

253° und 255° unter Zersetzung zu braunrothen Massen schmelzen, während Stas den Schmelzpunkt zu 180° angiebt.

Arbutin, wenn frei von Methylarbutin, schmilzt bei 166—167° (170° A. Strecker), färbt sich bei 190—200° gelb, aber erleidet keine Zersetzung. Es erstarrt beim Erkalten glasartig, wird gegen 125° wieder krystallinisch und schmilzt dann in häufigen Fällen erst wieder bei 186—187°. Weiteres hierüber ist in den Annalen der Chemie 206, 159 mitgetheilt.

Salicin schmilzt bei 201° (198° O. Schmidt). Eine Angabe von Piria von 1845, wonach Salicin gegen 120° schmelze, könnte wohl auf einem Druckfehler beruhen. Wird Salicin gerade zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt es beim Abkühlen krystallinisch. Erhitzt man die geschmolzene Masse mehrere Stunden lang auf 230—240°, so entweicht allmählig Wasserdampf und die zu einem röthlichgelben Glas erstarrende Masse besteht zum Theil aus Saliretin und Glykosan, enthält aber immer noch unzersetztes Salicin. Saligenin tritt nicht auf.

Helicin schmilzt bei 174° (175° Piria), giebt aber auch bei 185 bis 190° nur wenig Salicylaldehyd ab. Der grösste Theil verwandelt sich, wie bereits Piria beobachtete, in eine gelbe gummiähnliche Masse, welche oberhalb 240° sich unter Zersetzung schwärzt, aber ohne zu schmelzen. Die auf 200° erhitzte gewesene Masse giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch Salicylhydrür und die neutralisirte Lösung enthält Glykose.

Die vorstehenden Temperaturangaben beziehen sich auf ein abgekürztes Geissler'sches Thermometer, welches bei 760 mm Druck im Wasserdampf 99° 9 zeigt und den Schmelzpunkt von reinstem Anthracen zu 212° ergiebt, wenn der Quecksilberfaden fast ganz in die erhitzte Schwefelsäure eintaucht.

Florenz, Istituto superiore.

57. Jean Krutwig: Einwirkung von Chlor auf anorganische Silbersalze.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Abhandlung, welche W. Spring in den „Bulletins de l'académie royale de Belgique“¹⁾ erscheinen liess, zeigte derselbe, dass durch Einwirkung eines trockenen Chlorgasstromes auf chlor-

¹⁾ Bulletins de l'académie royale de Belgique, 2^{me} Série, Tome XXXIX, Juin 1875 und Tome XLVI, Juillet 1878.

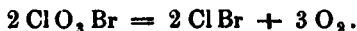
saures Silber sich Chlorigsäureanhydrid und Chlorsilber bildet; durch Einwirkung von Chlor auf salpetrigsaures Silber entstehen Nitroxylchlorid und Chlorsilber. Spring erklärt die Reaktion, indem er annimmt, dass das Chlor sich direkt dem Silber substituirt, und stellt deshalb die folgende Gleichung auf:



Diese Resultate gaben mir Anlass, die Einwirkung des Chlors auf andere anorganische Silbersalze zu untersuchen, und möchte ich darüber Folgendes mittheilen:

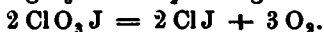
Chlor und bromsaures Silber.

Trockenes Chlorgas wirkt auf bromsaures Silber bei circa 50° schon ein. Es bildet sich Chlorbrom, Chlorsilber und Sauerstoff. Die Reaktion lässt sich vielleicht so erklären, dass man annimmt, Chlor bilde erst eine durch direkte Substitution von Chlor an Stelle von Silber entstehende Verbindung, welche unbeständig ist und sich schon bei der Temperatur der Reaktion in Chlorbrom und Sauerstoff zerlegt:



Chlor und jodsaures Silber.

Die Reaktion findet hier nur bei höherer Temperatur statt. Sie ist der des bromsauren Silbers analog. Das jodsaure Salz schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit, und der bei der Untersuchung dienende Apparat füllt sich bald mit einer dunkelgelben Masse, welche als Trichlorjod dadurch erkannt wurde, dass dieselbe sich leicht verflüchtigt und, mit Wasser behandelt, Jod, Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure giebt. Nebenbei entstand natürlich Chlorsilber und Sauerstoff. Allem Anschein nach bildet sich hier erst Monochlorjod, welches durch das überschüssige Chlor in Trichlorjod übergeht:



Chlor und schwefligsaures Silber.

Dieses Salz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entweichen Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und als Rückstand bleibt das Chlorsilber. Vermuthlich bildet sich hier auch SO_2Cl_2 . Der Inhalt des mit Kalilauge gefüllten, zur Absorption des Gases dienenden Apparates wurde nach beendigter Reaktion angesäuert und gab dann mit Chlorbaryum einen voluminösen, weissen Niederschlag.

