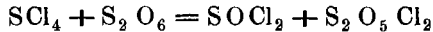


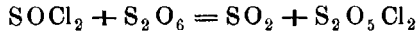
durch blosse Absorption gebildet sei, haben wir noch das Verhalten desselben gegen Schwefelsäureanhydrid, welches wir früher schon studirt, näher verfolgt. Diese Einwirkung konnte nach der Gleichung verlaufen:



Diese Gleichung verlangt aus 30 Grm.  $\text{S}_2 \text{ Cl}_2$  52.9 Grm.  $\text{SO Cl}_2$  und 92.0 Grm.  $\text{S}_2 \text{ O}_5 \text{ Cl}_2$ ; wir erhielten 52 Grm.  $\text{SO Cl}_2$  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  $\text{PCl}_5$  leicht zwei Atome Chlor verliert, um in die beständigere Verbindung  $\text{S Cl}_2$ , (analog  $\text{PCl}_3$ ) 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.)

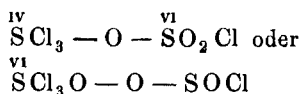
Millon<sup>1)</sup> gibt an, dass man durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel, weisse Krystalle erhalte und Carius<sup>2)</sup> bestätigte diese Angabe. Zur Darstellung derselben soll man nach Millon in einen 4 bis 5 Liter fassenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten 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 Marchand<sup>3)</sup> sehr

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

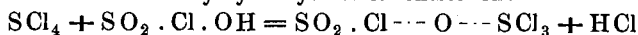
<sup>2)</sup> Ann. Pharm. 106, 295.

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. 22, 507.

schlecht überein. In der Absicht, diese interessante Verbindung näher zu studiren, haben wir zunächst versucht, dieselbe durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Chlorschwefel darzustellen, aber wie wir unser Verfahren auch modificirten, wir erhielten nach Wochen-langem Einleiten von Chlor stets nur sehr wenig einer gelbweissen, schmierigen Masse, welche sich auf keine Weise reinigen liess. Wir mussten uns deshalb nach einer neuen Darstellungsmethode umsehen. Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $S_2O_3Cl_4$  konnte unserer Ansicht nach folgendermassen constituirt sein:

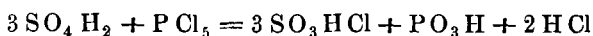


Eine Verbindung von der durch erstere Formel ausgedrückten Constitution konnte möglicherweise durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Sulfurylhydroxylchlorid entstehen:



Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt, so dass sich auf diese Weise die gesuchte Verbindung fast quantitativ erhalten lässt.

Zur Darstellung des Sulfurylhydroxylchlorids<sup>1)</sup> haben wir es für zweckmässig gefunden, Phosphorchlorür zu Schwefelsäure, durch welche ein ziemlich schneller Strom von Chlor hindurchgeleitet wird, hinzutropfen zu lassen. Man braucht dann nicht Phosphorsuperchlorid darzustellen und vermeidet das lästige allmähliche Eintragen dieser Verbindung in die Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Einmal mit etwas Schwefelsäure destillirt ist es vollkommen rein.

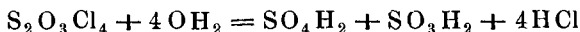
Zur Darstellung des Schwefeloxytetrachlorids, wie wir obige Verbindung benannt haben, mischt man gleiche Moleküle Chlorschwefel und Hydroxylchlorid, kühlt die Mischung ab durch Schnee und Kochsalz bis auf  $-18^\circ$  und leitet einen Strom trocknen Chlors ein. Es beginnt dann nach einiger Zeit eine sehr bedeutende Salzsäureentwicklung indem sich gleichzeitig eine feste Masse, zuerst um das Einleitungsrohr (welches man sehr weit nehmen muss), dann an den Wänden ausscheidet. Nachdem der Kolbeninhalt zu einer breiförmigen Masse erstarrt ist, hält man die Temperatur am besten auf  $-13^\circ$  und fährt mit dem Chloreinleiten unter öfterem Durchstechen der oben gebildeten

<sup>1)</sup> Hr. W. Müller (diese Ber. VI, 227) hat diese Verbindung „Monochlorschwefelsäure“ genannt; es ist dies gerade so, als ob man das Chloracetyl, Monochloressigsäure oder das Glycolchlorhydrin, Monochlorglycol nennen wollte. Der (nicht richtige) Name Chlorkohlensäureäther hat wohl Veranlassung dazu gegeben.

