

Die Analyse wurde mit Camphor ausgeführt, der mittelst Salpetersäure und Borneol aus Bakdrianöl dargestellt war.

0,334 gaben 0,960 Kohlensäure und 0,325 Wasser.

Dies entspricht:

		berechnet.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . . .	1500,0	— 78,8	— 78,3
32 „ Wasserstoff . . . .	200,0	— 10,6	— 10,8
2 „ Sauerstoff . . . .	200,0	— 10,6	— 10,9
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1900,0	— 100,0	— 100,0.

Das Borneol und der Camphor der Laurineen stehen unter sich, wie man sieht, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Bildung in demselben Verhältniß wie der Alkohol und der Aldehyd.

---

---

## Ueber die Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff;

von *Heinrich Kolbe.*

---

Das Verhalten beider Körper zu einander war bisher sehr unvollständig bekannt; man nahm an, der Schwefelkohlenstoff erleide durch Chlor, bei Abwesenheit von Wasser, keine Veränderung. Versuche über ihr gegenseitiges Verhalten in höheren Temperaturen waren nicht bekannt. Indessen verdiente dieser Gegenstand eine aufmerksamere Untersuchung, schon darum, weil auf diesem Wege die Bildung eines dem Kohlenoxyd entsprechenden Schwefelkohlenstoffs, einer bis jetzt unbekannten Verbindung, nicht unwahrscheinlich war. Aufgefordert von Herrn Prof. Wöhler habe ich unter seiner Leitung diese Fragen zu beantworten gesucht.

Ich untersuchte zunächst, welche Einwirkung Chlorgas auf das Kohlensulfid bei Glühhitze hat. Ich leitete einen Strom von

vollkommen getrocknetem Chlorgas durch ein Gefäß, welches Schwefelkohlenstoff enthielt, der als  $\text{S}$  in dem Gase abdunstete. Dieses Gemenge beider Gase wurde von hier aus durch ein, zur Vergrößerung der Oberfläche mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr geleitet, und dieses in starke Glühhitze versetzt. An dem andern Ende war es mit einem gut abkühlenden Condensationsapparat versehen. In diesem sammelte sich im Verlaufe der Operation eine gelbrothe, wie Chlorschwefel riechende Flüssigkeit an, deren Quantität viel größer war, wie die des angewandten Schwefelkohlenstoffs. Außerdem war weder die Bildung eines andern Products, noch die Abscheidung von Kohle in dem Porcellanrohr zu bemerken.

Das so erhaltene Liquidum war, wie die nähere Untersuchung ergab, ein Gemenge von Chlorschwefel und dem neuerlich von Regnault entdeckten *Kohlensuperchlorid*  $\text{C Cl}_4$ . Mit Wasser zersetzt es sich nach und nach in Schwefel, schweflige Säure, Salzsäure und Kohlensuperchlorid, welches sich als ein schweres, mit Wasser nicht mischbares, farbloses Liquidum abscheidet. Um dieses letztere daraus zu erhalten, ist es am besten, das rohe Gemenge allmählich, so daß keine Erhitzung entsteht, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueberschufs zu vermischen, damit eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen und endlich der Destillation zu unterwerfen. Das Kohlensuperchlorid geht dann rein über und kann auf diese Weise mit Leichtigkeit in jeder Menge dargestellt werden. Man hat nur darauf zu achten, daß das Chlorgas vollkommen trocken sey, weil die Gegenwart von Wasser zur Entstehung des von Berzelius und Marcet entdeckten krystallinischen flüchtigen Körpers, den man als eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlor-unterschwefliger Säure betrachten kann, Veranlassung giebt. Ferner braucht man den Schwefelkohlenstoff nicht zu erwärmen; er dunstet gerade in der Menge ab, die von dem beigemischten Chlorgase zersetzt werden kann. Befördert

man seine Verflüchtigung durch Erwärmen, so entgeht ein Antheil der Zersetzung, und ist nachher nur schwierig und langsam, am besten noch durch Behandeln mit kaustischem Kali, von dem Kohlensuperchlorid zu trennen.

Um über die Natur des letzteren keinen Zweifel zu lassen, wurden sein Siedepunkt, sein specifisches Gewicht und seine Zusammensetzung bestimmt, und mit den Angaben von Regnault übereinstimmend gefunden. Bei der Analyse mit Kupferoxyd wurden nur wenige Milligramme Wasser erhalten.

0,424 Grm. gaben 0,130 Kohlensäure

0,417 „ „ 0,128 „

Beide Zahlen entsprechen 8,4 pCt. Kohlenstoff \*).

0,327 Grm. durch glühende Kalkerde zersetzt, und aus dem gebildeten Chlorcalcium das Chlor durch Silber gefällt, gaben 1,216 Chlorsilber = 91,7 pCt. Chlor.

Nach der Formel  $C Cl_4$  enthält das Kohlensuperchlorid 7,9 pCt. Kohlenstoff und 92,1 pCt. Chlor.

Die Wirkung des Chlors auf das Kohlensulfid in hoher Temperatur besteht also darin, daß es demselben den ganzen Schwefelgehalt entzieht, und daß der Kohlenstoff mit einer äquivalenten Menge Chlor in Verbindung tritt.

Anders ist die Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttet man in eine geräumige Flasche, die mit sorgfältig getrocknetem Chlorgas angefüllt ist, einige Grammen Schwefelkohlenstoff und läßt sie wohlverschlossen Tage oder Wochen lang stehen, gleichviel ob im Dunkeln oder im Sonnenschein, so verschwindet allmählig die Farbe des Chlors, und der Schwefelkohlenstoff verwandelt sich in ein dunkelgelbes Liquidum. Beim Oeffnen der Flasche bemerkt man, daß ein luftverdünnter Raum entstanden ist.

