

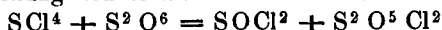
Aus der Mutterlauge des Aethenyltriamidobenzols werden sehr kleine Krystalle erhalten, die wahrscheinlich Tetramidobenzol sind. Die dafür erhaltenen Zahlen lassen sich bis jetzt mit der Theorie nicht ganz in Einklang bringen. Mit einer eingehenden Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt und hoffe ich der Chemischen Gesellschaft über den Verlauf derselben bald Mittheilung machen zu können.

246. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber die Existenz und die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 13. Novbr.)

Ueber die Chloride des Schwefels liegen sehr viele, aber zum Theil einander widersprechende Angaben vor. Ohne dieselben alle aufzählen zu wollen, bemerken wir nur, dass Carius*) aus vielen von ihm angestellten Versuchen schloss, dass der sogenannte Einfach-Chlorschwefel ein Gemenge von Halbchlorschwefel mit einem noch unbekanntem der schwefeligen Säure entsprechenden Chloride sei, während Hübner und Guerout**) durch Einleiten von Kohlensäure in Chlorschwefel, der in der Kälte mit Chlor gesättigt war, eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Einfach-Chlorschwefels $S\text{Cl}^2$ erhielten, woraus sie zu schliessen scheinen, dass $S\text{Cl}^4$ nicht existirt. Carius stützt seine Ansicht hauptsächlich darauf, dass er durch Einwirkung des braunen (mit Chlor gesättigten) Chlorschwefel auf Benzoesäure und Alkohol Chlorthionyl erhalten hatte, welches freilich nicht für sich isolirt, sondern nur durch eine Gemenge-Analyse nachgewiesen war. In der That liess eine Bildung von Chlorthionyl die Wahrscheinlichkeit sehr gross erscheinen, dass in einem in der Kälte mit Chlor gesättigten Chlorschwefel eine Verbindung $S\text{Cl}^4$ enthalten sei. Die Angabe von Hübner und Guerout widersprach dem nicht, denn durch den anhaltenden Kohlensäurestrom konnte, indem aus allen in $S\text{Cl}^2$ und Cl^2 zerfallenen Molekülen das Chlor stetig fortgeführt wurde, durch Dissociation schliesslich nur $S\text{Cl}^2$ übrig bleiben. Es kam also darauf an, auf eine sichere und unzweideutige Weise die Bildung von Thionylchlorür nachzuweisen. Es ist uns dies durch Einwirkung von Chlorschwefel und Chlor auf Schwefelsäureanhydrid gelungen und zwar in dem Maasse, dass sich diese Reaction geradezu als vortheilhafte Darstellungsmethode des Thionylchlorürs eignet.

Die Einwirkung konnte hierbei nach der Gleichung



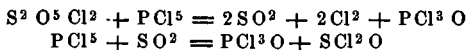
*) Ann. Chem. Pharm. CVI, 322.

**) Zeitschr. f. Chem. 1870, 455.

vor sich gehen, indem es wenig wahrscheinlich war, dass sich das Chlorid*) $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$, welches sich sonst auf keine Weise aus dem Schwefelsäureanhydrid erhalten lässt, entstehen würde.**) 22 grm. $\text{S}^2 \text{Cl}^2$, welche durch eine Kältemischung bis -19^0 abgekühlt waren, wurden daher vollständig mit Chlor gesättigt und dann aus einer kleinen Retorte 50 grm. wasserfreie Schwefelsäure, welche in etwa dem gleichen Gewicht Schwefelsäurehydrat gelöst waren, hinduzestillirt, während dessen ein Chlorstrom immerfort durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet wurde. Dadurch bildete sich zuerst eine krystallinische Masse, welche aber nicht beständig war, sondern bald wieder zerfloss als die Kältemischung mit Wasser von 0^0 vertauscht wurde. Schweflige-

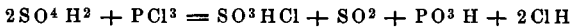
*) In einer Correspondenz aus Petersburg (d. Ber. V. 332) wird angegeben, dass Gustavson durch Einwirkung von Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid das Chlorid $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ erhalten habe. Es wäre von Interesse, wenn Hr. Gustavson darüber etwas Näheres mittheilen würde.

