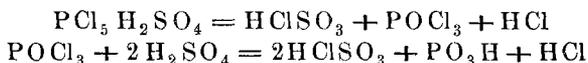


77. Max Müller: Beiträge zur Kenntniss der Monochlorschwefelsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die innere Structur der von R. Williamson bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Constitution der Säuren aufgefundenen Monochlorschwefelsäure SO_3HCl , ist, obgleich in neuerer Zeit vielfach damit gearbeitet wurde, noch immer nicht mit Sicherheit festgestellt.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Schwefelsäurehydrat. Die Bildung zweier Schichten, wie dieses Baumstark¹⁾ angiebt, habe ich bei keiner Darstellung beobachten können²⁾. Der nach der Destillation bleibende Rückstand besteht, wie ich in Uebereinstimmung mit St. Williams³⁾ gefunden habe, aus Metaphosphorsäure. Die Bildung der Letzteren wird durch einen Versuch verständlich, welcher zeigte, dass 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit 2 Mol. Schwefelsäurehydrat neben reichlicher Salzsäureentwicklung 2 Mol. Monochlorschwefelsäure und 1 Mol. Metaphosphorsäure lieferte. Man sieht ein, wesshalb bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Schwefelsäurehydrat kein Phosphoroxychlorid im Destillat auftreten kann; den hierbei stattfindenden Vorgang muss man durch zwei Gleichungen interpretiren

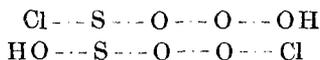


Uebrigens ist diese Verbindung, wie auch schon R. Williamson nachwies, direct aus ihren Componenten darstellbar.

Trocknes Salzsäuregas wird von wasserfreier Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung aufgenommen. Will man grössere Mengen auf diesem Wege darstellen, was immer geschehen muss, wenn man absolut reiner Substanz bedarf, so destillirt man zweckmässig ein Gemenge von Phosphorsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure im Salzsäureströme.

Die nach beiden Methoden dargestellten Monochlorschwefelsäuren sind identisch.

Es wäre denkbar, dass, wenn man, wie dieses wohl als bewiesen erachtet werden darf, die Schwefelsäure als eine unsymmetrische Verbindung betrachtet, zwei isomere Monochlorschwefelsäuren existirten.



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXL, 75.

²⁾ Die beste Ausbeute an reinem Produkt erhält man, wenn 400 gr. Phosphor-pentachlorid zu 700 gr. mässig rauchender Schwefelsäure getragen werden. Die Ausbeute beträgt nach der Destillation c. 600 gr.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1869, 665.

Um zu entscheiden, welche Structur der auf den oben beschriebenen Wegen dargestellten Monochlorschwefelsäure zukommt, schien es mir nach vielfachen Versuchen, welche aber bisher noch zu keinem abgerundeten Resultat führten, am zweckmässigsten, die Salze und Aether einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Die Salze werden leicht durch Einwirkung der freien Säure auf Chloride erhalten. Die Einwirkung erfolgt schon in der Kälte und ist von reichlicher Salzsäureentwicklung begleitet. Die Reindarstellung ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft. Mit Wasser zerfallen dieselben in Salzsäure und saures schwefelsaures Salz, mit Alkohol in Salzsäure und äthylschwefelsaures Salz. Für sich erhitzt, entweicht Chlor und schwefelige Säure, schwefelsaures Salz bleibt als Rückstand.

Versuche, durch Metalle das Chlor fortzunehmen und so, falls dasselbe an den Schwefel gebunden ist, durch Schwefelbindung zweier Moleküle Dithionsäure



zu erhalten, blieben vorläufig noch ohne Erfolg.

Es lassen sich hieraus auf die Structur noch keine bestimmten Schlüsse ziehen; ich richtete deshalb meine Aufmerksamkeit dem Aether zu.

R. Williamson giebt an, denselben durch Erhitzen von Chloräthyl mit Schwefelsäureanhydrid erhalten zu haben. Es resultirt jedoch hier, wie dieses auch schon Armstrong beobachtete, eine Gemenge zweier Körper. Ich werde unten darauf zurückkommen.

Aethylen verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit der Monochlorschwefelsäure; dieselbe vermehrt dabei das Volumen beträchtlich und nimmt eine dunkle Färbung an. Entweicht das Aethylen einige Zeit unabsorbirt, so kann man den Process als beendigt betrachten. Es gelingt so leicht, in einem Tage 500 gr. Säure vollständig zu sättigen.

