

Über das Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$.

Von

WILHELM PRANDTL und PAUL BORINSKI.

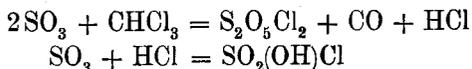
Wir sind seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Einwirkung des Pyrosulfurylchlorids auf Selen und Tellur zu studieren, und waren deshalb genötigt, uns gröfsere Mengen dieses Stoffes in ganz reinem Zustande herzustellen. Es existieren zwar viele Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids, aber sie enthalten so viele Widersprüche — so vor allem die über den Siedepunkt und die Dampfdichte —, dafs es schwer ist, sich ein richtiges Urteil über den Wert der einzelnen Angaben zu bilden. Wir beobachteten ferner bei unseren ersten Versuchen mit Pyrosulfurylchlorid Erscheinungen, welche mit den meisten der bisherigen Angaben in völligem Einklang standen; wir mußten aber die Erfahrung machen, dafs unsere Beobachtungen sich ebenso wie jene Angaben auf ein unreines Produkt bezogen, das allerdings leicht ein reines Präparat vortäuschen konnte. Wir sahen uns deshalb veranlafst, uns eingehender mit der Darstellung und den Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids zu beschäftigen, als wir ursprünglich beabsichtigt hatten. Wir erkannten dabei, dafs von den Forschern, die bisher das Pyrosulfurylchlorid beschrieben haben, anscheinend nur KONOWALOFF ein wirklich reines Präparat in Händen hatte, dafs sich dagegen alle anderen Angaben, so besonders die genauen Messungen THORPES,¹ auf ein Pyrosulfurylchlorid beziehen, das mehr oder weniger stark mit Sulfurylhydroxylchlorid, $SO_2(OH)Cl$, verunreinigt war. Die Schwierigkeit, Gemenge von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid zu trennen und das eigentümliche Verhalten dieser Gemenge bei der fraktionierten Destillation ist die Ursache

¹ On the relation between the molecular weights of substances and their specific gravities when in the liquid state, *Journ. Chem. Soc.* **37** (1880), 358—361.

aller Widersprüche in den Angaben über den Siedepunkt des Pyrosulfurylchlorids. Es ist uns gelungen, eine neue, einfache Methode zu finden, derartige Gemenge zu trennen bzw. das reine Pyrosulfurylchlorid daraus zu isolieren. Mit dem reinen Präparat haben wir dann das spezifische Gewicht, den Siedepunkt und die Dampfdichte von neuem bestimmt.

Geschichtliches.

Das Pyrosulfurylchlorid wurde zuerst von ROSE¹ erhalten, als er Schwefelsäureanhydrid auf S_2Cl_2 („Chlorschwefel im Minimo“) einwirken liefs: $S_2Cl_2 + 5SO_3 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2$. Er hielt es noch für eine Verbindung von „Schwefelsäure mit Schwefelchlorid im Maximo“ und gab ihm die Formel $SO_3 + 5S$ bzw. $SO_3 \cdot 5SO_2$. A. ROSENSTIEHL² stellte Pyrosulfurylchlorid dar, indem er SO_3 auf Natriumchlorid einwirken liefs: $2NaCl + 4SO_3 = Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$. Er formuliert die Verbindung bereits als Chlorsubstitutionsprodukt des Schwefelsäureanhydrids, bei den damals gebräuchlichen Atomgewichten als S_2O_5Cl . SCHÜTZENBERGER³ beobachtete die Bildung von Pyrosulfurylchlorid bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Schwefelsäureanhydrid, nach: $2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$, und ARMSTRONG⁴ und PRUDHOMME⁵ ebenfalls bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid, sowie bei der von Hexachloräthan auf Schwefeltrioxyd. Bei der Einwirkung von SO_3 auf Chloroform erhält man nach ARMSTRONG ein bei 139–140° siedendes Gemenge von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid:



Der Bildung des Pyrosulfurylchlorids aus SO_3 und CCl_4 analog ist die von GUSTAVSON⁶ beobachtete Reaktion zwischen SO_3 und Siliciumtetrachlorid. — MICHAELIS⁷ fand, daß Pyrosulfurylchlorid sich

¹ *Pogg. Ann. Phys.* **44** (1838), 291; *Berzelius' Jahresber.* **19** (1840), 201.

² *Compt. rend.* **53** (1861), 658.

