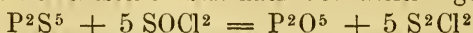


Ueber
Schwefelverbindungen.

Von
Dr. Hugo Prinz.

I. Ueber die Constitution des Schwefelchlorürs.

Carius¹⁾ hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, es sei der Halbchlorschwefel oder das Schwefelchlorür (S^2Cl^2) als Sulfochlorthionyl zu betrachten. Er stützt diese Ansicht vorzüglich auf die Einwirkung des fünffach Schwefelphosphors auf Chlorthionyl in zugeschmolzenen Röhren bei 150° , wobei Phosphorsäureanhydrid und Halbchlorschwefel entstehen soll nach der Gleichung:



analog wie Phosphorsulfochlorid aus Phosphoroxychlorid gebildet werde nach der Gleichung:



Seit dieser Zeit ist die Constitution des Schwefelchlorürs von den meisten Chemikern so angenommen worden.

Die folgenden Versuche wurden zu dem Zweck angestellt, diese Ansicht zu prüfen. Dies konnte in zweierlei Weise geschehen, einmal dadurch, dass versucht wurde durch directe Auswechslung der Hälfte des Schwefels im Schwefelchlorür gegen Sauerstoff zum Thionylchlorid zu gelangen und sodann umgekehrt durch directe Auswechslung des Sauerstoffs im Thionylchlorid das Schwefelchlorür zu erhalten.

A. Versuche das Schwefelchlorür in Thionylchlorid zu verwandeln.

1. Schwefelchlorür und Schwefligsäureanhydrid.

Zunächst wurde die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Schwefligsäureanhydrid versucht, welche beiden Substanzen sich nach der Gleichung:



umsetzen konnten.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 106, p. 325 und 331.

Zu 25 Gramm flüssigen Schwefligsäureanhydrid, der sich in einem Rohr von böhmischem Glase befand, welches in einer Kältemischung stand, wurden 20 Gramm ebenso abgekühltes Schwefelchlorür gegeben und die Röhre zugeschmolzen. Die erst getrennten Flüssigkeiten mischten sich als das Rohr Zimmertemperatur angenommen hatte nach dem Umschütteln vollständig. Da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht zu bemerken war, so wurde das Rohr einen Tag lang auf 80° und 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen desselben zeigte sich, dass auch bei dieser Temperatur eine Reaction nicht stattgefunden hatte.

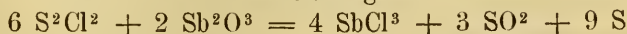
Auch Schwefeltetrachlorid wirkt, wie schon Michaelis und Schifferdecker¹⁾ fanden nicht auf Schwefligsäureanhydrid, und, wie ich mich überzeugt habe, selbst nicht beim Erhitzen im Rohr auf 80°—100°.

2. Schwefelchlorür und Antimonigsäureanhydrid.

Der Gleichung:



entsprechend wurden 6 Gramm Antimonigsäureanhydrid und 8,2 Gramm Schwefelchlorür im verschlossenen Rohr auf 120° während 3 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt hatte sich ganz in eine braunrothe Flüssigkeit verwandelt, aus welcher beim Erkalten sich ein krystallinischer Körper ausschied. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme entwich viel Schwefligsäureanhydrid. Nachdem das Rohr zum völligen Verjagen desselben in lauwarmes Wasser gestellt war, wurde der gesammte Inhalt in ein Destillationsgefäss umgeschüttet und destillirt. Ein Theil ging farblos über und erstarrte in der Vorlage krystallinisch, der andere zurückgebliebene Theil destillirte erst bei höherer Temperatur, einen braungelben Dampf bildend. Der farblos übergegangene erstarrte Theil verhielt sich wie Antimontrichlorid, er wurde durch Wasser wie dieses zersetzt, seine Lösung in Salzsäure liess mit Schwefelwasserstoff Antimontrisulfid fallen. Der zurückgebliebene Theil war Schwefel. Die Umsetzung hatte also kein Thionylchlorid geliefert, war vielmehr nach der Gleichung:



verlaufen.

3. Schwefelchlorür und Arsenigsäureanhydrid.

Unter Voraussetzung, dass die Reaction wie im vorigen Versuch vor sich gehen werde, wurden 6 Gramm As^2O^3 und 12,3 Gr.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 170; p. 21.

S^2Cl^2 in ein Rohr eingeschlossen und auf 120° erhitzt. Die Umsetzung ging leicht von statten, nach einigen Stunden war der Röhreninhalt eine homogene Flüssigkeit. Beim Erkalten schieden sich blättrige Krystalle aus. Als das Rohr in der Flamme geöffnet wurde, entwich viel Schwefligsäureanhydrid. Der übrige Röhreninhalt zeigte sich bei der Destillation als aus bei 132° destillirenden Arsenchlorür und Schwefel bestehend. Die Umsetzung hatte also ohne Bildung von Thionylchlorid nach der Gleichung:

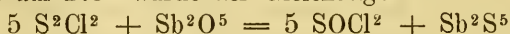
$6 S^2Cl^2 + 2 As^2O^3 = 4 AsCl^3 + 3 SO^2 + 9 S$
stattgefunden.

4. Schwefelchlorür und Phosphorigsäureanhydrid resp. Phosphorsäureanhydrid.

Angewandt wurde ein durch Verbrennen von Phosphor bei sehr beschränktem Luftzutritt entstandenes Gemenge von Phosphorigsäure — und Phosphorsäureanhydrid und Schwefelchlorür. Auch selbst als im verschlossenen Rohr bis auf 230° erhitzt worden war, hatte noch keine Einwirkung stattgefunden, denn bei der Destillation des Röhreninhaltes wurde die ganze Schwefelchlorürmenge wieder erhalten.