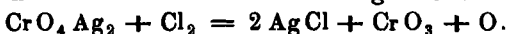
Chlor und schwefelsaures Silber.

Die Einwirkung ist hier keine direkte; nur bei sehr hoher Temperatur, nachdem das Salz geschmolzen ist und sich zersetzt, giebt es schweflige Säure, Chlorsilber und Sauerstoff ab.

Chlor und chromsaures Silber.

Bei einer 200° übersteigenden Temperatur findet eine Reaktion statt. Es entwickelt sich Sauerstoff, und die Salzmasse wird dunkelroth. Nach dem Erkalten zeigten sich in dem Rückstande kleine, rothe Krystalle, welche unzweifelhaft als Chromsäureanhydrid zu betrachten waren. Derselbe wurde mit Wasser ausgezogen; die Lösung gab mit Chlorbaryum einen gelben Niederschlag von chromsaurem Baryt, auch krystallisirte nach einiger Zeit das Chromsäureanhydrid aus.

Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Chlor und selenigsaures Silber.

Bei schwachem Erwärmen tritt eine heftige Reaktion ein. Der Apparat füllt sich mit einem Sublimat weisser, nadelförmiger Krystalle; es entweicht zu gleicher Zeit Sauerstoff. Dieses Krystallsublimat besteht aus Selenigsäureanhydrid. Als Rückstand bleibt das Chlorsilber. Ob sich vielleicht $\text{SeO}_2 \text{Cl}_2$ gebildet hat, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen nachzuweisen. Die Einwirkung scheint ähnlich der des Chlors auf schwefligsaures Silber zu sein.

Chlor und selensaures Silber.

Auch im geschmolzenen Zustande des Silbersalzes ist keine Einwirkung durch Chlor zu bemerken; es verhält sich also in dieser Beziehung das selensaure Silber dem schwefelsauren Silber gleich.

Chlor und molybdänsaures Silber.

Dieses Salz lässt sich, wie das vorhergehende, selbst im geschmolzenen Zustande durch Chlor nicht angreifen.

Chlor und übermangansaures Silber.

Hier ist die Einwirkung bei schwachem Erwärmen eine sehr stürmische und von Feuererscheinung begleitet, indem sich das Salz nach folgender Gleichung zerlegt:



Den Rückstand, welcher aus einem Gemisch von Manganperoxyd und Chlorsilber besteht, habe ich einer quantitativen Analyse unterworfen, welche die Richtigkeit der geschriebenen Gleichung bestätigte.

Dies sind in wenigen Worten die bis jetzt erhaltenen Resultate. Wenn dieselben auch nicht abgerundet sind, so glaube ich sie doch schon jetzt mittheilen zu dürfen. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung des Chlors auf andere Silbersalze, sowohl organische wie anorganische, zu untersuchen. Ich hoffe dadurch die bekannt gemachten Resultate vervollständigen zu können.

Lüttich, Laboratorium des Hrn. Prof. Spring.

58. Peter Claësson: Ueber Toluoltrisulfonsäure.

(Eingegangen am 11. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Vor einigen Jahren hat Senhofer¹⁾ aus Benzol, rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid eine Benzoltrisulfonsäure dargestellt, welche bis jetzt die einzige bekannte Trisulfonsäure war. Im Toluol dagegen scheint Schwefelsäure nicht mehr als zwei Wasserstoffatome substituiren zu können.

Ich werde hier eine neue Methode zur Darstellung von Trisulfonsäuren und speciell von Toluoltrisulfonsäure darlegen, die leicht zum Ziele führt.

Wasserfreies α -toluoldisulfonsaures Kali (1 Mol.) wird in einem Kolben mit Chlorsulfonsäure (3 Mol.) übergossen. Hierdurch wird die Toluolsulfonsäure in ihr Chlorid übergeführt. Die Temperatur wird nun allmählich bis 240° gesteigert und dabei gehalten, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser völlig klar auflöst, das heisst bis das gebildete Chlorid sich wieder durch die Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis in eine Säure verwandelt hat. Hierbei wirkt zugleich das dritte Molekül Chlorsulfonsäure, das, wie es scheint, vor der Reaktion molekular gebunden war, substituierend in den Toluolcomplex. Während der ganzen Operation wird die Schmelze höchstens weingelb gefärbt und werden relativ nur wenige Dämpfe abgegeben, die aus Chlorschwefelsäure, Toluoldisulfonchlorid, Salzsäure und möglicherweise auch Schwefelsäure oder ihr Anhydrid bestehen. Die Schmelze bildet nach dem Erkalten eine harte, glasartige Masse, die sich langsam in Wasser löst.

Es wird erst Baryt, dann das Kalisalz dargestellt, die in wohl getrocknetem Zustand mit Phosphorsuperchlorid (3 Mol.) behandelt werden. Bei etwa 120° tritt eine lebhafte Reaktion ein, wonach der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorid abdestillirt wird. Der Rückstand wird erst mit Wasser, darauf mit Aether behandelt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 248.