Molekulargrößen einiger anorganischer Körper

Von

ERNST BECKMANN.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität
Leipzig nach Versuchen mit PETER GEIB.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Versuche mit Aluminium in siedendem und gefrierendem Brom.

Vor nicht langer Zeit sind von mir Bestimmungen des Aluminiums in siedendem Brom mitgeteilt¹ worden, welche für Aluminiumbromid die Formel Al_2Br_6 ergaben. Eine Wiederholung der Bestimmungen hat das Ergebnis bestätigt.

Aluminium in siedendem Brom. $K = 52$, $\text{Al}_2\text{Br}_6 = 534$.

	Brom	Al	Aluminium- bromid	Brom korr.	Aluminium- bromid in 100g Brom	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
	g	g	g	g	g		
I.	39.36	0.0731	0.7231	38.71	1.86	0.177	548
II.	40.98	0.0670	0.6625	40.32	1.64	0.165	511
III.	40.98	0.1660	1.6415	39.32	4.17	0.400	521

Da Brom auch zum Erstarren gebracht werden kann, erschien es wünschenswert, eine Kontrolle auf kryoskopischem Wege zu erhalten. Die molekulare Erniedrigung K ergibt sich nach der VAN'T HOFFschen Formel $\frac{0.02 T^2}{w} = 96.93$, wobei die Schmelzwärme $w = 16.185$ cal. nach REGNAULT angenommen ist. Die folgende Prüfung dieser Konstanten durch Gefrierversuche mit Tetra-brommethan ergab eine gute Übereinstimmung.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 861.

Tetrabrommethan in Brom. $\text{CBr}_4 = 332$.

	Brom g	CBr_4 g	CBr_4 in 100 g Brom g	Erniedrigung	Konstante	Mittel
I.	37.61	0.1804	0.48	0.141	97.5	} 97.1
I.	37.61	0.5336	1.42	0.416	97.3	
I.	37.61	0.9836	2.62	0.759	96.2	

Zu den Gefrierversuchen in Brom ist noch das Folgende zu bemerken: Als Rührer diente ein unten geschlossenes Silberröhrchen Fig. 1, *B*, welches oben aufgesägt und an einen stark versilberten Eisenring *A* geklemmt war. Zum Kühlen wurde niedrig siedender Petroleumäther angewendet, welcher mittels trockener Luft unter den Gefrierpunkt des Broms (-7.32°C) abgekühlt war. Das Aluminium ist in derselben Weise eingeführt worden, wie bei den Siedeversuchen (a. a. O.). Aus den folgenden Zahlen ergibt sich für Aluminiumbromid in Übereinstimmung mit den Siedeversuchen die Formel Al_2Br_6 .

Fig. 1.
Rührer für
Brom.

Aluminium in gefrierendem Brom. $K = 97.1$.

	Brom g	Al g	Aluminium- bromid g	Brom korr. g	Aluminium- bromid in 100 g Brom g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.
I.	42.32	0.0578	0.5718	41.81	1.37	0.260	505
II.	59.14	0.0712	0.7041	58.51	1.20	0.220	525
III.	36.34	0.0828	0.7447	35.68	2.09	0.372	535

2. Versuche mit Schwefel in gefrierendem Brom.

BALARD¹ hat zuerst gezeigt, daß sich Schwefel mit Brom entsprechend der Formel S_2Br_2 vereinigen kann. Die geringe Beständigkeit der Substanz ließ ROSE² bezweifeln, daß es sich hier um einheitliche Substanz handele, während MUIR³ die Einheitlichkeit bestätigte.

¹ *Ann. chim. phys.* **32** (1826), 337.

² *Pogg. Ann.* **27** (1833), 211.

³ *Journ. chem. Soc.* [2] **13** (1875), 845.

Eine weitere Verbindung von der Zusammensetzung SBr_4 , welche MICHAELIS¹ bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf Phosphortrichlorid und Brom erhalten zu haben meinte, wurde von O. RUFF und G. WINTERFELD² nicht bestätigt. Nach ihren Versuchen ist anzunehmen, daß bromreichere Verbindungen, SBr_2 oder SBr_4 , nicht existieren.

Durch die nachfolgenden Bestimmungen von Schwefel in gefrierendem Brom wird gezeigt, daß es in diesem nur zur Aufspaltung des Schwefelmoleküls bis zu Doppelatomen kommt und in der entstehenden Schwefelbromverbindung jedenfalls Moleküle vorliegen, deren jedes 2 Atome Schwefel enthält. Da nun nach den Versuchen von O. RUFF und G. WINTERFELD auf 2 Atome Schwefel nicht mehr als 2 Atome Brom addiert werden, ist wohl anzunehmen, daß sich Schwefel unter Bildung von Schwefelbromür = S_2Br_2 in Brom auflöst und Verbindungen von der Formel SBr_2 oder SBr_4 nicht zustande kommen. Die Auflösung des Schwefels in Brom geht ohne erhebliche Wärmeentwicklung vonstatten, so daß hier besondere Vorsichtsmaßregeln unnötig sind.

K = 97.1. Bestimmung von Schwefel in Brom. $\text{S}_2 = 64$; $\text{S}_2\text{Br}_2 = 224.4$.

