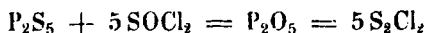


V. Ueber die Constitution des Schwefelchlorürs;
von Dr. *Hugo Prinz*.

Carius*) hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, es sei der Halbschwefelchlorid 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 Halbschwefelchlorid 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.

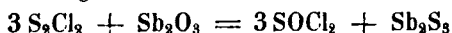
*) Diese *Annalen* **106**, 325 und 331.

Zu 25 g flüssigem Schwefligsäureanhydrid, das sich in einem Rohr von böhmischem Glas befand, welches in einer Kältemischung stand, wurden 20 g 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, dafs auch bei dieser Temperatur eine Reaction *nicht* stattgefunden hatte.

Auch Schwefeltetrachlorid wirkt, wie schon Michaëlis und Schifferdecker*) fanden, nicht auf Schwefligsäureanhydrid, und, wie ich mich überzeugt habe, selbst nicht beim Erhitzen im Rohr auf 80 bis 100°.

2) Schwefelchlorür und Antimonigsäureanhydrid.

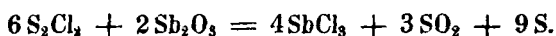
Der Gleichung :



entsprechend wurden 6 g Antimonigsäureanhydrid und 8,2 g 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 Destillationsgefäfs 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

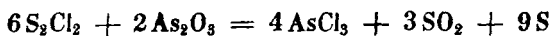
*) Diese Annalen 170, 21.

übergegangene erstarrte Theil verhielt sich wie *Antimontrichlorid*, er wurde durch Wasser wie dieses zersetzt, seine Lösung in Salzsäure liefs 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, dafs die Reaction wie im vorigen Versuch vor sich gehen werde, wurden 6 g As_2O_3 und 12,3 g 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° destillirendem *Arsenchlorür* und *Schwefel* bestehend. Die Umsetzung hatte also *ohne* Bildung von Thionylchlorid nach der Gleichung :



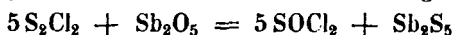
stattgefunden.

4) Schwefelchlorür und Phosphorigsäureanhydrid resp. Phosphorsäureanhydrid.

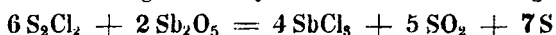
Angewandt wurde ein durch Verbrennen von Phosphor bei sehr beschränktem Luftzutritt entstandenes Gemenge von Phosphorigsäure- und Phosphorsäureanhydrid und Schwefelchlorür. Auch selbst als im verschlossenen Rohr bis auf 230° erhitzt worden war, hatte noch *keine* Einwirkung stattgefunden, denn bei der Destillation des Röhreninhalts 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 g Anhydrid in 4 g 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 gelöstem *Schwefel* liefs; 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 :

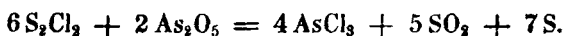


stattgefunden und *nicht* nach oben angeführter Gleichung. Deshalb mußte ein Theil des angewandten Schwefelchlorürs auch unverändert bleiben.

6) *Schwefelchlorür und Arsensäureanhydrid.*

Entsprechend der ersteren Gleichung im vorigen Versuch wurden 1,7 g Arsensäureanhydrid und 5 g 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 lös-

lichen Theil wurde viel Arsenigsäureanhydrid nachgewiesen, der gelbe unlösliche Körper war Schwefel. Danach bestand die Flüssigkeit aus *Arsenchlorür* und *unverändert gebliebenem Schwefelchlorür*. Die Einwirkung war also analog dem vorigen Versuche nach der Gleichung verlaufen :



7) Schwefelchlorür und Selenigsäureanhydrid.

5,8 g Selenigsäureanhydrid (2 Mgte.) und 2,9 g 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 Selenetetrachlorid und in zurückbleibendes Selen, war demnach *Selenchlorür*. Die Umsetzung geht also nach der Gleichung vor sich :



Borsäureanhydrid und *Kieselsäureanhydrid* wirken *nicht* auf Schwefelchlorür.

Die vorhergehenden Versuche zeigen also, dafs es *nicht* gelingt *Schwefelchlorür* durch Auswechselung 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 $\text{SCL}_4 + 3\text{S}$ verhält. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Beobachtungen von Carius *) und Böttger **).