Die erhaltene Flüssigkeit lässt sich nur im stark luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destilliren. Bei einem Druck von ca. 100^{mm} geht bei 93—95° fast die ganze Menge über, während in der Retorte ein geringer, dunkel gefärbter Rückstand bleibt. Das Destillat, ein farbloses, leichtbewegliches, an feuchter Luft schwach rauchendes Liquidum besitzt einen stechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch. Eine vollständige Analyse gab Zahlen, welche genau auf die Zusammensetzung des Aethyläthers der Monochlorschwefelsäure stimmen. Der Analogie nach in der Zusammensetzung mit dem Chlorkohlensäure-Aethyläther würde diese Verbindung wohl als Chlorschwefelsäure-Aethyläther bezeichnet werden müssen.

Dieser Aether ist schwerer als Wasser, er zersetzt sich langsam

in der Kälte, schnell beim Erwärmen damit in Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol. Aethylschwefelsäure wird dabei keine Spur gebildet.

Concentrirte Kalilauge zersetzt ihn schnell beim Erhitzen, es entweichen Ströme von Chloräthyl, und schwefelsaures Kalium wird gebildet. Alkoholisches Kali bewirkt dieselbe Zersetzung schon in der Kälte, es entweicht Chloräthyl und schwefelsaures Kalium scheidet sich ab.

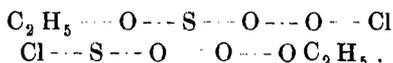
Lässt man den Aether in Alkohol tropfen, so findet augenblicklich heftige Erhitzung statt; es geht lebhaft Chloräthyl fort, während Aethylschwefelsäure gebildet wird. Auch reiner Amylalkohol setzt sich damit um zu Chloräthyl und Amyloxydschwefelsäure. Dieser Versuch zeigt, dass das entweichende Chloräthyl aus dem Aether stammt.

Eigenthümlich verläuft die Einwirkung auf Zinkstaub und Wasser. Die Reaction ist ungemein heftig, Chloräthyl entweicht stürmisch, und unterschwefligsaures Zink entsteht.

Reiner Wasser- und Alkoholfreier Aether löst ohne Zersetzung, selbst wenn man diese Lösung auf 100° anhaltend erhitzt, tritt keine Veränderung ein. Auch der Aether selbst lässt sich ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzen; steigert man jedoch die Temperatur auf 170°, so findet vollständige Zerstörung statt.

Die Veränderungen, welche trockenes, ätherisches und wässriges Ammoniak hervorruft, bin ich eben im Begriff, näher zu untersuchen.

Von dem Chlorschwefelsäure-Aethyläther würden wie von der Monochlorschwefelsäure zwei Isomere denkbar sein.



Die erste Verbindung wäre nichts Anderes als das Chlorid der Aethylschwefelsäure. Es müsste mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Salzsäure zerfallen. Nun aber giebt der in Frage stehende Aether unter keinen Umständen diese Säure, es bleibt daher nur übrig, ihm die zweite Formel zuzuschreiben.

Hieraus folgt aber direct die Structur der Monochlorschwefelsäure: man muss annehmen, dass in ihr das Chlor an den Schwefel gebunden ist.

Ich erwähnte oben kurz die Entstehung des Aethers aus Chloräthyl und Schwefelsäure-Anhydrid. Leitet man zu wasserfreier Schwefelsäure einen langsamen Strom Chloräthyl, so findet sofort unter Wärmeentwicklung Vereinigung beider Körper statt. Nach kurzer Zeit ist das Anhydrid verschwunden und in eine ölige Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe lässt sich nicht destilliren, ohne sofort eine tiefgehende Zersetzung zu erleiden. Sie besteht aus einem in Wasser löslichen und einem darin unlöslichen Körper, derselbe vom Wasser getrennt erwies sich als Chlorschwefelsäure-Aethyläther. Die wässrige Lösung wurde zur Entfernung der freien Salz- und Schwefelsäure mit

Bleicarbonat und Silberoxyd geschüttelt, bis von beiden Metallen etwas in Lösung gegangen war; dieselben wurden sodann aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aber schon nach einigem Stehen schneller beim Erhitzen zeigte es sich, dass sowohl wieder Salz- wie Schwefelsäure aus der Verbindung ausgetreten war. Die Lösung wurde nun unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur Entfernung der Salzsäure längere Zeit gekocht und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Nach dem Abdampfen hinterblieb ein leichtlösliches Salz, welches anhaltend bei 180° getrocknet die Zusammensetzung des isäthionsauren Baryiums besass.

Es wirft sich nun die Frage auf: wie ist der Körper, der bei der Zersetzung mit Wasser Isäthionsäure als Endprodukt liefert, entstanden.

