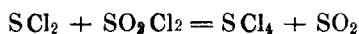


83. Otto Ruff und Georg Fischer: Ueber die Chloride des Schwefels, insbesondere das sogenannte Schwefeldichlorid.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 14. Januar 1903; vorgetragen von Hrn. O. Ruff in der Sitzung am 24. November 1902).

In einer früheren Arbeit¹⁾ machte der Eine von uns Mittheilung über die Bildung einer Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid-Verbindung, welche beim Zusatz einer Lösung von Aluminiumchlorid in Sulfurylchlorid zu Schwefeldichlorid entsteht. Die Bildung dieser Verbindung aus dem »Dichlorid« musste befremdend erscheinen, wenn man nicht annahm, dass dasselbe schon von vornherein auch Tetrachlorid enthielt; denn für den Fall, dass das Sulfurylchlorid das Chlor geliefert hätte, welches zur Bildung von Schwefeltetrachlorid aus dem »Dichlorid« nach der Gleichung:



doch nöthig ist, hätte man eine Entwicklung von Schwefeldioxyd beobachten müssen. Dies war aber nicht der Fall. Vielmehr gelang es uns, aus dem »Schwefeldichlorid« in ganz analoger Weise auch andere Doppelverbindungen des Tetrachlorids zu gewinnen, z. B. solche mit Antimon- u. Phosphorpentachlorid. Aber auch unter Ausschluss von Sulfurylchlorid, durch Zusatz von Schwefeldichlorid zu einer Lösung von Ferrichlorid in Phosphoroxychlorid, war es möglich, eine Verbindung $\text{FeCl}_3 \cdot \text{S Cl}_4$ zu erhalten²⁾.

Dagegen schlugen alle Versuche, Dichlorid-Verbindungen zu gewinnen fehl.

Diese Beobachtungen sprachen dafür, dass das Schwefeltetrachlorid, welches diese Verbindungen einging, in dem sogen. »Dichlorid« schon enthalten sei; sie veranlassten uns, die schon wiederholt behandelte und für die Beurtheilung der Affinitäten des Schwefelatoms überaus interessante Frage, ob in dem Schwefeldichlorid eine chemische Verbindung zu suchen sei oder nicht, neu aufzunehmen und zu versuchen, sie endgültig zur Entscheidung zu bringen, trotzdem dieselbe besonders durch die Arbeiten von Michaelis³⁾ und Costa⁴⁾, anscheinend bereits in bejahendem Sinn entschieden war.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1749 [1901].

²⁾ Ruff und Einbeck. Es sollen alle diese Schwefeltetrachlorid-Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht völlig abgeschlossen ist, in einer besonderen Abhandlung zusammengestellt werden.

³⁾ Ann. d. Chem. 170, 1. — Diese Berichte 28, 1012 [1895].

⁴⁾ Gaz. Chim. Ital. 20, 367.

Geschichtliches.

Aus der ziemlich umfangreichen Litteratur über diesen Gegenstand, welche man in Graham-Otto's Lehrb. der Chemie Bd. II, Abth. I, S. 599 (Michaelis, Anorg. Chemie) zusammengestellt findet, heben wir nur die Arbeiten derjenigen Forscher hervor, welche glaubten, Thatsachen beigebracht zu haben, die für die Existenz eines Dichlorids sprachen. Es sind dies die Arbeiten von Guthrie¹⁾, Hübner und Guerout²⁾, Michaelis³⁾ und Costa⁴⁾.

Guthrie liess Aethylen und Amylen auf das Dichlorid wirken und erhielt additionelle Verbindungen der Zusammensetzung $S\text{Cl}_2 : \text{C}_2\text{H}_4$ und $S\text{Cl}_2 : \text{C}_5\text{H}_{10}$. Dass sich solche Verbindungen ebenso leicht von einem Tetrachlorid ableiten lassen, ist ohne Weiteres einzusehen. — Auch die von Michaelis⁵⁾ beobachtete Bildung von Derivaten des zweiwerthigen Schwefelatoms aus dem sog. Dichlorid lässt sich ebensogut als Folge der gleichzeitigen Wirkung von Schwefelchlorür und Chlor erklären.

Hübner und Guerout sättigten Schwefelchlorür in einer Kältemischung mit Chlor, und leiteten, während der Chlorschwefel in der Kältemischung verblieb, einen Strom trockner Kohlensäure durch. Hierbei sollte eine Verbindung zurückgeblieben sein, welche der Zusammensetzung $S\text{Cl}_2$ entsprach. Diese Angaben sind, was die Temperaturverhältnisse anlangt, mit unseren Versuchen nicht in Einklang zu bringen. Aber selbst die Richtigkeit der Beobachtung vorausgesetzt — könnte man mit der Thatsache allein, dass beim Durchleiten von CO_2 durch eine Flüssigkeit eine bestimmte Zusammensetzung derselben erreicht wird, die Existenz einer Verbindung noch nicht beweisen; denn das Wesen einer chemischen Verbindung ist, dass sie als Phase von constanter Zusammensetzung innerhalb eines Existenzgebietes von bestimmter Ausdehnung erhalten bleibt. Durch die Arbeit von Hübner und Guerout könnte höchstens dargethan sein, dass bei einer nicht näher definirten Temperatur und bei wahrscheinlich gewöhnlichem Druck die Zusammensetzung des Dampfes eines Schwefelchorgemisches gleich derjenigen der Flüssigkeit wird, und dass diese Zusammensetzung bei einem Chlorgehalt von ca 68.9 pCt. erreicht wird.

Aehnliche Versuche und mit demselben Resultat stellten auch Dalziel und Thorpe⁶⁾ an.

Etwas exactere Daten über diesen Gegenstand verdanken wir Carius⁷⁾ und Michaelis⁸⁾. Dieselben leiteten bei verschiedenen Tempe-

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 12, 109 (112). ²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1870, 455.

³⁾ Siehe Note 3, S. 412.

⁴⁾ Siehe Note 4, S. 418.

⁵⁾ Siehe Note 3, S. 418.

