**VII. Ueber Schwefelsäureanhydrid und über
ein neues Schwefelsäurehydrat;
von Rudolph Weber.**

Die erhebliche Abweichung der älteren Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Schwefelsäureanhydrids führt Marignac auf die verschiedenen Eigenschaften zweier isomerer Modificationen dieses Anhydrids zurück, deren Existenz er aus der Beobachtung schließt, daß frisch erstarrtes Schwefelsäureanhydrid leicht schmelzbar ist, ältere Präparate dagegen selbst beim Siedepunkte des Wassers nur langsam und unvollständig schmelzen.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, bei der Darstellung des reinen Anhydrids die Feuchtigkeit vollständig fern zu halten, ist es wahrscheinlich, daß die früheren Versuche mit Präparaten ausgeführt worden sind, welche mehr oder weniger Hydrat enthielten, und es erklären sich auch, wie nachstehends erörtert werden soll, die Abweichungen mehrerer älterer Beobachtungen aus jenem Beigemische, welches schon bei geringen Mengen die physikalischen Eigenschaften des Anhydrids wesentlich beeinflusst. Der Darlegung der Ergebnisse dieser Untersuchung schicke ich eine kurze Uebersicht der bisherigen Beobachtungen voraus.

Die ersten, den Schmelzpunkt des Anhydrids betreffenden Angaben finden sich in den Mittheilungen von F. C. Vogel¹⁾ (1812) über die feste Schwefelsäure. Er beschreibt sie als eine asbestartige Masse, welche noch nicht bei 12—19° flüssig wird.

Nach Bussy's²⁾ Angaben erstarrt das Anhydrid unter 25° zu nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen, welche nur schwierig wieder geschmolzen werden können.

1) Schweigger's Journ. für Chemie u. Phys. Bd. 4, S. 123.

2) *Ann. chim. et phys.* T. 26, p. 411.

Nach Wach¹⁾ beginnt das sorgfältig bereitete Anhydrid erst beim Siedepunkte des Wassers langsam zu schmelzen und zeigt bei 62° das Ansehen durchfeuchteter Baumwolle. Er bemerkt hierbei zugleich, daß die Schmelzung nicht vollständig erfolge.

Nach Fischer's²⁾ Versuchen schmilzt das Anhydrid bei 22 bis 24° und siedet bei 52 bis 56°.

Berzelius³⁾ bemerkt in seinem Lehrbuche, das Anhydrid sei bei Temperaturen über 18° flüssig. Einmal erstarrt, könne es nicht ohne besondere Vorsichtsmaafsregeln geschmolzen werden. Die beste Art es wieder zu verflüssigen, sei die, das Präparat an einen 25° warmen Ort zu stellen.

Marignac⁴⁾ nimmt, wie erwähnt, zwei isomere Modificationen an. Als die eine derselben bezeichnet er die beim Erstarren des Anhydrides entstehenden, aber schnell sich verändernden Krystalle, welche kurze Zeit nach ihrer Bildung einen Schmelzpunkt von 18° haben und sich von selbst alsbald in eine sogar bei 100° nicht vollständig schmelzbare Masse verwandeln, die er als die zweite Modification des Anhydrides ausspricht. Er findet, was vor ihm schon Wach beobachtete, daß das Anhydrid in der Wärme das Ansehen durchfeuchteter Baumwolle annimmt und spricht die Vermuthung aus, daß letztere Modification unschmelzbar und die partielle Verflüssigung durch Condensation der entstandenen Dämpfe erfolgt sei.

Buff⁵⁾ findet den Schmelzpunkt verschieden, je nachdem das Anhydrid sich in offenen oder in geschlossenen Glasröhren befindet.

Schultz-Sellack⁶⁾ nimmt wie Marignac zwei isomere Modificationen des Anhydrids an. Während Marignac

1) Schweigger's Journ. für Chemie u. Phys. Bd. 50 (Jahrb. d. Chem. u. Phys. Bd. 20), S. 40.