³ *Compt. rend.* **69** (1869), 352; *J. B.* **1869**, 209.

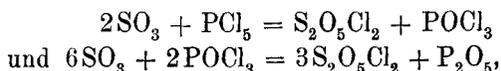
⁴ *Ber.* **2** (1869), 712; **3** (1870), 730; *Journ. prakt. Chem.* [2] **1** (1870), 244; *J. B.* **1870**, 397.

⁵ *Compt. rend.* **70** (1870), 1137.

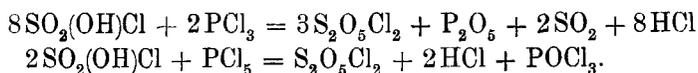
⁶ *Ber.* **5** (1872), 332.

⁷ *Jenaische Ztschr. f. Med. u. Naturw.* **6** (1871), 235. 292; **7** (1872), 110; *J. B.* **1871**, 247.

bildet bei der Chlorierung von Schwefeltrioxyd mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxytrichlorid, nach:



ferner bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Sulfurylhydroxychlorid, nach:



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäuremonohydrat erhält man ein durch fraktionierte Destillation trennbares Gemenge von $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Die Chlorierung von Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure oder von Sulfaten zu Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , gelingt nach MICHAELIS nicht. — Über die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids entspann sich ein Streit zwischen J. OGIER¹ und D. KONOWALOFF.² Ersterer hatte bei einem genau nach den Angaben ROSES dargestellten Pyrosulfurylchlorid die Dampfdichte unterhalb 200° im Mittel zu 3.72 gefunden, während sie nach der Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 7.4 betragen sollte; dabei konnte er keine Dissoziation des $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ beobachten. Demgegenüber fand KONOWALOFF nicht nur, daß reines, aus Schwefelsäureanhydrid und Kohlenstofftetrachlorid dargestelltes Pyrosulfurylchlorid einen höheren Siedepunkt besitzt, als alle früheren Forscher angegeben, sondern auch, daß dessen Dampfdichte normal ist und ca. 7.4 beträgt. OGIER und der früheren Forscher Pyrosulfurylchlorid sei stark mit Sulfurylhydroxychlorid verunreinigt gewesen; deshalb hätten sie einen niedrigeren Siedepunkt und, infolge der Dissoziation des Sulfurylhydroxychlorids beim Verdampfen, zu niedrige Werte für die Dampfdichte gefunden. Der Streit blieb unentschieden, da einerseits OGIER seine Beobachtungen aufrecht erhielt und für die Reinheit seines Präparates eintrat, andererseits die Resultate gleichzeitiger und späterer Untersuchungen von K. HEUMANN und P. KÖCHLIN³ sowie von BESSON⁴ sich mehr den Angaben OGIERs, als denen von KONOWALOFF nähern. Letzterer sowie G. BILLITZ und K. HEUMANN⁵ zeigten ferner noch,

¹ *Compt. rend.* **94** (1882), 82; **96** (1883), 66. 646. 648.

² *Compt. rend.* **95** (1882), 1284; **96** (1883), 1059. 1146.

³ *Ber.* **16** (1883), 479.

⁴ *Compt. rend.* **124** (1897), 401.

⁵ *Ber.* **16** (1883), 483.

dafs man Sulfurylhydroxylchlorid durch Behandeln mit Phosphorperoxyd in Pyrosulfurylchlorid überführen kann, und dafs umgekehrt Pyrosulfurylchlorid mit wenig Wasser in Sulfurylhydroxylchlorid übergeht. Die Synthese des Pyrosulfurylchlorids aus SO_2 und SO_2Cl_2 , oder aus SO_2 , SO_3 und Cl_2 gelang HEUMANN und KÖCHLIN¹ nicht, dagegen soll es sich nach CH. MOUREU² aus Thionylchlorid und Schwefelsäure bilden, nach: $3\text{SOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{SO}_2 + 4\text{HCl} + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

In der folgenden Tabelle sind die Angaben der oben genannten Forscher über die charakteristischen Eigenschaften des Pyrosulfurylchlorids zusammengestellt:

Beobachter	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Dampfdichte	Verhalten an der Luft und gegen Wasser
ROSE 1838	+145°	1.818 bei 16°	4.329 bis 4.586	raucht an der Luft schwächer als SO_3
ROSENSTIEHL 1861	145—150°	1.762	3.76	wird durch Wasser mit Geräusch zers.
SCHÜTZEN- BERGER 1869	130°			raucht an der Luft stark u. wird durch W. augen- blicklich in HCl und H_2SO_4 zersetzt
ARMSTRONG 1870	141—145° (unkorr.)		5.66	raucht an der Luft u. zers. sich mit W. langs.
MICHAELIS 1871	146° (korr.)	1.819 bei 18°		zers. sich mit W. langs. und ohne Geräusch
THORPE 1880	139.59 (korr.)	1.85846 bei 0° bzw. auf W. von 4°		
OGIER 1882	140.5 (korr.)		3.72	wird durch W. u. verd. KOH langsam zersetzt
KONOWALOFF 1882	153° b. 752 mm 152.5° bei 740 mm	1.872 bei 0°	7.3	wird durch W. sehr langs. zersetzt u. raucht an der Luft
HEUMANN u. KÖCHLIN 1883	145—147°		5.84 bei 184° 4.77 „ 212° 2.57 „ 442°	
BESSON 1897	142—143° bei 765 mm [53° b. 15 mm]			

¹ Ber. 16 (1883), 479.

² Compt. rend. 119 (1894), 337; Chem. Centrbl. 1894 II, 510.

Darstellung des reinen Pyrosulfurylchlorids.

Als bequemste Methode zur Darstellung von Pyrosulfurylchlorid wählten wir seine Bildung bei der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Schwefelsäureanhydrid. Das käufliche MÉRCKSCHE Anhydrid wurde unter gelindem Erwärmen in überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die braune Lösung wurde solange erwärmt, bis die Phosgenentwicklung nachliefs, und dann fraktioniert destilliert, wobei die Temperatur sehr langsam gesteigert wurde: zuerst entwich das noch gelöste Phosgen, dann bei ca. 50° unverändertes Schwefelsäureanhydrid, bei ca. 75° destillierte das überschüssige Kohlenstofftetrachlorid ab und bei weiterem Erhitzen stieg die Temperatur plötzlich über 100°. Das zwischen 120 und 160° übergehende Destillat wurde getrennt aufgefangen und dann wiederholt sehr langsam fraktioniert destilliert. Es zerfiel daher in zwei scharf getrennte Anteile: der erste ging nach wiederholter Destillation unter 720 mm Druck scharf und konstant bei 137° (korr.) über, der zweite bei 150.7—150.9° (korr.) Die höher siedende Fraktion (II) rauchte an der Luft fast gar nicht, die niedriger (I) siedende etwas stärker; mit Wasser reagierten beide sehr langsam. Die Fraktion I färbte sich beim Eintragen von gepulvertem Tellur bei gewöhnlicher Temperatur schön kirschrot, mit Selen tiefdunkelgrün; Fraktion II blieb mit Selen und Tellur farblos. Die Analyse der beiden Flüssigkeiten ergab folgende Resultate:

- Fraktion I. a) Angew. Subst. 3.3305 g; gef. 7.1601 g BaSO₄. — Angew. Subst. 1.1120 g; gef. 1.4491 g AgCl.
 b) (Andere Darstellung.) Angew. Subst. 2.6525 g; gef. 3.4531 g AgCl und 5.6982 g BaSO₄.
- Fraktion II. a) Angew. Subst. 1.5566 g; gef. 3.3790 g BaSO₄. — Angew. Subst. 0.6205 g; gef. 0.8312 g AgCl.
 b) (Andere Darstellung.) Angew. Subst. 0.8433 g; gef. 1.8325 g BaSO₄ und 1.1240 g AgCl.

	Berechnet		I. Frakt. (Sdp. 137°)		II. Frakt. (Sdp. 150.7°)		Ber. für
	%	%	a)	b)	a)	b)	SO ₂ (OH)Cl
2 S	64.12	29.82	29.52	29.50	29.81	29.84	27.51
2 Cl	70.90	32.97	32.22	32.19	33.12	32.95	30.43
5 O	80.00	37.21	—	—	—	—	—
S ₂ O ₅ Cl ₂	215.02	100.00					

Da beide Flüssigkeiten sehr nahe die Zusammensetzung des Pyrosulfurylchlorids zeigten, da sie bei mehrfach wiederholten Versuchen, ferner auch bei der Darstellung von Pyrosulfurylchlorid aus