**) Ich theile bei dieser Gelegenheit einige mir von Prof. A. Geuther zugegangene Privatmittheilungen mit, die sich auf früher von mir angestellte Versuche beziehen. PCl^5 wirkt wie ich nachgewiesen in der Kälte nicht merklich, in der Wärme unter Bildung von $\text{PCl}^3 \text{O}$ und SO^2 und Cl^2 statt der von $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ ein (Jena, s. Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 235). Es war zu untersuchen, ob nicht bei ganz allmählicher Einwirkung in der Kälte $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ entstehen würde. A. Geuther hat deshalb $\text{S}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^2$ mit PCl^5 zu gleichen Mischungsgewichten in zugeschmolzene Glasröhren eingeschlossen und dieselben erst bei Winterkälte (1870/71) im Sonnenschein und darauf das ganze Jahr 71 und den Winter von 1872 wieder im vollen Sonnenschein stehen lassen. Einige Tage nach dem Zusammenbringen hatte sich der Inhalt verflüssigt und war von grünlicher Farbe. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Chlor und die Flüssigkeit erwies sich bei der Destillation als ein Gemenge von SOCl^2 , POCl^3 und $\text{S}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^2$. Die Einwirkung war daher nach den Gleichungen



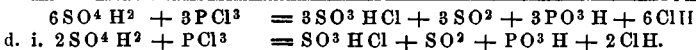
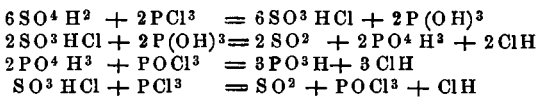
verlaufen, so dass also auch so statt $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ dessen Componenten entstanden waren.

Ich habe ferner früher angegeben (l. c.), dass durch Einwirkung von PCl^3 auf $\text{SO}^4 \text{H}^2$ sich $\text{SO}^3 \text{HCl}$, HCl und $\text{P}^2 \text{O}^5$ bilde. Nach A. Geuther entsteht jedoch statt $\text{P}^2 \text{O}^5$, $\text{PO}^3 \text{H}$, indem der bei der Destillation erhaltene Rückstand mit PCl^5 Salzsäure und $\text{PCl}^3 \text{O}$ gab. Die Einwirkung geht daher nach der Gleichung



vor sich. So wurde aus 10 grm. PCl^3 und 14 grm. $\text{SO}^4 \text{H}^2$ nach der Einwirkung ein Rückstand ($\text{SO}^3 \text{HCl} + \text{PO}^3 \text{H}$) = 14 grm. erhalten, genau so viel als berechnet, ebenso betrug das Gewicht des zähflüssigen Rückstandes nach der Destillation 6 grm., während die Rechnung 5,8 grm. verlangt.

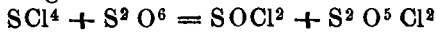
Um hierbei den Uebergang des trivalenten in den pentavalenten Phosphor zu erklären, nimmt A. Geuther folgende Uebergangsgleichungen an



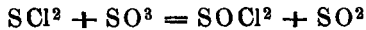
Dass PCl^3 in der angegebenen Weise auf $\text{SO}^3 \text{HCl}$ wirkt, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen. A. M.

Säure entwickelte sich erst gegen Ende der Operation und nicht in erheblichen Mengen. Es wurde sodann Kohlensäure durch die Flüssigkeit, welche zuletzt etwas erwärmt wurde, hindurchgeleitet um alles etwa absorbirte Chlor zu entfernen und dann das Produkt der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurden so 56 grm. farbloses $S^2 O^5 Cl^2$ und 22 grm. noch schwach gelbgefärbtes $SOCl^2$ erhalten, welche Flüssigkeiten leicht durch ihren Siedepunkt und durch ihr Verhalten gegen Wasser identificirt werden konnten.