2) Pogg. Ann. Bd. 16, S. 119.

3) Bd. 1, S. 465 (5. Aufl.).

4) *Ann. chim. et phys.* [3], T. 39, p. 184.

5) *Ann. d. Chem. u. Pharm. Ergänzungsbd.* 4, S. 151.

6) Pogg. Ann. Bd. 139, S. 480.

dieselben aus der verschiedenen Dauer des Erstarrtseins ableitet, führt sie Schulz-Sellack auf die verschiedene Art des Erstarrens zurück. Er führt nämlich an, daß eine bei 16° schmelzende Modification aus dem flüssigen Anhydride, dessen Temperatur bei diesem Vorgange constant bleibe, in klaren, prismatischen Krystallen anschieße, während sich aus dieser Flüssigkeit auch weißse, undurchsichtige Krystalle absondern können, bei deren Ausscheidung die Temperatur nicht constant bleibe. Letztere bilden die andere Modification, welche erst bei 50° schmilzt. Er führt ferner an, es gehe die erste Modification in die zweite bei Temperaturen über, welche unter 25° liegen; über 25° entstehe die zweite Modification nicht. Die bei 50° stattfindende Verflüssigung ist seiner Auffassung nach keine einfache Schmelzung, sondern ein von einer Molekularveränderung begleiteter Vorgang.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sprechen dafür, daß auch die in der neueren Zeit angestellten Beobachtungen nicht mit völlig reinem Anhydrid ausgeführt sein dürften, welches, wie der Verfasser gefunden, sich wesentlich anders als das mit selbst nur geringen Mengen von Hydrat vermischte Produkt verhält.

Darstellung des reinen Anhydrids.

Die Reindarstellung des Anhydrids bietet unerwartete Schwierigkeiten dar und glückt nur bei Beachtung besonderer Vorsichtsmaafsregeln. Dieser Proceß wird dadurch so erheblich erschwert, daß selbst bei recht vorsichtig geleiteter Destillation mit dem Anhydride leichter als man es vermuthen sollte, Dämpfe von Hydrat übergehen, auch flüssige Partikel fortgerissen, sowie längs der Wand fortgeschoben werden. Ferner ist der Zutritt kleiner Mengen Feuchtigkeit unvermeidlich, wenn die Umdestillation des gewöhnlichen Anhydrids nicht in zugeschmolzenen Apparaten ausgeführt wird.

Ich habe hierbei folgenden Weg eingeschlagen: Das durch mäßiges Erhitzen von rauchendem Vitriolöl bei Ab-

kühlung der Vorlage auf 12 bis 15° in flüssiger Form erhaltene unreine Anhydrid wird behufs partieller Reinigung in einer kleinen Retorte fractionirt destillirt, wobei über deren Hals ein gut anschliessendes Reagenzglas geschoben worden ist. Bei mässiger Kühlung erhält man wiederum eine Flüssigkeit, welche indessen liquider, reiner als das erste Produkt ist und wie jenes bald darauf erstarrt. Dieselbe wird nun durch Destillation in einer knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasröhre gereinigt. Für diesen Zweck nehme ich dünnwandige Röhren von 6 bis 8^{mm} Durchmesser, deren Schenkel nicht kürzer als 20^{cm} sind, damit ein Ueberreissen von Flüssigkeitstheilchen möglichst verhindert, ein Cohobiren dagegen ermöglicht wird. Am Ende des einen Schenkels wird durch Verengen der Röhre ein ca. 30^{mm} langes Gefäß gebildet, worin die bei den ersten Umdestillationen ausgeschiedenen Partien von Hydrat sich ansammeln, so daß sie durch Abschmelzen dieses Behälters leicht entfernt werden können.

Nachdem nun durch vorsichtige Destillation der grössere Theil des Anhydrids in den anderen Schenkel übergeführt worden, wird derselbe zur Beseitigung des an der Glaswand noch haftenden, Hydrat enthaltenden Antheiles mit diesem Destillate gut ausgespült, worauf, nachdem diese Flüssigkeit zurückgegossen worden, die Destillation wiederholt wird. Der grösste Theil des Hydrats verbleibt dann in dem erwähnten Reservoir, welches nun mit der Vorsicht abgeschmolzen wird, daß dabei nicht feuchte Luft in die Röhre eindringt.

