

eben die weniger hervortretende ist. Es bleibt jedenfalls nicht ohne Interesse, dass sich das Acetylen, einer der einfachsten aller Kohlenwasserstoffe, schon bei gewöhnlicher oder doch sehr wenig erhöhter Temperatur und unter Mitwirkung keiner anderen Reagentien als der eines Kupfersalzes und einer verdünnten Säure in ein hochmolekulares Condensationsproduct umwandeln lässt, welches unverkennbare Analogien darbietet einerseits mit den durch Vermoderungsprocessen entwickelter Art entstehenden Huminkörpern, andererseits mit den Substanzen vom Typus des Graphithydrates, welche in erster Hand pyrogenetischen Vorgängen ihre Existenz verdanken.

G o t h e n b u r g, im März 1897.

188. Br. Pawlewski: Ueber Sulfurylchlorid.

(Eingegangen am 1. April.)

In der chemischen Literatur findet man über die Eigenschaften dieses Körpers so abweichende Angaben, dass ich, bei Laboratoriumsarbeiten mit ihm näher in Berührung gekommen, es für nöthig gehalten habe, seine Eigenschaften näher zu erforschen; die erhaltenen Resultate führe ich weiter unten an.

Das durch dreimal auf einander folgende Destillationen aus dem Handelsproducte erhaltene Sulfurylchlorid ging in Grenzen von 0.5° über und erwies sich bei der Analyse als chemisch rein; der so gereinigte Körper wurde weiter untersucht.

Die Siedetemperatur dieses Körpers wird verschieden angegeben von $69-77^{\circ}$. Bei Anwendung eines von der Physikal.-techn. Reichsanstalt, Abth. II, geprüften Thermometers siedete dieser Körper in meinem Apparate¹⁾ in den Grenzen von $68.3-68.4^{\circ}$ bis auf den letzten Tropfen bei dem Drucke $B_{16.4^{\circ}} = 740$ mm. Die corrigirte Siedetemperatur dieses Körpers beträgt hiernach $69.1-69.2^{\circ}$ bei $B_0 = 760$ mm.

Das specifische Gewicht von Sulfurylchlorid wird ebenfalls verschieden in runden Zahlen und meist ohne Temperaturbezeichnung angegeben. Bei Befolgung der dilatometrischen, von mir bereits früher für die Untersuchung von Aethylchlorocarbonat angewandten Methode erhielt ich folgende Resultate:

$d_0 = 1.7045$	$d_{30} = 1.6553$
$d_{10} = 1.6888$	$d_{40} = 1.6394$
$d_{20} = 1.6711$	$d_{50} = 1.6244$

Corrigirtes specifisches Gewicht $d_{20}^1 = 1.66738$.

¹⁾ Diese Berichte 14, 88.

Das spezifische Lichtbrechungsvermögen dieses Körpers bestimmte ich mit Hilfe des neuen, verbesserten Refractometers von Pulfrich, wobei ich für Na-Licht folgende Resultate erhalten habe:

$$n_{19.5^\circ} = 1.44385$$

$$n_{20^\circ} = 1.44372$$

$$n_{31^\circ} = 1.44346$$

woraus man $R_M = M \frac{n-1}{d} = 135 \frac{1.44372-1}{1.66738} = 35.92$ berechnet. Bei der Annahme vierwerthigen Schwefels und der Constitution des

Sulfurylchlorids = $\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O} > \text{S} < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \end{array}$ berechnet man theoretisch auf Grund der für S, O und Cl von Kanonnikow, Le Blanc, Gladstone gefundenen Atomrefractionen die Molekularrefraction von Sulfurylchlorid auf

$$R_M = 8.90 + 2 \times 2.80 + 2 \times 10.63 = 35.76$$

$$\text{oder } R_M = 9.03 + 2 \times 2.80 + 2 \times 10.63 = 35.89.$$

Optisch haben diesen Körper Nasini und Costa untersucht, wie mir aus den Referaten bekannt ist, ihre Originalzahlen sind mir jedoch nicht zugänglich.

