

gegen Feuchtigkeit ganz ausserordentlich empfindlich, so dass ihre sichere Handhabung grosse Schwierigkeiten hat.

Das Dichlorid ist sogar in Salpetersäure unlöslich, in der die übrigen alle löslich sind; es wird dagegen, wie schon Blomstrand beobachtete, von starker Salzsäure in der Hitze leicht gelöst und krystallisiert beim Erkalten in langen, glänzenden gelben Nadeln wieder aus, welche die Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{Cl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ haben. Bei 100° getrocknet, verlieren dieselben, ohne zu zerfallen, zwei Drittel des Wassers, jedoch auch etwas Salzsäure. Bei etwas höherer Temperatur ist der Verlust an Salzsäure beträchtlicher, der grösste Theil des Salzes verwandelt sich jedoch in wasserfreies MoCl_2 , das die Form der Krystalle beibehält und aus Salzsäure wieder krystallisiert erhalten werden kann.

Ueber die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der z. Th. prachtvollen Aichloride soll später berichtet werden.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums, Juli 14, 1873.

269. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber die Existenz und die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels¹⁾.

Zweite Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren²⁾ Mittheilung haben wir nachgewiesen, dass mit Chlor in niedriger Temperatur gesättigter Chlorschwefel sich gegen Schwefelsäureanhydrid so verhält wie Vierfach-Chlorschwefel. Wir haben jetzt diesen Vierfach-Chlorschwefel selbst isolirt und die Dissociation desselben, sowie diejenige des Zweifach-Chlorschwefels genau untersucht.

67.5 Grm. reiner Chlorschwefel S_2Cl_2 , welcher durch eine Kältemischung auf -20 bis -22° abgekühlt war, wurde mit sammt der Kältemischung auf einer Waage tarirt und dann ein langsamer Strom trocknen Chlors eingeleitet. Nach etwa vierstündigem Einleiten waren 50.0 Grm. Chlor aufgenommen, also etwa 72.8 pCt. Chlor in der Flüssigkeit erhalten. Die Kältemischung wurde nun erneuert, wiederum tarirt und dann nach sechsstündigem Einleiten von Chlor eine abermalige Gewichtszunahme von 56 Grm. beobachtet. Bei weiterem Einleiten

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung wird in einem der nächsten Hefte der Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

²⁾ Diese Berichte V, 924.

wurde kein Chlor mehr aufgenommen, im Gegentheil trat in Folge von Verflüchtigung von etwas Chlorschwefel eine geringe Gewichtsabnahme ein. Es waren also im Ganzen 106.0 Grm. Cl aufgenommen, eine Menge, welche dieser nach der Formel S Cl_4 berechneten von 106.5 Grm. sehr nahe kömmt. Zur Analyse schien es nicht wohl möglich, eine Partie des Chlorschwefels abzuwägen, da jedenfalls Zerkümmerung des Gefässes vorauszusehen war. Es wurde deshalb durch eine enge, mit Glashahn versehene Röhre, vermittelst eingeleiteten Chlors ein beliebiger Theil des Chlorschwefels aus dem Gefäss, in welchem er mit Chlor gesättigt, herausgepresst und in einer Uförmigen an einem Schenkel geschlossenen Rohre (wie sie Gay-Lussac zur Chlorbestimmung anwandte), welche mit Salpetersäure theilweise gefüllt war, zersetzt. Da weiter nichts als Schwefel und Chlor in der Verbindung erhalten war, so konnte aus der Bestimmung von beiden die Zusammensetzung ermittelt werden. Es wurden so folgende Zahlen erhalten:

Berechnet nach d. Formel S Cl_4 .		Gefunden.		
		I	II	Mittel.
Cl =	81.61	80.89	82.28	81.59
S =	18.39	19.11	17.72	18.41
	100.00.			

Eine genauere Uebereinstimmung konnte nicht wohl erwartet werden, da leicht durch Absorption etwas mehr Chlor aufgenommen werden, oder bei dem Hinüberdrücken des Chlorschwefels etwas Chlor entweichen konnte.

Sättigt man also bei -20 bis -22° Schwefelsulfochlorid ($\text{S}_2 \text{Cl}_2$) mit Chlor, so hat das entstandene Produkt die Zusammensetzung des Vierfachchlorschwefels.

Der Vierfachchlorschwefel bildet eine leichtbewegliche, gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der, vielmehr rothen, des Zweifach-Chlorschwefels, wesentlich unterscheidet. Ausserhalb der Kältemischung verliert er sofort unter Aufkochen Chlor, sich dabei so stark abkühlend, dass das Gefäss in welchem es enthalten, in eine Kältemischung von -10° hineingebracht, in der concentrirten Kochsalzlösung sich mit einer dicken Eiskruste umgab. Nach Aufhören des Kochens aus dieser Kältemischung herausgenommen zeigte der Chlorschwefel bei einer äusseren Temperatur von 0° noch eine Temperaturerniedrigung von -12° , die sich im Verlauf einer Stunde nur wenig erhöhte.

Eine Untersuchung der Zusammensetzung von Chlorschwefel, der bei verschiedenen Temperaturen (von -20° bis $+130^\circ$) mit Chlor gesättigt war, ergab folgenden Dissociationsverlauf des Vier- und Zweifach-Chlorschwefels:

Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels¹⁾.