Von diesem nun schon wesentlich reineren Produkte wird ein Theil durch gelindes Erwärmen überdestillirt, wobei ein heftiges Sieden nicht eintreten darf. Nachdem mit dieser Flüssigkeit der als Vorlage dienende Schenkel ausgespült, wird nun und zwar mit der grössten Vorsicht ein Theil abdestillirt, wobei die Temperatur nur nahe bis zum Siedepunkte erhöht werden darf. Das erhaltene Destillat wird durch Erkalten, etwa durch Auftröpfeln von Aether, zum Erstarren gebracht und während einiger

Stunden im festen Zustande erhalten. Bei gelindem Erwärmen schmilzt nun der Regel nach das Produkt nicht vollständig wieder, vielmehr verbleiben in der Flüssigkeit weißse, undurchsichtige Flocken, welche sich leicht vereinigen und in dem oberen leeren Theile durch Adhäsion befestigen lassen. Im Falle die Menge dieses Residuums beträchtlicher sein sollte, schüttet man das ganze Produkt zurück und wiederholt die Destillation. Die von dem festen Residuum getrennte Flüssigkeit wird nun an den folgenden Tagen wiederum zum Erstarren gebracht und aufgethaut, wobei sich in der Regel mehrmals noch kleine Partikel dieses festen Residuums abscheiden. Hierbei bemerkt man, daß in dem Maafse, als die Menge dieser flockigen Theilchen geringer wird, die Krystalle schöner, klarer und regelmässiger gruppirt auftreten. Solche schließlichs keine derartige Residuen mehr absondernden Präparate habe ich nun länger als ein Jahr aufbewahrt. Dieselben erstarren auch jetzt noch zu klaren, durchsichtigen Krystallen, welche ohne Rückstand zu hinterlassen, wieder schmelzen. Hiernach glaube ich dieselben als rein betrachten zu dürfen.

Das in dem anderen Schenkel verbliebene Residuum verhält sich wie gewöhnliches Anhydrid und ist wie dieses nur partiell schmelzbar. Durch Vereinigung des reinen Anhydrides mit dem Rückstande entsteht wieder das Ausgangsprodukt.

Große Vorsicht ist bei der Trennung der beiden Röhrenschenkel durch Abschmelzen erforderlich, weil schon das Eindringen sehr geringer Mengen feuchter Luft die Bildung der erwähnten flockigen Massen veranlaßt. Die Trennung der Röhren ist indessen nicht erforderlich, denn das Präparat erhält sich auch unverändert in den mit einander communicirenden Schenkeln.

Eigenschaften. Das reine Anhydrid ist bei milder Lufttemperatur eine sehr liquide, völlig farblose Flüssigkeit. Dieselbe erstarrt bei langsamem Erkalten zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen,

welche völlig verschieden sind von den weißen, undurchsichtigen, asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen Anhydrids. Die Krystalle schmelzen bei $14,8^{\circ}$ C. Um diesen Punkt zu ermitteln, wurde eine Anzahl das erstarrte Präparat enthaltende Röhren, welche um ein empfindliches Thermometer gruppiert waren, in ein größeres mit Wasser von circa 10° gefülltes Glas gebracht und der in allen Röhren gleichzeitig erfolgende Beginn des Aufthauens bei langsam vor sich gehender Steigerung der Temperatur beobachtet. Das benutzte Thermometer ist mit den sorgfältigst geprüften Instrumenten der Normal-Eichungscommission verglichen worden.

Das Anhydrid kann, wie ja auch die Schwefelsäurehydrate, unter Umständen ohne zu erstarren, unter seinen Schmelzpunkt erkaltet werden und wird dann plötzlich fest.