5. Schwefelchlorür und Antimonsäureanhydrid.

Antimonsäureanhydrid, erhalten durch Erhitzen von Antimonsäurehydrat auf 275° wurde der Gleichung:



entsprechend in ein Rohr eingeschlossen. Die Einwirkung begann schon bei Zimmertemperatur; innerhalb eines Tages hatten sich 2 Gramm Anhydrid in 4 Gramm Chlorür gelöst. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel Schwefligsäureanhydrid. Der halb-feste braune Röhrenrückstand wurde durch Pressen mit einem Glasstabe von einer beträchtlichen Menge einer braunen Flüssigkeit befreit, welche zwischen 135° und 138° überdestillirte und dabei einen Rückstand von in ihr gelösten Schwefel liess; sie war unverändert gebliebenes Schwefelchlorür, während die von ihr durch Pressen befreite krystallinische Masse nach ihrem Schmelzen und Destilliren sich als Antimontrichlorid erwies. Die Umsetzung hatte also analog wie beim Antimonigsäureanhydrid nach der Gleichung:

$6 S^2Cl^2 + 2 Sb^2O^5 = 4 SbCl^3 + 5 SO^2 + 7 S$
stattgefunden und nicht nach oben angeführter Gleichung. Des-

halb musste ein Theil des angewandten Schwefelchlorürs auch unverändert bleiben.

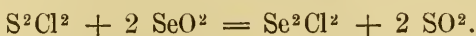
6. Schwefelchlorür und Arsensäureanhydrid.

Entsprechend der ersteren Gleichung im vorigen Versuch wurden 1,7 Gramm Arsensäureanhydrid und 5 Gramm Schwefelchlorür in ein Rohr eingeschlossen. Die Einwirkung fand bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, deshalb wurde auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohrs entwich viel Schwefligsäureanhydrid, während eine bräunliche Flüssigkeit zurück blieb. Bei der Destillation ging dieselbe stetig zwischen 130° und 136° über. Mit Wasser zersetzte sie sich unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen und schwefliger Säure, indem sich gleichzeitig ein gelber Körper abschied. Im löslichen Theil wurde viel Arsenigsäureanhydrid nachgewiesen, der gelbe unlösliche Körper war Schwefel. Darnach bestand also die Flüssigkeit aus Arsenchlorür und unverändert gebliebenem Schwefelchlorür. Die Einwirkung war also analog wie im vorigen Versuch nach der Gleichung verlaufen:



7. Schwefelchlorür und Selenigsäureanhydrid.

5,8 Gramm Selenigsäureanhydrid (2 Mgte) und 2,9 Gramm Schwefelchlorür (1 Mgt) wurden in einem Rohr gemischt. Die Einwirkung findet bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung statt. Es entweicht viel Schwefligsäureanhydrid während die anfangs feste Masse sich verflüssigt. Die dunkelrothbraune Flüssigkeit zerfällt bei der Destillation in farblose flüchtige Krystalle von Selen-tetrachlorid und in zurückbleibendes Selen, war also Selenchlorür. Die Umsetzung geht also nach der Gleichung vor sich:



Borsäureanhydrid und Kieselsäureanhydrid wirken nicht auf Schwefelchlorür.

Die vorhergehenden Versuche zeigen also, dass es nicht gelingt Schwefelchlorür durch Auswechslung der Hälfte seines Schwefels gegen Sauerstoff in Thionylchlorid zu verwandeln,

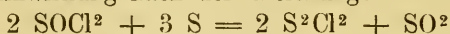
es wechselt vielmehr immer seinen ganzen Chlorgehalt gegen Sauerstoff aus, indem es in Schwefligsäureanhydrid unter Abscheidung von Schwefel übergeht, sich also wie $\text{SOCl}_2 + 3 \text{S}$ verhält. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem, welches bereits Carius ¹⁾ und Böttger ²⁾ bei ihm beobachteten.

B. Versuche das Thionylchlorid in Schwefelchlorür zu verwandeln.

Das zu den Versuchen benutzte Thionylchlorid wurde durch Zuleiten von Schwefligsäureanhydrid zu 500 Gramm Phosphor-pentachlorid dargestellt. Es wurden nach oft wiederholten Rectificationen schliesslich 110 Gramm phosphoroxychloridfreies von 76°—78° destillirendes Thionylchlorür erhalten.

1. Thionylchlorid und Schwefel.

Da die Einwirkung nach der Gleichung:



verlaufen konnte, so wurden 3,5 Gramm Thionylchlorid mit 0,8 Gramm gereinigten trockenen Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen und während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der grösste Theil des Schwefels hatte sich bei dieser Temperatur gelöst, schied sich beim Erkalten aber wieder krystallinisch aus. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit war reines zwischen 76° und 78° destillirendes Thionylchlorid. Nachdem dieses wieder zu dem Schwefel im Rohr gegeben war, wurde letzteres wieder verschlossen und 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme zeigte sich ein gelinder Druck im Innern und machte sich der Geruch nach Schwefelchlorür bemerkbar. Das Rohr wurde deshalb wieder verschlossen und während 8 Stunden auf 180° erhitzt. Der Schwefel war jetzt gänzlich verschwunden und krystallisirte beim Erkalten nicht wieder aus. Als das Rohr jetzt in der Flamme geöffnet wurde war starker Druck im Innern, herrührend von gebildetem Schwefligsäureanhydrid, der in grossen Mengen herausströmte. Der darnach verbleibende braune flüssige Röhreninhalt wurde nun in ein Kölbchen gegossen und erst im Wasserbade erhitzt. Dabei destillirte ein Theil über. Derselbe wurde rectificirt und als unverändert gebliebenes farbloses Thionylchlorid erkannt. Das über 100° Destillirende ging

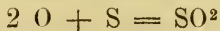
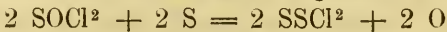
¹⁾ Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 106, p. 315.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XIII, p. 88.

