

dafs mir kein Zweifel über die Bildung des Productes $C_4H_4S_2Cl$ bleibt. Dann kann auch kein Zweifel darüber sein, dafs dieser Körper eine Reihe von Substanzen entstehen läfst, welche den oben beschriebenen, aus der entsprechenden Amylenverbindung entstehenden analog sind.



Ueber die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Elaylgas;

von A. Niemann.

Die Angaben, welche man in den Lehrbüchern der Chemie über das Verhalten des Elaylgases zum Chlorschwefel findet, sind nicht allein sehr dürftig, sondern auch widersprechend. So gibt Despretz*) an, der Chlorschwefel verwandele sich mit Elaylgas in eine übelriechende zähe Flüssigkeit, die weniger flüchtig als Wasser und schwierig verbrennbar sei, während Wöhler**) beobachtet hat, dafs der Halbchlorschwefel durch das Einleiten dieses Gases keine Veränderung erleidet. Ich habe deshalb einige hierauf bezügliche Versuche angestellt, deren Resultate ich im Folgenden kurz mittheile, obwohl meine Untersuchungen, bei der Schwierigkeit, gröfsere Mengen des gleich zu beschreibenden merkwürdigen Productes zu erhalten, noch sehr unvollkommen geblieben sind. Ich hoffe indess bald Zeit zu finden, diesen Gegenstand wieder aufnehmen und zum Abschlufs bringen zu können.

Der zu diesen Versuchen benutzte braune Chlorschwefel war das direct erhaltene Product der Einwirkung des Chlors

*) Ann. chim. phys. XXI, 438.

**) Poggendorff's Annalen XIII, 298.

auf Schwefel, und mithin, nach Carius' Untersuchungen *), ein Gemenge des gelben Halbchlorschwefels S^2Cl mit dem leichtflüchtigen S^2Cl^2 . Er befand sich in einer vollkommen trockenen Retorte, in deren Tubulus eine bis auf den Boden reichende Gasleitungsröhre befestigt war, die mit einer Elaylgasentwicklung in Verbindung stand. Dieses Gas wurde aus einem mit Sand verdickten Gemenge von Weingeist und Schwefelsäure entwickelt und zur Befreiung von Aethergas und schwefliger Säure zuerst durch Schwefelsäure, dann durch Natronlauge geleitet. Endlich wurde es noch durch Schwefelsäure und Chlorcalcium von jeder Spur Feuchtigkeit befreit. So gereinigt und getrocknet trat es in mäfsigem Strome in den Chlorschwefel ein. In dem Halse der Retorte war eine gebogene Röhre befestigt, die in Wasser tauchte, theils um etwa sich entwickelnde lösliche Gase darin zurückzuhalten, theils um durch den vergrößerten Druck die Löslichkeit des Elaylgases in dem Chlorschwefel zu vermehren.

Gleich im Anfange des Hindurchleitens bemerkte ich stets das Auftreten einer geringen Menge von HS und HCl. Nach kurzer Zeit erwärmt sich der Chlorschwefel, und diese Erwärmung kann, wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet und für Abkühlung keine Sorge trägt, sich fast bis zum Sieden steigern. Ist der Gasstrom nur mäfsig, oder schüttelt man die Retorte bisweilen, so wird das Gas auf das Vollständigste absorbirt; die Farbe des Chlorschwefels wird immer heller, bis sie zuletzt die des reinen S^2Cl angenommen hat. Dann erkaltet die Flüssigkeit allmähig und das Elaylgas geht nun unabsorbirt hindurch. Das so erhaltene Liquidum hat etwa Madeirafarbe, raucht nur wenig an der Luft und sein Geruch ist nicht der des reinen S^2Cl , sondern

*) Diese Annalen CVI, 291.

erinnert auch an Chlorkohlenstoff. Um es von dem überschüssigen Chlorschwefel zu befreien, wurde es vorsichtig und bei guter Abkühlung in verdünnte Natronlauge eingetragen, wobei sich der Schwefel als eine zähfließende Masse ausschied. Die überstehende neutrale oder schwach alkalische Flüssigkeit zeigt nun einen sehr eigenthümlichen, unangenehmen, an Meerrettig erinnernden, die Geruchsnerven reizenden Geruch und auf der Oberfläche findet man bisweilen kleine Oeltröpfchen.

