

indessen schon nach wenigen Augenblicken zu einem Haufwerk gelber Krystallnadeln des Dibromamids erstarrt, indem Wasser und Bromnatrium aus dem Molecule austreten. Man erhält auf diese Weise das Dibromid leicht rein; die Ausbeute ist aber keineswegs eine der theoretischen sich nähernde; ein Theil desselben erleidet unter dem Einflusse des Wassers die schon oben (vergl. S. 414) angedeuteten Veränderungen.

Es versteht sich von selbst, dass man das Dibromamid auch alsbald direct aus dem Acetamid erhält, wenn man dieses so behandelt, als ob man es in die Natriumverbindung überführen wollte, nur mit dem Unterschiede, dass man in verdünnter Lösung arbeitet.

Auch bei der Fortsetzung dieser Studien hat mir die vielfach erprobte Thatkraft und Sachkenntniß des Herrn Franz Mylius zur Seite gestanden, dem ich für die werthvolle Hülfe, welche er mir geleistet hat und noch leistet, zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

75. K. Heumann und P. Köchlin: Verhalten der Chlorsulfosäure zu einigen Metalloïden und zu Zinn.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Die Chlorsulfosäure, auch Sulfurylhydroxylchlorid genannt, ist ihren Bildungsweisen und Reaktionen zufolge als Schwefelsäure zu betrachten, in welcher eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist und entsteht wie bekannt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure, sowie beim Zusammentreffen von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid mit trockenem Chlorwasserstoffgas.

Der Umstand, dass die Chlorsulfosäure $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ihrer Constitution nach sowohl eine wirkliche Säure, als auch gleichzeitig ein Säurechlorid ist und dem entsprechende Reaktionen zeigen kann, veranlasste uns das Verhalten der Chlorsulfosäure einigen Reagentien gegenüber näher zu prüfen, um so ihren doppelten Charakter erkennbarer zu machen. Die bis jetzt mit diesem Körper ausgeführten Reaktionen lassen ihn meist in seiner Eigenschaft als Säure erscheinen und es handelte sich also wesentlich darum sein Verhalten zu solchen Stoffen zu prüfen, denen gegenüber die Verbindung ihre Natur als ein Chlorid geltend machen kann. Sulfurylchlorid wirkt auf einige organische Körper z. B. Anilin und Resorcin direkt chlorirend wie freies Chlor und es schien daher wahrscheinlich, dass Chlorsulfosäure ebenfalls das Chlor ohne Ersatz abzugeben vermöchte — eine Voraussetzung, welche sich leicht chlorirbaren Stoffen gegenüber als richtig erwies.

Im Auschlusse hieran soll später über weitere Reaktionen der Chlorsulfosäure und des Sulfurylchlorids berichtet werden.

Chlorsulfosäure und Schwefel.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Chlorsulfosäure und Schwefelblumen nicht aufeinander ein, doch fand beim Erwärmen lebhafte Reaktion statt und während Schwefelsäure und Salzsäuregas in regelmässigem Strom entwichen, destillirte ein gelbliches Oel, welches sich durch den Geruch, den Siedepunkt 138° und die Analyse als Schwefelchlorür S_2Cl_2 ergab. (Eine Schwefelbestimmung ergab 47.59 pCt., während S_2Cl_2 47.40 pCt. S verlangt.)

Die Ausbeute an Schwefelchlorür betrug bei einem mit Schwefelüberschuss ausgeführten Versuch 57.6 pCt. der theoretischen Menge und in der That entwich während der Reaktion neben Schwefligsäuregas auch reichlich Chlorwasserstoff. Die Annahme, dass neben einer Zersetzung der Chlorsulfosäure nach der Gleichung: $2ClSO_3H + 2S = S_2Cl_2 + SO_2 + SO_4H_2$ auch eine Zersetzung im Sinne der Gleichung $2ClSO_3H + S = 2HCl + 3SO_2$ erfolge, ist mit der Voraussetzung, dass in der Chlorsulfosäure das Chlor an Schwefel gebunden ist, nicht gut zu vereinigen, dagegen ist wohl anzunehmen, dass zwischen Schwefelchlorür und der entstandenen Schwefelsäure eine weitere Reaktion stattgefunden habe. Das Auftreten von Schwefelchlorür ist andererseits aber auch kein Beweis für die Constitution $Cl-SO_2.OH$, da wir nicht wissen, ob nicht der neu hinzutretende Schwefel sich mit dem Chlor verbunden hatte und der bereits vorhandene als SO_2 oder SO_4H_2 auftrat.

Chlorsulfosäure und Phosphor.

Gelber Phosphor reagirte in der Kälte nur schwach auf Chlorsulfosäure, aber bei $25-30^{\circ}$ wurde die Einwirkung lebhaft und es entwichen Ströme von Schwefligsäure- und Salzsäuregas. Dabei erhitze sich die Flüssigkeit von selbst und trotz guter Kühlung wurde die Reaktion immer stürmischer und endete bei einem Versuch mit heftiger Explosion des Apparates.