	Brom	Schwefel	Schwefel in 100 g Brom	Erniedrigung	Gef. Molekulargewicht berechnet auf Schwefel	berechnet auf S_2Br_2
	g	g	g			
I.	40.76	0.1394	0.34	0.630	52.5	200.5
I.	40.76	0.3741	0.92	1.552	60.4	246.2
II.	46.73	0.1634	0.35	0.528	62.8	250.8
II.	46.73	0.4886	1.05	1.584	62.5	263.2

Diese Auffassung wird bestätigt durch folgende Bestimmungen von Schwefelchlorür in gefrierendem Brom, welche, wie erwartet, zu der Formel S_2Cl_2 geführt haben.

K = 97.1. Bestimmung von Schwefelchlorür in Brom. $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 134.9$.

	Brom	S_2Cl_2	S_2Cl_2 in 100 g Brom	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew
	g	g	g		
I.	46.62	0.2442	0.52	0.384	131
I.	46.62	0.6150	1.32	0.992	125
I.	46.62	1.0808	2.31	1.749	129

¹ *Jenaer Zeitschrift* 6 (1871), 297.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2437.

Der Absicht, auch Selen und Tellur zu analogen Versuchen heranzuziehen, stellte sich die Unlöslichkeit dieser Elemente sowie auch von Selenchlorür und Selenchlorid in Brom entgegen.

3. Versuche in flüssigem Chlor.

Das Chlor ist zuerst von FARADAY verflüssigt worden. Erst neuerdings studierten KNIETSCH¹, LANGE² sowie DRUGMAN und RAMSAY³ dessen physikalische Eigenschaften näher. Über das Leitungsvermögen des Chlors liegen zur Zeit noch keine Angaben vor.

Element	Reaktion und Löslichkeit
Schwefel	löst sich in Form rhombischer Kristalle nur sehr langsam, ist dagegen schnell löslich in Form von Schwefelmilch.
Selen	} unlöslich.
Tellur	
Jod	reagiert heftig, Produkt unlöslich.
Phosphor (rot)	reagiert heftig, Produkt unlöslich.
Arsen	reagiert unter Funkensprühen, Produkt löslich.
Antimon	verbrennt mit blendend weißer Flamme, Produkt unlöslich.
Zinn	reagiert lebhaft, Produkt löslich.
Wismut	reagiert schwach.
Aluminium	reagiert, aber Produkt unlöslich.
Zink	} reagieren nicht.
Magnesium	

Als unlöslich erwiesen sich die Chloride von Natrium, Kalium, Aluminium, Kadmium, Antimon, die Chlorüre von Zinn und Kupfer.

Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid, Antimontrijodid und Zinntetrajodid entstanden unlösliche Reaktionsprodukte. Phosphoroxychlorid und Schwefelchlorür mischten sich ohne sichtbare Reaktion. Selenchlorür reagierte lebhaft und lieferte gelbliche Kristalle die sich nicht lösten und wahrscheinlich aus Selen-tetrajodid bestanden. Flüssiges Chlor vermag hiernach mit vielen Substanzen zu reagieren, vermag aber nur wenige zu lösen.

Bei den zurzeit noch schwebenden Diskussionen über die Chlorverbindungen des Schwefels bot die Bestimmung von Schwefel sowie seiner Chlorverbindungen in flüssigem Chlor ganz besonderes Interesse.

¹ Ann. 259 (1890), 100; Zeitschr. angew. Chem. 1903, 592.

² Zeitschr. angew. Chem. 1900, 683.

³ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1228; Chem. Centr. II, 1900 1145.

Apparat und Versuchsanordnung.

Die Konstruktion des Apparates geht im wesentlichen aus der beifolgenden Abbildung (Fig. 2) hervor.

Das in einem Luftmantel befestigte Siederohr ist für elektrische Heizung mittelst Platinspirale (Widerstand $\frac{2}{3}$ Ohm) eingerichtet und trägt oben das Rückflußrohr *D* mit einem DEWARSchen Gefäße, sowie einen Tubus zum Einwerfen der Substanz.

Das Beschicken des Siederohres mit Chlor geschieht durch Einleiten gasförmigen Chlors durch die Kapillare *C* unter Abkühlung mittelst Petroleumäthers, welcher sich in dem DEWARSchen Gefäße *K* befindet und durch Einblasen flüssiger Luft auf -40° (Toluolthermometer) gehalten wird. Das Kühlrohr *D* hält man durch eine Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure gleichzeitig auf -50 bis 60° (Toluolthermometer). Das Rohr *F* dient dazu, um während des Siedeversuches den Petroleumäther mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom durchzurühren.

Nach Verflüssigung einer genügenden Menge Chlor im Siederohr wird die Heizspirale mit einer Schicht Granaten bedeckt und unter Anwendung eines allmählich von 2 auf 4 Ampère steigenden Stromes geheizt. Bei Einhaltung gleicher Bedingungen (Stromstärke von 4 Ampère und eine Temperatur des Kühlbades von -33 bis -34°) lassen die Temperatureinstellungen nichts zu wünschen übrig.

Der Siedepunkt des flüssigen Chlors -33.6° gestattet noch die Verwendung eines Quecksilberthermometers.

Zur Beurteilung der verwendeten Menge Chlor dient eine Millimeterteilung auf dem Siederohr. Dabei ist das von Thermometer und Füllmaterial beanspruchte Volumen zu berücksichtigen. Das zur Umrechnung auf Gramm nötige spez. Gewicht des flüssigen

Fig. 2. Siedeapparat für flüssiges Chlor. $\frac{1}{6}$ wirkl. Gröfse.