Als der Siedepunkt kann die Temperatur der Dämpfe des sorgfältig durch Destillation gereinigten Anhydrids angesehen werden, welches in einer genügend weiten, offenen Glasröhre siedet. Diese Temperatur beträgt bei einem Barometerstande von 337,6 par. Linien $46^{\circ},2$ C. Bei annähernd der gleichen, aber nicht so genau zu bestimmenden Temperatur findet das Sieden des in einer zugeschmolzenen, genügend weiten Röhre befindlichen reinen Anhydrids statt.

Die exacte Bestimmung der Dichte bietet wegen der erforderlichen Ueberführung der Flüssigkeit in tarirte Fläschchen, wobei die Aufnahme einer geringen Menge Feuchtigkeit kaum vermeidlich ist, Schwierigkeiten dar. Ich fand die Zahl 1,940 bei 16° C.

Um jeden Zweifel über die Natur der als reines Anhydrid geschilderten Substanz zu beseitigen, wurde eine Analyse derselben ausgeführt. Zu diesem Ende wurde der das zuvor erstarrte Anhydrid enthaltende Rohrabschnitt momentan nach der Abtrennung durch Ueberschieben eines sehr eng anschließenden, oben zugeschmolzenen Rohres verschlossen und mit Letzterem gewogen. Die von einander getrennten Röhren wurden sogleich in ein

etwas Wasser enthaltendes, mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas gestellt, woselbst nun das Anhydrid langsam Wasser anzog. Der aus der später verdünnten, zum Sieden erhitzten Lösung erhaltene, sorgfältig ausgewaschene Barytniederschlag wurde nach dem Glühen im Platintiegel nochmals mit angesäuertem Wasser ausgezogen. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz	schwefels. Baryt	Schwefelsäure
1,0870	3,178	1,0906
0,5730	1,678	0,5758.

Die Abweichung bezieht sich auf $+0,33$, respective $+0,66$ Proc.

Das reine Anhydrid zeigt, wie oben bereits bemerkt, selbst nach Verlauf eines Jahres noch dasselbe Verhalten, hat auch denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete, selbstredend reine Präparat, und es ließen sich keine Vorgänge beobachten, welche auf eine mit der Zeit vor sich gehende Aenderung seines Molecularzustandes hindeuten. Ich kann mit Rücksicht auf die geschilderten Beobachtungen die Ansicht nicht theilen, daß mehrere isomere Modificationen dieses Anhydrids bestehen, daß, wie Margnac meint, in Folge der Zeit aus der beim Erstarren des Anhydrids zuerst entstandenen, leicht schmelzbaren Modification die unschmelzbare sich bildet, oder daß, wie Schultz-Sellack behauptet, je nach der Temperatur die eine oder die andere der durch ihre Schmelzpunkte verschiedenen Modificationen entstehen, resp. sich erhalten. Die Beobachtungen dieser Forscher dürften mit Präparaten ausgeführt worden sein, welche noch Reste von den so äußerst schwierig trennbaren hydratatischen Verbindungen enthalten haben. Selbst sehr geringfügige Mengen letzterer Körper beeinflussen in auffallender Weise das physikalische Verhalten des Anhydrids, und um diesen Einfluß darzulegen, sowie die Abweichungen der Ergebnisse anderer früherer Beobachtungen hierauf zurückzuführen, sind die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt worden.

Verhalten des gewöhnlichen Anhydrids.

Das durch gelindes Erhitzen von rauchendem Vitriolöl zunächst erhaltene Product, sowie das daraus durch Rectification gewonnene reinere Präparat werden, wie oben bemerkt, in flüssiger Form dann erhalten, wenn die Vorlage nur mäßig abgekühlt wird.

Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit die bekannten, weissen, nadelförmigen Krystalle ab, welche sich nach und nach bis zum Verschwinden der Flüssigkeit vermehren. Es ist zu bemerken, daß das Erstarren hier wesentlich langsamer als bei einer homogenen Substanz, z. B. beim reinen Anhydrid, von Statten geht. Wird nun nach Verlauf von etwa einer Stunde das Rohr in Wasser von circa 30° getaucht, so schmilzt der noch mit Mutterlauge durchfeuchtete feste Inhalt schon nicht vollständig wieder, selbst dann nicht, wenn derselbe bis zum Sieden der entstandenen Flüssigkeit erhitzt wird. Größer noch ist die Menge des umgeschmolzenen, gallertartigen Residuums, wenn das Erwärmen erst nach längerer Zeit, nachdem das Erstarren vollständig stattgefunden hat, vorgenommen wird. In jedem Falle wird ein Theil der Masse flüssig und zwar selbst bei Präparaten, welche über ein Jahr alt sind.

Wenn dagegen die Erkaltung dieses flüssigen Anhydrids nicht langsam von statten geht, sondern, etwa durch Auftröpfeln von Aether, beschleunigt wird, so bilden sich anfangs nicht diese weissen, langsam wachsenden Nadeln, sondern es entstehen klare, durchsichtige Prismen, wie solche aus dem erkaltenden reinen Anhydride sich aussondern. Dieselben verhalten sich auch im Uebrigen wie reines Anhydrid und schmelzen meistens ohne Spur von Rückstand zu hinterlassen, vorausgesetzt, daß der Schmelzversuch vor Abscheidung anderer, später erstarrender Körper angestellt wird. Aus der Mutterlauge bilden sich später die weissen undurchsichtigen Krystallaggregate, welche beim Erwärmen partiell schmelzen und gallertartige Residuen hinterlassen.

Wenn man das zu diesen Versuchen bestimmte unreine Anhydrid in eine knieförmige Glasröhre eingeschmolzen hat, so kann man durch vorsichtige Destillation leicht mehr oder weniger reinere Producte darstellen, an denen sich nun beobachten läßt, wie mit zunehmender Reinheit die Menge des verbleibenden unschmelzbaren Residuums sich abmindert. Ist das Beigemisch von Hydrat nur noch verhältnißmäßig gering, so resultirt beim Erwärmen der erstarrten Masse ein bei milder Lufttemperatur halbflüssiges Gemisch, oder eine Flüssigkeit, in welcher mehr oder weniger Flocken von weißer, undurchsichtiger Substanz enthalten sind.

Die weiße, ungeschmolzene Substanz hat nun die für die Deutung des Verhaltens jener unreinen Anhydride wichtige Eigenschaften, daß sie einmal in der Umgebung des Anhydrids fest geworden, darin nicht wieder zum Schmelzen gebracht werden kann, ferner, daß sie sich zwar im flüssigen Zustande mit dem reinen Anhydrid vereinigt, nach der beim Erstarren stattgefundenen Abscheidung aber nicht wieder, oder doch nur wenig darin sich löst. Sie nimmt viel Anhydrid auf, und die Gallerte, welche beim Erwärmen des unreinen Anhydrids verbleibt, erstarrt nach dem Abgießen der vorhandenen Flüssigkeit zu einer völlig undurchsichtigen, weißen, spröden Masse.

Diese Substanz ist für sich schwer flüchtig und schmilzt selbst nicht beim plötzlichen Erhitzen. Sie verflüchtigt sich aber merklich mit den Dämpfen des Anhydrids, und deshalb ist es so schwierig, Letzteres durch Destillation im reinen Zustande darzustellen. Sie ist ein Gemengtheil des gewöhnlichen Anhydrids, und es verzögert der Ueberschuß des Anhydrids ihre Abscheidung beim Erkalten. Beim plötzlichen Abkühlen scheidet sie sich später als das reine Anhydrid aus, welches Letztere, wie beschrieben, in den charakteristischen Krystallen dabei auftritt. Es wird überhaupt schwieriger fest, und deshalb hinterläßt frisch erstarrtes unreines Anhydrid weniger unschmelzbares Residuum als länger erstarrtes.

