

89. K. Heumann und P. Köchlin: Zur Kenntniss des Pyrosulfurylchlorids.

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids ist schon mehrfach, aber mit sehr verschiedenen Resultaten bestimmt worden. Rose¹⁾ fand 4.3 bis 4.5, Rosenstiehl²⁾ 3.7 und 5.6 (bei 202°) und Lieben bemerkte hierzu, dass die Formel $S_2O_5Cl_2$ nicht mit diesen Zahlen übereinstimme, und vielleicht Dissociation in Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid stattfinde.

Ogier³⁾, welcher dieses Thema neuerdings aufnahm, konnte indess weder aus Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid, noch aus anderen vielleicht bei einer Dissociation des Pyrosulfurylchlorids zu erwartenden Produkten letzteres synthetisch darstellen und folgerte daher, dass dasselbe ohne Dissociation oder Zersetzung, also normal verdampfe. Da er indess bei einer Reihe von Dampfdichtebestimmungen niemals die der Theorie entsprechende Dichte 7.42, sondern nur 3.3 bis 3.8 fand, so schloss er daraus, dass Pyrosulfurylchlorid im normalen Dampfzustand nur die Hälfte der Dichte besitze, welche die jenem Körper seither beigelegte Formel $S_2O_5Cl_2$ erfordert.

Um die Richtigkeit dieser höchst auffallenden Versuchsergebnisse zu prüfen, haben wir (schon im vergangenen Herbst) verschiedene Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, welche indess mit denjenigen Ogier's nicht übereinstimmen.

Zunächst hatte Ogier die Möglichkeit einer Dissociation des Pyrosulfurylchlorids in Chlor und die von Rose⁴⁾ beschriebene Verbindung S_2O_5 nicht in Betracht gezogen, und so versuchten wir, nachdem es uns ebenfalls nicht gelungen war, Pyrosulfurylchlorid durch Vereinigung von Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd darzustellen, die Synthese aus Chlor und dem gemeinsamen Anhydrid der Schwefel- und schwefligen Säure zu bewerkstelligen.

Trotzdem genau nach Rose's Angaben verfahren wurde, konnten wir nicht die geringste Einwirkung des Schwefeldioxyds auf Schwefelsäureanhydrid beobachten, und es gelang auch nicht einen Tropfen der von Rose allerdings auch nur in sehr geringer Menge erhaltenen Flüssigkeit, welche die Formel S_2O_5 besitzen soll, zu isoliren. Auch als ein Gemenge von trockenem Chlorgas und Schwefeldioxyd zu auf 0° abgekühltem Schwefelsäureanhydrid geleitet wurde, blieben die Gase

1) Pogg. Ann. 44, 291.

2) Compt. rend. 53, 658.

3) Compt. rend. 94, 217.

4) Pogg. Ann. 39, 173.

unabsorbirt und eine Synthese des Pyrosulfurylchlorids konnte somit auch auf diesem Wege nicht bewirkt werden.

Zur Darstellung des Pyrosulfurylchlorids, welches zu Dampfdichtebestimmungen dienen sollte, benutzten wir die Methoden von Michaelis (SO_3 und PCl_5) und Rose ($\text{SO}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_4$), erhielten aber bei Anwendung der ersteren, trotz vielfachen Fraktionirens, kein absolut phosphorfreies Produkt. Das nach der zweiten Methode dargestellte, durch Fraktionirung gereinigte Produkt kochte bei $145-147^\circ$ und erwies sich bei der Analyse als rein.

0.9230 g Pyrosulfurylchlorid wurden im Glaskügelchen unter Wasser zersetzt. Die eine Hälfte der auf 500 ccm verdünnten Flüssigkeit wurde mit Silbernitrat, die andere mit Chlorbaryum gefällt.

	Theorie für $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	Gefunden
S	29.77	29.77 pCt.
Cl	33.02	32.74 »

Die Dampfdichtebestimmungen wurden mit dem ganz frisch destillirten Material nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode unter möglichster Vermeidung der Berührung der Substanz mit feuchter Luft ausgeführt. (Das Quecksilberverdrängungsverfahren konnte nicht angewandt werden, da das Metall angegriffen wird.) Die genannte Methode bietet neben ihren sonstigen bekannten Vorzügen für die vorliegende Untersuchung den besonderen Vortheil, dass sich ein normales Verdampfen der Substanz durch rasch beendeten, gleichmässigen Luftaustritt aus dem Apparat dokumentirt, während bei allmählicher Dissociation oder Zersetzung längere Zeit hindurch vereinzelte Luftblasen sich entwickeln.