Durch directe Addition des Chloräthyls zu dem Schwefelsäure-Anhydrid hätte neben dem Chlorschwefelsäure-Aethyläther auch noch die diesem isomere Chloräthylschwefelsäure entstehen können. Diese dürfte aber mit Wasser keine Schwefelsäure, auch keine Salzsäure abspalten und würde nicht mit so grosser Leichtigkeit in Isäthionsäure übergehen. Ich erwähne, dass ich nach dieser Säure vergeblich gesucht habe. Es wurde vielmehr wahrscheinlich, dass der in Wasser lösliche Körper ein Product der Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf den Chlorschwefelsäure-Aethyläther sei.

Ich destillirte daher zu dem aus Aethylen und Monochlorschwefelsäure erhaltenen Aether eine reichliche Menge Schwefelsäure-Anhydrid. In der Kälte war die Reaction nicht vollständig, sie wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Die erhaltene ölige Flüssigkeit löste sich klar in Wasser und gab nach dem durch längres Kochen die Salzsäure entfernt war, mit Baryumcarbonat ein Salz, welches ebenfalls die Zusammensetzung des isäthionsauren Baryums besass.

Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass Schwefelsäure-Anhydrid und Chloräthyl in erster Linie den Chlorschwefelsäure-Aethyläther liefern, dieser aber sodann bei der niederen Temperatur zum Theil durch überschüssiges Anhydrid eine Veränderung erfährt.

Die Eigenschaften der Salze dieser Säure stimmen mit den bisherigen Angaben über die isäthionsauren Salze nicht überein. Sie krystallisiren sämmtlich schlecht aus wässriger Lösung. Das Baryumsalz löst sich in 65 pCt. Alkohol in nicht unbedeutender Menge; aus dieser Lösung schiessen beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure grosse wasserhelle Krystalle an. Das Kaliumsalz krystallisirt aus heissem 80 pCt. Alkohol in schönen Nadeln; dieselben zeigen nach dem Trocknen über Schwefelsäure prächtigen Atlasglanz und sehen der sublimirten Benzoessäure täuschend ähnlich. Sie schmelzen gleichgültig ob über Schwefelsäure oder anhaltend bei 150° getrocknet bei

190° (angegebener Schmelzpunkt des isäthions. Kalium 300—350°) und erstarren nach dem Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse.

Es ist aber unwahrscheinlich, dass ich eine isomere Isäthionsäure unter den Händen habe; ich glaube eher annehmen zu dürfen, dass die Angaben über die Isäthionsäure nicht correct sind.

Ich bereite mir soeben grössere Mengen dieser Säure; die Ausbeute ist so reichlich, dass dieses keine Schwierigkeiten bietet. Auch stelle ich mir aus wasserfreier Schwefelsäure Alkohol, ebenso wie aus Carbylsulfat Isäthionsäure dar. Die Salze derselben werde ich genau vergleichen. Das Resultat hoffe ich in kürzester Zeit der Gesellschaft vorlegen zu können.

78. Karl Heumann: Vorlesungsversuche über Verbrennung.

(Eingegangen am 14. März.)

Zum Nachweis, dass der innere dunkle Theil der Leuchtflammen noch unverbranntes Gas enthält, bedient man sich in Vorlesungen in der Regel einer schräg in eine leuchtende Gasflamme gehaltenen Glasröhre, in welcher jene Gase aufsteigen und sich dann am oberen Ende der Röhre entzünden lassen, oder man lässt die Gase mittelst eines Aspirators in eine Glocke saugen und kann dann ihre verbrennliche Natur direkt constatiren. Immerhin wird durch das Einführen einer Röhre in die Flamme eine Abkühlung derselben hervorgerufen, als deren Resultat der Zuhörer leicht geneigt ist, das Auftreten unverbrannter Gase aufzufassen, ein Uebelstand, welchem folgender, meines Wissens noch nicht beschriebener, Versuch begegnet.

Wenn das Innere einer Leuchtflamme noch unverbrannte Gase oder Dämpfe enthält, so muss ein Sauerstoff- oder Luftstrom, in diesen dunkeln Theil der Flamme eingeführt, gerade so verbrennen, wie dies durch die Versuche über umgekehrte Verbrennung des Sauerstoffs in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Leuchtgas u. s. w. anschaulich gemacht wird. Der von mir hierfür construirte und auf Anwendung von Leuchtgas berechnete Apparat besteht aus einem 30 Cm. langen¹⁾, 6 Cm. weiten vertikal befestigten Glaszylinder, dessen untere Oeffnung ein zweimal durchbohrter Kork verschliesst. Durch die Mitte desselben ist eine vertikale 40 Cm. lange und 1.2 Cm. weite Glasröhre (die Lufröhre) eingeschoben, welche durch ein die obere Mündung des Cylinders überdeckendes Drahtnetz soweit hindurchge-

¹⁾ Ich gebe diese Zahlen nur als Beispiel passender Grösse des Apparates, denn auf das Gelingen des Versuchs sind die Dimensionen selbstverständlich fast ganz ohne Einfluss.