Bei einem gewissen Wärmegrade scheidet dieser Körper sich aus dem flüssigen Anhydride nicht ab und deshalb erhält sich, wie schon Bussy¹⁾ (1824) fand, dessen Angabe ich nur bestätigen kann, das Anhydrid über 25° C. flüssig. Schultz-Sellack hält den unter dieser Temperatur sich bildenden, wie er anführt, erst bei 50° wieder schmelzbaren Körper für die β -Modification des Anhydrids, dessen Entstehung aus der α -Modification an diese Temperaturgränze geknüpft sey.

Mit Rücksicht auf die geschilderten Eigenschaften des reinen Anhydrids kann ich mich nur gegen die Annahme isomerer Modificationen desselben aussprechen, wobei ich bemerke, daß auch das früher beobachtete Verhalten des für rein gehaltenen Anhydrids sich aus den angenommenen verschiedenen Modificationen nicht genügend erklären läßt.

Es ist eine früher bekannt gewesene Thatsache, daß selbst mehr als ein Jahr altes Anhydrid nicht vollkommen unschmelzbar ist. Die zur Erklärung der Veränderung des Schmelzpunktes angenommene Umbildung des leicht schmelzbaren Anhydrids in eine andere Modification hätte sich dann selbst nach so langer Zeit nicht vollständig vollzogen, was durch analoge Vorgänge nicht wahrscheinlich gemacht wird. Unerklärt bleibt es auch, weshalb gewisse Präparate mehr oder weniger als andere von gleichem Alter schmelzbar sind. Ferner läßt Marignac's Erklärung der partiellen Schmelzung seines Anhydrids durch die Annahme, daß dasselbe sich in Folge der Verdichtung entstandener Dämpfe partiell verflüssige, die Frage unbeantwortet, weshalb die Verflüssigung schließlicb nicht von Statten geht, wenn das Präparat genügend lange Zeit der Temperatur ausgesetzt bleibt, bei welcher die Schmelzung alsbald begann. Ich habe eine Glasröhre, in welcher gewöhnliches Anhydrid eingeschmolzen war, während vieler Stunden ganz unter Wasser von einer solchen Temperatur getaucht, daß eine partielle Schmelzung erfolgte, habe nicht beobachtet, daß die Gallerte verschwand. Es ist nicht

1) *Ann. chim. et phys.* T. 26, p. 411.

einzusehen, weshalb die von Marignac angenommene Verdampfung und Verdichtung nicht schließlicb die Verflüssigung der ganzen Masse bewirken sollte.

Diese Thatsachen erklären sich einfach aus dem Gehalte des gewöhnlichen Anhydrids an hydratischen Verbindungen, welche bei den Destillationsprocessen so leicht mit den Dämpfen des Anhydrides übergehen. — Welch' geringe Menge von Feuchtigkeit schon ausreicht, um dem reinen, völlig schmelzbaren Anhydride die Eigenschaften des gewöhnlichen zu ertheilen, geht daraus hervor, daß die beim Oeffnen und Zuschmelzen einer das reine Präparat enthaltenden Glasröhre zutretende Feuchtigkeit schon die Bildung reichlicher Mengen der unschmelzbaren, hydratischen Verbindung herbeiführen kann.

Bemerkungen über einige intermediäre Producte, welche zwischen dem Anhydride und den bekannten Hydraten stehen.

In dem reinen Anhydride entsteht durch Aufnahme von wenig Feuchtigkeit ein unschmelzbarer Körper, welcher, wenn er nur in geringen Mengen vorhanden, in der Flüssigkeit in Form von Flocken vertheilt ist, die sich in dem oberen Theile der Röhre leicht zum Adhäriren bringen lassen. Bei größeren Mengen dagegen bildet sich eine mehr cohärente Masse, mit welcher ein Theil des Anhydrides dann zu einer Gallerte sich vereinigt.

