

wiederholt Milchzucker in der oben angegebenen Weise verarbeitet, die nach Abscheidung des isosaccharinsäuren Kalks erhaltene Flüssigkeit noch etwas eingedampft und nach dem Erkalten mit einem Stückchen metasaccharinsäuren Kalks versetzt: jedesmal begann nach einigen Tagen die Krystallisation und nach 2—3 Wochen hatte sich eine vollständige Krystallkruste gebildet, ohne dass sich die geringste Spur einer Schimmelbildung zeigte. Allerdings habe ich aus 1 kg Milchzucker bisher nicht mehr als 30 g Kalksalz erhalten.

Ich bin im Begriffe, eine eingehende Untersuchung des Metasaccharins durchzuführen.

München, den 21. October 1883.

475. D. Konowaloff: Ueber die Bildungswärme von Pyrosulfurylchlorid.¹⁾

(Eingegangen am 24. October.)

Die Bildungswärme des Pyrosulfurylchlorids wurde aus der Zersetzungswärme dieser Substanz mittelst einer Kalilösung (1 Theil KHO auf 5 Theile Wasser) bestimmt. Etwa 2 g der Substanz wurden in einer Probirrhöhre, die unten in eine dünnwandige Kugel aufgeblasen worden war, abgewogen und in das Calorimeter, welches etwa 1200 g Wasser enthielt, getaucht. Darauf wurden 40—50 g der oben erwähnten Kalilösung, deren Temperatur und spezifische Wärme vorher bestimmt worden war, zu der Substanz rasch zugesetzt und das Gefäss wiederum verkorkt. Beim Schütteln des Gefässes verlief die Reaction in 3 bis 4 Minuten. Durch Anschlagen an den Boden des Calorimeters wurde das Gefäss zerschlagen und sein Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters vermischt.

Diese Versuche gaben für die Zersetzungswärme eines Grammes Pyrosulfurylchlorid die Zahlen:

1. Versuch	893.7 Cal.	} Mittel 896.2.
2. »	895.3 »	
3. »	896.3 »	
4. »	899.1 »	

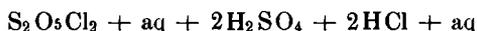
Die Bestimmungen wurden in der Weise wiederholt, dass ich anstatt des Calorimeters einen Kolben, gefüllt mit etwa 600 g Kali-

¹⁾ Die Versuche sind im physikalischen Institut der Universität Strasburg i./E. ausgeführt worden.

lauge der obenerwähnten Concentration, anwandte. Dabei erhielt ich folgende Zahl als Mittel zweier Versuche: 901.8 Cal.

Aus der ersten mittleren Zahl wird für die Bildungswärme eines Moleküls $S_2O_5Cl_2$ berechnet: 188.2 Cal.

Um zu prüfen, ob die in dieser Berechnung angenommene Zahl für die Neutralisationswärme sich wirklich auf diejenigen Mengen H_2SO_4 und HCl , die nach der Gleichung:



gefordert werden, bezieht, wurde die Neutralisationswärme des durch Wasser zersetzten Pyrosulfurylchlorid bestimmt. Für ein Gramm $S_2O_5Cl_2$ wurde 418.3 Cal. und 420 Cal. erhalten, nach der Gleichung verlangen die bei der Zersetzung eines Grammes $S_2O_5Cl_2$ sich bildenden Säuren: 419 Cal.