Durch Destillation der überstehenden Salzlösung wird stets nur sehr wenig eines anfangs farblosen, aber sich rasch gelblich färbenden Oeles gewonnen. Mehr dagegen erhält man von diesem Körper, wenn man den noch halbflüssigen und ebenfalls sehr stark riechenden, ausgeschiedenen Schwefel mit Wasser wiederholt destillirt. Mit dem Wasser geht zugleich jener ölartige Körper über, der auf der Oberfläche des Destillates allmählig zu größeren Tropfen sich vereinigt und zu Boden sinkt. Stets aber bleibt die Ausbeute nur gering, und es scheint, als ob sich das Elaylgas überhaupt nur mit dem im braunen Chlorschwefel enthaltenen S^2Cl^2 vereinige. Bei einem Versuche im Kleinen, Elaylgas auf reinen gelben S^2Cl einwirken zu lassen, fand keine bemerkbare Erwärmung statt und nach dem Behandeln mit Natronlauge trat jener charakteristische Meerrettiggeruch nicht hervor. Daraus geht auch hervor, dafs die oben erwähnte Beobachtung Wöhler's richtig ist; Despretz aber hat wahrscheinlich sehr feuchtes Elaylgas, oder keine trockenen Apparate angewandt und ist so zu jenem Schlusse gelangt.

Eine absolute Reindarstellung dieses Körpers hat mir bisher nicht gelingen wollen, und deshalb wage ich vorläufig noch nicht, aus der unten angegebenen Analyse eine Formel abzuleiten. Der natürlichste Weg zur Reindarstellung schien der der fractionirten Destillation. Zu diesem Zwecke ver-

einigte ich das wenige mir zu Gebote stehende Material, hob das überstehende Wasser sorgfältig ab und entfernte durch Stehenlassen über CaCl die letzten Reste von Wasser.

Das nun sehr dünnflüssige, lichtbrechende, dem Meerrettigöl gleichende und mit einem ähnlichen, wenn gleich nicht so heftigen penetranten Geruche begabte Oel wurde jetzt mit eingesenktem Thermometer einer Destillation unterworfen, allein hierbei zeigte sich, daß schon unter dem Siedepunkte, der zwischen 190 bis 200° lag, eine allmähliche Zersetzung unter Schwärzung eintrat, und während eine in's Violette spielende Flüssigkeit überdestillirte, entwichen Ströme von Salzsäuregas. In der Retorte blieb eine übelriechende schwarze theerartige Masse zurück.

In Wasser ist das Oel so gut wie ganz unlöslich, obwohl dieses den Geruch des letzteren leicht annimmt. Auch in Alkohol, selbst absolutem, ist es nicht leicht löslich; am leichtesten löst es sich in Aether auf. Mit der alkoholischen Lösung habe ich einige vorläufige Reactionen angestellt, von denen sich vielleicht eine zur Reindarstellung anwenden läßt.

Mit Goldchlorid entsteht in dieser Lösung ein schmutzig ockergelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit zu einer harzähnlichen rothbraunen Masse vereinigt. Bei längerem Stehen zerfällt diese Verbindung und reines krystallinisches Gold bleibt zurück. Quecksilberchlorid giebt sogleich einen starken weissen flockigen Niederschlag. Vielleicht kann diese Verbindung dazu dienen, den Körper rein zu gewinnen. Aehnlich verhält sich salpetersaures Quecksilberoxydul; salpetersaures Silberoxyd giebt keinen Niederschlag. Selbst starke Säuren, wie concentrirte Schwefelsäure, verändern die Verbindung in der Kälte nicht; nur durch rauchende Salpetersäure wird sie unter Entwicklung rother Dämpfe zerstört und in dieser Flüssigkeit läßt sich nun Schwefelsäure nachweisen.

Die charakteristischste Eigenschaft dieses Oeles ist zugleich eine sehr gefährliche. Sie besteht darin, dafs selbst die geringste Spur, die zufällig auf irgend eine Stelle der Haut kommt, anfangs zwar keinen Schmerz hervorruft, nach Verlauf einiger Stunden aber eine Röthung derselben bewirkt und bis zum folgenden Tage eine Brandblase hervorbringt, die sehr lange eitert und auferordentlich schwer heilt, unter Hinterlassung starker Narben, — eine Wirkung, welche dieser Körper auf gleiche Weise bei verschiedenen Individuen hervorbrachte. Es ist defshalb auch beim Arbeiten mit demselben grofse Vorsicht erforderlich.

Die Analyse, aus der sich indafs, offenbar wegen ungenügender Reinheit des angewendeten Materials, keine sichere Formel ableiten läfst, ergab :

C	26,19
H	4,13
Cl	35,89
S	33,21
	99,42.

Es stimmt diese Zusammensetzung noch am besten mit der Formel $C^4H^4ClS^2$ überein und falls diese richtig wäre, liefse sich der Körper vielleicht auch durch vorsichtige Einwirkung von Chlor auf $C^4H^5S^2$ darstellen, als dessen erstes Chlorsubstitutionsproduct er betrachtet werden könnte.

Laboratorium zu Göttingen im December 1859.