Chlors beträgt bei seinem Siedepunkte nach DRUGMAN und RAMSAY¹ 1.5071, abgerundet 1.5.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Perchloräthan = C_2Cl_6 .
 $M = 236.8$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Kon- stante
I.	0.4012	24.0	1.67	0.115	16.3
I.	0.6472	24.0	2.70	0.185	16.2
II.	0.3654	25.5	1.43	0.100	16.5
II.	0.9820	25.5	3.85	0.270	16.6

Mit Tetrachlorkohlenstoff = CCl_4 . $M = 154$.

I.	0.6708	25.5	2.63	0.285	16.7
II.	1.3210	25.5	5.18	0.560	16.6

Die Konstante läßt sich auch nach der Formel $K = \frac{0.02 T^2}{w}$ ermitteln, da von KNIETSOH die latente Verdampfungswärme bestimmt und bei $-22^\circ w = 67.38$ cal. gefunden worden ist. Hier- nach berechnet sich $K = 17.01$. Nach der TROUTON-SCHIEFFSchen Formel $K = 0.00096 T.M.$ berechnet sich $K = 16.5$. Die nach den verschiedenen Methoden sich ergebenden Konstanten stimmen also hinreichend überein.

Schwefel in flüssigem Chlor.

Der zunächst zur Verwendung gebrachte rhombische Schwefel in Kristallen löste sich in flüssigem Chlor so langsam auf, daß es dabei nicht möglich war, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Erst die Verwendung von Schwefelmilch, welche sich rasch löst, gestattete zu konstatieren, daß das Thermometer nach der Auflösung alsbald Konstanz zeigt, die ca. 5 Minuten dauerte, um sodann wieder aufs neue anzusteigen und erst nach längerer Zeit erneute Konstanz zu ergeben.

Bei den folgenden Versuchen haben die ersten Temperatur- erhöhungen annähernd zum Molekül S_8 geführt, während die zweiten Einstellungen, welche allerdings erst nach $1-1\frac{1}{2}$ stündigem Sieden

¹ Journ. Chem. Soc. 77 (1900), 1228; Chem. Centr. 1900 II, 1145.

beobachtet wurden und eine Kontrolle des Barometerstandes erheischen, eine Aufspaltung des Schwefelmoleküls zu $S_2 = 64$ ersehen ließen.

$K = 16.5$. Schwefel = S_8 . $M = 256$.

	Substanz g	Lösungs- mittel g	Substanz in 100 g Lö- sungsmittel g	Erhöhung g	Gef. Mol.-Gew.
Ia	0.2069	28.5	0.73	0.055	219
IIa	0.2142	27.0	0.79	0.060	217
IIIa	0.2660	28.5	0.93	0.065	236
IVa	0.2670	32.3	0.83	0.050	274

$K = 16.5$. Schwefel = S_2 . $M = 64$.

Ib	0.2069	27.0	0.77	0.210	61
IIb	0.2142	22.5	0.95	0.245	64
IIIb	0.2660	27.0	0.99	0.225	73
IVb	0.2670	30.0	0.89	0.250	59

Hier liegt wieder ein Beispiel vor, wie mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen und genauer Beobachtung des Thermometers auch Reaktionen in der Flüssigkeit verfolgt werden können.

Durch die Bestimmungen selbst wird nur die Lösung des Schwefels zu Molekülen S_8 und die folgende Dissoziation desselben zum Molekül S_2 sicher gestellt, wahrscheinlich wird aber dieser Zerfall darauf beruhen, daß durch Einwirkung des Chlors Schwefelchlorür = S_2Cl_2 entsteht. Bei der niedrigen Temperatur von -33.6° dürfte dieses nach den Untersuchungen von ATEN¹ mit flüssigem Chlor nicht weiter reagieren.

Schwefelchlorür in flüssigem Chlor.

Um über das Verhalten von Schwefelchlorür gegenüber flüssigem Chlor genauer unterrichtet zu werden, wurde eine direkte Bestimmung seines Molekulargewichtes vorgenommen.

$K = 16.5$. Schwefelchlorür = S_2Cl_2 . $M = 134.84$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100 g Chlor g	Er- höhung	Gef. Mol. Gêw.
I.	0.1520	25.5	0.60	0.078	127
I.	0.2980	25.5	1.17	0.153	126
I.	0.4760	25.5	1.87	0.248	126

¹ Zeitschr. phys. Chem. 54 (1906), 55.

Wie man sieht, zeigt Schwefelchlorür in Chlor normales Molekulargewicht; die Einstellung der Siedepunkte erfolgte genau und selbst nach 15 Minuten trat keine Temperaturänderung ein, wie es bei einer Spaltung unter Chloraufnahme und Entstehung der höher chlorierten Verbindungen SCl_2 oder SCl_4 hätte der Fall sein müssen. Die hellgelbe Färbung der Lösung blieb auch erhalten, während die von SCl_2 ein Dunklerwerden hätte herbeiführen müssen.

In Übereinstimmung damit hat ATEN gezeigt, daß Gemische aus Schwefelchlorür und Chlor erst bei Erwärmen auf Zimmertemperatur in zwei Tagen SCl_2 bilden und dabei in charakteristischer Weise rotgelbe Färbung annehmen.

Allerdings erscheint noch die Bildung von Molekülen S_2Cl_4 oder noch chlorreicherer Verbindungen nicht ausgeschlossen, denn die Aufnahme von Chlor ohne Spaltung des Moleküls würde nur eine für die Bestimmungen wenig in Betracht kommende Entziehung von Lösungsmittel und geringe Änderung der Konzentration bedeuten. Indessen erscheinen solche Annahmen durch nichts gerechtfertigt.