Rother Phosphor wurde von Chlorsulfosäure erst bei stärkerem Erwärmen angegriffen, wobei sich Schwefligsäure- und Salzsäuregas reichlich entwickelten, aber nur wenige Tropfen eines Destillats ansammelten, welches Phosphoroxychlorid zu sein schien, da es bei wiederholter Destillation zum grössten Theil bei 110° überging und nach der Zersetzung durch Wasser Reaktion auf Phosphorsäure ergab. Der Rückstand in der Retorte bestand aus syrupdicker Phosphorsäure. Hiernach ist wohl anzunehmen, dass die Chlorsulfosäure zunächst Sauerstoff und Chlor an den Phosphor übertrug und so Phosphorsäure

und ein Chlorid des Phosphors bildete, dass aber letzteres sich mit der gleichzeitig entstandenen Schwefelsäure sofort weiter zersetzte, und dabei als secundäres Product das beobachtete Phosphoroxychlorid erzeugte. Die Reaktion ist also nicht als eine glatt verlaufende zu bezeichnen. Chlorschwefel, dessen Auftreten der Constitution $\text{Cl}-\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ entsprechend hätte erwartet werden können, entstand nicht.

Chlorsulfosäure und Arsen.

Gepulvertes Arsen reagierte bei gelindem Erwärmen auf die Säure unter lebhafter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei stärkerem Erhitzen destillierte eine wasserhelle Flüssigkeit, von welcher einige Tropfen, in Wasser gebracht, sofort Arsenikausscheidung bewirkten. Bei der Rektifikation entwich viel Schwefligsäuregas, welches in der Flüssigkeit gelöst zu sein schien, doch da bei wiederholter Destillation die Flüssigkeit fast ganz zwischen 128 und 130° überging, ohne ganz schwefelfrei zu werden und sich bei jeder Destillation geringe Mengen von Schwefligsäuregas entwickelten, so schien es als ob neben dem aus Arsenrichlorid bestehenden Hauptprodukt (Siedep. 134°) noch eine geringe Menge einer vielleicht aus Arsenrichlorid und Chlorsulfosäure gebildeten Doppelverbindung zugegen war, doch betrug der Schwefelgehalt des Destillats nur 2.63 pCt.

Durch wiederholtes Destilliren über gepulvertem Arsen wurde schliesslich eine constant bei 132° siedende, schwefelfreie Flüssigkeit erhalten, welche sich bei der Analyse als reines Arsenrichlorid erwies. Die zur Analyse dienende Substanz wurde in einem Glaskügelchen abgewogen und durch Wasser zersetzt; die arsenige Säure konnte dann mit Jod titrirt und das Chlor als Chlorsilber bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet für As As_3
As	41.70	41.35 pCt.
Cl	58.63	58.65 »
	<hr/> 100.33	<hr/> 100.00 pCt.

Für den Verlauf der Reaktion ist es charakteristisch, dass bei Anwendung von 33.4 g Arsen (1 Atom) und 156 g Chlorsulfosäure (3 Moleküle) 0.75 g Arsen unangegriffen und 7 g in Form von Arsenigsäure-Anhydrid in der Retorte zurückblieben, während 65.7 g rohes Arsenrichlorid überdestillirten. Die angewandte Chlorsulfosäure hätte bei glatter Abgabe ihres sämmtlichen Chlors 80.9 g Arsenrichlorid liefern können. Immerhin erscheint die Reaktion zwischen Arsen und Chlorsulfosäure im Wesentlichen als ein Zerfallen des Letzteren in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure: $2\text{Cl SO}_3\text{H} = 2\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$. Dass das Arsen theilweise weiter zersetzend auf die ent-

standene Schwefelsäure einwirkt, dürfte die Veranlassung zur Bildung des in der Retorte bleibenden Arsens sein.

Chlorsulfosäure und Antimon.

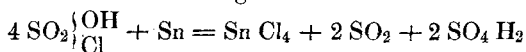
Antimon liefert mit Chlorsulfosäure erhitzt etwas Antimontrichlorid als Destillat, doch findet auch hier eine weitergehende Zersetzung des Anfangs gebildeten Antimontrichlorids mit der entstehenden Schwefelsäure statt, sodass ein grosser Theil des Antimons als weisse nichtflüchtige Verbindung in der Retorte zurückbleibt.

Chlorsulfosäure und Zinn.

