

241. Henry E. Armstrong: Ueber einige Reactionen mit Schwefelsäureanhydrid und eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

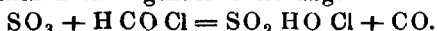
(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte Schützenberger*) eine Methode zur Bereitung des Chlorkohlenoxyds, welche darin besteht, Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 einwirken zu lassen; ausserdem bildet sich bei der Reaction das Pyroschwefelsäurechlorid



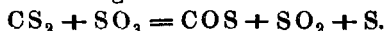
Zu derselben Zeit hatte ich denselben Versuch im hiesigen Laboratorium gemacht und da meine Beobachtungen über das erhaltene Chlorid nicht ganz mit denen von Hrn. Schützenberger übereinstimmen, sehe ich mich veranlaßt hier beiläufig meine Resultate mitzuthemen. Ich fand nämlich, dass das Chlorid nicht bei 130°C . wie Hr. Schützenberger angiebt, sondern zwischen $144^\circ - 148^\circ$ siedete, bei einem Barometerstande von 755^{mm} ; also ungefähr wie das von Hrn. Rose aus Halbchlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid dargestellte Chlorid. Uebrigens ist es sehr schwer, das Chlorid rein zu erhalten, und es bedurfte sehr oft wiederholter Rectificationen, um es von dem von mir angegebenen Siedepunkte zu bekommen.

Ich habe Schwefelsäureanhydrid noch auf andere organische Haloidverbindungen einwirken lassen; mit Chloroform erhielt ich aber nicht einfach das Chlorid und Chlorformyl HCOCl , wie zu erwarten war, sondern Kohlenoxyd, Pyroschwefelsäurechlorid und Williamsons Schwefelsäureoxychlorid $\text{SO}_2 \text{HOCl}$. Wenn das Chlorformyl HCOCl überhaupt entsteht, so setzt es sich im Entstehungsmomente mit SO_3 um, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Aber meine Beobachtungen leiten mich zu dem Glauben, dass das Chlorformyl auch nicht vorübergehend sich bilde. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und gleich beim ersten Zusatze von CHCl_3 fängt Gasentwicklung an. Bromoform verhält sich ähnlich. Auch mit $\text{C}_2 \text{Cl}_4$, $\text{C}_2 \text{Cl}_6$ und $\text{CNO}_2 \text{Cl}_3$ habe ich Versuche angestellt und werde nächstens darüber berichten.

Die erstaunliche Leichtigkeit womit das Schwefelsäureanhydrid ein Sauerstoffatom abgiebt, führte mich zu der Idee, es könnte sich durch seine Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff Kohlenoxysulfid bilden, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



*) Comptes rendus LXIX, 852.

Der Versuch hat meine Erwartung durchaus bestätigt. Bringt man ungefähr gleiche Aequivalente Schwefelsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff zusammen und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit eine regelmässige Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas riecht sehr stark nach schwefeliger Säure, von dieser aber und Schwefelkohlenstoff befreit, besitzt es alle die Eigenschaften des von Than entdeckten Kohlenoxysulfids. Seine Zusammensetzung wurde auch durch Analyse, durch Verpuffung mit Sauerstoff bestimmt.

Nach vollendeter Einwirkung erwies sich der Rückstand, nach Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes, als reiner Schwefel.

Mit Versuchen über die Verdichtung des Kohlenoxysulfids und über die gleichzeitige Einwirkung dieses Gases und Natriums auf Phenol bin ich jetzt beschäftigt.

Beim Erhitzen von Chromsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren, bei 180° habe ich ebenfalls die Bildung von kleinen Quantitäten Kohlenoxysulfids beobachtet.

Correspondenzen.

242. Ch. Friedel, aus Paris den 10. December 1869.

Die Sitzung der Akademie vom 22. November bot nichts, was für die Chemie von Interesse war, ausser eine Mittheilung von Hrn. Bontemps, welche sich auf die Färbung bezog, der Fensterscheiben und Spiegelgläser unterworfen sind, welche man der Einwirkung des Lichts aussetzt. Hr. Pelouze hat diese Wirkung dem immer in diesen Substanzen enthaltenen Schwefel zugeschrieben. Nachdem Hr. Bontemps durch Versuche, welche Hr. Gaffield und er selbst anstellte, gefunden hat, dass sehr reine, mit kohlensaurem Natron bereitete Gläser sich mindestens ebenso schnell färben, als die Sulfate enthaltenden, und dass die End-Färbung, nachdem sie durch gelb und zwiebschalensfarben hindurch gegangen ist, violett wird, ist er der Ansicht, dass diese Wirkung durch eine Peroxydation der Oxyde von Eisen und Mangan hervorgerufen wird, indem letzteres sich zuletzt oxydirt.

Sitzung vom 29. November.

Hr. Valson ist der Ansicht, dass man sich der Messung der Capillarerscheinungen, welche verschiedene Körper zeigen, bedienen kann, um die molekulare Wirkung dieser Körper zu vergleichen. Er misst also, um nach diesem Gesichtspunkt hin Chlor, Brom und Jod zu vergleichen, diejenigen Mengen von Flüssigkeit, welche in einer