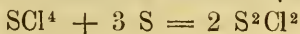
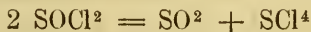
der Hauptsache nach zwischen 136° und 138° über, es besass den Geruch und zeigte das Verhalten des Schwefelchlorür's, der im Destillationsgefäss verbleibende Rückstand war unverändert geliebener Schwefel.

Da darnach die Umsetzung also wirklich nach obiger Gleichung vor sich gegangen war, so wurde, um die Reaktion zwischen den angewandten Mengen vollständig beenden zu lassen, ein neuer Versuch angestellt. 5 Gramm Thionylchlorid und 2 Gramm Schwefel wurden im verschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, das Rohr von Zeit zu Zeit geöffnet um den Schwefligsäureanhydrid entweichen zu lassen, wieder verschlossen und diess so oft wiederholt, als beim Oeffnen noch ein Druck bemerkbar war. Nach dreitägigem Erhitzen war die Umsetzung vollendet. Der flüssige Röhreninhalt wurde nun in gelinder Wärme von absorbirtem Schwefligsäureanhydrid befreit und dann destillirt. Er bestand nur aus zwischen 136° und 138° übergehenden Schwefelchlorür.

Darnach könnte man in der That meinen, die Einwirkung sei in dem Sinne verlaufen, dass der Schwefel wirklich Sauerstoff im Thionylchlorid substituirt habe, dass also das gebildete Schwefelchlorür entstanden sei durch folgende Reactionen:



Indess ist noch eine andere Möglichkeit vorhanden. Böttger¹⁾ nämlich fand bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Schwefeläethyl, dass sich ersteres dabei verhält, wie $\text{SCI}^4 + \text{SO}^2$. Wenn sich das Thionylchlorid nun bei der Einwirkung von Schwefel ebenso verhalten haben würde, so wäre die Reaktion aufzufassen, als nach den Gleichungen:



vor sich gegangen.

Bei der letzten Art der Einwirkung stammt der Schwefel des Schwefligsäureanhydrids vom Thionylchlorid, bei der ersten Art der Einwirkung aber vom angewandten freien Schwefel her. Die Frage welche von beiden Arten der Einwirkung dem wirklichen Geschehen entspricht, habe ich auf zweierlei Art zu beantworten versucht.

Einmal versuchte ich, ob auch bei anderen Oxychloriden der Schwefel wohl Sauerstoff zu substituiren vermöge und sodann, wie sich die Reaction gestaltet, wenn an Stelle des freien Schwefels freies Selen angewandt würde. Die Versuche waren die Folgenden.

1) Diese Zeitschrift, Bd. XIII, p. 89.

2. Schwefel und Phosphoroxchlorid.

5 Gramm reines, aus Borsäurehydrat und Phosphorpentachlorid bereitetes Phosphoroxchlorid wurden mit 1,8 Gramm reiner Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen und längere Zeit auf 150° erhitzt. Da keine Einwirkung bei dieser Temperatur stattgefunden hatte, so wurde das Rohr nun bis auf 200° mehrere Tage lang erhitzt. Auch bei dieser Temperatur hatte nicht die geringste Wechselwirkung stattgefunden. Der Schwefel vermag also den Sauerstoff im Phosphoroxchlorid unter diesen Umständen nicht zu substituieren.

3. Schwefel und Acetylchlorid.

5 Gramm Acetylchlorid wurden mit 2,3 Gramm Schwefel in ein Rohr eingeschlossen und da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht zu bemerken war erst auf 150° und später längere Zeit auf 190° erhitzt. Bei dieser letzteren Temperatur zersetzte sich etwas Acetylchlorid unter Bräunen und Abscheidung von Kohle. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich etwas Druck und ein eigenthümlich scharfer, stechender Geruch trat auf. Bei der Destillation der Flüssigkeit zeigte sich, dass der grösste Theil bei 56° übergehendes Acetylchlorid war, dass aber eine geringe Menge einer bei etwa 120°—130° destillirenden Substanz vorhanden war. Diess letztere Product besass einen stechenden knoblauchartigen Geruch; es enthielt Schwefel, wie nach seiner Oxydation mittelst Salpetersäure constatirt werden konnte. Um mehr von dieser Substanz zu erhalten, wurden im Ganzen 77 Gramm Acetylchlorid und 30 Gramm Schwefel in 4 Röhren eingeschlossen und 24 Stunden auf 180—190° erhitzt. Das eine Rohr explodirte. Der Inhalt der drei andern wurde wie früher behandelt. Die Menge des erhaltenen höher siedenden schwefelhaltigen Productes war aber trotz der grösser angewandten Menge immer noch so gering (es waren etwa 6 Tropfen), dass eine weitere Untersuchung unmöglich war.

Der Schwefel wirkt also der Hauptsache nach auf Acetylchlorid bei 190° nicht ein.

4. Schwefel und Benzoylchlorid.

20 Gramm Benzoylchlorid und 10 Gramm Schwefel wurden in ein Rohr eingeschlossen und allmählig bis auf 230° erhitzt. Auch selbst bei dieser Temperatur hatte noch keine Einwirkung stattgefunden, denn ohne dass Druck im Rohr vorhanden war,

wurde die angewandte Menge Benzoylchlorid bei der Rectification, ohne dass ein anderes Product zu finden gewesen wäre, wieder erhalten.

5. Schwefel und Aethylalkohol.

5 Gramm absol. Alkohol und 4,25 Gramm Schwefel wurden bei steigender Temperatur, zuletzt bei 200° mit einander erhitzt. Es hatte keine Einwirkung stattgefunden, beim Erkalten krystallisirte nur etwas einfach gelöster Schwefel aus.

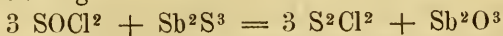
6. Schwefel und Essigsäureanhydrid.