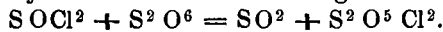
Der Vorgang bei dieser Reaction war nach unserer Voraussetzung durch die Gleichung



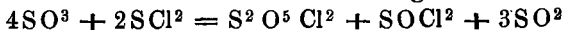
ausgedrückt; er liess sich aber zunächst auch noch anders deuten. Es könnte nämlich das Thionylchlorür durch directe Oxydation von SCl^2 entstanden sein:



und durch Einwirkung eines Theils des Thionylchlorürs auf das Schwefelsäureanhydrid sich dann $S^2 O^5 Cl^2$ gebildet haben:

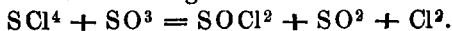


Wir liessen daher zunächst Thionylchlorür auf Schwefelsäureanhydrid einwirken und fanden in der That das obige Gleichung realisiert wurde; unter Entwicklung von viel schwefliger Säure bildete sich nahezu die berechnete Menge $S^2 O^5 Cl^2$. Man könnte daher die oben besprochene Reaction auch nach der Gleichung



verlaufend auffassen. Allein man sieht sofort, dass, abgesehen von der Menge der gebildeten schwefligen Säure, nach dieser Gleichung, sich nur die Hälfte der Menge $S^2 O^5 Cl^2$ bilden würde, die nach der ersten Formel entstehen müsste. Nach dieser mussten sich 67 grm., nach letzterer 37,5 grm. bilden. Wir erhielten 56 grm., also kann kein Zweifel sein, dass die Reaction nach der angegebenen Gleichung verlief, denn man konnte durch die nachherige Behandlung der Flüssigkeit wohl weniger, niemals aber mehr als die wirklich vorhandene Menge $S^2 O^5 Cl^2$ erhalten. Die von uns gegen Ende der Operation beobachtete geringe Menge von SO^2 erklärt sich leicht aus der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das gebildete Thionylchlorür. Dass die Menge des letzteren geringer ausfiel als die berechnete, hat in der leichten Flüchtigkeit dieser Verbindungen seinen Grund.

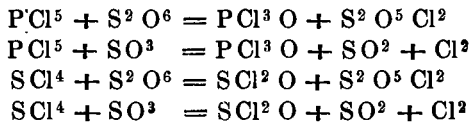
Wir haben ferner den Versuch noch auf die Weise angestellt, dass wir die doppelte Menge Chlorschwefel anwandten. Die Reaction verlief dann nach der Gleichung:



Ebenso wie bei der Einwirkung von PCl^5 in diesem Verhältniss zerfällt also hierbei das Chlorid $SO^2 Cl^2$ in seine Componenten.

Aus diesen Angaben geht also hervor, dass SCl^4 wirklich existirt

und zwar bei einer Temperatur von -19° in einem Zustande der Dissoziation, so dass also die Moleküle theilweise aus SCl^4 theilweise aus SCl^2 und Cl^2 bestehen. Dasselbe wirkt analog dem Phosphorsuperchlorid:

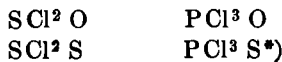


Ebenso wie das Phosphorsuperchlorid in höherer Temperatur in Chlor und PCl^3 zerfällt, so dass durch einen Gasstrom, der die zersetzten Moleküle stetig trennt, nur PCl^3 zurückbleibt, wird auch SCl^4 in SCl^2 und Cl^2 gespalten, nur dass hier die Zersetzung schon bei viel niedrigerer Temperatur vor sich geht, als beim Phosphorchlorid. Daher ist es sehr erklärlich, dass Hübner und Guerout durch Einleiten von Kohlensäure in mit Chlor gesättigten Chlorschwefel das Chlorid SCl^2 erhielten, während diese Flüssigkeit beim Einleiten von Chlor sich einer Substanz gegenüber, welche alle im Moment gebildeten Moleküle SCl^4 sofort in die beständige Verbindung SOCl^2 überführte, sich völlig als SCl^4 verhielt.

