

In heisser Salzsäure löslich in Procenten:

|   |                   |
|---|-------------------|
| Kalk . . . . .  | 14.3109           |
| Eisenoxyd . . . . .                                   | 1.5889            |
| Magnesia . . . . .                                    | 0.5158            |
| Kali . . . . .  | 0.3918            |
| Natron . . . . .                                      | 0.2775            |
| Thonerde . . . . .                                    | 0.3700            |
| Kieselsäure . . . . .                                 | 0.3940            |
| Schwefelsäure . . . . .                               | 0.1578            |
| Phosphorsäure . . . . .                               | starke Spur       |
| Chlor . . . . .                                       | sehr geringe Spur |
| Glühverlust   | } 20.9553         |
| Kohlensäure und Wasser                                |                   |
| In heisser Salzsäure unlös-<br>licher Rückstand . . . | 61.1570           |
|   | 100.1190          |

In einer Arbeit von A. Blankenhorn: »Einiges über Bodenkunde«, Ann. der Oenologie, Bd. II, S. 401, giebt der Verfasser eine Zusammenstellung von Weinbergsbodenanalysen und umfasst die Tabelle die Zusammensetzung von Weinbergsböden der hervorragenderen deutschen Berge.

In den 10 Erden, in welchen der Schwefelsäuregehalt quantitativ bestimmt worden ist, schwankt derselbe zwischen 0.01 und 0.93 pCt. und beträgt im Mittel 0.41 pCt.

Es ergiebt sich hieraus, dass der von mir in dem Sherryboden gefundene Gehalt an Schwefelsäure mit 0.1578 pCt. keineswegs als abnorm hoch bezeichnet werden kann und sicher nicht den oft sehr bedeutenden Schwefelsäuregehalt in Sherryweinen des Handels rechtfertigt.

Wiesbaden, 9. März 1883.

113. **K. Heumann und P. Köchlin: Ueber das Verhalten des Sulfurylchlorids und der Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur.**

(Eingegangen am 13. März.)

Sulfurylchlorid wirkt auf Phosphor, Arsen und Antimon, wie wir in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, in der Art ein, dass unter Entwicklung von Schwefligsäuregas Chloride jener Elemente entstehen, und die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktionen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1736.

schon in der Kälte erfolgen, zeigt, dass Sulfurylchlorid einer Spaltung in Schwefeldioxyd und Chlor nur geringen Widerstand entgegenzusetzen vermag. Die Erwartung, dass auch durch den Einfluss der Wärme das Zerfallen des Sulfurylchlorids in jene Componenten leicht bewirkt werden könne, war also wohl berechtigt, doch sprachen sich die vorliegenden Literaturangaben im gegentheiligen Sinne aus, denn nach E. Dubois' Versuchen<sup>1)</sup> zersetzt sich Sulfurylchlorid selbst beim Erhitzen auf 240° in zugeschmolzener Röhre noch nicht, und Beckurts und Otto<sup>2)</sup> beobachteten sogar bei 250° im geschlossenen Rohr noch keine Dissociation. Das Verhalten jenes Körpers wurde daher bei noch höherer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck geprüft.

Als wir den Dampf von 30 g Sulfurylchlorid, welches in einer Retorte zum Sieden erhitzt wurde, eine schwach rothglühende Glasröhre passiren liessen, verdichtete sich trotz bester Kühlung in der Vorlage kein Tropfen, dagegen erschien der ganze Apparat mit grünem Gas erfüllt. Die erhaltenen gasförmigen Produkte wurden zur näheren Prüfung zunächst durch eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre und dann in Jodkaliumlösung geleitet. Das Bleisuperoxyd ging unter starker Selbsterhitzung in weisses Bleisulfat über, während aus der Jodkaliumlösung Jod abgeschieden wurde. Als weiterhin das Gasgemenge zur Absorption des Chlors durch metallisches Quecksilber geleitet wurde, konnte die Anwesenheit der schwefligen Säure durch den Geruch und die Entfärbung von Jodlösung constatirt werden.

Bei dunkler Rothgluth findet also vollkommene Zersetzung des Sulfurylchlorids in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  statt.

Zu demselben Resultat kamen wir auch mittelst Dampfdruckbestimmungen. Regnault<sup>3)</sup> und Behrend<sup>4)</sup> haben die Dampfdrucke des Sulfurylchlorids schon bestimmt und normal gefunden (4.703 und 4.751 statt 4.67), da sie aber ziemlich niedrige Temperaturen anwandten (96.5° resp. 108°), so sahen wir uns veranlasst, die Natur des Sulfurylchloriddampfes bei höheren Temperaturgraden zu prüfen und bedienten uns dabei des Victor Meyer'schen Luftverdrängungsverfahrens. Die Quecksilberverdrängungsmethode konnte nicht angewandt werden, weil Sulfurylchlorid von Quecksilber zersetzt wird.

Versuch I. Im Anilindampf 184°.

0.0626 g Substanz ergaben 12.45 ccm Dampfolum.

$B = 721 \text{ mm}$ ;  $t^c = 12^\circ$ ;  $t^w = 12^\circ$ .

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| D | = 4.66    | 4.50     |

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. belg. 42, 126.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 2060.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. 18, 97.

<sup>4)</sup> Journ. pr. Chem. N. F. 15, 23.

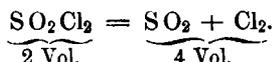
Versuch II. Im Schwefeldampf 442°.

0.0692 g Substanz lieferten 25.65 ccm Dampf.

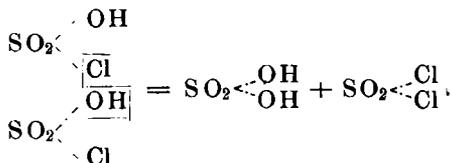
B = 728 mm;  $t^q = 21.5^{\circ}$ ;  $t^v = 19^{\circ}$ .

| Berechnet            | Gefunden |
|----------------------|----------|
| $\frac{D}{2} = 2.33$ | 2.36.    |

Hieraus ergibt sich, dass bei 184° die Dampfdichte des Sulfurylchlorids noch normal ist und letzteres also weder Dissociation noch Zersetzung erlitten hat; bei 442° ist dagegen bereits vollständige Spaltung des Molekül eingetreten entsprechend der Gleichung:



Das Verhalten der Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Williamson's Beobachtung<sup>1)</sup>, dass sich bei wiederholter Destillation der Chlorsulfonsäure Sulfurylchlorid bilde, erweiterte Hr. P. Behrend<sup>2)</sup> dahin, dass sich Sulfurylchlorid bequem gewinnen lasse durch 12 bis 14 stündiges Erhitzen von Chlorsulfonsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170 bis 180°, wobei die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung stattzufinden scheine:



Die HHrn. Beckurts und Otto<sup>3)</sup> hielten diese Ansicht für nicht zutreffend, denn sie fanden, dass selbst bei sehr langem Erhitzen des Monochlorhydrins in geschlossenen Röhren auf die angegebene oder auf noch höhere Temperatur ein nicht unbeträchtlicher Theil desselben unzersetzt bleibt, und dass stets auch Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Sie vermuthen daher, dass die Bildung des Sulfurylchlorids lediglich der partiellen Vereinigung des freigewordenen Chlors mit Schwefeldioxyd zu verdanken ist und glauben, dass sich wohl aus 2 Molekülen Chlorsulfonsäure zunächst Chlor abscheide unter Bildung von Unterschwefelsäure, die sich dann gleich weiter zersetze in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Diese Erklärung stimmt auch mit

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 73, 73.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1004.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 2060.

der Angabe des Hrn. Clausnitzer<sup>1)</sup>, dass bei längerem Kochen der Chlorsulfonsäure am Rückflusskühler Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und freies Chlor erhalten werden.

Die Zersetzungsweise der Chlorsulfonsäure schien uns durch eine Prüfung der Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen mit Erfolg untersucht werden zu können, doch widersprachen sich die bereits vorliegenden Beobachtungen.

Baumstark<sup>2)</sup> bestimmte die Dampfdichte der von ihm dargestellten Chlorsulfonsäure in zwei Versuchen und fand sie zu 4.09 und 4.12 (normale Dichte = 4.042). Er benutzte hierbei die Fraction von 151—152° Siedepunkt, die er für die reinste hielt, welche aber immerhin seiner eigenen Angabe nach 0.72 pCt. Phosphor enthielt. Leider ist die Temperatur nicht angegeben, bei welcher die Versuche ausgeführt worden sind.

Williams<sup>3)</sup> führte eine Dampfdichtebestimmung bei 216° aus und fand  $D = 2.27$ , woraus er schloss, dass die Chlorsulfonsäure sich in Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid gespalten habe.

Wir glaubten nun, dass es zweckmässig sei, die Bestimmung der Dampfdichte bei einer solchen Temperatur auszuführen, bei der zwar Spaltung der Chlorsulfonsäure eintritt, aber Sulfurylchlorid, das sich vielleicht gebildet haben konnte, noch normale Dampfdichte zeigt.

Wie oben nachgewiesen wurde, ist letzteres der Fall bei 184°, der Temperatur des siedenden Anilins, und diese Temperatur eignete sich also für unseren Zweck ganz vorzüglich. Zwei Bestimmungen, welche mit ganz frisch destillirtem Material im Anilindampf ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

Versuch I. 0.0745 g Substanz lieferten 26.95 ccm Dampf.

$B = 728 \text{ mm}; t^q = 23^{\circ}; t^w = 16.5^{\circ}.$

| normale Dichte | Gefunden   |
|----------------|------------|
| $D = 4.042$    | $D = 2.42$ |

Versuch II. 0.0794 g Substanz gaben 28.9 ccm Dampf.

$B = 725.7 \text{ mm}; t^q = 16^{\circ}; t^w = 15^{\circ}.$

| normale Dichte | Gefunden    |
|----------------|-------------|
| $D = 4.042$    | $D = 2.39.$ |

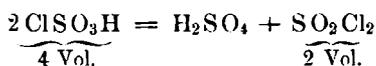
Die Versuchsdauer betrug jedesmal etwa 4 Minuten, was schon darauf hinweist, dass Spaltung eingetreten war, denn sonst ist der Versuch rascher beendigt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 265.

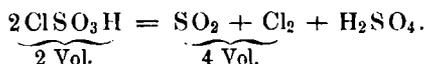
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 75.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. VII, 304.

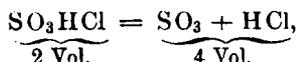
Die gefundene Dampfdichte beträgt etwas mehr als die Hälfte der normalen, d. h. 1 Volum Chlorsulfosäuredampf hatte sich fast in 2 Volumina gespalten. Wäre bei der Dampfdichtebestimmung die Zersetzung im Sinne der von Behrend aufgestellten Gleichung:



erfolgt, so hätte sich das Doppelte der normalen Dichte ergeben müssen unter der allerdings nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, dass die gebildete Schwefelsäure bei so niedriger Temperatur (184°) kein Volumen einnimmt. Aber auch die Ansicht von Beckurts und Otto, dass zuerst Unterschwefelsäure und freies Chlor gebildet werde, steht mit der gefundenen Dampfdichte nicht im Einklang, denn obwohl sich die Dithionsäure sofort weiter zersetzen würde in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure, könnte das Volumen doch nicht verdoppelt werden; es würde sich vielmehr unter der Voraussetzung, dass die gebildete Schwefelsäure keinen Raum einnimmt, anscheinend normale Dampfdichte ergeben, entsprechend der Gleichung:



Die Annahme Williams', dass bei der Verdampfung eine Spaltung in Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd eintrete, gemäss der Gleichung:



scheint also *a priori* nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen eher die richtige zu sein; dem widerspricht aber entschieden die Thatsache, dass beim Erhitzen der Chlorsulfosäure im zugeschmolzenen Rohr Schwefeldioxyd und Chlor, resp. Sulfurylchlorid entstehen, sowie die Eigenschaft der Chlorsulfosäure bei Einwirkung von Zinn, Arsen u. s. w. so leicht unter Abspaltung von Chlor und Schwefeldioxyd zu verfallen.

Da die bei 184° gefundene Dampfdichte 2.39 resp. 2.42 mit den erst erwähnten Zersetzungsgleichungen nicht vereinbar schien, so wurde die Dampfdichte der Chlorsulfosäure im Schwefeldampf bei 442° bestimmt.

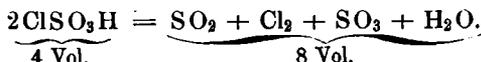
0.0398 g Substanz gaben 16.85 ccm Dampf.

B = 726 mm;  $t^{\circ} = 20.5^{\circ}$ ;  $t^{\text{w}} = 18.5^{\circ}$ ,

also D = 2.09,

während die normale Dampfdichte 4.04 beträgt.