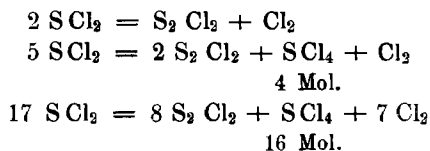
⁶⁾ Chemical News 24, 159. ⁷⁾ Ann. d. Chem. 106, 291. ⁸⁾ l. c.

raturen Chlorgas durch Schwefelchlorür bis zur Sättigung und ermittelten dann die Zusammensetzung der erhaltenen Gemische. Michaelis hat diese Versuche in einer Tabelle zusammengestellt. Aus derselben geht hervor, dass jeder der dort in Betracht kommenden Temperaturen eine andere Zusammensetzung des Schwefelchlogemisches entspricht und zwar erhält man über $+ 10^0$ Gemische mit einem geringeren Chlorgehalt als demjenigen des Dichlorids (68.9pCt. Cl) und unter 10^0 solche mit höherem Chlorgehalt. Die Existenz eines Dichlorids ist hieraus kaum abzuleiten; im Gegentheil, es lassen sich die Resultate besser durch die Annahme erklären, dass man hier die Grenzen der Zusammensetzung eines in Dissociation befindlichen, höher chlorirten Schwefelchlorids, bestimmt für die einzelnen Temperaturen, vor sich habe. Da Michaelis die Existenz eines Dichlorids durch die Versuche von Hübner und Guerout bereits als bewiesen ansieht, so macht er die etwas willkürliche Annahme, dass bis $+ 10^0$ der Zerfall des Tetrachlorids reiche, und dass alsdann derjenige des Dichlorids beginne.

Abgesehen von der Analyse eines bei $+ 10^0$ mit Chlor gesättigten Productes bringt also auch diese Arbeit für die Existenz eines Dichlorids nichts bei.

Costa glaubte, die Existenz des Dichlorids durch seine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol definitiv bewiesen zu haben. Dieses Verfahren ist in keiner Weise einwandfrei. Eine Molekulargewichtsbestimmung giebt nur Aufschluss über die mittlere Zahl und mittlere Grösse der Moleküle, nicht aber über deren Art.

Eine Lösung von Chlor in Schwefelchlorür oder eine in weitgehender Dissociation begriffene Lösung von Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür müssen nahezu dieselben Zahlen geben, wie folgende Gleichungen zeigen mögen:



Eine Molekulargewichtsbestimmung könnte nur dann für die Existenz eines Dichlorids sprechen, wenn deren Bedingungen so gewählt wären, dass dadurch der Einfluss von gleichzeitig gegenwärtigen höher oder niedriger chlorirten Verbindungen ausgeschlossen würde. Es liesse sich dies durch eine Molekulargewichtsbestimmung erreichen, bei welcher das chlorärmere Schwefelchlorür selbst als Lösungsmittel verwendet würde.

Eigene Versuche.

Molekulargewichtsbestimmung am Dichlorid.

Eine solche Bestimmung auszuführen, war unser erstes Ziel. Wir gelangten auch, trotz der grossen Schwierigkeiten, welche der niedrige Schmelzpunkt des Schwefelchlorürs (-80°) mit sich brachte, durch geeignete Aenderung am Beckmann'schen Apparat und Thermometer¹⁾ schliesslich so weit, dass sich selbst bei so tiefer Temperatur unter sonst normalen Verhältnissen eine Molekulargewichtsbestimmung recht wohl hätte ausführen lassen; leider zeigte schliesslich das Schwefelchlorür so abnorme Unterkühlungsverhältnisse, dass uns weitere Bemühungen in dieser Richtung aussichtslos schienen.

Arbeitsplan.

Die Untersuchungen von Carius und Michaelis hatten klar erwiesen, dass bei Temperaturen über $+10^{\circ}$ das angenommene Schwefeldichlorid in Schwefelchlorür und Chlor dissociire und aus der Untersuchung von Hübner und Guerout schien hervorzugehen, dass sich bei der Temperatur einer Kältemischung ein Chlorschwefel mit 68.9 pCt. Chlor erhalten lasse, dessen Dämpfe dieselbe Zusammensetzung zeigen. War letztere Beobachtung richtig, und war das Dichlorid eine chemische Verbindung, so war hier eine Temperatur gegeben, welche dessen Existenzgebiet angehören musste, während durch die Analysen von Carius und von Michaelis als obere Grenze eben dieses Existenzgebietes $+10^{\circ}$ gegeben war.

Hier setzten unsere weiteren Versuche ein.

Durch Bestimmung der Zusammensetzung der Dämpfe eines Schwefelchlogemisches mit einem Chlorgehalt von 68.9 pCt. Chlor bei verschiedenen Temperaturen unterhalb $+10^{\circ}$, aber bei gleichem Druck musste es sich erweisen lassen, ob hier eine chemische Verbindung vorlag oder ein Gemisch mehrerer Stoffe. — War die Zusammensetzung der Dämpfe bei den verschiedenen Temperaturen gleich derjenigen der Flüssigkeit, so konnte eine chemische Verbindung vorliegen, das Dichlorid, war dieselbe aber bei den verschiedenen Temperaturen eine verschiedene, so lag ein Gemisch mehrerer Stoffe vor. Neben diesen beiden Möglichkeiten war noch

¹⁾ Zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit diente ein weiter Dewar-Cylinder; zum Messen der Temperaturenniedrigung ein Petrolätherthermometer, dessen Inhalt beliebig geändert werden konnte und welches bei Verwendung grösserer Substanzmengen erlaubte, selbst noch bei -180° Temperaturdifferenzen bis auf $\frac{1}{100}^{\circ}$ genau zu bestimmen. Als Kühlflüssigkeit benutzten wir hier wie auch bei unseren späteren Versuchen Petroläther, dessen Abkühlung in der weiter unten beschriebenen Weise bewirkt wurde.

der besondere Fall zu berücksichtigen, dass die Zusammensetzung der Dämpfe nur bei einer einzigen bestimmten Temperatur gleich derjenigen der Flüssigkeit sein würde, wie dies bei Wasser-Salzsäure-, Wasser-Ammoniak-, Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen u. a. Stoffpaaren bekannt ist. Dass aber eine solche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung einer Flüssigkeit und ihres Dampfes eine rein zufällige ist und noch nicht zur Annahme einer chemischen Verbindung berechtigt, indem allein Aenderungen des Drucks genügen, sie aufzuheben, ist schon des Oefteren dargethan worden.

