

Schwefelsäure und Stickoxydul, und letzteres ist natürlich für den Bleikammerprocess verloren; kommt aber Dihydroxylaminsulfonsäure im Augenblick des Zerfalls gar mit schwefliger Säure zusammen, so geht der Condensationsprocess weiter, es entsteht Hydroxylaminsulfonsäure, welche ebenfalls dem Kammerprocess nicht nützen kann; es kann sogar Nitrilosulfonsäure auftreten. Man sieht, dass man, um Neben-reactionen zu vermeiden, dafür zu sorgen hat, dass jedem Molekül von Dihydroxylaminsulfonsäure möglichst oft Gelegenheit geboten ist, mit salpetriger Säure zusammenzutreffen; man muss also, — und damit stimmt die Praxis der Schwefelsäurefabrikanten überein — stets einen möglichst grossen Ueberschuss an nitrosen Dämpfen in der Kammer haben. Man hat ferner, im Fall die hier auseinandergesetzte Theorie richtig ist, zu erwarten, dass bei jedem Kammerprocess, vor Allem aber, wenn ein solcher Ueberschuss nitroser Gase nicht vorhanden ist, eine gewisse Menge von Nitrilosulfonsäure entsteht, welche natürlich, da sie gegen Säuren unbeständig ist, in Imidosulfonsäure, dann in Amidosulfonsäure übergehen und schliesslich in Gestalt von Ammoniak in Erscheinung treten muss. In der That lässt sich dies Auftreten von Ammoniak in den Bleikammern nachweisen; sobald der Betrieb so geregelt wird, dass die sich niederschlagende Kammersäure keine salpetrige Säure, wie es gewöhnlich der Fall ist, gelöst enthält, sondern etwas schweflige Säure, ist diese Säure ammoniakhaltig. In der chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt a. M. wird eine Bleikammer derartig betrieben; in der Rohsäure aus dieser Kammer wurde einmal 0.0028 pCt., in einer andern Probe 0.0139 pCt. Ammoniak gefunden.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

245. Karl Seubert: Nachtrag zu der Mittheilung über Zinnbromwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 8. April.)

Hr. Prof. K. Preis in Prag macht mich darauf aufmerksam, dass die Zinnbromwasserstoffsäure und einige ihrer Salze schon früher von ihm in Gemeinschaft mit B. Rayman dargestellt wurden.

Sie erhielten die Säure in farblosen feinen Nadeln von der Formel $H_2SnBr_6 \cdot 8H_2O$, das Natriumsalz zeigte die gleiche Zusammensetzung wie das von mir erhaltenen.

Da die betreffende Stelle (Ann. Chem. Pharm. 223, 329) zu meinem Bedauern beim Nachschlagen der Literatur übersehen wurde, beeile ich mich, dies meiner Mittheilung über Zinnbromwasserstoffsäure (S. 794) ergänzend nachzutragen.

Tübingen, den 6. April 1887.

246. J. Chasanowitsch: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure.

(Eingegangen am 31. März.)

Ueber den Process der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure (resp. deren Methylester) liegen verschiedene einander widersprechende Angaben vor. Nach einigen Autoren sollen dabei phosphorfreie Producte entstehen, nach andern — Couper und Anschütz — phosphorhaltige. Die Angaben Ersterer stimmen mit einander nicht ganz überein; nach Chiozza¹⁾ ist das destillirte Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure Chlorbenzoylchlorid; nach Gerhardt²⁾ ist das nicht destillirte Product Chlorsalicylsäure; nach Drion³⁾ ist das destillirte Product ein Gemisch beider Chloride; nach Kolbe und Lautermann⁴⁾ soll das Destillat aus einem Gemisch von Salicylsäurechlorid, Chlorbenzoylchlorid neben wenig Salicylsäuretrichlorid bestehen. Kekulé⁵⁾ gibt an, das Destillat sei unreines Chlorbenzoylchlorid. Auch in Betreff der Bildung von Phosphoroxychlorid, der Siedepunkte des Destillats und des Verhaltens gegen Wasser differiren die Angaben sehr.

Dagegen stimmen die Angaben von Couper und Anschütz ziemlich gut überein. Nach Couper⁶⁾ tritt nur ein Molekül Phosphorpentachlorid in die Reaction und es entstehen nur Spuren von Phosphoroxychlorid. Beim Destilliren des Reationsproductes geht bei 290° ein Körper über von der Zusammensetzung $C_7H_4Cl_3PO_3$, den er »Trichlorphosphate de Salicyles« nennt; mit Wasser behandelt liefert das Destillat Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure, aber

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 318.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 89, 363.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 314.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 184.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 149.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 109, 370.