392. A. Michaelis und C. Mathias: Ueber Schwefeloxytetrachlorid.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 13. December.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Schifferdecker angegeben, dass das Schwefeloxytetrachlorid sich bei längerem Aufbewahren (auch in zugeschmolzenen Glasröhren) in eine Flüssigkeit verwandle. Nachdem uns jetzt grössere Mengen der letzteren zur Disposition standen, haben wir dieselbe näher untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Die gebildete Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt, leicht beweglich und zersetzte sich mit Wasser erst allmählig und ganz ruhig in Salzsäure, Schwefelsäure und schwefelige Säure, während das feste Tetrachlorid sich momentan unter heftigem Zischen und unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Der Destillation unterworfen ging die ganze Meng ederselben constant bei 73° über²⁾. Wir vermutheten daher zunächst, dass wir es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hätten. Die Analyse eines mehrfach destillirten Productes bestätigte diese Annahme. Dieselbe führte zu der Formel $S_2 O_3 Cl_4$.

Berechnet.	Gefunden.
S = 25.24	25.31
Cl = 55.85	55.69
O = 18.91	—
100.00	

Die Flüssigkeit war also ebenso zusammengesetzt, wie das feste Tetrachlorid. Es ist aber $S_2 O_3 Cl_4 = SOCl_2 + SO_2 Cl_2$, d. h. die Flüssigkeit konnte auch aus einem Gemenge von gleichen Molekülen Thionylchlorür und Sulfurylchlorid bestehen. Dass diese durch Destillation nicht zu trennen, lag auf der Hand, da die erstere Verbindung bei 70°, die letztere bei 78° siedet. Eine Dampfdichte-Bestimmung³⁾, die allein hierüber entscheiden konnte, führte in der That zu Zahlen, welche die Hälfte der nach der Formel $S_2 O_3 Cl_4$ berechneten Dampfdichte nahe kommen. Es war aber immerhin noch von Interesse, die einzelnen Componenten chemisch von einander zu trennen, zumal sich $SO_2 Cl_2$ aus einem Schwefelsäurederivat nur so selten erhalten lässt.

¹⁾ Diese Ber. VI, 996.

²⁾ Bei der Destillation einer grösseren Menge dieser Flüssigkeit, welche aus Schwefeloxytetrachlorid, das statt in einer zugeschmolzenen Glasröhre in einem dicht verkitteten Glase enthalten, entstanden war, hinterblieb eine geringe Menge von $SO_3 HCl$, wahrscheinlich durch Anziehung von etwas Feuchtigkeit gebildet.

³⁾ Dieselbe wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt. Die Hofmann'sche Methode war nicht anwendbar, da die Substanz das Quecksilber angreift.

Hierzu musste die Flüssigkeit mit einer Substanz zusammengebracht werden, welche SOCl_2 zersetzte, während sie $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ unverändert liess. Als solche eignet sich am besten Schwefelsäureanhydrid, welches sich mit Thionylchlorür nach der Gleichung:

umsetzt. Wir erhielten in der That durch Hinzudestilliren von der berechneten Menge SO_3 zu einer bestimmten Menge unserer Flüssigkeit bei 146° siedendes Pyroschwefelsäurechlorid und ein bei $68-70^\circ$ siedendes Product unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. Die niedrig siedende Fraction wurde noch mit einigen Tropfen der ursprünglichen Flüssigkeit destillirt, um sie von anhaftendem Schwefelsäureanhydrid zu befreien, und dann analysirt. Um bei der Schwefelbestimmung zu zeigen, dass die Verbindung wirklich ein Derivat der Schwefelsäure, wurde mit kalihaltigem Wasser zersetzt, mit Salzsäure übersättigt und dann mit Chlorbarium ausgefällt. Wir erhielten:

Berechnet.	Gefunden.
S = 23.07	24.00

Das betreffende Product war also in der That Sulfurylchlorid.

Der Eine von uns ¹⁾ hat früher gezeigt, dass das Sulfurylchlorid durch Phosphorsuperchlorid unter Chlorentwicklung in Thionylchlorür übergeht:

dementsprechend ging auch unsere Flüssigkeit $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Cl}_4$ unter Entwicklung von Chlor vollständig in Thionylchlorür über:

Aus allem diesem geht also hervor, dass das Schwefeloxytetrachlorid allmählig eine molekulare Umlagerung erfährt, indem es in eine gleich zusammengesetzte Flüssigkeit übergeht, welche aus einem Gemenge von gleichen Molekülen Thionylchlorür und Sulfurylchlorid besteht.

Karlsruhe, November 1873.

393. J. V. Janovsky: Analyse zweier Grönländischer Mineralien.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 15. December.)

In der vorigen Arbeit (Heft 16 d. J.) erwähnte ich, dass das dem Zirkonsyenit ähnliche Mineral ausser monoklinem Feldspath noch einen triklinen enthält; derselbe zeigt deutlich die Riefung, ist farblos und

¹⁾ Jahresber. 1870, 238.