Bei der Bestimmung im Anilindampf (184°) entwickelte sich in kaum einer halben Minute fast die ganze überhaupt austretende Luftmenge, dann aber, als wir den Versuch schon fast als beendet ansahen, kamen noch während einer Viertelstunde in grossen Zeitintervallen einzelne Blasen. Eine scharfe Grenze zwischen der ersten Entwicklung und der nachträglichen Luftverdrängung war jedoch nicht gut fest zu halten. Dass die Luft im Apparat vor Beginn des Versuches vollkommen stabiles Volumen angenommen hatte, und selbst nach längerer Zeit das Wasser in der Luftaustrittsröhre noch denselben Stand einnahm, braucht kaum besonders erwähnt zu werden.

Versuch I. Im Anilindampf. 184° .¹⁾

0.0812 g Substanz gaben 12.35 ccm Volum.

$B = 724$ mm; $t^q = 23.5^\circ$; $t^w = 18^\circ$.

$D = 5.84$.

¹⁾ t^q = Temp. des Quecksilbers im Barometer.

t^w = Temp. des über Wasser gemessenen Luftvolums.

Versuch II. Im Naphtalindampf. 212°.
 0.0701 g Substanz gaben 13.05 ccm Vol.; $t^q = 24^\circ$; $t^w = 18^\circ$. B = 724 mm.
 D = 4.77.

Bei Versuch II dauerte der Luftaustritt im Ganzen 25 Minuten, was auf fortschreitende Zersetzung hindeutet.

Versuch III. Im Schwefeldampf 442°.

a) 0.0754 g Substanz gaben 25.55 ccm Volum.

B = 725.3; $t^q = 20.5$; $t^w = 18^\circ$.

D = 2.58.

b) 0.0744 g Substanz lieferten 25.95 ccm Volum.

B = 722.5; $t^q = 24.5$; $t^w = 18.5^\circ$.

D = 2.55.

Die beiden letzten Versuche waren jeweils in etwa 30 Sekunden beendet, ein Beweis, dass bei der sehr hohen Temperatur die völlige Zersetzung der Substanz sehr rasch erfolgte.

Diese Bestimmungen zeigen, dass der Dampf des Pyrosulfurylchlorids nicht zwischen 160 bis 442° constant die Hälfte der normalen Dichte zeigt, wie Ogier gefunden zu haben glaubt, sondern dass die Dichte bei nicht zu weit über dem Siedepunkt liegenden Temperaturen der normalen Grösse 7.42, welche die Formel $S_2O_5Cl_2$ verlangt, nahe kommt.

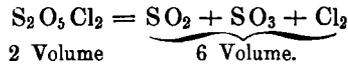
Hr. Konowaloff¹⁾ gab neuerdings an, bei Anwendung eines aus Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid dargestellten Pyrosulfurylchlorids noch höhere, der Theorie entsprechende Zahlen erhalten zu haben; ein etwaiger Gehalt des von uns benutzten Pyrosulfurylchlorids an Chlorsulfonsäure kann jedoch nicht die Ursache der von uns gefundenen niedrigeren Dichten sein, weil — wie die folgende Abhandlung zeigt — Pyrosulfurylchlorid, welches unmittelbar vor der Dampfdichtebestimmung über Phosphorperoxyd fraktionirt wurde und also keine Chlorsulfonsäure enthalten konnte, nicht höhere Zahlen ergab.

Bei Anwendung stärkerer Hitze macht sich die Zersetzung des Pyrosulfurylchlorids in bedeutenderem Maasse geltend; aber wenn auch vorübergehend Zahlen erhalten werden können, welche der Hälfte der normalen Dampfdichte entsprechen, so wird man sie nur auffassen dürfen als bedingt durch Zwischenstufen der fortschreitenden Zersetzung.

Bei der Temperatur des siedenden Schwefels (442°) erscheint das Molekül des Pyrosulfurylchlorids völlig gespalten, denn die hier gefundene Dampfdichte beträgt $\frac{1}{3}$ der normalen und entspricht also vollkommen der von Rose bei höherer Temperatur beobachteten Zer-

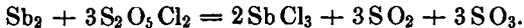
¹⁾ Compt. rend. 45, 1284.

setzung des Pyrosulfurylchlorids in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelsäureanhydrid, denn



Die Reaktionen des Pyrosulfurylchlorids sind noch wenig untersucht worden. Mit Ammoniak zusammengebracht liefert es nach Rose eine weisse krystallinische Masse, deren wässrige Lösung gleiche Theile Salmiak und pyrosulfaminsaures Ammonium enthält; nach Rosenstiehl bildet es mit Chromaten Chromylchlorid und mit Natriumacetat Acetylchlorid, und Armstrong und Pike erhielten bei Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe Sulfosäuren, Sulfochloride und Sulfone. — Die nahen Beziehungen des Pyrosulfurylchlorids zu Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure liessen auch anderen Reagentien gegenüber ein ähnliches Verhalten erwarten.