S_2Cl_2 und SO_3 nach ROSE erhalten wurden, und da sich schliesslich ihre Siedepunkte auch nach der Destillation unter vermindertem Druck nicht änderten, glaubten wir anfangs, es mit zwei isomeren Pyrosulfurylchloriden zu tun zu haben. Es zeigte sich aber bei sehr häufiger Wiederholung der Versuche, daß die bei 150.7° siedende Flüssigkeit stets genau die Zusammensetzung $S_2O_5Cl_2$ hatte, während die Schwefel- und Chlorgehalte der bei 137° siedenden Flüssigkeit stets um die gleichen Beträge niedriger waren, als diese Formel verlangt. Letztere Flüssigkeit mußte also noch einen Bestandteil enthalten und dies konnte nur Wasser bzw. Sulfurylhydroxylchlorid sein. Freilich sollte man erwarten, daß ein Gemenge von Pyrosulfurylchlorid vom Siedepunkte 150° und Sulfurylhydroxylchlorid, dessen Siedepunkt zu $153\text{--}158^\circ$ angegeben wird, über 150° siedet. Wir fanden aber die Angabe KONOWALOFFS¹ bestätigt, daß man bei der Destillation eines Gemisches von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid ein Destillat erhält, das niedriger siedet als jede der beiden Komponenten, und zwar bei $137\text{--}138^\circ$ unter 720 mm Druck, also bei der Siedetemperatur unserer niedriger siedenden Fraktion. Nach unseren Analysen ist die Zusammensetzung dieses Destillates $SO_2(OH)Cl + 2S_2O_5Cl_2$ (berechnet: 29.33% S und 32.43% Cl) oder $SO_2(OH)Cl + 3S_2O_5Cl_2$ (berechnet: 29.47% S und 32.58% Cl). Gefunden wurden darin 29.31% S und 32.29% Cl. Dieses Gemenge läßt sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen. Bei sehr häufiger Destillation erhält man zwar immer mehr einer höher siedenden, an Pyrosulfurylchlorid reicheren Flüssigkeit, da das Sulfurylhydroxylchlorid beim Sieden allmählich in SO_3 und HCl zerfällt; dieser Zerfall geht aber so langsam vor sich, daß er praktisch nur von geringem Nutzen für die Trennung ist.

Der Gehalt des Pyrosulfurylchlorids an Sulfurylhydroxylchlorid ist bedingt durch den Gehalt des käuflichen Schwefelsäureanhydrids an Hydrat bzw. Pyroschwefelsäure: $S_2O_7H_2 + CCl_4 = 2SO_2(OH)Cl + COCl_2$. Um von vornherein reines Pyrosulfurylchlorid in guter Ausbeute zu erhalten, muß man also, wie dies auch KONOWALOFF tat, vollständig hydratfreies Schwefelsäureanhydrid anwenden und bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit arbeiten. Da diese Bedingungen schwer zu erfüllen sind, wurde von verschiedenen Forschern versucht, das Sulfurylhydroxylchlorid, das durch Destillation nicht entfernt werden kann, auf chemischem Wege zu zerstören bzw. in Pyro-

¹ *Compt. rend.* 95 (1882), 1284.

sulfurylchlorid umzuwandeln. Nach KONOWALOFF steigt der Siedepunkt eines bei 139.3° siedenden Gemenges von Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid beim Destillieren mit einer grossen Menge Phosphorpentoxyd allmählich auf 152—153°, den Siedepunkt des reinen Pyrosulfurylchlorids an. Auch OGIER, sowie BILLITZ und HEUMANM fraktionierten das rohe Pyrosulfurylchlorid unter Zusatz von Phosphorpentoxyd; nach unseren Erfahrungen führt aber diese Methode selbst bei Anwendung von viel Phosphorpentoxyd nur langsam und unvollständig zum Ziele. Dafür sprechen auch die von den letztgenannten Forschern angegebenen Siedepunkte des „reinen“ Pyrosulfurylchlorids, 140.5° und 145—147°. BESSON empfiehlt, das Sulfurylhydroxylchlorid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid zu entfernen, nach der von MICHAELIS entdeckten Reaktion: $2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$. Der von BESSON für das Pyrosulfurylchlorid angegebene Siedepunkt von 142—143° spricht aber gegen diese Methode.