Kruste und Umschütteln fort, bis die Masse vollständig fest geworden. Dann entfernt man die Kältemischung und leitet noch so lange Chlor ein, bis die Masse fast weiss geworden, worauf man das anhängende Chlor durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Es wurden so aus 135 Grm.  $S_2Cl_2$  und 233 Grm.  $SO_3HCl$  statt 508 Grm.  $S_2O_3Cl_4$  480 Grm. also 95 pCt. der berechneten Menge erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

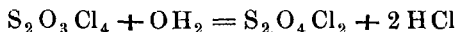
|    | Berechnet. |       | Gefunden. |
|----|------------|-------|-----------|
| S  | 25.24      | 25.53 | 25.38     |
| Cl | 55.85      | —     | 55.37     |
| O  | 18.91      | —     | —         |
|    | 100.00     |       |           |

Das Schwefeloxytetrachlorid ist in völlig reinem Zustande eine weisse, krystallinische Masse, welche durch etwas anhängendes Chlor leicht gelblich gefärbt erscheint und dann dem Phosphorsuperchlorid täuschend ähnlich sieht. Der Geruch ist eigenthümlich, sehr reizend, die Schleimhäute stark afficirend. Mit kaltem Wasser zerfällt es nach der Gleichung:

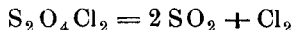


Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur tritt ausserdem auch noch freier Schwefel auf und zwar umsomehr, je wärmer das Wasser ist. Es zischt mit dem Wasser wie Hydroxychlorid. In schlecht geschlossenen Gefässen oder unter einer Glocke neben Wasser zerfliesst es unter Entwicklung von  $HCl$ ,  $Cl$  und  $SO_2$  zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche bei der Destillation Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid lieferte.

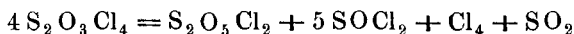
Es bildet sich wahrscheinlich zuerst  $S_2O_4Cl_2$



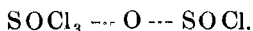
welche letztere Verbindung dann theilweise nach der Gleichung:



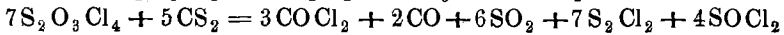
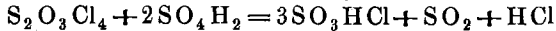
zerfällt. — Das Schwefeloxytetrachlorid schmilzt bei  $57^\circ$  unter Entwicklung von Chlor und schwefliger Säure, indem sich zugleich ein Theil in weissen feinen Nadeln (wie Eisblumen aussehend) verflüchtigt. Die entstandene Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten nur theilweise und besteht grösstentheils aus Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid:



Auch bei längerem Aufbewahren erleidet die Verbindung eine Veränderung, indem sie sich (auch in Glasröhren eingeschmolzen) in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe ist noch nicht untersucht; vielleicht besteht sie aus der theoretisch möglichen Isomeren



Die Einwirkung auf Schwefelsäurehydrat und auf Schwefelkohlenstoff ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Besonders die letzte Umsetzung ist wegen der massenhaften Entwicklung von Phosgen bemerkenswerth. Auf Phosphorsuperchlorid wirkt die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht ein. — Auch durch Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf sehr stark abgekühlten mit Chlor gesättigten Chlorschwefel (Vgl. diese Ber. V, 925) bildet sich etwas einer festen Substanz, welche mit Schwefeloxytetrachlorid identisch zu sein scheint. Wir behalten uns das weitere Studium des Schwefeloxytetrachlorids vor, und der eine von uns wird auch analoge Verbindungen, wie  $\text{SnCl}_3 \text{--- O --- SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl --- O --- SO}_2\text{Cl}$  darzustellen versuchen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

## 271. A. Michaelis und G. Koethe: Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Natron und von schwefliger Säure auf Jodblei.

(Eingegangen am 20. Juli.)

S. Zinno<sup>1)</sup> gibt an, dass sich durch Einwirkung von Jod auf schwefligsaures Natron ein jodschwefligsaures Natron  $\text{J}_2\text{SO}_2(\text{ONa})_2$  durch direkte Addition erhalten lasse. Da uns dieses Salz und besonders die Bildung desselben für die Constitution der schwefligen Säure von grosser Wichtigkeit schien, so haben wir die Versuche Zinno's wiederholt, aber durchgehends negative Resultate erhalten.

Nach Zinno sollen 127 Grm. Jod zu einer abgekühlten Lösung von 63 Grm. schwefligsaurem Natron hinzu gesetzt, geradeauf jodschwefelsaures Natron bilden, und dies mit essigsaurem Blei dann einen weissen und nicht einen gelben (von gebildetem Jodnatrium herrührenden) Niederschlag geben. Bei Ausführung dieses Versuches entwickelte sich, sowohl in verdünnten als concentrirten Lösungen des schwefligsauren Natrons auch bei starker Abkühlung stets nach Zusatz von etwa der Hälfte der angegebenen Menge Jod schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthielt dann Jodnatrium und schwefelsaures Natron. Sie gab deshalb auch stets mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Wurde dagegen nur wenig Jod zu dem schwefligsauren Natron gesetzt, so wurde in der That mit essigsaurem Blei ein weisser Niederschlag erhalten, der sich aber als schwefligsaures Blei erwies. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass Jodblei sich durch schwefligsaures Natron vollständig in schweflig-

<sup>1)</sup> N. Rep. Pharm. 20, 449.