8 Gramm Essigsäureanhydrid und 3,2 Gramm Schwefel wurden in ein Rohr eingeschlossen und zunächst bis auf 150° erhitzt. Da bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung statt fand, so wurde die Hitze bis auf 190° gesteigert. Hierbei fand, ähnlich wie beim Acetylchlorid, eine Abscheidung von Kohle und eine Bräunung der Flüssigkeit statt. Bei der Destillation des Röhreninhaltes wurde der Essigsäureanhydrid zum grössten Theil unverändert erhalten. Der zähe braune Rückstand besass einen stechenden knoblauchartigen Geruch. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich derselbe unter Hinterlassung von Schwefel. Eine wesentliche Einwirkung hatte also unter diesen Umständen nicht stattgefunden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, dass eine Substitution des Sauerstoffs durch freien Schwefel in Oxychloriden nicht statt hat. Desshalb wurde versucht diese Substitution durch gebundenen Schwefel womöglich auszuführen, und wurden dazu folgende Versuche angestellt.

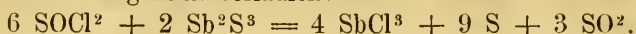
7. Thionylchlorid und Antimontrisulfid.

Der Gleichung:



entsprechend wurden zu 4,25 Gramm Trisulfid 5 Gramm Thionylchlorid gefügt. Die Einwirkung fand schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Unter Erhitzung und Aufkochen des Röhreninhaltes entwich viel Schwefligsäureanhydrid, während als Rückstand eine feste krystallinische Masse blieb. Dieselbe bestand aus Antimontrichlorid und Schwefel. Das Thionylchlorid verhält sich also auch hierbei, wie ein Gemenge von SbCl_4 und SO_2 .

Die Reaction war also nicht im Sinne obiger Gleichung, sondern im Sinne der folgenden verlaufen:

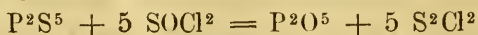


8. Thionylchlorid und Phosphorpentasulfid.

Carius¹⁾, welcher diese Einwirkung zuerst untersucht hat, giebt darüber an, sie verlief beim „längeren“ Erhitzen auf 150° im verschlossenen Rohr so, dass bei Anwendung von „nicht ganz 1 Mol. Phosphorsulfid auf 5 Mol. Chlorthionyl, die nach dem Erkalten von etwas auskrystallisirtem Schwefel und einer flockigen Substanz abgegossene gelbe Flüssigkeit zuerst bei etwa 80° destillirte, bei welcher Temperatur das überschüssige Chlorthionyl, aber schon durch Chlorschwefel gelb gefärbt, überging; der Siedepunkt rasch auf 138° stieg, bei welcher Temperatur die ganze Flüssigkeit destillirte. Der Siedepunkt, ihr Verhalten gegen Wasser, ihr Geruch und die nebenstehende Analyse etc. beweisen, dass die Flüssigkeit reiner Halbchlorschwefel war.“ Die Analyse ergab: 52,7 Proc. Chlor und 47,4 Proc. Schwefel, statt der berechneten Mengen von 52,6 Proc. Chlor und 47,4 Proc. Schwefel. „Der Rückstand in den Röhren und im Destillationsgefäß wurde mit Wasser erwärmt, die Lösung vom Schwefel abfiltrirt, und darin durch die gewöhnlichen Reagentien dreibasische Phosphorsäure nachgewiesen, während keine andere Phosphorsäure aufgefunden werden konnte. Nach diesen Resultaten unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass wir den Halbchlorschwefel analog dem Phosphorsulfochlorid als das Sulfochlorid des Schwefels zu betrachten haben.“ Soweit Carius.

Die Wichtigkeit, welche diesem Versuch zuerkannt wird, eines theils, sowie andertheils die nicht wohl mit den Resultaten, welche Carius erhalten hatte, zu vereinigenden Resultate, welche die Einwirkung des Thionylchlorids auf Antimontrisulfid mir ergeben hatten, veranlassten mich, mit besonderer Aufmerksamkeit und Accuratesse diese Einwirkung des Thionylchlorids auf Phosphorpentasulfid zu wiederholen. Das Letztere wurde durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges der berechneten Mengen von Schwefel und rothem Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellt.

Nach der Gleichung, wie sie den Carius'schen Angaben entspricht, nämlich:



¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 106, p. 331.

wurden 5 Gramm Pentasulfid und 14,3 Gramm Thionylchlorid in eine Glasröhre eingeschlossen und 8 Stunden auf 100° erhitzt. Es fand Einwirkung statt. Das Pentasulfid verschwand allmählig, der Röhreninhalt bildete eine bräunliche Flüssigkeit, die beim Erkalten viele gelbe blättrige Krystalle ausschied und nun farblos geworden war. Beim Oeffnen der Röhre in der Flamme zeigte sich ein starker Druck, unter Aufkochen des Röhreninhaltes entwichen Ströme von Schwefligsäureanhydrid. Nach dem bei gelinder Wärme erfolgten Verjagen des absorbirten Schwefligsäuregases wurde die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. So wurde eine von 78° — 90° , eine von 118° — 125° destillirende Partie erhalten, während zwischen 100° und 110° nur einige Tropfen übergingen, welche sich wie Phosphoroxychlorid verhielten. Das zwischen 78° und 90° Uebergegangene wurde mit Wasser zersetzt: es verhielt sich genau wie Thionylchlorid. Die von 118° — 125° übergegangene Flüssigkeit besass den eigenthümlichen Geruch des Phosphorsulfochlorides. Zu ihrer näheren Prüfung wurde ein Theil mit Wasser übergossen. Die Zersetzung fand langsam statt, neben Salzsäure bildete sich Schwefelwasserstoff. Die klare Lösung enthielt viel gewöhnliche Phosphorsäure. Es konnte keine Spur entstandenen Schwefelchlorürs nachgewiesen werden. Die oben erwähnten beim Erkalten des Rohrs sich ausscheidenden gelben Krystalle erwiesen sich als Schwefel.