Schwefeldichlorid in flüssigem Chlor.

Leitet man Chlor in hellgelbes Schwefelchlorür, so färbt sich dieses rotgelb und geht in sog. Schwefeldichlorid über, welchem die Formel SCl_2 erteilt worden ist. Neuerdings hat ATEN¹ gezeigt, daß die Einwirkung von Chlor bei -10° sehr langsam erfolgt. CARIUS² und MICHAELIS³ nehmen als obere Temperaturgrenze für die völlige Existenzfähigkeit des Schwefeldichlorids $+10^\circ$ an, so daß es oberhalb derselben z. T. bereits dissoziiert ist. Neuerdings haben O. RUFF und G. FISCHER⁴ in einer Experimentaluntersuchung, worin die gesamte frühere Literatur berücksichtigt ist, darzulegen versucht, daß eine Verbindung SCl_2 überhaupt nicht existiere, und die betreffenden Präparate, etwa entsprechend der Gleichung $2\text{SCl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$, als Mischungen von Schwefelchlorür und Chlor aufzufassen seien. Besonders messen sie Molekulargewichtsbestimmungen, welche RAOULT⁵ und später COSTA⁶ in Benzol und Eisessig nach der Gefriermethode ausführten, keine entscheidende Bedeutung

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 55.

² *Ann.* **106** (1858), 291; **110** (1859), 209.

³ *Ann.* **170** (1873), 1.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 418.

⁵ *Compt. rend.* **101** (1885), 1056.

⁶ *Gaz. chim. Ital.* **20** (1890), 367.

bei, weil „eine Lösung von Chlor in Schwefelchlorür oder eine in weitgehender Dissoziation begriffene Lösung von Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür nahezu dieselben Zahlen geben müssen, entsprechend den Gleichungen:

Diese Zweifel lassen sich durch eine Bestimmung des Molekulargewichtes in flüssigem Chlor beseitigen. Bestehen die Präparate aus Molekülen SCl_2 , so ist die Molekulargröße 103 zu erwarten, zerfallen aber nach obiger Gleichung 2 Moleküle Schwefeldichlorid in je 1 Molekül Schwefelchlorür und 1 Molekül Chlor, so kommt für die Bestimmung wesentlich nur Schwefelchlorür in Betracht, während das Chlor sich dem Lösungsmittel beimischt. Es findet also Assoziation von 2 Molekülen Schwefeldichlorid zu 1 Molekül Schwefelchlorür statt, was ein angenähert doppelt so großes Molekulargewicht ergeben würde.

Zur Untersuchung gelangte ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, dessen Analyse nach der Methode von Carius die folgende Zusammensetzung ergab:

1. 0.2744 g Substanz: 0.6216 g BaSO_4 ; 0.7480 g AgCl .

2. 0.1574 g Substanz: 0.3655 g BaSO_4 ;

SCl_2 Gefunden S: I. 31.11 %; II. 31.83 %. Cl: 67.43 %.

Berechnet S: 31.07 % Cl: 68.93 %.

$K = 16.5$. Schwefeldichlorid = SCl_2 . $M = 103$.

	Substanz g	Chlor g	Substanz in 100g Chlor g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	0.4991	28.5	1.75	0.268	108
I.	0.7831	28.5	2.75	0.423	107
II.	0.1694	27.8	0.61	0.090	112
II.	0.6757	27.8	2.43	0.385	104
II.	1.0170	27.8	3.66	0.575	105

Die gewonnenen Siedeergebnisse sprechen für die Existenz der Verbindung SCl_2 . Ob diese Verbindung bei der Temperatur des siedenden Chlors noch 1 Molekel Chlor aufnimmt und zu der Ver-

bindung SCl_4 wird, läßt sich aus den Siedeversuchen nicht entscheiden. Vermutlich wird es aber bei der niedrigen Temperatur nur sehr langsam oder gar nicht zur Addition weiteren Chlors kommen.

Auf Grund von Untersuchungen über die Flüchtigkeit und Dampfzusammensetzung von Schwefel-Chlormischungen in frischem Zustande und nach dem Rotwerden glaubt ATEN annehmen zu müssen, daß oberhalb $+40^\circ$ eine Verbindung SCl_2 existiert, für deren Existenz auch der Siedepunkt und die rote Farbe sprechen.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mit Herrn F. JUNKER festgestellt, daß eine hellgelbe Lösung von Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , in flüssigem Chlor nach dem Einschlufs in einem Glasrohr sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht nur nach und nach braunrot färbt, sondern diese dunklere Färbung auch bei längerem Abkühlen unter die Temperatur des siedenden Chlors beibehält. Nach dem Öffnen des Rohres hinterbleibt, nachdem das überschüssige Chlor verdunstet ist, ein flüssiger Rückstand, welcher in der Färbung genau mit SCl_2 übereinstimmt. Diese Farbenänderung einer Lösung von S_2Cl_2 in Chlor zeigt, daß in dem gewöhnlichen SCl_2 nicht eine einfache Mischung von Schwefelchlorür und Chlor vorliegen kann, vielmehr Chlor unter Entstehung von SCl_2 gebunden wird.

Schwefel und Selen in Schwefelchlorür.

ORNDORF und TERASSE¹ haben bereits Schwefel in siedendem Schwefelchlorür untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß er sich bis zu Molekülen $= \text{S}_2$ aufspaltet. Gegen dieses Resultat ist aber von verschiedenen Seiten der Einwand erhoben worden, daß infolge der stattfindenden Dissoziation des Schwefelchlorürs eine exakte Bestimmung unausführbar sei.

Zur Nachprüfung wurde ein Schwefelchlorür verwendet, das beim Fraktionieren schließlich bei $138\text{—}139^\circ$ übergang und hellgelb gefärbt war. Beim Erhitzen dieses Präparates im Siedegefäße zeigte sich alsbald die Dissoziation an einem allmählichen Ansteigen des Siedepunktes. In 7 Stunden betrug die Steigerung 2.5° . Um diese Störung zu vermindern, wurde vor dem Sieden eine kleine Menge ($0.15\text{—}0.2\text{ g}$) Schwefel zum Schwefelchlorür gegeben. Ein Rückgang der Dissoziation zeigte sich darin, daß nunmehr die Er-

¹ *Amer. chem. Journ.* 18 (1896), 173; *Chem. Centr.* 1896 I, 949.

höhung des Siedepunktes innerhalb 7 Stunden nur noch 0.78° betrug. Bei den folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ist dieser Kunstgriff stets verwendet worden.

Bestimmung der Siedepunktskonstante mit Anthracen = $C_{14}H_{10}$.
 $M = 178$.

	Schwefelchlorür g	Substanz g	Substanz in 100g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Kon- stante
I.	33.1	0.7740	2.34	0.655	49.8
I.	33.1	1.4350	4.34	1.230	50.4

Der gefundene Mittelwert 50.2 stimmt mit dem von ORNDORF und TERASSE gefundenen = 52 nahezu überein. Nach der Formel von TROUTON-SCHIFF würde sich die Konstante zu 50.6 berechnen.

Im folgenden ist der abgerundete Wert 50 verwendet worden.

Bestimmung von Schwefel in Schwefelchlorür. $K = 50$. $S_2 = 64$.

	Schwefelchlorür g	Schwefel g	Schwefel in 100g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	29.70	0.1107	0.37	0.560	33
I.	29.70	0.3092	1.04	1.440	36
I.	29.70	0.4301	1.45	1.980	37
II.	32.00	0.1568	0.49	0.740	33
II.	32.00	0.2996	0.94	1.200	39
II.	32.00	0.4296	1.34	1.630	41
I.	28.3	0.2591	0.92	1.050	43.6
I.	28.3	0.5347	1.89	1.835	51.5
I.	28.3	0.9945	3.51	2.755	63.7
I.	28.3	1.3106	4.63	3.295	70.3
I.	28.3	1.5562	5.51	3.685	74.6
I.	28.3	1.9118	6.75	4.178	80.8
I.	28.3	2.4292	8.58	4.820	89.0

Aus den vorstehenden Bestimmungen geht hervor, daß die Aufspaltung noch weiter geht als ORNDORF und TERASSE annehmen und in verdünnten Lösungen bis annähernd zum Atom $S = 32$ führt. Mit dem Ansteigen der Konzentration erhöht sich das Molekulargewicht und zeigte schließlich die GröÙe $89 = 2.78S$. Offenbar geht mit der Aufspaltung eine Anlagerung von Schwefelatomen an

Schwefelchlorür unter Bildung von Polythionchloriden Hand in Hand. Darauf deutet auch ein Dunklerwerden der Lösung.

Bestimmung von Selen in Schwefelchlorür. K = 50. Se = 79.1.

	Schwefelchlorür g	Selen g	Selen in 100 g Schwefelchlorür g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
I.	31.00	0.2923	0.94	0.740	64
I.	31.00	0.4123	1.33	0.990	67
I.	31.00	0.6773	2.18	1.630	67
I.	31.00	0.8213	2.65	1.930	69
I.	31.00	0.9083	2.93	2.110	69

Nach den erhaltenen Werten ist anzunehmen, daß auch das Selenmolekül sich in Schwefelchlorür bis zu Einzelatomen zerlegt. Die Farbe der Lösung geht dabei in dunkelrot über.

4. Versuche in Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid, Phosphortrichlorid und Antimontrichlorid.

Zu diesen Versuchen gaben Anomalien Veranlassung, welche WALDEN¹, GARELLI und BASSANI² sowie TOLLOZKO³ bei der kryoskopischen Untersuchung von Halogenverbindungen der genannten Elemente beobachteten. WALDEN fand in Arsentribromid das Molekulargewicht von Zinntetrajodid $\frac{1}{2}$ normal, und Antimontrichlorid und -trijodid $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ normal. Nach GARELLI und BASSANI zeigen in Zinntetrabromid das Zinntetrajodid und -chlorid ebenfalls abnorm große Depression, desgleichen im Arsentribromid das Zinntetrajodid und Arsentrichlorid; Antimontrichlorid gibt dagegen zu kleine Depression, und Antimontribromid sogar eine Erhöhung. TOLLOZKO schliesslich erhielt in Antimontrichlorid abnorm große Depressionen mit Arsentribromid und -jodid, zu kleine dagegen mit Zinnchlorid und Antimontribromid.

Es erschien wünschenswert, diese kryoskopisch erhaltenen Anomalien durch die Siedemethode zu kontrollieren, um zu sehen, ob

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 705.

² *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10** (1901) I, 255; *Chem. Centr.* **1901** I, 1261.

³ *Bull. d. l'Acad. des Sciences de Cracovie.* Janv. **1901**; *Chem. Centr.* **1901** I, 989.

dieselben auch bei höherer Temperatur und bei Ausschluss der Bildung von festen Lösungen erhalten bleiben.

I. Versuche in Zinntetrachlorid. $K = 94.3$.

Das zu den Bestimmungen verwendete Präparat wurde durch Fraktionieren unter Ausschluss von Feuchtigkeit gewonnen und ging bei 114.5° konstant über. Die folgenden darin bestimmten Jodide lösten sich beim Sieden leicht auf und lieferten gelb bis gelbbrot gefärbte Lösungen.

4. Bestimmung der Konstante mit Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Kon- stante
I.	41.2	0.2876	0.70	0.365	92.8
I.	41.2	0.4846	1.18	0.625	94.3
II.	35.0	0.1758	0.50	0.265	94.3
II.	35.0	0.3460	0.99	0.525	94.4

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew	Gef. Norm. M. G.

1. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	43.00	0.5354	1.25	0.595	198	0.32
I.	43.00	0.8162	1.90	0.912	196	0.31
I.	43.00	1.3556	3.15	1.528	194	0.31
I.	43.00	1.7808	4.14	2.010	194	0.31

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	40.70	0.5616	1.38	0.832	156	0.31
I.	40.70	1.0199	2.51	1.498	158	0.32
I.	40.70	1.5795	3.88	2.305	158	0.32

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	44.00	0.5124	1.16	0.659	166	0.36
I.	44.00	0.9662	2.20	1.259	165	0.36
I.	44.00	1.4675	3.34	1.919	164	0.36
I.	44.00	1.8117	4.12	2.364	164	0.36

Die vorstehend mitgeteilten Molekularwerte erreichen nur etwa $\frac{1}{3}$ des normalen Moleküls. Dieses dürfte kaum allein auf Ionenbildung zurückzuführen sein, sondern wesentlich auch im Austausch

der Halogene und der Entstehung neuer heterogener Moleküle beruhen. Durch einen besonderen orientierenden Versuch wurde konstatiert, daß in gefrierendem Benzol Zinntetrajodid dem einfachen normalen Molekulargewicht entsprechende Werte liefert.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz auf 100 g Lösungsmittel g	Er- niedrigung	Gef. Mol.-Gew.

4. Zinntetrajodid in Benzol. $K = 50$. $M = 625.9$.

I.	11.72	0.3552	3.03	0.247	613
I.	11.72	0.9001	7.68	0.628	611
I.	11.72	1.4035	11.97	1.115	537
I.	11.72	2.3099	19.71	1.740	566

II. Arsentrichlorid. $K = 72.5$.

Beim Fraktionieren ging das verwendete Präparat bei 129.5 bis 130° über. Die darin gelösten Jodide gaben in der Siedehitze gelb bis gelbbrot gefärbte Flüssigkeiten, die beim Erkalten violettrot wurden.

5. Bestimmung der Konstante mit Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Kon- stante
I.	37.3	0.1790	0.48	0.201	74.5
II.	38.7	0.2099	0.54	0.220	72.5
II.	38.7	0.3979	1.03	0.420	72.6
III.	38.7	0.6546	1.69	0.695	73.2

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Norm.	M. G.

1. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	40.4	0.6314	1.56	0.393	288	0.46
I.	40.4	1.2224	3.03	0.770	285	0.46
I.	40.4	1.6795	4.16	1.083	278	0.44
I.	40.4	2.2810	5.65	1.465	280	0.45

2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	42.1	0.3098	0.74	0.333	161	0.32
I.	42.1	0.8164	1.94	0.870	162	0.32
I.	42.1	1.3575	3.22	1.427	164	0.33
I.	42.1	2.1603	5.13	2.225	167	0.33

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.

3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	38.4	0.7549	1.97	0.768	186	0.41
I.	38.4	1.4229	3.76	1.406	194	0.43
I.	38.4	2.1428	5.58	2.068	196	0.43
I.	38.4	2.7418	7.14	2.618	198	0.43

Auch hier blieb das gefundene Molekulargewicht unter der Hälfte des normalen Wertes. Da sich Arsenigsäureanhydrid ebenfalls als leicht löslich erwies, sind auch mit diesem einige Bestimmungen ausgeführt worden. Die erhaltenen Werte deuten darauf, daß es bis zur Bildung von Molekülen mit 1 Atom Arsen kommt. Augenscheinlich ist allenthalben chemische Reaktion mit im Spiel.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.

4. Arsenigsäureanhydrid = As_2O_3 . $M = 396$. $\text{As} = 75$.

I.	37.9	0.5438	1.43	1.353	77
I.	37.9	0.9344	2.47	2.363	79
I.	37.9	1.5443	4.07	3.538	83

III. Phosphortrichlorid. $K = 46.6$.

Verwendet wurde ein bei $74.5-75^\circ$ übergehendes Präparat. Von den verwendeten Jodiden ist Zinntetrajodid sehr leicht löslich, Antimon- und Arsentrijodid lösten sich schwerer. Die Lösungen waren gelbrot gefärbt. Bei den Versuchen mit Arsentrijodid schied sich im Dampfraum an den kühleren Stellen feste Substanz in geringer Menge aus.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Kon- stante

1. Bestimmung der Konstante mit Anthracen. $\text{C}_{14}\text{H}_{10} = 178$.

I.	30.3	0.1295	0.43	0.113	46.8
I.	30.3	0.2875	0.95	0.251	47.0

Die gefundene Konstante stimmte genügend mit der aus der Verdampfungswärme (51.2 cal) berechneten überein. Nach derselben ergibt sich $K = 47.18$.

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.

2. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	28.9	0.8952	3.10	0.283	515	0.82
I.	28.9	1.5170	5.25	0.470	525	0.84
I.	28.9	2.1564	7.46	0.643	545	0.87
I.	28.9	2.8798	9.96	0.848	552	0.88

3. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.

I.	28.7	0.4820	1.68	0.425	186	0.37
I.	28.7	1.0566	3.68	0.715	242	0.48
II.	28.0	0.5100	1.82	0.443	193	0.40
II.	28.0	0.9549	3.41	0.668	240	0.48
II.	28.0	1.4987	5.35	0.773	325	0.65

4. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.

I.	26.6	0.3518	1.32	0.339	183	0.40
I.	26.6	0.6032	2.27	0.518	206	0.45
I.	26.6	0.9565	3.60	0.737	230	0.50

Zinntetrajodid nähert sich dem normalen Werte; Antimontrijodid beginnt mit $\frac{1}{3}$ Molekulargröße und steigt bei höherer Konzentration bis über den $1\frac{1}{2}$ fachen Wert an; Arsentrijodid schließlich zeigt annähernd $\frac{1}{2}$ Molekulargröße. Das sind wieder erhebliche Abweichungen gegenüber den in SnCl_4 und AsCl_3 erhaltenen Werten.

IV. Antimontrichlorid. Smp. 72° . $K = 184$.

Mit Antimontrichlorid wurden wegen seines hohen Siedepunktes ($222-223^\circ$) nur Gefrierversuche gemacht. Die molekulare Erniedrigung ist von TOLLOČZKO¹ bereits -184° ermittelt. Die genannten Jodide geben gelb bis gelbbrot gefärbte Lösungen.

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100g Lösungsmittel g	Erniedri- gung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.: Normal M.-G.

1. Zinntetrajodid = SnJ_4 . $M = 625.9$.

I.	45.3	0.6267	1.38	1.440	176	0.28
I.	45.3	1.4225	3.14	2.937	197	0.31

¹ l. c.

	Lösungs- mittel g	Sub- stanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Ernied- rigung	Gef. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew. Norm. M.-G.:
2. Antimontrijodid = SbJ_3 . $M = 500.55$.						
I.	59.1	0.4812	0.81	0.660	226	0.45
I.	59.1	1.2986	2.20	1.733	234	0.47
I.	59.1	1.9562	3.31	2.623	232	0.46
I.	59.1	2.6046	4.41	3.505	232	0.46
3. Arsentrijodid = AsJ_3 . $M = 455.58$.						
I.	54.8	0.4618	0.84	1.182	131	0.29
I.	54.8	0.9898	1.81	2.472	135	0.30
I.	54.8	1.6522	3.01	3.961	140	0.31

Sämtliche Molekularwerte bleiben hier wieder hinter dem halben normalen Molekül zurück. Ein angeschlossener Versuch mit Arsen-
trioxyd, welches sich mit schwach gelber Farbe löste, gab höhere
Werte als in Arsenrichlorid und starkes Ansteigen der Molekular-
gewichte mit der Konzentration.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Erniedri- gung	Gef. Mol.-Gew.
4. Arsentrioxyd = As_2O_3 . $M = 198$.					
I.	53.9	0.3164	0.59	0.960	113
I.	53.9	0.4246	0.79	1.152	126
I.	53.9	0.6375	1.28	1.487	158
II.	44.2	0.2018	0.46	0.788	107
II.	44.2	0.3414	0.77	1.115	127
II.	44.2	0.9472	1.43	1.921	137
II.	44.2	1.1528	2.61	2.148	224
II.	44.2	1.3299	3.01	2.325	238

Wie schon gesagt, scheinen diese Anomalien durch chemische
Reaktionen zwischen Substanz und Lösungsmittel mit bedingt zu
sein. Nachdem von WALDEN¹ sowie von KAHLENBERG und LINCOLN²
den genannten Lösungsmitteln Elektrolytnatur zugesprochen worden
ist, erscheint es aber nicht ausgeschlossen, daß auch Ionenspaltung
in Frage kommt.

Vielleicht wird sich die chemische Umsetzung am besten beim

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 385.

² *Journ. Phys. Chem.* **3** (1899), 26—29. 464; *Chem. Centrbl.* **1899** I, 810.

Sieden und zwar dadurch nachweisen lassen, daß bisweilen flüchtigere Produkte entstehen werden und diese reichlicher in die Dämpfe übergehen.

Versuche mit Schwefel in Zinntetrachlorid und Arsentrichlorid.

Nachdem E. BECKMANN nachgewiesen hatte, daß dem Schwefel in siedendem Schwefelkohlenstoff das Molekulargewicht S_8 zukommt¹, sind in zahlreichen anderen Lösungsmitteln Molekulargewichtsbestimmungen des Schwefels ausgeführt worden. In den meisten Fällen wurde der damals gefundene Wert S_8 bestätigt. Gelegentlich sind aber auch geringere und höhere Werte, S_7 — S_9 erhalten worden. Ausnahmsweise gelangte man zu Schwankungen zwischen S_5 und S_{10} . Da sich Zinnchlorid und Arsentrichlorid als gute Lösungsmittel für Schwefel erwiesen, ist die Gelegenheit wahrgenommen worden, das Molekulargewicht desselben darin zu bestimmen. Zur Verwendung kam rhombischer Schwefel sowie plastischer, amorpher und monokliner Schwefel, ohne daß dies einen wesentlichen Unterschied in den Resultaten bedingt hätte.

V. Zinntetrachlorid als Lösungsmittel. $K = 94.3$.

Lösungsmittel	Substanz	Substanz in 100 g Lösungsmittel	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
g	g	g		

1. Bestimmung von rhombischem aus Schwefelkohlenstoff kristallisiertem Schwefel. $S_8 = 256$.

I.	35.6	0.1368	0.38	0.150	239
I.	35.6	0.3524	0.99	0.384	243
I.	35.6	0.7864	2.22	0.795	263
I.	35.6	1.1614	3.26	1.165	264
II.	36.5	0.2450	0.67	0.265	238
II.	36.5	0.4860	1.33	0.510	246
II.	36.5	0.7796	2.14	0.780	259
II.	36.5	1.0058	2.76	1.002	260

2. Bestimmung von amorphem, plastischem Schwefel.

I.	44.3	0.3836	0.87	0.345	238
I.	44.3	0.6369	1.44	0.578	235
I.	44.3	0.8681	1.96	0.760	243
I.	44.3	1.1405	2.57	0.965	251

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1890), 76.

VI. Arsentrichlorid als Lösungsmittel. $K = 72.5$.

	Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in 100 g Lösungsmittel g	Er- höhung	Gef. Mol.-Gew.
1.	Bestimmung von monoklinem aus dem Schwefelfluß kristallisiertem Schwefel. $S_8 = 256$.				
I.	41.65	0.3244	0.78	0.237	239
I.	41.65	0.5574	1.34	0.417	233
I.	41.65	0.8809	2.12	0.622	247
I.	41.65	1.0993	2.64	0.772	248
I.	41.65	1.2611	3.03	0.880	250
I.	41.65	1.5669	3.76	1.062	256
2.	Bestimmung von rhombischem Schwefel.				
I.	37.1	0.1992	0.54	0.140	279
I.	37.1	0.4600	1.24	0.340	264
I.	37.1	0.7189	1.94	0.520	270
I.	37.1	0.9391	2.53	0.670	274
I.	37.1	1.2991	3.50	0.939	270
I.	37.1	1.5545	4.19	1.125	270

Wie die vorstehenden Versuche ergeben, ist das Molekül S_8 auch für diese Lösungsmittel im allgemeinen bestätigt worden. Die etwas höheren Werte für rhombischen Schwefel dürften auf äußere Umstände zurückzuführen sein.

Zusammenstellung der ermittelten Konstanten.

a) Siedepunktskonstanten:

Substanz	Formel	Siedepunkt	Konstante aus Siedeversuchen	Konstante berechnet nach ARRHENIUS-BECKMANN $\frac{0.02 T^2}{w}$
Chlor	Cl_2	33.6°	17.1	16.5
Schwefelchlorür . .	S_2Cl_2	138—139°	50	—
Zinntrichlorid . .	$SnCl_4$	114.5°	94.3	98.11
Arsentrichlorid . .	$AsCl_3$	129.5—130°	72	70.86
Phosphortrichlorid .	PCl_3	74.5—75°	46.6	47.18

b) Gefrierpunktskonstante:

Substanz	Formel	Gefrierpunkt	Konstante aus Gefrier- versuchen	Konstante berechnet nach ARRHENIUS- BECKMANN $\frac{0.02 T^2}{w}$
Brom	Br_2	-7.32°	96.7	95.6

Zusammenfassung.

1. Aluminiumbromid besitzt in gefrierendem wie siedendem Brom das Molekül = Al_2Br_6 .

2. In Brom löst sich Schwefel zu Molekülen = S_2Br_2 , Schwefelchlorür zu Molekülen S_2Cl_2 .

3. Schwefel gibt beim Lösen in flüssigem Chlor zunächst Moleküle = S_8 , die aber allmählich Schwefelchlorür = S_2Cl_2 bilden.

4. Schwefelchlorür zeigt beim Lösen in siedendem Chlor ($\text{Sp} = -33.6$) hellgelbe Färbung und das Molekül = S_2Cl_2 . Erst bei höherer Temperatur bildet sich rotbraunes SCl_2 .

5. Schwefeldichlorid gibt in siedendem Chlor Moleküle = SCl_2 , wodurch deren Existenz erwiesen wird.

6. Schwefelchlorür lieferte bei Versuchen mit Schwefel und Selen in verdünnten Lösungen auf Einzelatome deutende Werte.

7. Wird in SnCl_4 , AsCl_3 , PCl_3 , SbCl_3 , als Lösungsmittel ebullioskopisch das Molekül von SnJ_4 , SbJ_3 , AsJ_3 bestimmt, so ergeben sich entsprechende Anomalien, wie sie andere Forscher bei kryoskopischen Versuchen beobachteten. Die zu kleinen Werte dürften aufser auf Dissoziationen auf chemischen Umsetzungen beruhen.

8. In AsCl_3 und SbCl_3 lieferte As_4O_6 ebenfalls anomal kleine Molekulargewichte.

9. In SnCl_4 und AsCl_3 liefert Schwefel normale Moleküle = S_8 .

Leipzig, 25. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1906.