Viel einfacher und rascher und dabei vollständig führt die von uns ausgearbeitete Methode zum Ziele, die allerdings den eben geschilderten direkt entgegengesetzt ist. Wir behandeln nämlich das rohe Pyrosulfurylchlorid statt mit wasserentziehenden Mitteln direkt mit Wasser; Sulfurylhydroxylchlorid wird durch Wasser sofort und explosionsartig in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff zerlegt, während Pyrosulfurylchlorid in der Kälte gegen Wasser sehr beständig ist.¹

Das rohe, bei 137—140° siedende Pyrosulfurylchlorid wurde in einem Rundkolben mittels einer Kältemischung stark gekühlt; dann wurden in die Flüssigkeit unter stetem Umschütteln und Kühlen kleine Eisstückchen eingeworfen: unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung verschwinden sie rasch, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit in zwei Schichten teilt. Man hört mit dem Eintragen von Eis auf, sobald die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt. Nach einigem Stehen gießt man die kalte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter; wenn sich die beiden Schichten gesondert haben, läßt man die schwerere untere, welche aus Pyrosulfurylchlorid besteht, in einen Fraktionierkolben abfließen. Die obere besteht aus konzentrierter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen Pyrosulfurylchlorid.² Das Pyrosulfurylchlorid wird der fraktionierten Destil-

¹ Weiteres über das Verhalten des Pyrosulfurylchlorids gegen Wasser siehe S. 32.

² Wenn nur wenig Schwefelsäure gebildet wurde und die beiden Flüssigkeiten sich schlecht voneinander trennen, so kann man dem Gemisch konz.

lation unterworfen (zweckmäÙig, aber nicht notwendig ist es dabei, daÙ man etwas Phosphorpentoxyd in den Fraktionierkolben wirft). Zuerst entweicht viel gelöster Chlorwasserstoff, dann geht zwischen 136 und 148° ein geringer Vorlauf über, die Hauptmenge destilliert unter 720 mm Druck bei 150° und erwies sich bei der Analyse als reines Pyrosulfurylchlorid. (Gefunden: 29.83% S und 32.96% Cl; berechnet: 29.82% S und 32.97% Cl). 480 g rohes Pyrosulfurylchlorid vom Siedepunkt 136.5° gaben nach dieser Behandlung 26 g Vorlauf vom Siedepunkte 136—148° und 342 g Pyrosulfurylchlorid vom Siedepunkt 150°.

Eigenschaften des reinen Pyrosulfurylchlorids.

Das Pyrosulfurylchlorid ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft kaum raucht. Unter 730.5 mm Druck siedet sie bei 150.7° (korr.) Ihre Dichte beträgt bei 0° 1.876, bei 18° 1.844.

Als Pyknometer diente ein MeÙkolben von 250 ccm Inhalt. Gewicht des leeren Kolbens: 57.2460 g.

Gewicht des Pyknometers mit S ₂ O ₅ Cl ₂ bei 0°:	524.8735 g
„ „ „ „ S ₂ O ₅ Cl ₂ bei 18°:	517.1034 g
„ „ „ „ Wasser von 0°:	306.5424 g
„ „ „ „ Wasser von 18°:	306.5762 g

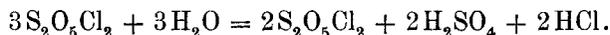
Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach V. MEYER in siedendem Nitrobenzol vorgenommen. Da die Dämpfe des Pyrosulfurylchlorids, wie schon KONOWALOFF fand, mit Wasserdampf unter Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoff reagieren, muß das Verdampfungsgefäß mit vollkommen trockener Luft gefüllt sein. Wir warfen deshalb etwas Phosphorpentoxyd in das Verdampfungsgefäß und erhitzen es längere Zeit damit, ehe das Pyrosulfurylchlorid zur Verdampfung gebracht wurde; die verdrängte Luft wurde über konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Zwei derartig ausgeführte Bestimmungen ergaben die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids in siedendem Nitrobenzol zu 7.15 und 7.27 (berechnet: 7.43). Zwei Bestimmungen, die vorgenommen wurden, ohne daÙ Phosphorpentoxyd in das Verdampfungsgefäß eingeführt wurde, ergaben für die Dampfdichte die niedrigeren Werte 5.94 und 6.32.

Schwefelsäure und nötigenfalls auch etwas Wasser zusetzen, damit eine gute Scheidung stattfindet.

