

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.

schen Pumpe. Vorher war der Inhalt ermittelt: 1) des Ballons der Pumpe, von einer bestimmten Marke an; 2) der übrigen Theile des Apparates, inclusive der Röhre; 3) der Durchschnitt der Barometer- röhre der Pumpe. Ich war so im Stände, die Angaben des Manometers mittelst der Wage zu controliren. Im Voraus sei erwähnt, dass das Eine durchaus gut mit dem Anderen stimmt.

Die Röhre mit Oxyd wurde in diesen Versuchen auf verschiedene Weise zu der geforderten Temperatur gebracht: 1) in einem Luftbade, dessen Temperatur mittelst des modificirten Schlösing'schen Temperaturregulators constant erhalten wurde; 2) in einem Bade von Quecksilber und Schwefel zur Erzielung der Temperatur  $350^{\circ}\text{C}$ . und  $440^{\circ}\text{C}$ ., und 3) in einem Bade von Schwefel und Zink, wo durch Regeln der Flamme mit der Hand, die Temperatur ziemlich constant auf  $400^{\circ}\text{C}$ . und  $560^{\circ}\text{C}$ . blieb. Zur Messung dieser hohen Temperaturen benutzte ich das Luftthermometer Berthelot's. In allen Versuchen, wo Wägungen vorgenommen werden sollten, kühlte ich das aus dem Bade hervorragende Stück der Röhre mittelst eines kurzen Liebig'schen Kühlers ab.

Die ersten Versuche wurden angestellt bei  $105.5^{\circ}\text{C}$ ., die Röhre während einer Stunde erhitzt, und das Manometer zeigte auch nicht die mindeste Aenderung. Bei dem zweiten Versuche wurde die Temperatur auf  $150^{\circ}\text{C}$ . erhalten, nach einer Stunde war Sauerstoff, von nicht messbarem Drucke, entwickelt, und ein Anflug von Quecksilber in der Röhre abgesetzt. Bei  $240^{\circ}\text{C}$ . war nach einer Stunde Erhitzen die Tension des Sauerstoffs  $2^{\text{mm}}$  und nahm nicht mehr zu durch längeres Erhitzen. Die höhere Temperatur  $293^{\circ}\text{C}$ . wurde etwa 2 Stunden behalten, in der Ersten war die Tension gewachsen bis  $2\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ , die Zweite brachte keinen Zuwachs der Tension. Diese vier Versuche ergaben also, dass das Maximum der Tension in kurzer Zeit erreicht ist, jedoch auch, dass diese Tension äusserst gering, nur eine kleine Fraction des Atmosphärendruckes ist.

Der fünfte Versuch wurde angestellt bei  $350^{\circ}\text{C}$ ., die Röhre befand sich in dem Luftbade und darin das Luftthermometer, die Temperatur blieb constant, auch ohne Regulator, wie in meinem vorigen Aufsätze erwähnt ist. Nach ohngefähr gleich langer Zeit als in den vorigen Versuchen, war der Druck des Sauerstoffs  $8^{\text{mm}}$  und bewies sich, bei weiterem Erhitzen, als das Tensionsmaximum für diese Temperatur. Bei  $400^{\circ}\text{C}$ . wurde 5 Stunden erhitzt, und am Ende dieser Zeit war das Manometer noch im Steigen begriffen; der Druck des Sauerstoffs war alsdann  $16^{\text{mm}}$ . Es war keine leichte Aufgabe, die Temperatur durch Reguliren der Flamme unter dem Schwefelbade constant zu erhalten. In siedendem Schwefel befand sich die Röhre 13 Stunden, der Druck des Sauerstoffs war nach 7 Stunden  $39^{\text{mm}}$ ,

und nahm in den letzten 6 Stunden nur mit  $27^{\text{mm}}$  zu, und da ich während dieser letzten Periode abwesend gewesen war, glaubte ich zu dieser Zeit, dass diese Abnahme hinwies auf ein erreichtes Tensionsmaximum. Ueberdies war alles fertig, um die Röhre in das Zinkbad zu bringen, so dass ich mich entschloss, den Versuch mit dem siedenden Schwefel später zu wiederholen. Das Zinkbad wurde ziemlich constant erhalten auf  $560^{\circ}\text{C.}$  während  $7\frac{1}{4}$  Stunden, und der Druck des Sauerstoffs war am Ende dieser Zeit  $343^{\text{mm}}$ . Nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden war die Tension  $271.5$ , und von diesem Punkte an beobachtete ich jede Viertelstunde das Manometer. Daraus ging hervor, dass in der Entwicklung des Sauerstoffs, bei der Zerlegung des Oxydes, Maxima und Minima vorkommen, wie z. B. folgende Reihe zeigt:

304. 369. 315.5. 323. 329.5. 334.5. 339. 343.