Ebenso wie die für verschiedene Temperaturen zu ermittelnde Zusammensetzung der Dämpfe einen Rückschluss erlauben konnte auf die Zahl der in der Flüssigkeit vorhandenen Stoffe, musste auch der Verlauf der Schmelzpunktcurve von Schwefel-Chlor-Gemischen mit wenig höherem und wenig tieferem Chlorgehalt als 68.9 pCt. Chlor, eine Entscheidung der Frage ermöglichen, ob das Dichlorid eine einheitliche Verbindung darstelle oder nicht — vorausgesetzt natürlich, dass die höheren und niederen Schwefelchloride mit dem Dichlorid keine isomorphen Mischungen bildeten. — Die experimentelle Untersuchung dieser Fragen lieferte uns, wie wir im Folgenden zeigen werden, durchaus eindeutige Resultate. Freilich beschränkten wir dieselbe, um ein möglichst vollständiges Bild gewinnen zu können, nicht auf die Untersuchung des Dichlorids allein, sondern zogen eine grosse Zahl anderer Chlor-Schwefel-Gemische mit einem Chlorgehalt von 50—95 pCt. Chlor in den Kreis unserer Betrachtung mit herein. Die

Darstellung

der bei dieser Arbeit verwendeten Schwefel-Chlor-Gemische geschah durch Vereinigung von Schwefelchlorür und flüssigem Chlor in geschlossenen Röhren. Es ist dies auch bei solchen Mischungen empfehlenswerth, deren Dampftension geringer als Atmosphärendruck ist, da die Vereinigung von Schwefelchlorur und gasförmigem Chlor ziemlich langsam vor sich geht und die Löslichkeit des Letzteren im Ersten eine ziemlich geringe ist. Das Schwefelchlorür wurde vor der Verwendung im Vacuum destillirt und zeigte dann eine hellgelbe (nicht röthliche) Farbe. Das Chlor wurde über dem Schwefelchlorür condensirt, indem die das Letztere enthaltenden Rohre von aussen durch flüssige Luft gekühlt wurden. Die Menge des condensirten Chlors liess sich nach dessen Volumen annähernd berechnen; doch wurden an den fertigen Gemischen in jedem einzelnen Fall noch Analysen ausgeführt, um deren Zusammensetzung genau festzustellen. Zur

Analyse

der flüssigen Schwefel-Chlor-Gemische wurden diese, sofern ihr Chlorgehalt unter 60 pCt. Chlor lag, in der üblichen Weise in kleine Glas-

kugeln eingesogen und im Schiessrohr mit Silbernitrat und 60-procentiger Salpetersäure 3 Stunden auf 175° erhitzt. Die Mischungen über 60 pCt. Chlor — also schon von erheblicher Dampftension — konnten wegen der bei diesem Verfahren nöthigen Temperaturerhöhung nicht in gleicher Weise in Kugeln gefüllt werden. Wir benutzten dazu die beistehend abgebildeten Kugelröhrchen. (Fig. 1).

Dieselben wurden an der mittleren Capillare mit dem Diamanten angetzt, dann an der oberen Biegung an feine Fäden gebunden und schliesslich luftleer gemacht, ehe sie in das hinreichend gekühlte¹⁾ Gemisch eingeführt wurden. Durch einen leichten Druck liess sich die Capillare abbrechen, die Flüssigkeit trat ein und die gefüllte Kugel konnte an dem Fädchen herausgezogen werden. Durch Eintauchen in flüssige Luft wurde ihr Inhalt zur Erstarrung gebracht, worauf sie sich leicht zuschmelzen liess. Die Oxydation des Kugelinhalts geschah wie oben. In fast allen Fällen wurden der grösseren Sicherheit halber sowohl Chlor- als Schwefel-Bestimmungen ausgeführt. Da das aus silberhaltigen Lösungen gefällte Baryumsulfat stets Silber enthält, wurde die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung mit Salzsäure gefällt, dann völlig eingedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtrirt und nun mit Baryumchlorid versetzt. Das abfiltrirte Baryumsulfat wurde mit heissem Ammoniak gewaschen. Fig. 1.



Zur Analyse der Dämpfe der Chlor-Schwefel-Gemische diente beistehend abgebildeter Apparat (Fig. 2). Das Schwefel-Chlor-Gemisch befand sich in *B*, die darüber stehenden Dämpfe wurden durch einen langsamen Kohlensäurestrom nach *C* fortgeführt; dort folgten vier Stock'sche Vorlagen; die erste enthält gewöhnliche Salpetersäure und Silbernitrat und wurde auf gewöhnlicher Tempe-

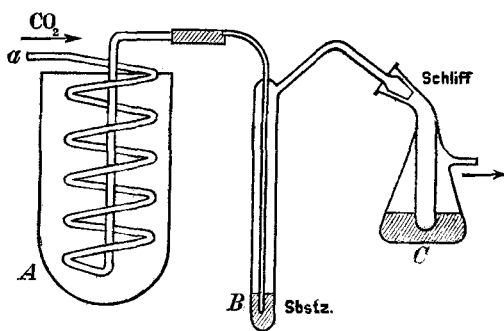


Fig. 2.

¹⁾ Bei Mischungen mit über 75 pCt. Chlor musste die Temperatur derselben bei $30-35^{\circ}$ gehalten werden, da sich bei tieferen Temperaturen Schwefeltetrachlorid abschied, bei höheren dagegen Chlor entwich.

ratur gehalten, die zweite rauchende Salpetersäure und Silbernitrat; sie wurde auf 80—90° erhitzt; die dritte und vierte enthielten chlorfreie Natronlauge, um die letzten Spuren Chlor zurückzuhalten. *A* stellt eine Kühlschlange vor, durch welche die bei *a* eintretende Kohlensäure auf die Temperatur des Schwefelchlogemisches in *B* gebracht wurde. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde *B* ausgeschaltet, alsdann der Kohlensäurestrom noch einige Zeit weiter durch die übrigen Apparate geleitet, um die über der Flüssigkeit stehenden Gasmengen völlig zur Absorption zu bringen. Der Inhalt der verschiedenen Vorlagen wurde vereint und einige Zeit am Wasserbade erhitzt. (Chlorsäure liess sich im Filtrat niemals nachweisen.) Das Chlorsilber wurde abfiltrirt und aus den Filtraten in der schon oben angegebenen Weise die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Die

Zusammensetzung der Dämpfe der Chlor-Schwefel-Gemische mit einem Chlorgehalt von ca. 72 bis ca. 58 pCt. Chlor wurde bei 2 Temperaturen, bei -10° und bei 0° untersucht (Hübner und Guerout arbeiteten in einer Kältemischung). Die Resultate dieser Untersuchung sind in nachstehenden beiden Tabellen und in den Curven auf Tafel A niedergelegt. Die Untersuchung selbst gestaltete sich im Einzelnen (vgl. die Tabellen auf S. 426 und die Tafel auf S. 427) wie folgt:

Das Schwefel-Chlor-Gemisch, welches als Ausgangsmaterial diente, befand sich genau gewogen und analysirt (Tab. I 70.1 pCt. Cl, Tab. II 71.9 pCt. Cl) in dem Cylinder *B*, Fig. 2, und wurde ebenso wie die Kühlschlange *A* in einer Kältemischung so exact wie möglich auf der betreffenden Temperatur gehalten. Durch die Kühlschlange und den Apparat passirte ein möglichst constanter Kohlensäurestrom, welcher durch eine Gasuhr zuvor gemessen und durch mehrere Röhren mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet worden war. Die Kohlensäure nahm die Dämpfe des Schwefel-Chlor-Gemisches in die Vorlagen mit, welche zur Analyse in der oben angegebenen Weise beschickt wurden. Von Zeit zu Zeit wurde der Versuch unterbrochen, der Cylinder mit der zurückgebliebenen Flüssigkeit (a Tab. I) gewogen und so die Menge der weggeführten Dämpfe (*f*) ermittelt. Die Zusammensetzung der Letzteren (*h*) ergab sich entweder direct aus der Bestimmung der in den Vorlagen zurückgehaltenen Schwefel- und Chlor-Mengen oder indirect durch Interpolation aus den Letzteren. Zu dem Zweck wurden die an den Dämpfen durch die Analyse ermittelten Procentgehalte an Chlor (*h*) in das oben abgebildete Coordinatensystem (Tafel A) eingezeichnet. Auf dessen Abscisse sind in fortlaufender Reihe die zu Beginn eines jeden Versuches vorhandenen Flüssigkeitsmengen abgetragen, sodass also die Abstände der einzelnen Punkte der absoluten Menge der weggeführten Dämpfe entsprechen. Auf der Ordinate sind die durch die Analyse ermittelten mittleren Chlorgehalte dieser Dämpfe in Procenten angegeben. Da die Analyse immer nur die mittlere Zusammensetzung der Dämpfe zwischen zwei solchen, auf der Abscisse abgetragenen Punkten erkennen lässt, so sind auch als Endpunkte jeder Einzelabscisse selbst die Mitten zwischen zwei

solcher Punkte angenommen. Durch Verbindung der so ermittelten Punkte liessen sich die wenigen fehlenden leicht interpoliren. Die Zusammensetzung der nach jedem Versuch vorhandenen Flüssigkeit (*c*, *d* und *e*) liess sich aus den für die Dämpfe ermittelten Zahlen berechnen; sie entsprach der Differenz zwischen den ursprünglich vorhanden gewesenen Chlor- und Schwefel-Mengen und den mit den Dämpfen entfernten. Dieselbe wurde ausserdem noch von Zeit zu Zeit durch Analysen derselben Flüssigkeit controllirt. Die durch die Analyse gesicherten Daten unter *c* wie unter *h* sind in den nachstehenden Tabellen I und II mit einem Sternchen bezeichnet. Die Uebereinstimmung der analytisch ermittelten Daten mit den berechneten war stets eine befriedigende. Wenn an irgend welcher Stelle (vor Vers. 4, 7, 9 und 11 in Tabelle I, ferner vor *e* und *h* in Tabelle II) ein Theil der Flüssigkeit zur Analyse verwendet worden war, wurden die weiteren beobachteten Zahlen für die Flüssigkeits- und Dampf-Mengen (unter *a* und *f*) auf die beim vorangegangenen Versuch vorhanden gewesenen, resp. die der ursprünglichen Substanzmenge entsprechenden Zahlen umgerechnet. Dieselben sind in der Tabelle unter *b* und *g* angegeben und dienen bei der Aufstellung der Curven für -10° auf Tafel A zur Grundlage. Zur Aufstellung der Curven für 0° , welche auf Tafel A gestrichelt gezeichnet sind, sind die in Tabelle II unter *a* resp. *b* gegebenen Substanzmengen ausserdem so umgerechnet worden, als ob bei einem Chlorgehalt von 68.9 pCt. Chlor 15 g Ausgangssubstanz (wie bei dem Curvenpaar für -10° , s. Tafel A) vorhanden gewesen wäre, d. h. sie sind mit $\frac{15}{7.95}$ multiplicirt worden. Es war dies nöthig, um die beiden Curvenpaare bequem vergleichen zu können. Um das Bild zu vervollständigen, geben wir am Ende unserer Tabellen unter *l* die pro Liter Kohlensäure während der einzelnen Versuche fortgeführten Dampfmengen. Dieselben werden mit dem Chlorgehalt der Flüssigkeit beständig geringer und erreichen bei reinem Schwefelchlorür schliesslich den Werth von 0.014 g.

Der Verlauf der Curvenpaare für -10° und 0° auf Tafel A zeigt, dass sowohl bei -10° als auch bei 0° die Zusammensetzung aller Chlorschwefelmischungen mit über 57 pCt. Chlor von derjenigen ihrer Dämpfe erheblich verschieden ist. Hieraus geht deutlich hervor, dass das sog. Dichlorid innerhalb und unterhalb dieser Temperaturen ein Gemenge mehrerer Stoffe darstellt, dass also bis jetzt ein Schwefeldichlorid als chemische Verbindung überhaupt noch nicht charakterisirt worden ist. (Hübner und Guerout hatten in einer Kältemischung gearbeitet).

Während nun bei dem Curvenpaar für -10° sich der Chlorgehalt der Dämpfe zu Anfang längere Zeit auf etwa 85.2 pCt. Chlor constant hält, um dann, wenn der Chlorgehalt der Flüssigkeit bei ca. 67 pCt. Chlor angelangt ist, andauernd ziemlich gleichmässig zu sinken, zeigt die Dampfcurve für 0° von Anfang an ein rasches Fallen, bis etwa 68.5 pCt. Chlor erreicht sind. Die Flüssigkeit enthält alsdann ca. 65.5 pCt. Chlor.