Bei der hier angewandten Temperatur ist nach Deville und Troost's<sup>1)</sup>, sowie nach Wanklyn und Robinson's<sup>2)</sup> Bestimmung die Dampfdichte der Schwefelsäure gleich der Hälfte der normalen Dichte, woraus folgt, dass bei 442° das Molekül der Schwefelsäure in Schwefeltrioxyd und Wasser zerfallen ist. Ebenso wird etwa gebildetes Sulfurylchlorid in SO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> gespalten sein müssen (s. o.). Die bei dieser Temperatur gefundene, halbnormale Dampfdichte der Chlorsulfonsäure erklärt sich nun durch folgende Zersetzungsgleichung:



Bei etwas niedrigeren Temperaturen wird die Zersetzung eine ganz analoge sein müssen, nur sind dann Schwefelsäureanhydrid und Wasser theilweise zu Schwefelsäure zusammengetreten, doch ist nicht zu erwarten, dass selbst bei ziemlich niederen Temperaturen, z. B. bei 184° Schwefelsäureanhydrid und Wasser sich vollständig vereinigt haben, da nach Marignac's Untersuchung reines Schwefelsäuremonohydrat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) schon bei 30—40° Dämpfe auszustossen beginnt und sich theilweise unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrid dissociirt. — Wenn aber schon die fertig gebildete Schwefelsäure so leicht zerfällt, so wird bei 184° nascirende Schwefelsäure wohl in noch höherem Grade dissociirt auftreten, um so mehr, als die Verdünnung der Dämpfe durch die im Apparat enthaltene Luft in gleichem Sinne wirkt.

Dasselbe gilt auch für etwa gebildetes Sulfurylchlorid. Obwohl letzteres, fertig gebildet in den Apparat gebracht, bei 184° noch normale Dampfdichte zeigt, so ist es doch möglich, dass sich seine im nascirenden Zustande befindlichen Componenten bei dieser hohen Temperatur nicht völlig zu SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vereinigen. — Diese Dissociationserscheinungen müssen nothwendiger Weise die Dampfdichte der Chlorsulfonsäure bei niedrigerer Temperatur geringer erscheinen lassen, als es die früher erwähnten Zersetzungsgleichungen fordern, und hierdurch erklären sich die erheblich kleineren Zahlen, welche die Versuche ergeben haben.

Die von Baumstark gefundene, hohe Dampfdichte ist wohl auf einen Gehalt der von ihm benutzten Substanz an Pyrosulfurylchlorid zurückzuführen, welches, wie sich aus der Art der Bereitungsweise und den Eigenschaften der von Baumstark verwendeten Chlorsulfonsäure ergibt, höchst wahrscheinlich derselben beigemischt gewesen sein musste. Auch Claesson<sup>3)</sup> hat diese Vermuthung bereits ausgesprochen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 56, 891.

<sup>2)</sup> Roy. Soc. Proc. 12, 507.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. N. F. 19, 235.

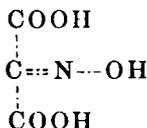
Aus den von uns ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergibt sich also, dass der Dampf der Chlorsulfonsäure bei 184° zum Theil in der Weise, wie es durch die zuletzt gegebene Zersetzungsgleichung ausgedrückt wird, zerfallen resp. dissociirt erscheint, während bei 442° diese Spaltung eine vollkommene geworden ist.

Zürich. Chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

#### 114. Victor Meyer und Adolf Müller: Ueber die Constitution der Nitrosomalonsäure.

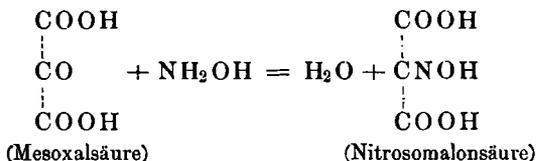
(Eingegangen am 13. März.)

Ceresole und der Eine von uns haben kürzlich die Gründe entwickelt, die es uns wahrscheinlich machen, dass die Nitrosomalonsäure nicht die bisher angenommene Formel habe, sondern eine Isonitrosoverbindung von der Zusammensetzung:



sei. Diese Formel lässt vermuthen, dass die Säure aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin entstehen werde, und dies ist, wie wir gefunden haben, wirklich der Fall.

Zur Ausführung der betreffenden Reaction, welche nach der Gleichung verläuft:



verfuhren wir folgendermaassen: Einige Gramm Mesoxalsäure wurden in wässriger Lösung mit Natron neutralisirt, mit einem Ueberschuss von wässriger Hydroxylaminsalzlösung und der der letzteren äquivalenten Menge Soda versetzt und einige Tage stehen gelassen. Um die Flüssigkeit chlorfrei zu bereiten, wurde das Hydroxylamin als Nitrat angewandt, welches letzteres aus der Lösung seines salzsauren Salzes und genau der äquivalenten Menge Silbernitrat gewonnen war. Wir hatten so den Vortheil, die gebildete Nitrosomalonsäure als Silbersalz direct fast rein ausfällen zu können. Die Flüssigkeit wurde daher mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Salzsäure verrieben. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung liess man bei Zimmertemperatur eindunsten, und zwar anfangs über