Temp.	Diff.	S Cl ₄	S Cl ₂	Diff.	Zunahme f. 1°
-22°		100.00	0.00		
15	7°	41.95	58.05	58.05	8.3
10	5	27.62	72.38	13.22	2.6
* 7	3	21.97	78.03	5.66	1.9
* 2	5	11.93	88.07	10.04	2.0
*+0.7	2.7	8.87	91.13	3.06	1.1
6.2	5.5	2.43	97.57	6.44	1.1

Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels.

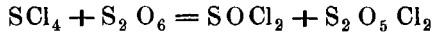
Temp.	S Cl ₂	S ₂ Cl ₂	Diff. für 10°	berechnet.
*+20	93.45	6.55	6.23	6.00
30	87.22	12.78	6.41	12.19
50	75.41	24.59	5.79	24.57
65	66.78	33.22	6.36	33.85
85	54.06	45.94		46.13
90	26.48	73.52	7.03	73.52
100	19.45	80.55	7.10	80.53
110	12.35	87.65	6.91	87.54
120	5.44	94.56	5.44	94.55
130	0.00	100.00		

Die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels verläuft demnach sehr schnell und zeigt im Allgemeinen einen der Dissociation der Gase ähnlichen Verlauf. Die Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels ist eine sehr langsame und von der der Gase verschieden. Von 20—85° lässt sich dieselbe durch die lineare Gleichung $y = 0.619 x - 6.638$ von 90—130° durch $y = 0.701 x + 10.34$ ausdrücken, worauf sich die in der Tabelle enthaltenen Zahlen unter „berechnet“ beziehen. Setzt man in der ersteren Gleichung $y = 0$, so wird $x = 10.3$ d. h. ein bei 10.3° mit Chlor gesättigter Chlorschwefel S₂Cl₂ wird vollständig in Zweifach-Chlorschwefel übergeführt sein. Zwischen 85 und 90° muss die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung liegen; es tritt hier ein plötzlicher Sprung in der Dissociation ein, über dessen Grund spätere Versuche (unter verschiedenem Drucke ausgeführte), welche wir uns vorbehalten, Auskunft geben müssen. Der Zweifach-Chlorschwefel ist hiernach verhältnissmässig beständig, indem bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigtes Schwefelsulfochlorid fast vollständig aus Zweifach-Chlorschwefel besteht.

Um nachzuweisen, dass das durch Sättigung von Schwefelsulfochlorid mit Chlor in niedriger Temperatur erhaltene Produkt nicht

¹⁾ Die aus früheren Analysen von Carius (Ann. Chem. Pharm. 106, 291) berechneten Zahlen sind mit * bezeichnet.

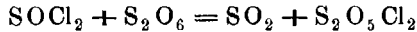
durch blosse Absorption gebildet sei, haben wir noch das Verhalten desselben gegen Schwefelsäureanhydrid, welches wir früher schon studirt, näher verfolgt. Diese Einwirkung konnte nach der Gleichung verlaufen:



Diese Gleichung verlangt aus 30 Grm. $\text{S}_2 \text{ Cl}_2$ 52.9 Grm. SO Cl_2 und 92.0 Grm. $\text{S}_2 \text{ O}_5 \text{ Cl}_2$; wir erhielten 52 Grm. SO Cl_2 und 86.0 Grm. $\text{S}_2 \text{ O}_5 \text{ Cl}_2$. Bei Anwendung von gleichen Molekülen Chlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Man sollte also nur Thionylchlorür erhalten. Es bildet sich jedoch durch Einwirkung eines Theiles desselben auf das Schwefelsäureanhydrid auch immer etwas (wenn auch nur wenig) Pyroschwefelsäurechlorid, gemäss der Reaktion



Diese Einwirkung kann mit Vortheil zur Darstellung des Thionylchlorürs angewandt werden. —

Es ist somit nachgewiesen, dass Vierfach-Chlorschwefel in niedriger Temperatur wirklich existirt, und dass derselbe, ähnlich wie P Cl_5 leicht zwei Atome Chlor verliert, um in die beständigere Verbindung S Cl_2 , (analog P Cl_3) überzugehen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

270. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber Schwefeloxytetrachlorid.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Millon¹⁾ gibt an, dass man durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel, weisse Krystalle erhalte und Carius²⁾ bestätigte diese Angabe. Zur Darstellung derselben soll man nach Millon in einen 4 bis 5 Liter fassenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Ballon 20 bis 30 Grm. mit Chlor gesättigten Chlorschwefel bringen, dann 2 bis 3 Grm. Wasser zugeben, schütteln, und neues Chlor einleiten und dies so lange wiederholen, bis das Schwefelchlorid zu einer krystallinischen Masse geworden ist. Durch Sublimation im Chlorstrom gereinigt, sollen die Krystalle dann nach der Formel $\text{S}_2 \text{ O}_2 \text{ Cl}_4$ zusammengesetzt sein. Die Analysen von Millon stimmen hiermit nur annähernd, die von Marchand³⁾ sehr

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 29, 237; Jahresber. für 1850, 75.

²⁾ Ann. Pharm. 106, 295.

³⁾ J. pr. Chem. 22, 507.