

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 $135-150^{\circ}$ 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 $145-147^{\circ}$ ($B = 724$ mm) siedendes Produkt erhalten, welches folgende analytische Resultate ergab:

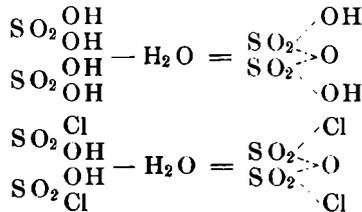
0.8266 g Substanz wurden im Glaskügelchen abgewogen, unter Wasser zersetzt und auf 500 ccm verdünnt. Die eine Hälfte wurde mit Silbernitrat, die andere mit Chlorbaryum gefällt.

0.4133 g Substanz ergaben 0.5512 g Chlorsilber, entsprechend 0.1363 g Chlor.

0.4133 g Substanz ergaben 0.9060 g Baryumsulfat, entsprechend 0.1245 g Schwefel.

	Gefunden	Theorie für $S_2O_5Cl_2$
S	30.12	29.77 pCt.
Cl	32.97	33.02 »

Die Bildung des Pyrosulfurylchlorids aus Chlorsulfosäure mittelst Phosphorpenoxyd steht somit ganz im Einklang mit der Bildung der Pyroschwefelsäure aus Schwefelsäure bei Einwirkung desselben wasserentziehenden Reagenses:



Das analysirte, ganz frisch über Phosphorpenoxyd abdestillirte Präparat wurde zu einer Dampfdichtebestimmung benutzt, da bekanntlich die seither publicirten Bestimmungen sehr differiren.

Wir bedienten uns der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode und benutzten den Dampf des Anilins (184⁰) als Wärmequelle; der Apparat wurde zuvor mit trockener Luft gefüllt.

Wie bei den in vorstehender Mittheilung erwähnten Versuchen, so war auch hier der Luftaustritt anscheinend nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute beendet, das erhaltene Volum 8.76 ccm ergibt $D = 5.89$. Doch begann ungefähr von hier an eine Zersetzung anzeigende, $\frac{1}{4}$ Stunde dauernde Entwicklung von weiteren 5 Luftblasen, bei deren Berücksichtigung das Volum 9.96 ccm und die Dichte zu 5.18 gefunden wird.

0.0585 g Substanz gaben 1) 8.76 ccm Volumen, 2) 9.96 ccm Volumen.

$$(B = 724 \text{ mm. } t^a = 16.5^0. \quad t^w = 17^0.)$$

$$D_1 = 5.89$$

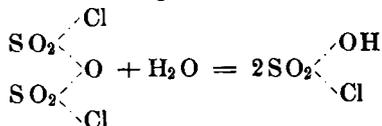
$$D_2 = 5.18.$$

Dieser Versuch bestätigt somit die in vorstehender Abhandlung erwähnte langsame Zersetzung des Pyrosulfurylchlorids während der Bestimmung seiner Dampfdichte.

Wie soeben nachgewiesen, entsteht Pyrosulfurylchlorid aus Chlorsulfosäure durch Wasserentziehung; aber auch die umgekehrte Reak-

tion, die Bildung der Chlorsulfosäure aus Pyrosulfurylchlorid durch Wasseraufnahme, ist uns gelungen. Wie schon Hr. P. Köchlin in seiner Dissertation vermuthet und auch neuerdings Hr. Konowaloff für möglich hält, zeigt Pyrosulfurylchlorid nach dem Verweilen an feuchter Luft einen Gehalt an Chlorsulfosäure, welcher die Dampfdichte herabzudrücken vermag.

Entsprechend der Gleichung:



wurden 40 g Pyrosulfurylchlorid mit 3 g Wasser erwärmt und das Produkt destillirt. Das Destillat ging zum grössten Theile zwischen 154—158° (B = 723 mm) über und zischte nunmehr mit Wasser sehr lebhaft. Einige selbst bei 280° nicht übergehende Tropfen verkohlten Papier, lösten sich ruhig in Wasser und bestanden der qualitativen Prüfung zufolge aus schwach chlorhaltiger Schwefelsäure. Die bei 154—158° übergegangene Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{S O}_3\text{HCl}$	$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$
S	27.69	27.46	29.77 pCt.
Cl	31.22	30.47	33.02 »

Hieraus ergibt sich, dass durch Zusatz von Wasser zu Pyrosulfurylchlorid in der That Chlorsulfosäure gebildet worden war, welcher jedoch noch etwas Pyrosulfurylchlorid anhing, das durch fraktionirte Destillation der naheliegenden Siedepunkte wegen, wie auch Konowaloff hervorhob, schwierig oder kaum zu trennen ist. Dass auch durch Berührung des Pyrosulfurylchlorids mit feuchter Luft Chlorsulfosäure gebildet wird, zeigte die Thatsache, dass reines Pyrosulfurylchlorid nach eintägigem Stehen im offenen Gefäss lebhaft bei Wasserzusatz zischte und dass bei der Destillation ein Theil der Flüssigkeit nun einen höheren Siedepunkt ergab; als Rückstand fand sich auch hier ein wenig Schwefelsäure.

Durch die hiermit nachgewiesene Bildung dieser Produkte des Pyrosulfurylchlorids mit feuchter Luft erklären sich z. Th. die so verschiednen gefundenen Dampfdichten, erwähnen doch sogar Schützenberger und Rosenstiehl, dass das nach ihrer Methode dargestellte Pyrosulfurylchlorid mit Wasser lebhaft zischt, was nur durch die darin enthaltene Chlorsulfosäure erklärt werden kann.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.