Um die oben angeführte Zahl für die Bildungswärme des Pyrosulfurylchlorids auf den gasförmigen Zustand zurückführen zu können, habe ich auch die latente Verdampfungswärme für diesen Körper bestimmt. Die Verdampfungswärme ist bei $23.25^0 = 68$ Cal. und die spezifische Wärme ist zwischen 18 und $80^0 = 0.249$; zwischen 21 und $152^0 = 0.254$, folglich ist die latente Verdampfungswärme gleich 35.12 Cal., oder für ein Molekül gleich 7.57 . Der kleine Werth für die latente Verdampfungswärme liefert ein neues Argument zu Gunsten derjenigen Dampfdichte, welche die Formel für $S_2O_5Cl_2$ fordert. Mit Hilfe dieser Zahl erhalten wir für die Bildungswärme eines Moleküls $S_2O_5Cl_2$ im Gaszustande 180.6 Cal. Die Bildung des $S_2O_5Cl_2$ aus SO_3 und SO_2Cl_2 wird daher von einer positiven Wärmetönung begleitet; nämlich die Reaktion, $SO_3 + SO_2Cl_2$, (alle Körper im Gaszustande genommen) giebt 6.9 Cal. Diese positive Wärmetönung steht im Einklange mit der Thatsache, welche von Michaelis ¹⁾ constatirt worden ist, d. h. jedes Mal beobachtet man nicht bei der Einwirkung eines Chlorids auf SO_3 die Bildung von SO_2Cl_2 , welches sogleich beim Entstehen ²⁾ sich mit noch einem Molekül SO_3 verbindet und $S_2O_5Cl_2$ giebt.

Diese Untersuchung wurde mit $S_2O_5Cl_2$ ausgeführt, dessen Reinheit sowohl durch die Analyse als auch durch die Dampfdichtebestimmung (welche in meinen früheren Notizen angeführt worden sind) bewiesen worden ist. Die Annahme der HH. Heumann und Köchlin ³⁾, dass die von mir gefundene höhere Dampfdichte, als die von ihnen später angegebene, durch eine Beimischung von SO_3 zu erklären,

¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1871, pag. 149.

²⁾ Herr G. Gustawson beobachtete die Bildung von SO_2Cl_2 bei der Einwirkung von BCl_3 auf SO_3 .

³⁾ Diese Berichte XI, 1625.

ist aller Bedeutung bar. Um die Differenz zwischen meinen Zahlen und den ihrigen für die Dampfdichte auf diese Weise zu erklären, muss man zulassen, dass ich bei der Chlorbestimmung einen Fehler von etwa 8 pCt. gemacht habe, einen solchen Fehler dürfen mit viel weniger Recht genannte Herren mir zuschreiben, als ich, wenn ich bei ihrer Chlorbestimmung einen Fehler von 0.3 pCt. angenommen habe, um dadurch die Abweichung ihrer Zahlen von der theoretischen Dampfdichte durch Beimischung von Chlorsulfonsäure zu erklären.

St. Petersburg, den 8. October 1883.

476. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Dicarbon-tetracarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 25. October.)

Zur Ergänzung unserer früheren Mittheilungen¹⁾ über den Dicarbon-tetracarbonsäureester haben wir noch folgende nachträglich angestellte Versuche zu beschreiben.

1. Die Darstellung des Esters gelingt am sichersten, wenn man in einem Kolben am Rückflusskühler 19.4 g Chlormalonsäureester mit etwa 250 ccm wasser- und alkoholfreien Aethers vermischt und hierauf die berechnete Quantität von ganz fein geschnittenem Natrium etwa 20 Stunden lang einwirken lässt. Nachdem man alsdann den Aether abdestillirt und etwa noch vorhandenes Metall herausgenommen hat, versetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser.

Dadurch wird der Dicarbon-tetracarbonsäureester sofort krystallinisch ausgeschieden und kann nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten werden. Die hierbei erzielte Ausbeute betrug stets zwischen 7—8 g, das ist etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

2. Zersetzung des Esters durch Erhitzen mit Salzsäure. Während der Dicarbon-tetracarbonsäureester sich mit Alkalien ausserordentlich leicht verseifen lässt, wird er selbst beim längeren Kochen von Salzsäure nicht angegriffen. Erst als wir in einer zugeschmolzenen Röhre 3 g Ester mit 15 ccm Weingeist und 10 ccm rauchender Salzsäure anfangs bei 150° und später auf 190° so lange erhitzen, bis beim Oeffnen des Rohrs keine Entwicklung von Kohlensäure und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 76.