

548. Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen über die Chlorverbindungen des Schwefels, des Selen und des Tellurs.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Untersuchung wurde ganz wie die oben besprochene Untersuchung über die Jodchloride durchgeführt, indem die fraglichen Verbindungen direkt durch Reaktion von trockenem, gasförmigen Chlor auf Schwefel, Selen und Tellur im Calorimeter dargestellt wurden. Wie dort, so wurde auch hier sowohl das Gewicht des Körpers als dasjenige des absorbierten Chlors durch Wägung bestimmt.

1. Schwefelchlorür, $S_2 Cl_2$.

In 6 aufeinander folgenden Versuchen wurden im Ganzen 26.821 g Chlor zu reinem, rhombisch krystallisirten Schwefel geleitet, wodurch der Schwefel fast vollständig in $S_2 Cl_2$ umgeändert wurde. Die Wärmeentwicklung stieg regelmässig von 12598° bis 15915° für jedes absorbierte Molekül Chlor. Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach die folgende: In dem ersten Versuche wirkt Chlor auf einen Ueberschuss von Schwefel, und das gebildete Schwefelchlorür sättigt sich mit Schwefel; dadurch wird die Reaktionswärme um die Lösungswärme des Schwefels erniedrigt; wenn aber so viel Schwefelchlorür gebildet worden ist, dass es ausreicht, um den Rest des Schwefels zu lösen, so ändert sich die Reaktion; denn das ferner hinzugeleitete Chlor reagirt alsdann auf in Schwefelchlorür gelösten Schwefel und die Reaktionswärme wird nun um die Lösungswärme des Schwefels grösser, als wenn fester Schwefel direkt in Schwefelchlorür übergeführt wird. Da nun ein Molekül Schwefelchlorür bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Atome Schwefel löst, so wird die Reaktionswärme im ersten Versuche

$$R = (S_2, Cl_2) - (S_2 Cl_2, S_2)$$

sein, während diejenige des letzten Versuches

$$R' = (S_2, Cl_2) + (S_2 Cl_2, S_2)$$

wird. Die wahre Bildungswärme des Schwefelchlorürs wird demnach

$$(S_2, Cl_2) = \frac{1}{2}(R + R') = 14257^\circ,$$

d. h. wenn rhombischer Schwefel mit gasförmigem Chlor flüssiges Schwefelchlorür bildet, so wird die Wärmeentwicklung 14257° für jedes Molekül Chlor betragen.

Die von Ogier angegebene Bildungswärme des Schwefelchlorürs, 17600° (Compt. rend. 92, 922), ist um etwa 3000° zu hoch; sie ist um 1700° grösser, als ich sie für in Schwefelchlorür gelösten Schwefel gefunden habe.

Schwefelchlorür absorbiert Chlor, aber nur ziemlich langsam, so dass die Reaktion sich nicht gut für absolute Bestimmungen eignet; die Wärmeentwicklung ist aber jedenfalls gering. Aus den oben besprochenen Versuchen folgt ferner, dass Schwefel sich unter Wärmeabsorption in Schwefelchlorür löst, und dass die Wärmetönung für jedes Atom Schwefel etwa -830° beträgt.

2. Selenchloride, Se_2Cl_2 und SeCl_4 .

Selen verbindet sich leicht und direkt mit Chlor; die Bestimmung der Bildungswärme des Chlorürs wurde deshalb wie diejenige des Schwefelchlorürs durchgeführt. Als Material diente gewöhnliches durch Abkühlung des geschmolzenen Körpers gebildetes, amorphes Selen. Das Resultat von 5 Versuchen, in welchen zusammen 18.891 g Chlor absorbiert wurden, war

$$(\text{Se}_2, \text{Cl}_2) = 22150^{\circ},$$

d. h. wenn aus amorphem Selen durch gasförmiges Chlor flüssiges Selenchlorür gebildet wird, so beträgt die Wärmetönung 22156° für jedes Molekül Chlor.