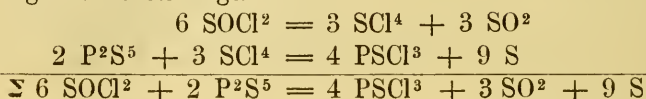
Da Carius bei seinem Versuche eine Temperatur von 150° angewandt hatte, so wurde der Versuch mit 9 Gramm Thionylchlorid und 3 Gramm Phosphorpentasulfid wiederholt, aber das Rohr sogleich während 3 Stunden auf 150° erhitzt. Als das Pentasulfid verschwunden war, wurde erkalten gelassen. Dabei schieden sich aus der braungelben Flüssigkeit wieder gelbe Krystalle aus. Das Rohr wurde in der Flamme geöffnet. Es war starker Druck vorhanden und es entwich viel Schwefligsäureanhydrid. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Genau wie beim ersten Versuch destillirte ein Theil zwischen 78° und 90° , ein wenig zwischen 100° und 110° und die Hauptmenge zwischen 120° und 130° . Die erhaltenen Flüssigkeiten waren zum Unterschied vom ersten Versuch schwach gelblich gefärbt, herrührend von einer kleinen Menge beigemischtem Schwefelchlorür, welches sich nothwendig bei einer Temperatur von 150° durch die Wechselwir-

kung von Schwefel auf Thionylchlorid¹⁾ bilden musste. Die ausgeschiedenen Krystalle waren reiner Schwefel. Phosphorsäureanhydrid war nicht gebildet.

Es ist ganz unbegreiflich, wie Carius bei diesem Versuche, auch wenn er, wie er es gethau, „längere Zeit“ hindurch die Einwirkung bei 150° vor sich gehen liess, die Bildung von Schwefligsäureanhydrid und von Phosphorsulfochlorid hat übersehen können. Wollte man auch annehmen das Phosphorsulfochlorid habe sich mit dem überschüssigen Thionylchlorid in Schwefelchlorür und Phosphoroxychlorid allmählig umgesetzt, so hätte er doch die letztere Verbindung auffinden müssen. Aber davon, dass dieses sich mit gebildet habe, giebt er nichts an.

Die Angaben von Carius über die Einwirkung von Thionylchlorid²⁾ auf Phosphorpentasulfid sind also ganz ungenau. Das von ihm mit erhaltene Schwefelchlorür stammt von der Einwirkung des überschüssigen Thionylchlorids auf den bei der Umsetzung entstandenen Schwefel her, ist aber nicht durch eine Auswechselung des Sauerstoffs im Thionylchlorid gegen Schwefel entstanden.

Die Reaction verläuft also schon bei 100° und auch bei 150° nach folgenden Gleichungen:



1) Vergl. oben p. 86.

2) Das von Carius zu diesem Versuche verwandte Thionylchlorid war dargestellt worden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Phosphoroxychlorid auf trocknen schwefligsauren Kalk. Die mit Hülfe des Pentasulfides erhaltene „kleine Menge“ Thionylchlorid, „welche bei etwa 80° siedete, enthielt noch etwa 5 Proc. Phosphoroxychlorid“ und „zersetzte sich mit Wasser, in dem sie zuerst unter sank mit grosser Heftigkeit zu schwefliger Säure und Chlorwasserstoff, und wenn warmes Wasser oder nur etwa das gleiche Volum Wasser angewandt wurde, schied sich dabei unter heftigem Aufkochen etwas Schwefel ab, während die Lösung in diesem Falle auch noch Schwefelsäure enthielt.“ Das mit Hülfe von Phosphoroxychlorid dargestellte Thionylchlorid „destillirte bis zu 80°“ und verhielt sich bei der Einwirkung mit Wasser wie das vorhergehende. Aus diesen Angaben ersieht man, dass Carius kein reines Thionylchlorid zu seinem Versuche verwandt hat und dass die Bildung der von ihm nach der Einwirkung neben Schwefel beobachteten „flockigen Substanz“ (Phosphorsäure) durch die Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Phosphoroxychlorid in seinem Thionylchlorür zurückzuführen ist (a. a. O. p. 329).

Das Thionylchlorid verhält sich bei dieser Umsetzung also ebenso, wie bei allen früher angeführten, nämlich wie Schwefeltetrachlorid und Schwefligsäureanhydrid: $\text{SCI}^4 + \text{SO}^2$.

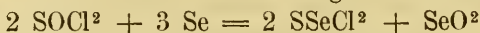
Damit fällt also der Hauptgrund fort, welchen Carius für seine Auffassung des Schwefelchlorürs, als Sulfothionylchlorür, geltend machen konnte.

9. Thionylchlorid und Selen.

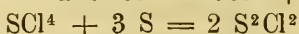
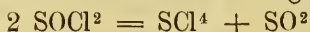
Oben ist angeführt worden, dass Schwefel auf Thionylchlorid einwirkt unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und Schwefelchlorür, dass dieser Hergang aber verschiedener Deutung fähig sei, nämlich einmal aufgefasst werden könne als eine Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel, und sodann als eine Einwirkung des Schwefels auf SCI^4 , als den einen Theil, in welchen das Thionylchlorid bei seinen Reactionen zu zerfallen pflegt. Die Einwirkung des Selen auf Thionylchlorid musste den Entscheid bringen. Verliefe die Reaction mit dem Schwefel nach der Gleichung:



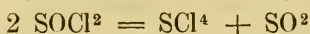
so musste sie auch mit Selen dem analog nach der Gleichung:



verlaufen, hatte sie aber nach den Gleichungen:



statt, so musste sie auch beim Selen nach den Gleichungen:



statthaben, d. h. im ersteren Falle musste Selenothionylchlorid (SSeCl^2) und Selenigsäureanhydrid, im anderen Falle Schwefelchlorür, Selenchlorür und Schwefligsäureanhydrid entstehen.

5 Gramm Thionylchlorid wurden mit 4,6 Gramm gepulvertem Selen in eine Glasröhre eingeschmolzen und, da beim Erwärmen bis auf 120° keine Einwirkung zu bemerken war, während 4 Stunden auf 180° erhitzt. Das Selen war nun verschwunden und eine schwarzbraune Flüssigkeit im Rohr. Beim Oeffnen des Letzteren in der Flamme zeigte sich starker Druck im Innern, es entwichen grosse Mengen Schwefligsäureanhydrid. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Sie ging von 110° — 180° über, dabei entstand eine weissgelbe leicht sublimirbare krystallinische Masse und blieb ein schwarzer Rückstand. Das krystallinische Sublimat, welches bei erneuter Rectification der Flüssigkeit immer wieder erschien, erwies sich als Selentetrachlorid und

der stets mit verbleibende Rückstand als Selen. Durch fortgesetzte Rectificationen, bei welchen die Farbe der Flüssigkeit immer heller wurde, konnte schliesslich eine zwischen 136° und 140° siedende Flüssigkeit erhalten werden. Da dieselbe immer noch selenhaltig war, so wurde, weil sie, ihrem Siedepunkt gemäss, der Hauptsache nach nur aus Schwefelchlorür bestehen konnte, zu einer Probe Wasser gefügt, wobei sich viel augenscheinlich selenhaltiger Schwefel ausschied. Die übrige Flüssigkeit wurde nun langsam in Königswasser getropft, damit zersetzen gelassen und bis zur beendigten Oxydation damit behandelt. Nach dem Verdampfen zur Trockne im Wasserbade wurde der Rückstand in Wasser gelöst, durch Zusatz einer Lösung von phosphoriger Säure das Selen in der Hitze vollständig ausgefüllt und die davon abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Baryumchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag von Baryumsulfat wog nach dem Glühen: 1,490 Gramm, was einem Gehalt von 0,45 Gramm Schwefelchlorür in der angewandten von 136°—140° destillirten Flüssigkeit entspricht.

Nach diesen Resultaten, welche also ergeben, dass bei der Einwirkung von Selen auf Thionylchlorid Schwefligsäureanhydrid, Selenchlorür und Schwefelchlorür entstehen, unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass der Hergang bei der Umsetzung nach der zweiten Art verläuft, der Sauerstoff im Thionylchlorid also nicht substituirt wird, sondern das Thionylchlorid sich auch hier, wie in seinen übrigen Reactionen verhält, wie Schwefeltetrachlorid und Schwefligsäureanhydrid.

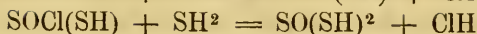
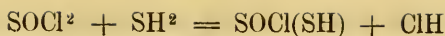
Für sich im verschlossenen Rohr, selbst auf 230° erhitzt, verändert sich das Thionylchlorid nicht.

Diess analoge Verhalten des Schwefelchlorürs und des Thionylchlorides bei ihren Reactionen ist auf jeden Fall bemerkenswerth, obwohl daraus ein Schluss auf die analoge Constitution, wie wir gesehen haben, nicht berechtigt ist. Auf alle Fälle liefern die hier mitgetheilten Versuche den Nachweis, dass für die Auffassung, das Schwefelchlorür sei Sulfothionylchlorid kein einziger Beweis existirt.

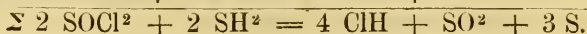
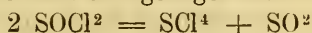
II. Versuche Schwefel mit Schwefel zu verbinden.

1. Thionylchlorid und Schwefelwasserstoff.

Da die Umsetzung im Sinne einer Verbindung von Schwefel mit Schwefel nach den Gleichungen:

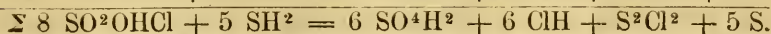


vor sich gehen konnte, so wurde in 10 Gramm Thionylchlorid trocknes Schwefelwasserstoffgas geleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt, als aber das Destillationskölbchen, in welchem sich das Thionylchlorid befand, mit einem Rückflusskühler verbunden und auf eine Temperatur von 60° erwärmt worden war, färbte sich dasselbe gelb und es konnte entweichendes Chlorwasserstoffgas nachgewiesen werden. Nach Verlauf von einer Stunde wurde destillirt. Zuerst ging unverändertes Thionylchlorid über, während ein dicköliger gelber Rückstand blieb. Derselbe bestand aus reinem Schwefel. Die Umsetzung verläuft also den Gleichungen gemäss:



2. Sulfurylhydroxylchlorid und Schwefelwasserstoff.

In 15 Gramm Sulfurylhydroxylchlorid wurde ein langsamer Strom von trockenem Schwefelwasserstoff geleitet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine Einwirkung statt. Unter Erwärmung und Abscheidung von Schwefel entwickelten sich reichliche Mengen von Salzsäure. Nach längerem Einleiten des Gases wurde destillirt. Die vom ausgeschiedenen Schwefel dickflüssige Masse färbte sich beim Erhitzen unter Schmelzung des Schwefels roth und es destillirte bis 140° eine rothbraune Flüssigkeit, die bei nochmaliger Rectification von 135°—138° übergieng. Im Destillationsgefäss blieb ausser geschmolzenem Schwefel eine beträchtliche Menge einer öligen Flüssigkeit, die erst über 300° zu sieden anfang. Da die Dämpfe derselben den Kork angriffen und zerstörten, also die Substanz nicht so zu rectificiren möglich war, so wurde sie in Wasser gegossen. Unter Erwärmung löste sie sich darin auf zu einer homogenen Flüssigkeit, die stark sauer reagirte und alle Reactionen der Schwefelsäure gab. Das von 135°—138° destillirende Product erwies sich als Schwefelchlorür. Die Reaction verläuft also nach den Gleichungen:



Da es nicht gelang aus Oxychloriden des Schwefels Verbindungen, in welchen nachweislich Schwefel mit Schwefel verbunden war, zu erzeugen, so wurden andere Schwefelverbindungen benutzt, um diess zu erreichen.

3. Schwefelsäureaethyläther und Schwefel.

Hierbei wurde an die Möglichkeit der Substitution von Sauerstoff durch Schwefel unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid gedacht.

5 Gramm Schwefelsäureaethyläther und 1,2 Gramm Schwefel wurden in eine Röhre von böhmischen Glas eingeschlossen. Bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen auf 100° fand keine Einwirkung statt. Als darnach auf 120° erhitzt wurde, explodirte das starke Rohr, was offenbar durch eine Zersetzung unter Bildung gasförmiger Producte, welche der Schwefelsäureäther erlitten haben musste, verursacht wurde.

4. Schwefligsäureaethyläther und Schwefel.

Beide Substanzen konnten sich unmittelbar zu einer dem Schwefelsäureäther analogen Verbindung vereinigen.

3 Gramm Schwefligsäureaethyläther (1 Mgt) wurden mit 0,54 Gramm Schwefel (1 Mgt) in ein Rohr eingeschlossen und darin, weil bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, längere Zeit auf 200° erhitzt. Es fand eine Einwirkung statt unter Bräunung des Röhreninhaltes und schliesslicher Abscheidung von Kohle an den Glaswänden. Das Rohr wurde von Zeit zu Zeit geöffnet, weil im Innern von gebildetem Schwefligsäureanhydrid herrührender Druck vorhanden war. Als nach zweitägigem Erhitzen die Bildung von Schwefligsäureanhydrid aufgehört hatte, wurde der flüssige Röhreninhalt zunächst aus dem Wasserbade destillirt. Dabei ging bis 40° eine leicht bewegliche Flüssigkeit über vom Geruch des Aethyläthers, welche, da sie sauer reagirte mit Natronlauge gewaschen und darnach entwässert, nun zwischen 35° und 36° destillirte und alle Eigenschaften des Aethyläther's besass. Der feste in der Glasröhre verbliebene Rückstand erwies sich als mit etwas Kohle vermischter Schwefel.

Darnach wirkt der Schwefel auf Schwefligsäureäther selbst bei 200° nicht ein, es erleidet bei dieser Temperatur vielmehr der Schwefligsäureäther für sich eine Zersetzung in Schwefligsäureanhydrid und Aethyläther.

Dass der Schwefligsäureaethyläther bei dieser Temperatur sich wirklich in SO^2 und $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ zersetzt, wurde durch einen besondern Versuch nachgewiesen.

5. Schwefligsäureaethyläther und Schwefelaethyl.

Was mit dem freien Schwefel nicht gelungen war, konnte möglicherweise mit seiner Aethylverbindung erreicht werden. Beide Flüssigkeiten wurden zu gleichen Mischungsgewichten, nämlich 4,6 Gramm Schwefligsäureaethyläther und 3 Gramm Schwefelaethyl in ein Rohr eingeschlossen und auf 100° , dann auf 150° und da bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung zu bemerken war, schliesslich auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur färbte sich der bis dahin farblos gebliebene Röhreninhalt dunkel und es schied sich Kohle ab. Beim Oeffnen des Rohrs entwich Schwefligsäureanhydrid. Als nach viertägigem Erhitzen keine schweflige Säure mehr gebildet wurde, ward der Röhreninhalt der Destillation unterworfen. Es wurden zwei nahezu constant siedende Producte erhalten. Zwischen 35° und 37° destillirte an seinen andern Eigenschaften leicht erkennbarer Aethyläther und bei 90° unverändertes Schwefelaethyl, dessen Menge gleich der angewandten geblieben war. Bei 180° wirkt also Schwefelaethyl auf Schwefligsäureäther nicht ein, der Letztere zersetzt sich dagegen bei dieser Temperatur für sich in SO^2 und $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$.

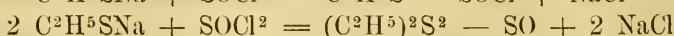
6. Thionylchlorür und Schwefelaethyl.

Obwohl dieser Versuch schon von Böttger¹⁾ ausgeführt worden ist, so habe ich doch, weil er so recht zu zeigen geeignet ist, dass sich das Thionylchlorid bei seinen Einwirkungen wie $\text{SCL}^4 + \text{SO}^2$ verhält, nochmals wiederholt. Zu 7,6 Gramm desselben wurden 2 Gramm Schwefelaethyl gefügt, d. h. genau so viel, als nöthig ist um das ganze Chlor des Thionylchlorids mit dem ganzen Wasserstoff des Schwefelaethyl zu Chlorwasserstoff zu vereinigen. Die Einwirkung begann schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefligsäure-Gas fand unter geringer Ausscheidung von Schwefel eine Bräunung und dann eine Schwärzung der Flüssigkeit statt. Die Reaction wurde im Wasserbade zu Ende geführt. Als Rückstand blieb eine zähe schwarze Masse. Dieselbe wurde im Oelbad erhitzt. Bei 150° gingen etwa 2 Tropfen einer schwefelhaltigen öligen Flüssigkeit über, wahrscheinlich aus Zweifach-Schwefelaethyl

bestehend. Der nun im Kölbchen verbliebene Rückstand bestand nur aus einem Gemisch von Schwefel und Kohle. Die Reaction zwischen Thionylchlorid findet also genau so, wie Böttger angiebt, statt.

6. Thionylchlorid und Natriummercaptid.

Nach den Gleichungen:



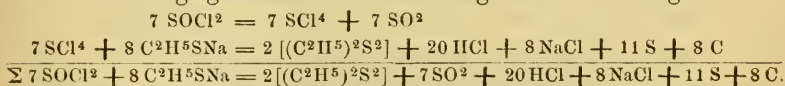
konnte eine Verbindung von Schwefel und Schwefel erwartet werden.

In einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden der zweiten Gleichung entsprechend 3,9 Gramm reines, weisses Natriummercaptid mit 2,8 Gramm Thionylchlorid tropfenweise vermischt. Die Einwirkung ist äusserst heftig. Unter Erwärmen entwickelt sich viel Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff, während eine Verkohlung des Natriummercaptids eintritt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Masse mit reinem wasserfreiem Aethyläther ausgezogen. Derselbe hinterliess nach dem Abdestilliren eine braune ölige Flüssigkeit, welche bald unter Abscheidung einer braunen zähen Masse farblos wurde. Sie wurde abgegossen und destillirt. Dabei ging sie zwischen 148° und 150°, also beim Siedepunkt des Zweifach-Schwefelaethyl's über, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung sie auch besass, denn 0,3295 Gramm derselben gaben bei einer Schwefelbestimmung 1,2821 Gramm Baryumsulfat, entsprechend 52,3 Proc. Schwefel. Das Zweifach-Schwefelaethyl enthält: 53,0 Proc. Schwefel. Der nach dem Ausziehen mit Aether verbliebene Rückstand bestand nur aus Kohle und Schwefel.

Um die heftige Einwirkung des Thionylchlorids zu mildern und die dadurch entstehende starke Erwärmung zu verhüten, welche vielleicht eine Ursache der eingetretenen Verkohlung mit sein konnte, wurde ein zweiter Versuch unternommen und das Natriummercaptid sowohl mit absolutem Aether übergossen, als auch das Thionylchlorid mit dem gleichen Volumen desselben verdünnt. Die Einwirkung fand nun unter kaum bemerkbarer Erwärmung statt. Der Aether wurde bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Wasserbade abdestillirt. Anfangs war hierbei keine Veränderung des Kolbeninhaltes zu bemerken, als aber etwa Dreivierteltheile des Aethers übergegangen waren, trat eine plötzliche Reaction ein, indem unter Schwärzung sich reichliche Mengen von Salzsäuregas entwickelten. Der kohlige Rückstand wurde nun ge-

nau wie beim ersten Versuch behandelt und ergab qualitativ wie quantitativ dieselben Resultate, wie dort.

Diess Verhalten des Thionylchlorids zu Natriummercaptid zeigt also; dass auch hierbei eine Verbindung von Schwefel und Schwefel nicht eintritt, sondern die Einwirkung so vor sich geht, als wenn das Thionylchlorid aus $\text{SCI}^4 + \text{SO}^2$ bestände. Die Umsetzung geschieht also nach folgenden Gleichungen:



8. Aethylsulfonchlorid und Natriummercaptid.

Eine Verbindung von Schwefel mit Schwefel konnte nach folgender Gleichung erwartet werden:



Dem entsprechend wurden 5 Gramm Aethylsulfonchlorid mit dem gleichen Volum absol. Aethers gemischt und zu reinem weissen mit absol. Aether übergossenen Natriummercaptid tropfen gelassen. Es fand eine geringe Erwärmung statt. Es wurde nun das Gefäss mit dem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es fand dabei keine weitere Einwirkung statt. Nun wurde der Aether langsam im Wasserbade abdestillirt, aber auch dabei trat keine Reaction ein. Darauf wurde der mit unverändertem Aethylsulfonchlorid durchtränkte farblose Rückstand mit Aether ausgezogen, zur Vermeidung der Einwirkung von Feuchtigkeit wurde unter einer Glasglocke abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade vom Aether befreit. Es blieb in der That ganz unverändertes bei 173^0 siedendes Sulfonchlorid übrig. Dasselbe wurde nun wieder mit dem Natriummercaptid vereinigt und in einem Destillationsgefäss im Oelbade langsam einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Als dieselbe auf 150^0 gestiegen war, trat eine Einwirkung ein: unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff schwärzte sich die Masse und es destillirte langsam eine ziemliche Menge einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit über, welche sich bei erneuter Rectification als bei 150^0 siedendes Zweifach-Schwefelaethyl erwies. Die Untersuchung des geschwärzten Rückstandes ergab, dass derselbe aus einem Gemisch von Natriumchlorid und unverändertem Natriummercaptid, neben Kohle bestand.

Also auch bei der Einwirkung von Aethylsulfonchlorid auf Natriummercaptid ist keine Verbindung des Schwefels mit dem Schwefel zu erreichen.

9. Schwefelaethyloxyd und Schwefel.

Durch Aufnahme von Sauerstoff geht das Schwefelaethyloxyd: $(C^2H^5)_2SO$ bekanntlich in Diaethylsulfon: $(C^2H^5)_2SOO$ über. Es wurde versucht ob durch Aufnahme von Schwefel eine analoge Verbindung: $(C^2H^5)_2SOS$ zu erzeugen möglich sei.

1,5 Gramm Schwefelaethyloxyd wurden in 6 Gramm Alkohol gelöst und diese Lösung mit 0,5 Gramm Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen. Es wurde zunächst längere Zeit auf 100° , dann auf 150° und schliesslich auf 180° erhitzt. Bei den angegebenen Temperaturen hatte keine Einwirkung statt gefunden, denn nach dem Abgiessen der erkalteten Lösung vom Schwefel und Abdestilliren des Alkohols blieb das Schwefelaethyloxyd unverändert zurück.

Diese Versuche haben also ergeben:

einmal, dass eine Verbindung des Schwefels mit dem Schwefel durch die Wechselwirkung von Verbindungen, bei welcher eine solche Vereinigung wohl erwartet werden durfte, nicht vor sich geht; und

sodann, dass, in Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche Böttger erhalten hat, die Oxychloride des Schwefels sich mit anderen Schwefelverbindungen derart umsetzen, als wenn in ihnen, analog wie im Schwefelchlorür, der Rest: SCI^4 enthalten wäre.

Jena, Februar 1878.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6_Supp_I](#)

Autor(en)/Author(s): Prinz Hugo

Artikel/Article: [Ueber Schwefelverbindungen. 82-100](#)