Bei diesem Versuche war ich überdem im Stande, den Schmelzpunkt von Handelszink zu bestimmen. Es war mir nämlich unmöglich, die ganze erforderliche Menge Zink auf einmal in den Kolben zu bringen, und als nun schon das Luftreservoir des Thermometers sich unter dem geschmolzenen Metalle befand, hatte jede Zufügung einer neuen Zinkmenge ein Steigen des Quecksilberfadens (bis zum Punkte  $440^{\circ}\text{C.}$ ) zufolge, wo letzterer stehen blieb, bis alles Zink geschmolzen war. Auch muss noch erwähnt werden, dass, als der Versuch geendigt, und die Röhre aus dem Bade gehoben wurde, sie am unteren Ende eingedrückt war. Das Glas war bei der angewandten Temperatur weich geworden, und hatte dem Drucke der Luft und des Metalles nachgegeben. Das Luftreservoir des Thermometers, von einer härteren Glassorte angefertigt, hatte keine Aenderung der Capacität erfahren, wie ein speciell zu diesem Zwecke angestellter Versuch ergab.

Der Gang dieser letzten Versuche, und namentlich die Thatsache, dass bei Keinem Abnahme der Tension des Sauerstoffs auftrat, sei es, dass das Erkalten rasch oder langsam vor sich ging, machte die Ansicht, die mich zu dieser Untersuchung drängte, wahrscheinlich. Die Lockerheit der Verbindung zwischen Quecksilber und Sauerstoff liess eine Anomalie in der Dissociation des Oxydes voraussehen, wenn man die Erklärung der Dissociation, wie sie von Pfaundler<sup>1)</sup> gegeben ist, als die richtige anerkennt. Deren Hauptsatz, dass bei einer bestimmten constanten Temperatur, eine ebenso grosse Anzahl von Moleculen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt, dass also ein Gleichgewichtszustand (Tensionsmaximum) eintritt, mag, glaubte ich, bei Quecksilberoxyd nicht zutreffen, weil der erste Theil

<sup>1)</sup> Poggen d. Ann. 131, S. 54.

wohl in Erfüllung geht, doch nicht der zweite Das Resultat meiner Versuche, bis zu  $350^{\circ}\text{C.}$ , widersprach meiner Erwartung, jedoch für die höhere Temperatur blieb noch immer die Wahrscheinlichkeit bestehen.

Ich setzte also die Röhre wieder einmal in das Schwefelbad, erhitze zum Sieden, nachdem soviel Sauerstoff in den Apparat gebracht war, als sich beim Ende des vorigen Versuches bei dieser Temperatur darin befand, nämlich  $66^{\text{mm}}$ . Der Hahn der Luftpumpe war so gestellt, dass der Ballon der Pumpe kein Theil des Apparates ausmachte. Die Röhre wurde  $20\frac{1}{2}$  Stunden, jedoch nicht andauernd, erhitzt, der Druck des Sauerstoffs vermehrte sich um  $60^{\text{mm}}$ , doch auch jetzt war die Zunahme nicht gleichmässig, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Dauer des Versuches.	Stand des Manometers		Zunahme pro Stunde.
	beim Anfang	beim Ende.	
Stunden.	Millim.	Millim.	Millim.
$3\frac{3}{4}$	66	74	2.13
$2\frac{3}{4}$	80	87	2.54
$4\frac{1}{4}$	87	$101\frac{2}{3}$	3.45
4	$101\frac{2}{3}$	$115\frac{2}{3}$	3.50
4	$115\frac{2}{3}$	$125\frac{2}{3}$	2.50

Nachher wurde der Hahn so gestellt, dass der Ballon zu dem Apparate gehörte, und so wiederum während  $51\frac{1}{2}$  Stunden, auch jetzt nicht andauernd, mitunter doch 24 Stunden hintereinander erhitzt, wodurch die Tension des Sauerstoffs  $165.5^{\text{mm}}$  wurde, und also um  $47.5^{\text{mm}}$  stieg, da beim Oeffnen des Hahnes die Tension im Apparate  $418^{\text{mm}}$  wurde. Wäre derselbe Raum als in den vorigen Versuchen gebraucht, so sollte die Tension um  $111^{\text{mm}}$  vergrössert sein, es stellt sich also heraus, dass die Entwicklung des Sauerstoffs nur langsam in Abnahme begriffen ist.

Im Ganzen war nun schon 85 Stunden erhitzt, und das Ende des Versuches liess sich auf diese Weise noch nicht erblicken; deshalb führte ich nochmals Sauerstoff in den Apparat, bis die Tension  $337^{\text{mm}}$  war. Zur Erreichung dieser Tension sollten, wenn man die Entwicklung des Sauerstoffs in den letzten Versuchen als Grundlage nimmt, ungefähr 200 Stunden erforderlich sein. Die Röhre wurde  $15\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt, das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle aufgenommen, wobei zu bemerken ist, dass das Ablesen von einer bestimmten Marke an,  $738.1^{\text{mm}}$  über dem Quecksilber in dem Reservoir, geschah.