Ferner wurde durch Einwirkung von Chlor auf flüssiges Selenchlorid festes Selenchlorid, SeCl_4 , im Calorimeter dargestellt und die Wärmetönung gemessen; sie beträgt nach zwei Versuchen, in welchen 6.290 g Chlor absorbiert wurden,

$$(\text{Se}_2\text{Cl}_2, 3\text{Cl}_2) = 3 \cdot 23387^{\circ};$$

die Absorption ist sehr schnell, bis sie fast plötzlich aufhört, wenn die Bildung des SeCl_4 stattgefunden hat. Da nun

$$(\text{Se}_2, \text{Cl}_2) + (\text{Se}_2\text{Cl}_2, 3\text{Cl}_2) = 2(\text{SeCl}_4),$$

findet man für die Bildungswärme des Selenchlorids

$$(\text{Se}, \text{Cl}_4) = 46156^{\circ},$$

während wir vorher für die Bildungswärme des Selenchlorürs

$$(\text{Se}_2\text{Cl}_2) = 22150^{\circ}$$

fanden. Wenn man in Betracht zieht, dass im ersten Falle festes Chlorid, im letzten dagegen flüssiges Chlorür gebildet wird, darf man wohl den Schluss ziehen, dass unter gleichen physikalischen Zuständen die Wärmetönung der Chlorirung für gleiche Chlormenge gleich gross ausfallen würde, es bilde sich Chlorür oder Chlorid. Zu einem ähnlichen Resultate gelangt man auch durch eine Vergleichung der Bildungswärme des Jodchlorürs und des Jodchlorids.

3. Tellurchlorid.

Metallisches, gepulvertes Tellur wird von gasförmigem Chlor nur langsam angegriffen, wenigstens ist das Eintreten der Reaktion gar zu unsicher, als dass man sich darauf bei thermochemischen Untersuchungen verlassen kann. Da aber metallisches Tellur mit grosser Heftigkeit von Schwefelchlorür chlorirt wird, so genügt die Zugabe

einer sehr geringen Menge Schwefel, um den Process einzuleiten und ihn regelmässig zu Ende zu führen, indem das Schwefelchlorür fortwährend reducirt und regenerirt wird. Das Chlor wird rasch und vollständig absorbirt, bis die Absorption fast plötzlich mit beendeter Chlorirung des Tellurs aufhört. Aus 3 Versuchen, in welchen 9.078 g Chlor absorbirt wurden, folgt die Bildungswärme des Tellurchlorids

$$(\text{Te, Cl}_4) = 77377^\circ,$$

sie ist demnach beträchtlich grösser als diejenige des Selenchlorids.

Die numerischen Resultate dieser Untersuchung, deren experimentelle Daten ich im zweiten Bande der »Thermochemische Untersuchungen«, Seite 313 ff., niedergelegt habe, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
$(\text{S}_2, \text{Cl}_2)$	14260°	Rhombischer Schwefel: Produkt flüssig
$(\text{Se}_2, \text{Cl}_2)$	22150°	Amorphes Selen: Produkt flüssig
(Se, Cl_4)	46160°	Amorphes Selen: Produkt fest
(Te, Cl_4)	77380°	Metallisches Tellur: Produkt fest.

Die Bildungswärme wächst demnach mit dem Atomgewicht des Metalloids, sowohl für die niedere als für die höhere Chlorverbindung.
Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1882.

549. Albert Orth: Ueber mechanische und chemische Bodenanalyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. November vom Verfasser.)

Die mechanische und chemische Analyse des Bodens haben sich mit Bezug auf die Kenntniss und das Verständniss desselben gegenseitig zu ergänzen. Die Ergebnisse beider sind in der Literatur nicht immer hinreichend aus einander gehalten, und es werden nicht selten Bestimmungen mechanisch- und chemisch-analytischer Art aneinander gereiht, welche durchaus nicht als kommensurabel aufzufassen sind. Beispielsweise ist der Begriff »Thon« im mechanisch-analytischen Sinne ein Collectivbegriff für verschiedene chemische Substanzen, während Thon im chemischen Sinne als wasserhaltiges oder wasserfreies Thonerdesilikat nach der Forchhammer'schen Formel berechnet damit durchaus nicht verwechselt werden darf. Da in dem mechanisch abgetrennten Produkt »Thon« ausser dem Thonerdesilikat noch viele andere Substanzen vorhanden, so sind die in der Literatur dafür auf-