*) Diese Annalen **106**, 315.

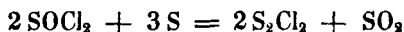
) Jenaische Zeitschr. f. Naturw. **13, 88.

B. Versuche, das Thionylchlorid in Schwefelchlorür zu verwandeln.

Das zu den Versuchen benutzte Thionylchlorid wurde durch Zuleiten von Schwefligsäureanhydrid zu 500 g Phosphorpentachlorid dargestellt. Es wurden nach oft wiederholten Rectificationen schliesslich 110 g phosphoroxychlorid-freies, von 76 bis 78° destillirendes Thionylchlorid erhalten.

1) Thionylchlorid und Schwefel.

Da die Einwirkung nach der Gleichung :

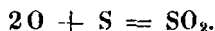
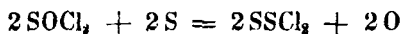


verlaufen konnte, so wurden 3,5 g Thionylchlorid mit 0,8 g gereinigten trockenen Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen und während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der grösste Theil des Schwefels hatte sich bei dieser Temperatur gelöst, schied sich beim Erkalten aber wieder krystallinisch aus. Die von 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*, das in grossen Mengen herausströmte. Der danach verbleibende braune flüssige Röhreninhalt wurde nun in ein Kölbchen gegossen und erst im Wasserbad erhitzt. Dabei destillirte ein Theil über. Derselbe wurde rectificirt und als

unverändert gebliebenes farbloses Thionylchlorid erkannt. Das über 100° Destillirende ging der Hauptsache nach zwischen 136 und 138° über, es besaß den Geruch und zeigte das Verhalten des *Schwefelchlorürs*; der im Destillationsgefäß verbleibende Rückstand war unverändert gebliebener Schwefel.

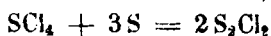
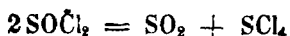
Da die Umsetzung also wirklich nach obiger Gleichung vor sich gegangen war, wurde ein neuer Versuch angestellt, um die Reaction zwischen den angewandten Mengen vollständig zu Ende zu führen. 5 g Thionylchlorid und 2 g Schwefel wurden im verschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, das Rohr von Zeit zu Zeit geöffnet, um das Schwefligsäureanhydrid entweichen zu lassen, wieder verschlossen und dies 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° übergehendem Schwefelchlorür.

Danach 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 :



Indefs ist noch eine andere Möglichkeit vorhanden. Böttger*) nämlich fand bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Schwefeläthyl, daß sich ersteres dabei verhält wie $\text{SCl}_2 + \text{SO}_2$. Wenn sich das Thionylchlorid nun bei der Einwirkung von Schwefel ebenso verhalten haben würde, so wäre die Reaction aufzufassen als nach den Gleichungen :

*) Jenaische Zeitschr. f. Naturw. 13, 89.



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 substituieren vermöge, und sodann, wie sich die Reaction gestaltet, wenn an Stelle des freien Schwefels freies Selen angewandt wird. Die Versuche waren die folgenden.

2) Schwefel und Phosphoroxychlorid.

5 g reines, aus Borsäurehydrat und Phosphorpentachlorid bereitetes Phosphoroxychlorid wurden mit 1,8 g 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 Phosphoroxychlorid unter diesen Umständen nicht zu substituieren.

3) Schwefel und Acetylchlorid.

5 g Acetylchlorid wurden mit 2,3 g 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 Bräunung und Abscheidung von Kohle. Beim Öffnen 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° bis 130° destillirenden Substanz vorhanden war. Dies 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 g Acetylchlorid und 30 g Schwefel in vier Röhren eingeschlossen und 24 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Das eine Rohr explodirte. Der Inhalt der drei anderen wurde wie früher behandelt. Die Menge des erhaltenen höher siedenden schwefelhaltigen Products war aber trotz der angewandten größeren 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 g Benzoylchlorid und 10 g Schwefel wurden in ein Rohr eingeschlossen und allmählich bis auf 230° erhitzt. Selbst bei dieser Temperatur hatte noch keine Einwirkung stattgefunden, denn im Rohr war kein Druck vorhanden und die angewandte Menge Benzoylchlorid wurde bei der Rectification wieder erhalten, ohne daß ein anderes Product zu finden gewesen wäre.