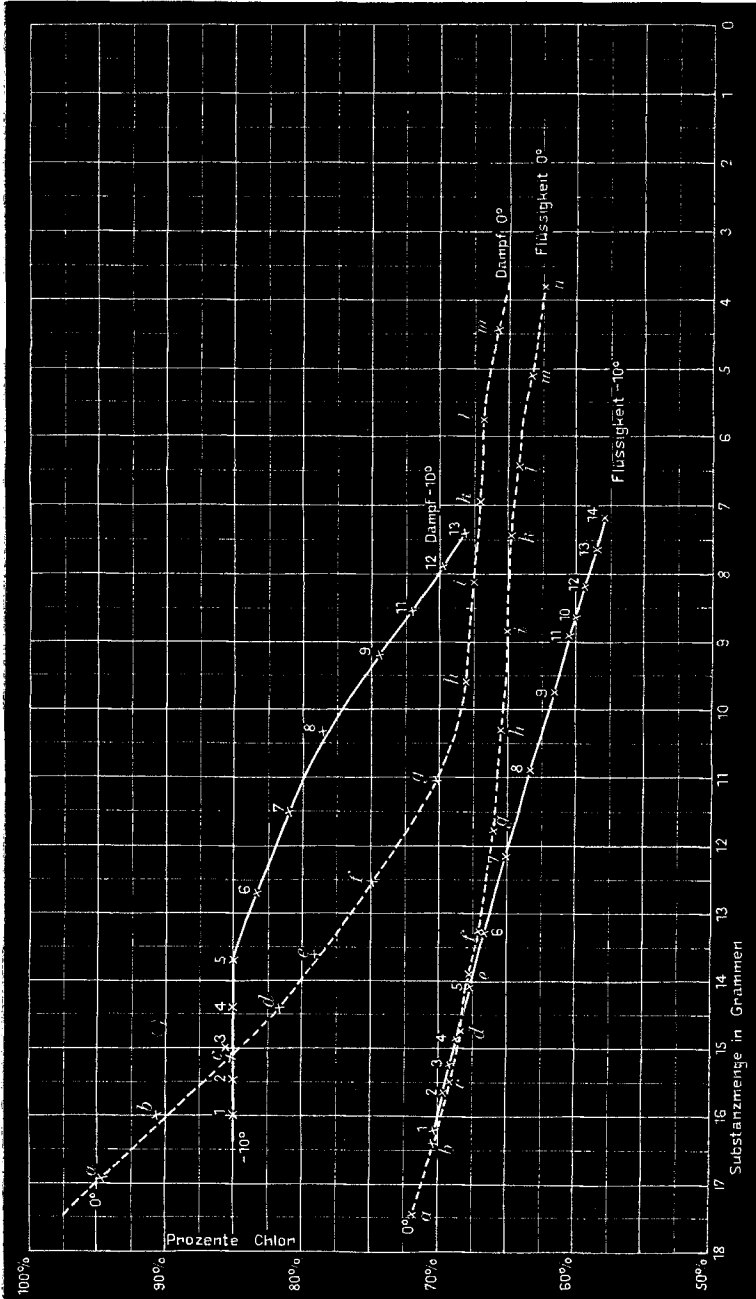
Tabelle I.

— 109.

Nummer des Versuchs	Zu Beginn eines jeden Versuchs vorhandene					Während eines jeden Versuchs entfernte					Pro Liter Kohlensäure entfernte Dampfmenge g
	Flüssigkeitsmenge		Zusammensetzung der Flüssigkeit			Dampfmenge		und deren Zusammensetzung			
	a beobachtet g	b berechnet g	c pCt. Cl	d g Cl	e g S	f beobachtet g	g berechnet g	h pCt. Cl	i g Cl	k g S	
1	16.272	—	70.1*	11.407	4.865	0.618	—	85.2*	0.526	0.092	0.8266
2	15.654	—	69.6	10.881	4.773	0.430	—	85.1*	0.366	0.064	0.7843
3	15.224	—	69.1	10.515	4.709	0.456	—	85.7*	0.391	0.065	0.5695
4	10.165	14.768	68.5*	10.124	4.644	0.493	0.716	85.24*	0.611	0.105	0.3385
5	9.672	14.052	67.7	9.513	4.539	0.520	0.755	85.0*	0.642	0.113	0.2437
6	9.152	13.297	66.7	8.871	4.426	0.636	1.170	83.3	0.975	0.195	0.2121
7	7.265	12.127	65.1*	7.896	4.231	0.728	1.231	81.1	0.998	0.233	0.1745
8	6.537	10.896	63.3	6.898	3.998	0.686	1.144	78.6*	0.899	0.245	0.1715
9	5.131	9.752	61.5	5.999	3.753	0.562	1.111	74.4*	0.827	0.284	0.1404
10	—	8.641	59.9*	5.172	3.469	—	—	—	—	—	—
11	6.658	8.900	60.35*	5.371	3.529	0.522	0.698	72.1*	0.503	0.195	0.0870
12	6.136	8.202	59.3	4.868	3.334	0.436	0.583	69.8*	0.407	0.176	0.0690
13	5.700	7.619	58.5	4.461	3.158	0.346	0.463	68.2*	0.316	0.147	0.0628
14	5.354	7.156	57.9	4.145	3.011	—	—	—	—	—	—

Tabelle II.

r. Nummer des Versuchs	Zu Beginn eines jeden Versuchs vorhandene					Während eines jeden Versuchs entfernte				
	Flüssigkeitsmenge		Zusammensetzung der Flüssigkeit			Dampfmenge		und deren Zusammensetzung		
	a beobachtet g	b berechnet g	c pCt. Cl	d g Cl	e g S	f beobachtet g	g berechnet g	h pCt. Cl	i g Cl	k g S
a	9.286	—	71.87*	6.638	2.598	0.549	—	94.7*	0.520	0.029
b	8.687	—	70.4	6.118	2.569	0.471	—	90.9*	0.428	0.043
c	8.216	—	69.3	5.690	2.526	0.349	—	85.1*	0.297	0.052
d	7.867	—	68.6	5.393	2.474	0.479	—	81.7*	0.391	0.088
e	6.852	7.388	67.8	5.002	2.337	0.341	0.367	79.3*	0.291	0.076
f	6.511	7.021	67.1	4.711	2.311	0.718	0.771	75.0	0.573	0.193
g	5.793	6.251	66.1	4.133	2.118	0.720	0.777	70.3*	0.546	0.231
h	5.073	5.474	65.5	3.587	1.887	0.727	0.784	68.1*	0.534	0.250
i	4.347	4.690	65.1*	3.054	1.637	0.712	0.765	67.6*	0.512	0.253
k	2.775	3.926	64.9*	3.542	1.384	0.357	0.506	67.1*	0.339	0.167
l	2.418	3.420	64.4	3.203	1.217	0.505	0.714	66.9*	0.492	0.222
En	1.913	2.706	63.2	2.711	0.995	0.485	0.686	65.7*	0.450	0.236
n	1.428	2.020	62.4	2.261	0.759	—	—	—	—	—



Tafel A.