Kritische Temperatur. Der niedrige Siedepunkt einerseits, andererseits die Angaben von F. Krafft¹⁾, Heumann und Köchlin²⁾ und besonders diejenigen von Beckurts und Otto³⁾, dass dieser Körper bei 180° und 250° die normale Dampfdichte besitzt und bei 240–250° nicht dissociirt, bewogen mich, die Bestimmung der kritischen Temperatur dieses Körpers zu versuchen. Es ergab sich dabei, dass diese Angaben nicht genau sind. Der Körper siedet in einer zugeschmolzenen Röhre bei 125°, bei 160° wird er merklich gelb und die kritischen Erscheinungen nach dem ersten Erwärmen treten zwischen 217–252° auf, was von der Flüssigkeitsmenge im Röhrchen abhängig ist. Bei der Wiederholung des Erwärmens fällt die Temperatur der Nebelbildung anfangs merklich, später immer langsamer und mit der Zeit wird sie fast constant. Für zwei normal gefüllte Röhren wurde nach 18 auf einander folgenden Erwärmungen die Erniedrigung der kritischen Temperatur

$$\text{von } 251^\circ \text{ auf } 182.5^\circ$$

$$\text{und } > 249^\circ > 181.5^\circ$$

erhalten. Nach der Unterbrechung der Erwärmung ist in dem Röhrchen ein ziemlich bedeutender Druck vorhanden und der Inhalt ist gelb. Es erweist sich also, dass hier eine Zersetzung des Sulfurylchlorids stattfindet, die Temperatur 181.5° ist jedoch kein Maass einer

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der Chemie, Leipzig 1896, pg. 199.

²⁾ Diese Berichte 16, 602.

³⁾ Diese Berichte 11, 2060.

totalen Dissociation, da diese Temperatur auf Grund der für Cl_2 und SO_2 gefundenen kritischen Temperaturen zwischen 147.6° und 153.2° liegen muss; es ist nämlich:

$$\frac{1}{100} (52.5 \times 141 + 47.5 \times 155) = 147.6^\circ,$$

$$\frac{1}{100} (52.5 \times 148 + 47.5 \times 159) = 153.2^\circ.$$

Die Dissociation von Sulfurylchlorid ist bis jetzt wenig untersucht worden. Heumann und Köchlin erhielten für die Dampfdichte bei 184° die Zahl 4.50 und bei 442° die Zahl 2.36. Ungeachtet dessen, dass die theoretische Dampfdichte von $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 4.67$ ist, sehen sie diese nur einmal bestimmte Zahl 4.50 als normale Dampfdichte dieses Körpers an. Um mich zu überzeugen, in wie weit dieser Körper der Dissociation bei gewöhnlichem Druck unterliegt, ermittelte ich seine Dampfdichte; ich erhielt dabei folgende Zahlen:

$D_{130^\circ} = 4.66$	$D_{258^\circ} = 4.29$
$D_{160} = 4.63$	$D_{178} = 3.94$
$D_{180} = 4.53$	$D_{290} = 3.90$
$D_{220} = 4.50$	$D_{300} = 3.85$
$D_{240} = 4.49$	$D_{316} = 3.82$

Die erhaltenen Resultate beweisen also, dass Sulfurylchlorid bereits bei 160° einer theilweisen Dissociation unterliegt, dass es bei 180° und noch mehr bei 240 — 250° keine normale Dampfdichte besitzt, wie es die erwähnten Forscher angeben.

Nebenbei kann ich erwähnen, dass Sulfurylchlorid in eine Auflösung von Rhodankalium gegossen, keine bemerkbare Reaction hervorruft, dass jedoch beim tropfweisen Zufügen von Wasser zu Rhodankalium, welches vorher mit Sulfurylchlorid übergossen wurde, ein gelber Niederschlag entsteht, der oberflächlich dem »Canarin« ähnlich ist. Auf Calciumcarbid wirkt Sulfurylchlorid nicht ein. Wenn man es mit Phenylsenföf erwärmt, so entsteht ein weisser Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure einen Schmelzpunkt von 177° zeigt.

Die erwähnten Reactionen beabsichtige ich weiter zu verfolgen und auf Thionylchlorid auszudehnen.

Lemberg. Chem.-techn. Labor. der k. k. Techn. Hochschule.