5) *Schwefel und Aethylalkohol.*

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

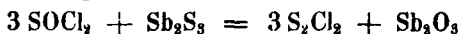
6) Schwefel und Essigsäureanhydrid.

8 g Essigsäureanhydrid und 3,2 g Schwefel wurden in ein Rohr eingeschlossen und zunächst auf 150° erhitzt. Da bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung stattfand, 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 Röhreninhalts wurde das 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.

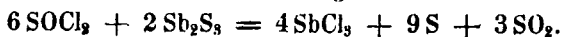
Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß eine *Substitution* des *Sauerstoffs* durch freien *Schwefel* in Oxychloriden *nicht* statthat. Deshalb wurde versucht, diese Substitution durch gebundenen Schwefel womöglich auszuführen und wurden dazu folgende Versuche angestellt.

7) Thionylchlorid und Antimontrisulfid.

Der Gleichung :



entsprechend wurden zu 4,25 g Trisulfid 5 g Thionylchlorid gefügt. Die Einwirkung fand schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Unter Erhitzung und Aufkochen des Röhreninhalts 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_3 und SO_2 . Die Reaction war also nicht im Sinn obiger Gleichung, sondern im Sinn der folgenden verlaufen :



8) Thionylchlorid und Phosphorpentasulfid.

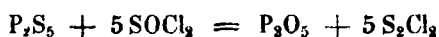
Carius *), welcher diese Einwirkung zuerst untersucht hat, giebt darüber an, sie verlief beim „längeren“ Erhitzen auf 150° im verschlossenen Rohr bei Anwendung von „nicht ganz 1 Mol. Phosphorsulfid auf 5 Mol. Chlorthionyl“ wie folgt: „Die nach dem Erkalten von etwas auskrystallisirtem Schwefel und einer flockigen Substanz abgegossene gelbe Flüssigkeit destillirte zuerst bei etwa 80°, bei welcher Temperatur das überschüssige Chlorthionyl, aber schon durch Chlorschwefel gelb gefärbt, überging; der Siedepunkt stieg rasch auf 138°; bei welcher Temperatur die ganze Flüssigkeit destillirte. Der Siedepunkt, ihr Verhalten gegen Wasser, ihr Geruch und die nebenstehende Analyse u. s. w. beweisen, daß die Flüssigkeit reiner Halbschwefel war.“ Die Analyse ergab 52,7 pC. Chlor und 47,4 pC. Schwefel, statt der berechneten Mengen von 52,6 pC. Chlor und 47,4 pC. 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 Halbschwefel analog dem Phosphorsulfchlorid als das Sulfochlorid des Schwefels zu betrachten haben.“ Soweit Carius.

Die Wichtigkeit, welche diesem Versuch zuerkannt wird, einestheils, 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

*) Diese Annalen 106, 351.

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 :



wurden 5 g Pentasulfid und 14,3 g Thionylchlorid in eine Glasröhre eingeschlossen und 8 Stunden auf 100° erhitzt. Es fand Einwirkung statt. Das Pentasulfid verschwand allmählich, der Röhreninhalt bildete eine bräunliche Flüssigkeit, die beim Erkalten viele gelbe blätterige Krystalle ausschied und nun *farblos* geworden war. Beim Oeffnen der Röhre in der Flamme zeigte sich ein starker Druck, unter Aufkochen des Röhreninhalts 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 bis 90°, eine von 118 bis 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 bis 125° übergegangene Flüssigkeit besaß den eigenthümlichen Geruch des Phosphorsulfochlorids. 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 Versuch eine Temperatur von 150° angewandt hatte, so wurde der Versuch mit 9 g Thionylchlorid und 3 g 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 Schwefelsäureanhydrid. 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 Wechselwirkung von *Schwefel* auf *Thionylchlorid* *) bilden mußte. Die ausgeschiedenen Krystalle waren *reiner Schwefel*. Phosphorsäureanhydrid war nicht gebildet.

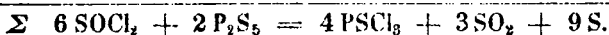
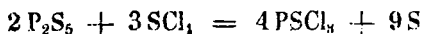
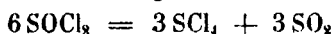
Es ist ganz unbegreiflich, wie Carius bei diesem Versuch, auch wenn er, wie er es gethan, „*längere Zeit*“ hindurch die Einwirkung bei 150° vor sich gehen liefs, die Bildung von *Schwefelsäureanhydrid* und von *Phosphorsulfochlorid* hat *übersehen* können. Wollte man auch annehmen, das Phosphorsulfochlorid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

Die Angaben von Carius über die Einwirkung von

*) Vgl. oben S. 360.