Hierzu ist zu bemerken, dass die durch die Curven dargestellten Verhältnisse nur für den Fall gelten, dass die Versuche ohne Unterbrechung hinter einander und mit der von uns angegebenen Gasgeschwindigkeit durchgeführt werden. Arbeitet man so, dass zwischen den einzelnen Versuchen längere Zeiträume (z. B. 24 Stdn.) zu liegen kommen, so findet man (dies gilt besonders für die chlorärmeren Gemische) bei dem ersten Versuche einer jeden neuen Versuchsreihe noch etwas höhere Daten für das in den Dämpfen enthaltene Chlor als in unseren Curven angegeben sind, während die folgenden mit den letzten der früheren Versuche wieder genau übereinstimmen. Die Erklärung hierfür finden wir in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher sich das Gleichgewicht zwischen Schwefelchlorür und Chlor herstellt. Diese geringe Reaktionsgeschwindigkeit erklärt aber auch den schliesslich nahezu parallelen Verlauf der Dampf- und Flüssigkeits-Curve für 0° . Während nämlich unter gewöhnlichen Verhältnissen das isotherme Verdampfen eines mit Chlor gesättigten Chlor-Schwefel-Gemisches schliesslich zu einem Gemisch mit minimaler Dampfspannung führen müsste, wird unter den veränderten Verhältnissen, welche eine ständige, aber unter den gegebenen Bedingungen gleichmässige Neubildung von freiem Chlor in der Flüssigkeit bedingen, zuvor während einer gewissen Zeit ein constanter Mehrgehalt an Chlor in den Dämpfen zu beobachten sein.

Oberhalb -10° war nach den bisherigen Versuchen die Existenz eines Dichlorids — als einer einheitlichen chemischen Verbindung — so gut wie ausgeschlossen; ob es unterhalb dieser Temperatur beständig sein würde, sollte die Untersuchung der

Schmelzpunkte der Schwefel-Chlor-Gemische mit einem Chlorgehalt von 92.5 pCt. Chlor bis 51.5 pCt. Chlor zeigen. Es ergab sich, dass zwischen dem Schwefelchlorür und Schwefeltetrachlorid kein anderes Chlorid zu beobachten ist; dagegen scheint neben diesen beiden Chloriden bei sehr tiefen Temperaturen noch ein weiteres Chlorid mit einem Chlorgehalt von mehr als 92.5 pCt. Chlor zu existiren.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden die verschiedenen Gemische ebenso, wie es schon oben bei »Analyse« beschrieben worden war, in kleine, zu Capillaren ausgezogene Kugeln gefüllt und in diesen Kugeln in folgender Weise zum Erstarren und Schmelzen gebracht:

Die Kugeln, in denen der Schmelzpunkt bestimmt werden sollte, wurden gemeinschaftlich in einem kreisförmig ausgeschnittenen Drahtnetz aufgehängt, welches in einen 10 cm weiten Weinhöld-Cylinder eingepasst war und in der Mitte eine Oeffnung von 4 cm besass. In das Drahtnetz waren zur Aufnahme der Capillaren der Kugeln kleine Glasröhrchen eingepasst, durch welche das Herein- und Heraus-Bringen derselben wesentlich erleichtert wurde. Zu

Erzeugung der tiefen Temperatur wurde der Weinhold-Cylinder mit Petroläther vom Siedepunkt $+ 35^{\circ}$ (um eine Trübung in Folge Ausscheidung leichter erstarrender Kohlenwasserstoffe zu verhüten) gefüllt und mit flüssiger Luft gekühlt. — Zu dem Zweck wurde in den Petroläther ein mehrfach hin und her gebogenes, sich stetig erweiterndes Glasrohr B (Fig. 3) eingehängt, durch welches mit Hilfe eines Stromes trockener Luft aus einem Gasometer die flüssige Luft durchgetrieben wurde. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 3. A ist eine der üblichen Vorrathsflaschen für flüssige Luft, C ein Chlorcalciumrohr. Nach unseren Erfahrungen ist diese Kühlung weitaus das bequemste und sparsamste Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen in allen Fällen, wo die flüssige Luft nicht direct Verwendung finden kann; es erlaubt auch, beliebig tiefe Temperaturen innerhalb einiger Grade beliebig lange constant zu erhalten. Zur Messung der Temperatur bis $- 90^{\circ}$ diente ein Toluolthermometer, darunter ein Petrolätherthermometer, deren Angaben genau verglichen waren. Im Folgenden sind alle Angaben auf das Toluolthermometer bezogen.

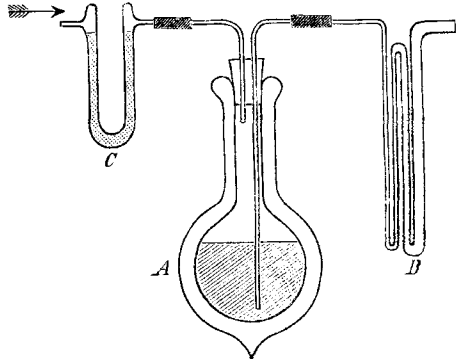


Fig. 3.

Bei hinreichend starker Abkühlung und öfterem Schütteln liessen sich schliesslich fast alle Schwefel-Chlor-Mischungen zum Erstarren bringen: freilich erfolgte Letzteres in recht verschiedener Weise. Gemische mit 50.5—55 pCt. Chlor mussten sehr stark unterkühlt werden, erstarrten dann aber völlig zu rein gelben, strahlig krystallinischen Massen, deren Schmelzung sich beim Wiederaufthauen leicht beobachten liess. Zwischen 55 und etwa 62 pCt. Chlor war ein krystallinisches Erstarren der Mischungen kaum zu erzielen; es machte sich die schon oben erwähnte Neigung des Schwefelchlorürs, übersättigte Lösungen zu bilden, in stärkerem Grade geltend als früher; die Gemische erstarrten bei etwa $- 150^{\circ}$ zu amorphen, klaren, gegen 62 pCt. leicht getrübbten Massen, deren völliges Geschmolzensein beim Aufthauen sich kaum scharf erkennen liess. (Ueber die krystallinische Erstarrung dieser Massen s. u.) Von 62 pCt. Chlor ab war eine partielle krystallinische Erstarrung der Gemische zu beobachten, indem sich aus der rothen Flüssigkeit bei hinreichender Abkühlung eine fein krystallinische weisse Substanz abschied, deren Menge mit zunehmendem Chlorgehalt rasch zunahm; sodass z. B. Mischungen mit 68.9 pCt. Chlor (S:Cl₂) bei $- 90^{\circ}$ talgartig feste Massen bildeten.

Die Temperatur, bei welcher die erste Ausscheidung der festen Substanz erfolgte, ging mit steigendem Chlorgehalt erheblich in die Höhe und erreichte ihr Maximum bei $- 30^{\circ}$. Der Chlorgehalt der Mischung hatte alsdann denjenigen des Schwefeltetrachlorids mit 81.5 pCt. erreicht. Bei weiterem Chlorzusatz fiel die Temperatur des beginnenden krystallinischen Erstarrens von neuem, um dann ein drittes Mal etwas anzusteigen. Den Endpunkt dieses

letzten Curventheils haben wir noch nicht ermittelt, da bei dem hohen Chlorgehalt von 92.5 pCt. Chlor unsere kleinen Kugeln den schroffen Temperatur- und Druck-Wechseln nicht mehr Stand hielten. Wenn der Inhalt aller gleichzeitig in der Kältemischung befindlicher Kugeln völlig erstarrt war, wurde die weitere Zufuhr von flüssiger Luft eingestellt; die Kühlröhren wurden herausgezogen und an deren Stelle eine Glasröhre eingeführt, durch welche völlig trockne, gasförmige Luft eingeleitet wurde. Die aufsteigenden Blasen erhielten den Petroläther in ständiger Bewegung, sodass die Erwärmung von aussen überall gleichmässig fortschritt. Es wurden jetzt die Temperaturen bestimmt, bei welchen alle Substanz wieder völlig geschmolzen resp. gelöst war. Dieser Endpunkt des Schmelzens liess sich am schärfsten an den von der übrigen Substanz in den Capillaren der Kugeln abgetrennten Theilchen erkennen und ist auch zur Zeichnung der Curve, Tafel B, verwerthet worden. Wenn der Schmelzpunkt durch wiederholte Beobachtung sichergestellt war, wurde der Inhalt der Kugeln analysirt, da sich eine bestimmte Zusammensetzung desselben vorher durch das Mischen nur annähernd hatte erreichen lassen.

Wir geben in nachstehender Tabelle III unter a die so ermittelten Schmelzpunkte der einzelnen Proben¹⁾, unter b deren Procentgehalt an Chlor und unter c die analytisch ermittelten Zahlen wieder.

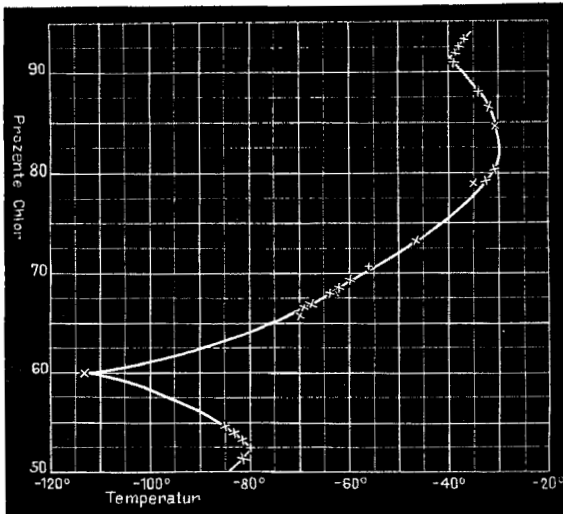
Tabelle III.

Ver- suchs- nummer	a. Schmelz- punkt	b. Procente Chlor	c. analytisch ermittelte Daten
1	— 81.5 ⁰	51.5	0.6374 g Sbst.: 1.3300 g AgCl
2	— 80.0 ⁰	52.5	Reines Schwefelchlorür
3	— 81.5 ⁰	53.3	0.4403 g Sbst.: 0.9494 g AgCl
4	— 83.0 ⁰	53.8	0.3741 g Sbst.: 0.8130 g AgCl
5	— 85.0 ⁰	54.5	0.5204 g Sbst.: 1.1194 g AgCl, 1.7106 g BaSO ₄
6	— 113 ⁰	ca. 60.0	s. u. 0.4210 g Sbst.: 1.0302 g AgCl (60.5 pCt. Cl)
7	— 70 ⁰	65.8	0.3285 g Sbst.: 0.8747 g AgCl, 0.8194 g BaSO ₄
8	— 69 ⁰	66.7	0.6536 g Sbst.: 1.7633 g AgCl, 1.5459 g BaSO ₄
9	— 68 ⁰	67.0	0.3440 g Sbst.: 0.9311 g AgCl, 0.8291 g BaSO ₄
10	— 64 ⁰	68.3	0.4358 g Sbst.: 1.2025 g AgCl, 1.0104 g BaSO ₄
11	— 63 ⁰	68.1	0.4647 g Sbst.: 1.2780 g AgCl, 1.0810 g BaSO ₄
12	— 62 ⁰	68.4	0.4347 g Sbst.: 1.2013 g AgCl, 0.9735 g BaSO ₄
13	— 60 ⁰	69.4	0.4448 g Sbst.: 1.2487 g AgCl, 0.9937 g BaSO ₄
14	— 56 ⁰	70.65	0.4211 g Sbst.: 1.2025 g AgCl
15	— 46.5 ⁰	73.3	0.3609 g Sbst.: 1.0685 g AgCl, 0.7025 g BaSO ₄
16	— 35 ⁰	78.9	0.3832 g Sbst.: 1.2220 g AgCl, 0.5551 g BaSO ₄
17	— 32 ⁰	79.6	0.2655 g Sbst.: 0.8568 g AgCl
18	— 32 ⁰	79.0	0.4214 g Sbst.: 1.3471 g AgCl, 0.5893 g BaSO ₄
19	— 30.5 ⁰	80.2	0.3254 g Sbst.: 1.0546 g AgCl, 0.4613 g BaSO ₄
20	— 31.5 ⁰	84.7	0.6558 g Sbst.: 2.2976 g AgCl, 0.6698 g BaSO ₄
21	— 32 ⁰	86.6	0.3984 g Sbst.: 1.3985 g AgCl, 0.4236 g BaSO ₄
22	— 34 ⁰	88.4	0.3634 g Sbst.: 1.3143 g AgCl, 0.3142 g BaSO ₄
23	— 38.5 ⁰	91.9	0.3460 g Sbst.: 1.2850 g AgCl, 0.2031 g BaSO ₄
24	— 39 ⁰	91.0	0.2393 g Sbst.: 0.8805 g AgCl, 0.1562 g BaSO ₄
25	— 38 ⁰	92.5	0.3465 g Sbst.: 1.2942 g AgCl, 0.1900 g BaSO ₄

¹⁾ Die Fehlergrenze beträgt ca. $\pm 1/2^0$

Aus diesen Daten ergibt sich die Curve der

Tafel B (Schmelzpunkte)
(bezüglich des Punktes bei 113° s. u.).