Dauer des Versuches.	Stand des		Ablesung auf der Barometer- röhre.	Differenz.	Berechnet nach dem Raume in voriger Tabelle.
	Barometers beim Beginn.	Thermometers beim Ende.			
Stunden.  4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	Millim. 757.3	10 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> °C. 10	Millim. 318	2.2	5.13
	754.2		323		
3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	754.4	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	318	1.3	3.03
	757.1	10 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	320		
7 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	758.4	6 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	315	3.2	7.47
	757.2	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	329		

Aus den Zahlen der sechsten Spalte ergibt sich, dass die Entwicklung des Sauerstoffs äusserst langsam abnimmt, wenn der Druck dieses Gases wächst. Es war mit dem Apparate nicht möglich, Versuche bei einem dem der Atmosphäre gleichen Drucke des Sauerstoffs anzustellen, jedoch auch ohne diese glaube ich mich zu dem Schlusse berechtigt, dass bei der Temperatur des siedenden Schwefels kein Tensionsminimum für den Sauerstoff des Quecksilberoxydes eintritt, dass aber die Entwicklung dieses Gases in einer stetigen, doch äusserst langsamen Abnahme begriffen ist, eine Erscheinung, meines Erachtens nach der Abschwächung jeder chemischen Wirkung durch grösseren Druck gleich zu stellen.

Es schien mir unnöthig, diese Versuche für höhere Temperaturen zu wiederholen; für die niedere des siedenden Quecksilbers stellte ich einige ähnliche Versuche an, deren Resultat war, dass bei dieser Temperatur ein Tensionsmaximum von 8<sup>mm</sup> für den Sauerstoff existirt, wie schon meine ersten Versuche bei dieser Temperatur ergaben. Einmal wurde die Röhre, nachdem dies Maximum erreicht war, 13 Stunden ununterbrochen erhitzt ohne Veränderung in dem Manometer.

Die gewonnenen Resultate lassen sich in folgender Weise deuten. Die Dissociation des Quecksilberoxydes ist, bis zu einer bestimmten Temperatur normal, nur dass beim Erkalten, sei es schnell oder langsam, keine Abnahme der Tension des Sauerstoffs eintritt. Wird diese Temperaturgrenze überschritten, so wird kein Tensionsmaximum erreicht, weil die getrennten Moleküle grössere Bewegung erlangt haben, als zu ihrer Verbindung dienlich ist. Deshalb sollte für jede Temperatur, über diese Grenze, die Zersetzung vollkommen sein, wenn nur das Oxyd lange genug erhitzt wird.

Die Hypothese ist oft aufgestellt worden, dass für jeden Stoff eine bestimmte Temperatur angenommen werden dürfte, wobei jedes Molekül so grosse Bewegung hat, dass sein Vereinigungsstreben mit einem

anderen Stoffe = 0 zu setzen wäre. Es leuchtet ein, dass diese Temperatur für ein und denselben Stoff eine Andere sein muss verschiedenen Stoffen gegenüber. Für Quecksilber und Sauerstoff setze ich diese Temperatur ohngefähr  $400^{\circ}$  C., und stütze mich dabei auch auf einige frühere von mir angestellte und der Section der hiesigen Gesellschaft mitgetheilte Versuche, wobei ich beobachtete, dass wenn man Quecksilber in offenem Gefässe kocht, sich das gebildete Oxyd einige Centimeter über dem Niveau des Metalles befindet. Erhitzt man dagegen Quecksilber geraume Zeit auf  $300^{\circ}$  C., so hat sich ebenfalls Oxyd gebildet, doch es sitzt nur an dem Rande der Flüssigkeit. Dies lässt sich, da die Temperatur einige Centimeter über dem Metall viel niedriger ist als darin, nur so erklären, dass bei  $350^{\circ}$  C. die mit dem Maximum der Bewegung behafteten Quecksilbermoleküle, und wahrscheinlich auch die mit dem Minimum, kein Vereinigungsstreben zu Sauerstoff besitzen. Die Temperatur von  $400^{\circ}$  C. möchte als Grenze also eher zu hoch als zu niedrig sein.

Es mangelte mir die Zeit, ähnliche Versuche mit der gelben Modification auszuführen, und weil ich nicht weiss, wann ich diese Untersuchungen wieder aufnehmen kann, hielt ich es für besser, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, als so lange zu warten. Kehrt die Gelegenheit wieder, so hoffe ich auch die Dissociation des Silber- und Goldoxydes zu untersuchen, weil ich glaube, hierdurch Aufschluss zu erlangen über die auffallende Langsamkeit des Vorganges beim Quecksilberoxyde. Schliesslich fühle ich mich gedrungen, meinen Dank Hrn. Prof. Gunning dafür abzustatten, dass er die Hilfsmittel seines Laboratoriums mir zu Gebote stellte.

Amsterdam, 1. Januar 1873.

#### 4. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

(Fortsetzung).

(Eingegangen am 4. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass das Anthrachinon durch concentrirte Salpeter-Schwefelsäure leicht in dasjenige Dinitroanthrachinon verwandelt werden kann, welches die beiden Nitrogruppen in der Alizarinstellung enthält, auch mehrere Derivate desselben damals beschrieben. Inzwischen ist es uns gelungen, das Anthrachinon direkt mit Salpetersäure einmal zu nitriren, zu welchem Ende allerdings eine längere und energische Einwirkung der Säure nothwendig ist, ferner

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 301.