Der auf diese Weise aus dem Anhydride abgeschiedene Körper ist schneeweiß, undurchsichtig und unschmelzbar. Er verflüchtigt sich bei gelindem Erhitzen unter Hinterlassung einer nur sehr geringen Menge flüssigen Residuums, verdampft bei stärkerer Hitze vollkommen, wobei er sich wohl etwas zusammenballt, aber nicht schmilzt. In einem genügend reinen Zustande liefs er sich bis jetzt nicht darstellen, so daß seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Jedenfalls ist, wie aus seiner Entstehung geschlossen werden muß, der Wassergehalt ein sehr kleiner.

Diese hydratische Verbindung ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Anhydrids und bedingt dessen Eigenthümlichkeiten. Kleine Mengen derselben treten in dem schon verhältnißmässig reinen Anhydride als Flocken auf; größere Mengen verursachen die Bildung gallertartiger Körper, und unter Umständen kann ein Präparat wohl größtentheils oder ganz aus diesem Körper bestehen. Sein Auftreten in dem mit nicht besonderer Vorsicht dargestellten Anhydride ist auf seine Flüchtigkeit mit den Anhydriddämpfen zurückzuführen. Die partielle Unschmelzbarkeit des erstarrten unreinen Anhydrids findet ihre Erklärung in dem Umstande, daß obiger Körper, einmal fest geworden, sich nicht wieder in dem Anhydride auflöst.

Außer diesem wohl das Minimum von Wasser enthaltenden Hydrate existirt noch ein anderes, welches sich im reineren Zustande darstellen ließ.

Wenn nämlich gewöhnliches Anhydrid nach und nach mit kleinen Partien englischer Schwefelsäure versetzt wird, so entstehen Gemische, welche beim Siedepunkte des Anhydrids mehr und mehr, schließlicb vollständig schmelzbar sind und welche beim Erkalten auf gewöhnliche Lufttemperatur zum größeren oder geringeren Theile und bei gewissen Mengen des Zusatzes völlig flüssig bleiben. So ist z. B. ein aus 33 Th. Anhydrid und 6,5 Th. englischer Schwefelsäure bestehendes Gemisch in der Wärme flüssig, erstarrt aber größtentheils in der Kälte wieder, während weniger Hydrat enthaltende Gemische beim Erwärmen einen gallertartigen Rückstand hinterlassen.

Durch vorsichtiges Hinzufügen kleiner Mengen englischer Schwefelsäure zu einem solchen in der Wärme flüssigen Gemische läßt sich nun ein Product darstellen, welches bei Abkühlung auf die gewöhnliche Lufttemperatur nur noch sehr geringe Mengen von der gallertartigen Substanz ausscheidet, oder bei welchem der Punkt der Sättigung gerade erreicht, nach der andern Seite aber auch nicht überschritten ist.

Aus einer solchen Flüssigkeit scheiden sich bei 8—10°

spiefige Krystalle ab, welche nach dem Abgießen der Mutterlauge unter Hinterlassung einer nur geringen Menge gallertartigen Rückstandes schmelzen. Es ist hierbei ein Ueberschuß von englischer Schwefelsäure zu vermeiden, weil schon kleine Mengen davon die Ausscheidung dieser Krystalle beim Abkühlen der Flüssigkeit verhindern und größere Mengen die Bildung des bei gewöhnlicher Temperatur festen, in dünnen Lamellen sich abscheidenden, von Mitscherlich entdeckten Hydrats $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{SO}_3$ verursachen.

Der in Rede stehende Körper ist bei milder Lufttemperatur ein dickflüssiges Liquidum, welches an der Luft stark raucht, die Dichte 1,983 hat und bei 8—10° krystallinisch erstarrt. Beim gelinden Erwärmen dunstet daraus Anhydrid ab, und es zeigen sich in dem oberen Theile der das Präparat einschließenden Glasröhren oft weiße, unschmelzbare Krystallnadeln, welche aus den Dünsten des Anhydrids und der dort haftenden dünnen Flüssigkeitsschicht entstanden sind.

Dieser Körper steht hinsichtlich seines Wassergehaltes zwischen dem oben beschriebenen unschmelzbaren und dem gleichfalls festen, aber schmelzbaren Hydrate von Mitscherlich, von denen er sich physikalisch dadurch unterscheidet, daß er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Diese Eigenschaft, sowie namentlich die Constanz seiner Zusammensetzung, welche durch eine einfache chemische Formel ausgedrückt werden kann, rechtfertigen die Annahme, daß derselbe ein besonderes Hydrat ist.

Die Analyse, in ähnlicher Weise wie die des Anhydrids ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Substanz	Schwefels. Baryt	SO_3 in Procenten
1,050	2,900	94,78
1,148	3,161	94,56
1,615	4,465	94,88.

Hiernach wird die Zusammensetzung durch die Formel:

welche einen Gehalt von SO_3 :

94,69 Proc.

erfordert.

Eine hiermit nahe übereinstimmende Zusammensetzung haben die Flüssigkeiten, welche sich einerseits in dem noch etwas gallertartiges Residuum enthaltenden Gemische und andererseits in den Produkten befinden, aus welchen sich in Folge eines geringen Ueberschusses von englischer Schwefelsäure kleine Partien der blättrigen Krystalle des Mitscherlich'schen Hydrats abgeschieden haben.

Die von der Gallerte abgeschiedene Flüssigkeit zeigte einen Gehalt

von SO_3 : 94,52 Proc.
94,55 Proc.

die andere, von den Krystallen getrennte Flüssigkeit enthielt

an SO_3 : 94,01 Proc.
93,87 Proc.

Es wurde auch eine Analyse der blättrigen, durch Auflegen auf einen trockenen Ziegelstein (unter dem Exsiccator) von der anhaftenden Säure befreiten Krystalle ausgeführt, wobei sich Folgendes ergab:

Substanz	Schwefels. Baryt	SO_3 in Procenten
1,155	3,035	90,14
0,882	2,306	89,68.

Demnach sind sie nach der Formel

zusammengesetzt, welcher ein Gehalt von

89,88 Proc. SO_3

entspricht.

Wie die Analyse der zuletzt erwähnten Flüssigkeiten erkennen läßt, so löst das beschriebene flüssige Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur weder erhebliche Mengen des festen unschmelzbaren, noch des Mitscherlich'schen Hydrats auf. In der Wärme dagegen werden erheblich größere Quantitäten von ersterem gelöst, und daher er-

starren solche Gemische beim Erkalten. Hieraus erklärt sich dann auch das Verhalten der an Hydrat reicheren Anhydridgemische, daß sie, ob kurz zuvor oder bereits früher erstarrt, in der Wärme fast ganz oder vollständig schmelzen, während diejenigen Gemische, welche nicht so viel Wasser als zur Bildung dieses Hydrats nöthig ist, enthalten, um so weniger festen Rückstand hinterlassen, je weniger Wasser sich darin befindet.

VIII. Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. von Oettingen über Temperatur und Adiabate; von R. Clausius.

Hr. von Oettingen hat in einem unter dem obigen Titel veröffentlichten Aufsätze¹⁾ verschiedene Einwände gegen meine Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie erhoben. Es haben über diesen Satz schon vielfache Discussionen stattgefunden und ich habe im ersten Bande der zweiten Auflage meines Buches über die mechanische Wärmetheorie Gelegenheit genommen, dieselben näher zu beleuchten. In gleicher Weise gedenke ich auch den erst nach Abschluß jenes Bandes erschienenen Aufsatz des Hrn. von Oettingen in einem späteren Bande meines Buches zum Gegenstande einer specielleren Besprechung zu machen. Da aber bis zum Erscheinen dieses Bandes noch eine ziemliche Zeit verfließen wird, und ein so langes Schweigen vielleicht zu dem Glauben Veranlassung geben könnte, daß ich die Einwände als richtig anerkenne, so möge es mir gestattet seyn, schon jetzt einige kurze Bemerkungen darüber hier folgen zu lassen.

1) Diese Ann. Ergänzungsband VII, S. 83.