Auf Antimon wirkt das Dischwefelsäurechlorid unter Selbst-erhitzung lebhaft ein, zunächst vermuthlich nach der Gleichung:



Zu 24 g gepulvertem Antimon wurden jener Gleichung entsprechend 34.5 g Pyrosulfurylchlorid tropfenweise zugefügt und zur Beendigung der Reaktion das Produkt noch am Rückflusskühler erwärmt.

Es entwichen Ströme von Schwefeldioxyd, aber auch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid wurde beobachtet. Bei der Destillation konnten 26 g Antimontrichlorid (statt 45 g) erhalten werden, welches durch seinen Schmelzpunkt (72°) und Siedepunkt (210°), sowie durch die Reaktion mit Wasser identificirt wurde. In der Retorte aber blieben etwa 20 g weissen, nichtflüchtigen Antimonsulfates zurück, welches als secundäres Produkt durch Einwirkung des gebildeten Schwefelsäureanhydrids auf Antimon oder Antimontrichlorid zu betrachten ist.

Beim Erhitzen von Pyrosulfurylchlorid mit Schwefelblumen destillirte Chlorschwefel, und auf rothen Phosphor reagirte es äusserst lebhaft unter Bildung von Phosphortrichlorid. Auch auf Metalle, z. B. Eisen, Kupfer, Zink u. s. w. wirkt das Dischwefelsäurechlorid (theils unter Selbsterwärmung) unter Entwicklung von Schwefligsäuregas chlorirend ein.

Wie frühere Versuche gezeigt hatten, vermag Chlorsulfonsäure aromatische Sulfosäuren oder deren Salze in Sulfochloride zu überführen, und ebenso liess sich auch mit Hülfe des Pyrosulfurylchlorids diese Reaktion herbeiführen, doch musste, um ein gleichmässiges Durchtränken des Salzes zu erzielen, ein Ueberschuss an Pyrosulfurylchlorid angewandt werden. Dabei zeigte es sich jedoch, dass alsbald Disulfochloride gebildet werden.

20 g getrocknetes benzolsulfosaures Natrium wurden mit 40 g Pyrosulfurylchlorid kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt, worauf durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether 21 g (statt 30) Metabenzoldisulfochlorid erhalten wurde, dessen Amid, durch Behandlung mit concentrirtem Ammoniak und Umkrystallisirung in reinem Zustand gewonnen, den Schmelzpunkt 227° zeigte.

Ganz analog erhielten wir aus 20 g paratoluolsulfosaurem Natrium 24 g (statt 29) aus Aether krystallisirtes Paratoluoldisulfochlorid, dessen Amid dargestellt und durch den Schmelzpunkt 184° identificirt wurde.

Das Pyrosulfurylchlorid vermag also wie die Chlorsulfonsäure nicht nur das Chlor ohne Ersatz an Metalle und Metalloide abzutreten, sondern auch durch Austausch von Hydroxylgruppen gegen sein Chlor Säurechloride zu bilden, wobei dann gleichzeitig auch die sulfirende Wirkung mit zur Geltung kommt.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

90. G. Billitz und K. Heumann: Neue Bildungsweisen des Pyrosulfurylchlorids und der Chlorsulfonsäure.

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildung der Pyroschwefelsäure durch Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Schwefelsäure veranlasste uns zu dem Versuche, das Chlorid der Pyroschwefelsäure aus dem ersten Chlorid der Schwefelsäure, der Chlorsulfonsäure, mit Hülfe von Phosphorperoxyd als wasserentziehendem Mittel darzustellen.

Um eine durchgreifende Einwirkung zu erzielen, verwendeten wir einen Ueberschuss von Phosphorperoxyd und erwärmten 140 g Chlorsulfonsäure mit 130 g Phosphorperoxyd am Rückflusskühler. Nachdem die von Salzsäure- und Schwefligsäureentwicklung begleitete Reaktion beendet war, wurde abdestillirt und 121 g einer bei $135\text{--}150^{\circ}$ übergehenden Flüssigkeit erhalten. Dieselbe sinkt in Wasser in Form von Oeltropfen unter und löst sich erst nach längerer Zeit in demselben ruhig auf, während die Chlorsulfonsäure sich mit dem Wasser unter heftigem Zischen momentan vereinigt.

Die Ausbeute des erhaltenen rohen Pyrosulfurylchlorids betrug 93 pCt. der theoretischen. Zum Zweck der Analyse wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von Phosphorperoxyd, um etwa noch vorhandene Spuren von Chlorsulfonsäure zu zersetzen, fraktionirt und ein bei $145\text{--}147^{\circ}$ ($B = 724\text{ mm}$) siedendes Produkt erhalten, welches folgende analytische Resultate ergab: