguterletzt Thionylchlorid,  $\text{SOCl}^2$ , sich gebildet hatten. Somit fanden die bezüglichen Angaben von Odling, Williamson und Carius keine Bestätigung. Dagegen fand Michaelis in Uebereinstimmung mit Regnault, dass Sulphurylchlorid, bei Einwirkung von Sonnenlicht auf ein Gemenge von schwefligsaurem und Chlorgas entstehe. Unlängst hat derselbe Forscher gezeigt, dass auch die Chlorverbindungen des Schwefels mit Schwefelsäureanhydrid zusammengebracht kein Sulphurylchlorid liefern<sup>2)</sup>. Die erwähnten Experimente lassen Michaelis an der Möglichkeit zweifeln, Sulphurylchlorid aus Schwefelsäureanhydrid zu erhalten<sup>3)</sup>. Dennoch entsteht ersteres aus letzterem bei Einwirkung von Chlorbor, wobei die Reaction ziemlich glatt verläuft. Die Ausbeute ist am ergiebigsten, wenn man auf 1 Aeq. Chlorbor 2 Aeq. Schwefelsäureanhydrid in Glasröhren einschmilzt und dieselben bei  $120^0$  circa 8 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wurden die Röhren geöffnet und das Flüchtige aus denselben im Wasserbade abgetrieben; die erhaltene Flüssigkeit ging bei nochmaliger Destillation fast vollständig bei  $70^0 - 71^0$  über und lieferte mit Wasser zersetzt Schwefel- und Salzsäure. Sie war nach der Formel  $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$  zusammengesetzt, wie folgende Analysen beweisen:

- 1) 0.298 Gr. Subst. gaben 0.637 AgCl oder 52.88 pCt. Cl.
- 2) 0.232 - - - 0.496 - - 52.88 pCt. Cl.
- 3) 0.351 - - - 0.628  $\text{BaSO}_4$  - 23.23 pCt. S.
- 4) 0.168 - - - 0.287 - - 23.46 pCt. S.

Für  $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$  berechnet — 52.59 pCt. Cl. und 23.70 pCt. S.

Die Reaction dürfte somit nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Die zugleich gebildete Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid bleibt nach Abtreiben von  $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$  in den Röhren als

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1871, 149.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1872, 924.

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. Chemie 1871, 150. Diese Ber. 1872, 925. Das vorliegende Fragment aus meinen Untersuchungen veröffentliche ich auf Wunsch des Hrn. Michaelis, welchen derselbe in seiner letzten Abhandlung ausgesprochen hat. Uebrigens sind die hier angeführten Experimente schon im Aprilheft des Russ. Chem. Journal (1872, 133) ausführlich beschrieben.

festen Masse zurück, welche mit Wasser heftig reagirt; dabei bildet sich krystallinische Borsäure und Schwefelsäure. Die Verbindung ist nicht analysirt worden, auf einem Platinblech erhitzt hinterlässt sie unter Ausstossen von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid geschmolzenes Borsäureanhydrid.

Es ist mir nicht gelungen auf ähnliche Weise, indem ich Brombor,  $BBr^3$ , auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liess, Sulphurylbromid darzustellen. Als Reactionsprodukte erhielt ich Brom, Schwefligsäuregas und die erwähnte Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid.

Bei Einwirkung von Siliciumchlorid auf Schwefelsäureanhydrid habe ich  $S^2O^5Cl^2$  erhalten. In kurzer Zeit hoffe ich über die Einwirkung von Aluminiumchlorid und Titanchlorid auf Schwefelsäureanhydrid berichten zu können.

St. Petersburg, 24. December 1872.

### 3. Jacob Myers: Ueber die Dissociation des Quecksilberoxydes.

(Untersuchung aus dem Laboratorium des *Athenaeum Illustré*.)

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon im Jahre 1867 hat Debray<sup>1)</sup> versprochen, seine Versuche über die Dissociation des Quecksilberoxydes zu veröffentlichen, bis jetzt ist es aber beim Versprechen geblieben. Aeltere Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen, wie leicht erständiglich, nicht vor, wenn man die von Pelouze und Gay-Lussac<sup>2)</sup>, wodurch dargethan worden ist, dass bei beiden Modificationen des Oxydes die Zerlegung bei gleicher Temperatur beginnt, ausser Betracht lässt.

Die Untersuchungen sind von mir ausgeführt nur mit der rothen Modification; das benutzte Oxyd musste selbstverständlich rein sein, und ganz frei von Oxydul, weil dies schon bei 100° C. zersetzt wird. Käufliches Oxyd enthielt immer Oxydul; ich bereitete es demnach selbst durch Erhitzen von salpetersaurem Salze. Dies war dargestellt aus reinem Quecksilber, erhalten mittelst Reduction krystallinischen Zinnober durch Eisen, und aus mit aller Sorgfalt bereiteter Salpetersäure. Auch dies Oxyd enthielt Oxydul, erst nachdem es erhitzt war, mit salpetersaurem Ammonium, war es völlig frei von dieser Beimischung.

Das Oxyd wurde in eine abgewogene Röhre gebracht, das Gewicht bestimmt, und nun die Röhre verbunden mit einer Geissler-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1867, 603.

<sup>2)</sup> Ibid. T. XVI, 310.