	1. Versuch (mit Phosphorpentoxyd)	2. Versuch (mit Phosphorpentoxyd)	3. Versuch (ohne Phosphorpentoxyd)	4. Versuch (ohne Phosphorpentoxyd)
Angewandtes $S_2O_5Cl_2$ in g	0.1449	0.3401	0.2188	0.2759
Dauer der Verdampfung in Min.	15	30	15	25
Gemessenes Luftvolumen in ccm	17.6	40.6	32.0	37.5
Zimmertemperatur in °	15.5	14.0	16.0	13.5
Druck in mm Hg von 0°	718.5	715.5	719.6	720.8
Dampfdichte	7.15	7.27	5.94	6.32

Die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids ist also bei der Siedetemperatur des Nitrobenzols normal; es erleidet bei dieser Temperatur und bei völliger Abwesenheit von Wasserdampf keine Zersetzung. Bei der Destillation des Pyrosulfurylchlorids konnten wir öfters, aber nicht immer, das Auftreten von etwas Chlor — bemerkbar durch den Geruch und eine schwache Gelbfärbung des Destillates — beobachten; die Ursache dieser Zersetzung konnten wir aber nicht ermitteln.

Unsere Befunde bezüglich des Siedepunktes, des spezifischen Gewichtes und der Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids stimmen mit den Angaben KONOWALOFFS gut überein. Dagegen können wir die Angabe KONOWALOFFS, OGIERS und BILLITZ und HEUMANNs, daß Pyrosulfurylchlorid mit wenig Wasser, auch beim Stehen an feuchter Luft, in Sulfurylhydroxylchlorid übergeht, nicht bestätigen. Wir haben durch Einwirkung von Wasser auf Pyrosulfurylchlorid niemals nennenswerte Mengen von Sulfurylhydroxylchlorid erhalten. Dies ist auch zu erwarten, da Sulfurylhydroxylchlorid mit explosionsartiger Heftigkeit, Pyrosulfurylchlorid aber sehr träge mit Wasser reagiert. Wenn auch zunächst die Reaktion: $S_2O_5Cl_2 + H_2O = 2SO_2(OH)Cl$ vor sich geht, so wird das gebildete Sulfurylhydroxylchlorid doch augenblicklich weiter zerfallen nach: $SO_2(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$, ehe das Wasser Zeit hat, weiter mit Pyrosulfurylchlorid zu reagieren. Die Einwirkung gleicher molekularer Mengen Wasser und Pyrosulfurylchlorid geht deshalb vor sich nach der Gleichung:



60 g $S_2O_5Cl_2$ (1 Mol.) wurden mit 5 g Wasser (1 Mol.) versetzt: das Wasser schwimmt anfangs auf dem Pyrosulfurylchlorid, dann tritt unter mäßiger Wärmeentwicklung der Geruch nach Chlorwasserstoff und etwas Chlor auf. Die Flüssigkeit wurde dann abgekühlt und über Nacht stehen gelassen; sie trennte sich dabei in 2 Schichten, welche zusammen der fraktionierten Destillation unterworfen wurden. Beim Erwärmen entwich zuerst HCl , während sich die beiden Flüssigkeitsschichten ineinander auflösten; zwischen 140 und 147°

(bei 730 mm Druck) destillierte etwa die Hälfte der Flüssigkeit ab, während konz. Schwefelsäure im Kolben zurückblieb. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen: I zwischen 140 und 145°, II zwischen 145 und 147°. Beide Teile erwiesen sich als fast reines Pyrosulfurylchlorid, lösten sich in Wasser sehr langsam auf und färbten sich auf Zusatz von Tellur nicht rot,¹ enthielten also nur sehr geringe Mengen Sulfurylhydroxychlorid.

Es ist für das reine Pyrosulfurylchlorid sehr charakteristisch, daß es sich beim Stehen an feuchter Luft milchig trübt und daß diese Trübung beim Erwärmen verschwindet, um beim darauffolgenden Abkühlen wieder zum Vorschein zu kommen. Die Trübung rührt von Schwefelsäuretröpfchen her, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Pyrosulfurylchlorid nicht löslich sind, wohl aber bei höherer Temperatur.

¹ Sulfurylhydroxychlorid färbt sich beim Eintragen von gepulvertem Tellur intensiv kirschrot.

München, Laboratorium für angewandte Chemie an der kgl. Universität, im Januar 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1909.