Thionylchlorid *) auf Phosphorpentasulfid sind also *ganz ungenau*. Das von ihm 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 :



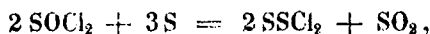
Das Thionylchlorid verhält sich bei dieser Umsetzung also ebenso, wie bei allen früher angeführten, nämlich wie Schwefeltetrachlorid und Schwefelsäureanhydrid : $\text{SCl}_4 + \text{SO}_2$.

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

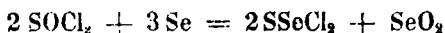
*) Das von Carius zu diesem Versuch verwandte Thionylchlorid war dargestellt worden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Phosphoroxychlorid auf trockenen schwefligsauren Kalk. Die mit Hülfe des Pentasulfids erhaltene „kleine Menge“ Thionylchlorid, „welche bei etwa 80° siedete, enthielt noch etwa 5 pC. Phosphoroxychlorid“ und „zersetzte sich mit Wasser, in dem sie zuerst untersank, 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 Fall auch noch Schwefelsäure enthielt.“ Das mit Hülfe von Phosphoroxychlorid dargestellte Thionylchlorid „destillierte 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 Versuch 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 Thionylchlorid zurückzuführen ist (a. a. O. S. 329).

9) Thionylchlorid und Selen.

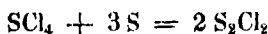
Oben ist angeführt worden, daß Schwefel auf Thionylchlorid einwirkt unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und Schwefelchlorür, daß dieser Hergang aber verschiedener Deutung fähig sei, nämlich einmal aufgefaßt werden könne als eine Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel, und so-
dann als eine Einwirkung des Schwefels auf SOCl_2 , 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 :



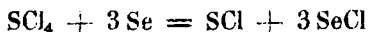
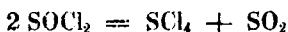
so mußte sie auch mit Selen analog nach der Gleichung :



verlaufen, hatte sie aber nach den Gleichungen :



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



statthaben, d. h. im *ersten* Fall mußte *Selenothionylchlorid* (SSeCl_2) und *Selenigsäureanhydrid*, im *anderen* Fall *Schwefelchlorür*, *Selenchlorür* und *Schwefligsäureanhydrid* entstehen.

5 g Thionylchlorid wurden mit 4,6 g gepulvertem Selen in eine Glasröhre eingeschmolzen, und da beim Erwärmen bis auf 120° keine Einwirkung zu bemerken war, während vier 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 unter-

worfen. Sie ging von 110 bis 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 Selenetetrachlorid 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, durch dasselbe zersetzt und bis zur beendigten Oxydation damit behandelt. Nach dem Verdampfen zur Trockne im Wasserbad wurde der Rückstand in Wasser gelöst, durch Zusatz einer Lösung von phosphoriger Säure das Selen in der Hitze vollständig ausgefällt und die davon abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Baryumchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag von Baryumsulfat wog nach dem Glühen 1,490 g, was einem Gehalt von 0,45 g Schwefelchlorür in der angewandten, von 136 bis 140° destillirenden 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.

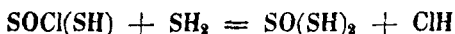
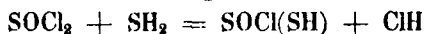
Diefs analoge Verhalten des Schwefelchlorürs und des Thionylchlorids bei ihren Reactionen ist auf jeden Fall bemerkenswerth, obwohl daraus ein Schluss auf die analoge Constitution, wie wir gesehen haben, nicht berechtigt ist. Auf alle Fälle liefern die hier mitgetheilten Versuche den Nachweis, daß für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

VI. Versuche, Schwefel mit Schwefel zu verbinden;

von Demselben.

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 g 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 Chlорwasserstoffgas nachgewiesen werden. Nach Verlauf von einer Stunde wurde destillirt. Zuerst ging unverändertes Thionylchlorid über, während ein dicköliges gelber Rückstand blieb. Derselbe bestand aus reinem Schwefel. Die Umsetzung verläuft also den Gleichungen gemäß :