Hiernach existiren also ganz wie beim Phosphor zwei Chloride des Schwefels:



und von diesen leiten sich ab:

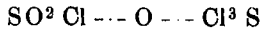


Das Chlorid $\text{S}^2 \text{Cl}^2$ führt daher eigentlich mit Unrecht den Namen Chlorschwefel, es müsste eigentlich, wie schon Carius vorgeschlagen Schwefelsulphochlorid heissen.

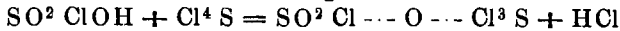
Wir haben weiter noch die Einwirkung von SCl^4 auf $\text{SO}^3 \text{HCl}$ untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist hierbei die Einwirkung dieselbe wie auf das Schwefelsäureanhydrid, wenn man während der ganzen Operation immerfort Chlor einleitet, nur dass dann etwa $\frac{2}{3}$ des Chlorschwefels als SCl^4 , die übrigen $\frac{1}{3}$ als SCl^2 wirken, was sich aus den erhaltenen Mengen der entstandenen Produkte berechnen lässt. In der Kälte jedoch erhielten wir eine feste krystallinische, sehr leicht zersetzbare Masse, welche in ihren äusseren Verhalten ganz der von Millon**) beschriebenen Verbindung $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Cl}^4$, deren Studium wir ebenfalls begonnen haben, gleicht. Diese Substanz kann die rationelle Formel

*) Vergl. Carius Ann. Chem. Pharm. CVI, 325.

**) Ann. de chim. et de phys. (3) XXIX, 237.



haben und dann nach der Gleichung



entstehen.

Mit dem Studium dieser Verbindung sind wir noch beschäftigt und beabsichtigen ebenso die Analogie zwischen SCl^4 und PCl^5 noch weiter zu verfolgen.

Carlsruhe, Chem. Laborat. des Polytechnikums 12. Nov. 1872.

247. C. Scheibler: Ueber die Einwirkung der alkalischen Kupferlösung auf Rohrzucker und Gemische von Rohrzucker und Traubenzucker.

Aus einer im vorigen Hefte dieser Berichte S. 881 veröffentlichten Correspondenz aus Paris ersehe ich, dass Hr. E. Feltz der Academie in der Sitzung vom 21. October über Versuche berichtet hat, aus denen er folgert, dass Rohrzucker die alkalische Kupferlösung auch reduciren, und die Bestimmung des Traubenzucker's neben Rohrzucker mittelst der Trommer'schen Reaction folglich zu hohe Resultate ergebe.

Ich erlaube mir hier daran zu erinnern, dass ich bereits im Jahre 1869*), gelegentlich einer Besprechung von Versuchen, welche Hr. Dubrunfaut über das angebliche Vorkommen von Glucose in den Rübenrohzzuckern und Raffinaden veröffentlichte, hervorhob, dass die Lösung des Rohrzuckers für sich allein die alkalische Kupferlösung zu reduciren vermöge und dass die Menge des sich ausscheidenden Kupferoxyduls von der Dauer der Operation abhängt. Den Versuchen Dubrunfaut's entgegen, hob ich speciell hervor, dass es nicht immer statthaft sei, auf einen Glucosegehalt in den Raffinaden u. s. w. zu schliessen, wenn diese in geringer Menge die Kupferlösung afficirten.

Wörtlich sagte ich (a. a. O.):

„Lässt man nämlich aus einer Bürette eine Rübenzucker-Lösung von bekanntem Gehalt, die man auf Glucose untersuchen will, in eine abgemessene, im Kochen erhaltene Quantität Fehling'scher Kupferlösung in streng vorgeschriebener Weise eintropfen, so hängt die Menge verbrauchter Zuckerlösung nach Cubik-Centimetern lediglich davon ab, wie rasch oder langsam man operirt. Bei raschem Eintropfenlassen in kleinen Zeitpausen wird man viel Zuckerlösung ver-

*) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein. Bd. XIX, S. 386.