Das den letzterwähnten Metalloiden so nahe verwandte Zinn wirkt auf Chlorsulfosäure in analoger Weise ein, doch ist die Reaktion eine weit glattere, da Zinntetrachlorid sich mit Schwefelsäure nicht so leicht zersetzt, wie z. B. das Chlorid des Antimons. — Stanniol oder fein granulirt Zinn reagirte schon in der Kälte lebhaft mit Chlorsulfosäure und unter bedeutender Selbsterhitzung entwich Schwefligsäuregas, während sich in der Vorlage ein aus zwei Flüssigkeitsschichten bestehendes Destillat ansammelte. Die untere Schichte bestand im Wesentlichen aus unveränderter Chlorsulfosäure, während die obere, etwas Schwefligsäuregas absorbirt haltende Flüssigkeit nach dem Rectificiren über etwas Zinn constant zwischen 113—114° kochte (726^{mm} Druck) und sich als wasserfreies reines Zinntetrachlorid erwies

Gefunden	Theorie für SnCl_4
$\text{Sn (als SnO}_2 \text{ bestimmt)} = 45.38 \text{ pCt.}$	$\text{Sn} = 45.41 \text{ pCt.}$

Die Ausbeute an Zinntetrachlorid war fast die theoretische, sodass die Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann.

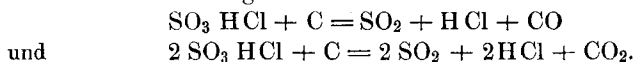
Da die Einwirkung des Zinns auf Chlorsulfosäure bei verhältnissmässig niedriger Temperatur so glatt verläuft und das gebildete Zinntetrachlorid nicht abdestillirt werden muss, sondern mit dem Scheidetrichter von dem übrigen Reaktionsproduct getrennt werden kann, so erlaubte gerade diese Reaction eine Prüfung der Frage, ob die Chlorsulfosäure durch die Einwirkung Chlor entziehender Stoffe vielleicht zunächst nach der Gleichung $2 \text{ClSO}_2 \cdot \text{OH} = 2 \text{Cl} + \begin{Bmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{Bmatrix}$ zerfällt und Unterschwefelsäure als erstes Product liefert, welches durch den Einfluss höherer Temperatur weiterhin in Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid zersetzt wird. Das bei möglichst niedriger Temperatur dargestellte Reaktionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und mit Baryt übersättigt. In dem Filtrat konnte jedoch durch Kochen

mit Salpetersäure kein Baryumsulfat erzeugt werden. Hiernach ist bei der Einwirkung des Zinns auf Chlorsulfosäure entweder keine Unterschweifelsäure gebildet oder bei der Reaktion selbst wieder vollständig zersetzt worden.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion zwischen Zinn und Chlorsulfosäure erfolgt, veranlasste ferner den Versuch, Zinntetrachlorid durch Zuleiten von Chlorwasserstoffgas zu mit rauchender Schwefelsäure übergossenem Zinn darzustellen. In der That destillirte beim Erwärmen reichlich eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich als reines Zinntetrachlorid erwies. Im vorliegenden Falle wird also durch Chlorwasserstoff die höchste Chlorirungsstufe des Zinns gebildet, während die anwesende Schwefelsäure nicht nur als Oxydationsmittel wirkt, sondern auch das gebildete Wasser aufnimmt und dadurch die Zersetzung des Zinnchlorids durch dasselbe verhindert.

Chlorsulfosäure und Kohle.

Gepulverte, frisch ausgeglühte Holzkohle entwickelte beim starken Erhitzen mit Chlorsulfosäure nicht verdichtbare Gase in grosser Menge. Wie nicht anders zu erwarten stand, fand also bei dieser Reaktion keine Abgabe von Chlor an die Kohle statt. Die entweichenden Gase enthielten viel Schwefligsäure-Anhydrid, welche durch Jodlösung absorbiert wurde, ferner Kohlensäure, die durch Barytwasser und Chlorwasserstoff, das mit Silberlösung erkannt wurde; ausserdem bildete sich aber auch Kohlenoxyd¹⁾ in sehr reichlicher Menge. Kohlenoxydsulfid wurde nicht beobachtet. Die Zersetzung der Chlorsulfosäure verläuft also nach folgenden Reaktionen:



Chlorsulfosäure wirkt demnach auf Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn im Allgemeinen direkt chlorirend, wobei gleichzeitig Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefelsäure auftreten. Letztere veranlasst durch ihre Einwirkung auf die betreffenden Elemente und deren Chloride secundäre Reaktionen, welche die Bildung von Sauerstoffverbindungen der Metalloide zur Folge haben.

Kohle reagirt in anderer Weise und erzeugt CO, CO₂, HCl und SO₂.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

¹⁾ Bei der Zersetzung erhitzter Schwefelsäure durch Kohle bildet sich bekanntlich ebenfalls ausser Schwefligsäuregas nicht nur Kohlendioxyd, sondern auch Kohlenoxyd in sehr beträchtlicher Menge. Sonderbarer Weise findet man in den meisten, selbst grösseren Lehrbüchern nur das Auftreten der Kohlensäure erwähnt.