---

\*) Kohlenstoffatom = 75,854.

Das so gebildete Liquidum ist ein Gemenge von Chlorschwefel und einer neuen, bisher nicht bekannt gewesenen Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Chlor in solchen Atomverhältnissen, daß sie als das Chlorkohlenoxyd betrachtet werden kann, worin die Sauerstoffatome durch Schwefel vertreten sind. Durch Behandlung mit Wasser trennt es sich in die Zersetzungsproducte des Chlorschwefels und in die neue Verbindung, die sich als ein ölartiger Körper abscheidet. Durch wiederholte Destillation mit Wasser und etwas Magnesia erhält man sie isolirt und von den gebildeten Säuren befreit. Am vortheilhaftesten erhält man sie, wenn man Schwefelkohlenstoff mit einem Chlorentwicklungsgemisch (Braunstein und Salzsäure) in einem verschlossenen Gefäße unter häufigem Schütteln mehrere Wochen lang stehen läßt und die Masse dann der Destillation unterwirft.

Derselbe Körper entsteht auch unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff, wenn man den Dampf von Kohlensuperchlorid mit Schwefelwasserstoff durch ein mäßig glühendes Glasrohr leitet.

Dieser Körper ist ein gelbes, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von einem ganz eigenthümlichen, sehr heftigen, die Augen stark reizenden Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde zu 1,46, sein Siedepunkt bei ungefähr 70° gefunden, Zahlen, die jedoch aus dem gleich anzugebenden Grunde nicht ganz genau seyn mögen. Er wird weder durch Wasser, noch durch Säuren, selbst nicht durch rauchende Salpetersäure verändert. Von kaustischer Kalilauge wird er langsam zersetzt unter Bildung von kohlensaurem und von Schwefel-Alkali, und unter Abscheidung von farblosem Kohlensuperchlorid. Sein Verhalten zu trockenem Ammoniakgas und Alkohol soll den Gegenstand einer besonderen Untersuchung ausmachen.

Die zur Analyse angewandten Proben waren durch wiederholte Behandlungen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium vorbereitet.

0,267 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,104 Kohlensäure.

0,289, durch glühenden Kalk zersetzt, gaben 0,665 Chlorsilber.

0,611 gaben, nach der Oxydation des Schwefels, 1,425 schwefelsauren Baryt.

Diese letztere Analyse wurde auf die Weise ausgeführt, daß die in einer offenen Röhre abgewogene Substanz mit der Röhre in eine Flasche mit concentrirter Kalilauge gesenkt und verschlossen damit mehrere Tage lang digerirt wurde, bis sie sich in farbloses Kohlenchlorid verwandelt hatte, welches dann durch Erwärmen der Flüssigkeit verflüchtigt wurde. Die so erhaltene Lösung von Schwefelkalium wurde durch eingeleitetes Chlorgas oxydirt.

Die obigen Data geben folgende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff . . . . .	10,72
Chlor . . . . .	56,76
Schwefel . . . . .	32,16
	<hr/>
	99,64.

Hieraus läßt sich unmittelbar keine Formel berechnen. Zieht man aber den Umstand in Betracht, daß die Einwirkung des Chlors auf den Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht, und daß es sehr schwer hält, die letzten Antheile von Schwefelkohlenstoff zu zersetzen, so kann man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das der Analyse unterworfenen Product noch eine kleine Beimengung von Schwefelkohlenstoff enthielt. In der That, berechnet man nach dem gefundenen Chlorgehalt die übrigen Elemente nach der, aus der Entstehungs- und Zersetzungsweise dieses Körpers wahrscheinlichen Formel  $= \text{CS Cl}_2$ , so bekommt man :

Kohlenstoff . . . . .	9,72
Chlor . . . . .	56,76
Schwefel . . . . .	25,79
	<hr/>
	92,27.

Werden diese Zahlen von den oben gefundenen subtrahirt, so bleiben 1,0 Kohlenstoff und 6,37 Schwefel, welche Gewichtsverhältnisse sehr nahe die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs ausdrücken. Demnach würde also die der Analyse unterworfen Probe des neuen Körpers noch 7,37 pCt. Schwefelkohlenstoff beigemengt enthalten haben, eine Annahme, die, so wahrscheinlich sie auch ist, noch durch weitere Versuche geprüft werden soll.

Diese Annahme als bestätigt betrachtet, würde also dieser Körper die dem Chlorkohlenoxyd analoge Schwefelverbindung seyn und seine Zusammensetzung durch die Formel  $\text{CS Cl}_2$  ausgedrückt werden. Er ist dadurch entstanden, daß das Chlor dem Kohlensulfid den halben Schwefelgehalt entzogen hat, und daß an dessen Stelle ein Chloräquivalent getreten ist. Indessen ist es wahrscheinlicher, anzunehmen, daß die Zersetzung auf dieselbe Art, wie in hoher Temperatur vor sich geht, daß also der ganze Schwefelgehalt weggenommen wird, aber mit dem Unterschiede bei gewöhnlicher Temperatur, daß hier das entstehende Kohlenchlorid mit einem Äquivalent unverändert bleibenden Schwefelkohlenstoff in Verbindung tritt. Hiernach würde man zur Bezeichnung der eigentlichen Zusammensetzung dieses Körpers die obige Formel zu verdoppeln haben, und derselbe als eine Verbindung von Kohlensuperchlorid mit Kohlensulfid =  $\text{CCl} + \text{CS}_2$  zu betrachten seyn, womit auch die Erklärung seiner Zersetzung durch Alkalien auf eine einfachere Weise übereinstimmt.