Die Curve lässt deutlich zwei Schmelzpunktmaxima erkennen, von welchen aus sie nach beiden Seiten hin abfällt. Die Maxima entsprechen den Schmelzpunkten der reinen Verbindungen Schwefeltetrachlorid und Schwefelchlorür. Dagegen liegen diejenigen Mischungen, welche der Zusammensetzung eines Dichlorids entsprechen würden, mitten auf dem vom Tetrachlorid aus absteigenden Ast der Curve. Sie zeigen bei starker Abkühlung eine Entmischung, indem sich bei ca. -68° Tetrachlorid ausscheidet, dessen Menge bei weiterer Abkühlung zunimmt, bis schliesslich das amorph erstarrende, eutektische Gemisch von Schwefeltetrachlorid und Schwefelchlorür mit einem Chlorgehalt von ca. 60 pCt. Chlor zurückbleibt. Auch hier charakterisirt sich also das sogenannte Dichlorid als ein Gemisch mehrerer Verbindungen.

Ausser den beiden Verbindungen Schwefeltetrachlorid und Schwefelchlorür dürfte noch eine weitere Schwefelchlorverbindung mit einem Gehalt von über 92.5 pCt. Chlor (also $S : Cl = 1 : > 11$) existiren, da anderenfalls die Curve vom Tetrachlorid aus steil bis unterhalb des Schmelzpunkts des Chlors (-110°) hin abfallen müsste.

Durch die bisherige Untersuchung ist zwar mit aller Sicherheit erwiesen, dass Schwefel-Chlor-Gemische mit nahe an 68.9 pCt. Chlor bei allen untersuchten Temperaturen viel Schwefeltetrachlorid und demgemäss auch Schwefelchlorür enthalten, es ist dadurch auch

wahrscheinlich gemacht, dass der Schwefel überhaupt kein Dichlorid bildet, aber exact war der Beweis dafür noch nicht erbracht, da in den von uns als eutectische Mischung von Schwefeltetrachlorid mit Schwefelchlorür bezeichneten, amorph erstarrenden Gemischen nebenher auch noch etwas Dichlorid als dritte Verbindung hätte vorhanden sein können. Sofern es gelang, diese »eutectische Mischung« mit etwa 60 pCt. Chlor in krystallinischer Form völlig zur Erstarrung zu bringen, musste sich diese Frage durch eine exacte Beobachtung von Zeit und Temperatur während des Erstarrungs- und Schmelz-Vorganges definitiv entscheiden lassen.

Es gelang uns dies auch wirklich in folgender Weise:

In einem geräumigen Weinhold-Cylinder (Fig. 4), gefüllt mit Petroläther, befanden sich in einem weiten Reagensglas ca. 250 g Schwefel-Chlor-Mischung mit einem Gehalt von 60.5 pCt. Chlor. Der Petroläther wurde in der schon oben beschriebenen Weise durch flüssige Luft gekühlt. In dem Schwefelchloremischung befand sich ein Petrolätherthermometer und ein Platinrührer. Die Kühlung liess sich so langsam und völlig gleichmässig erreichen. Von 15 zu 15 Secunden wurde die Temperatur abgelesen. Bei -99° trübte sich die Flüssigkeit und schied etwas Tetrachlorid ab; die Temperatur fiel dabei gleichmässig weiter bis zu -110° . Nunmehr wurde etwas Schwefelchlorür eingeworfen, welches durch Eintauchen in flüssige Luft in einer Kugel zum Erstarren gebracht worden war. Die Temperatur sank noch einige Secunden lang weiter bis -112.2° , stieg dann aber plötzlich auf 101.3° , blieb dort einige Zeit stehen, wobei die ganze Masse völlig erstarrte; schliesslich fiel sie wieder gleichmässig weiter, bis bei -115° die Beobachtung unterbrochen wurde. Das Wiederschmelzen erfolgte vollständig bei -101 bis -99° .

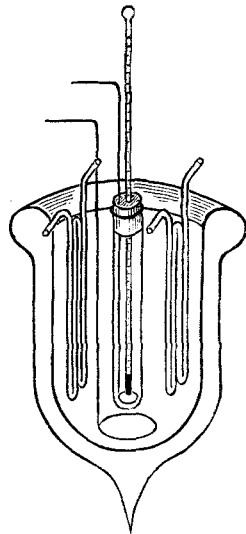
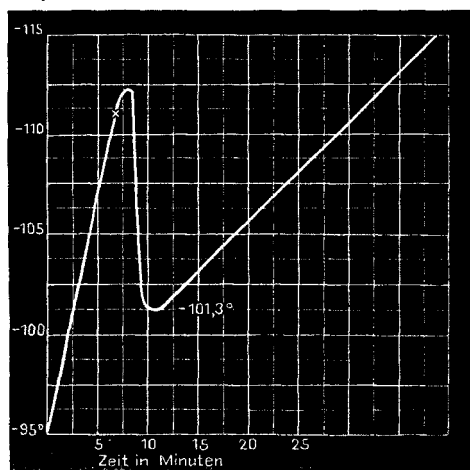


Fig. 4.

Die Beobachtungen während des Erstarrens giebt exacter nachstehende Curve (Tafel C, S. 433) wieder, bei welcher als Ordinaten die Temperaturen, als Abscissen die Zeiten in Minuten aufgetragen wurden.

Hiernach erstarrt also das eutektische Gemisch von Schwefeltetrachlorid und Schwefelchlorür, welches nahe an 60 pCt. Chlor enthält, bei -101.3° (Toluolthermometer -113°), ohne dass sich die Gegenwart eines dritten Stoffes durch irgend welche Unregelmässigkeiten auf obiger Curve oder während des Wiederschmelzens kundgeben würde.

Tafel C (Erstarren der eutektischen Mischung).



Schluss.

Wir glauben, mit dieser Untersuchung bewiesen zu haben, dass ein »Schwefeldichlorid« als chemische Verbindung noch niemals charakterisirt worden ist. Wir haben aber auch selbst keinerlei Anzeichen für die Existenz eines solchen beobachten können. Man wird daher gut thun, dasselbe als chemische Verbindung zu streichen, und es künftighin nicht mehr als Schwefeldichlorid, sondern als eine Lösung von Schwefeltetrachlorid und Chlor in Schwefelchlorür oder am besten als »Chlorschwefel mit 68.9 pCt. Chlor« zu bezeichnen.

Es mag von Interesse sein, dass diese Auffassung dieselbe ist, welche auch schon Rose ausgesprochen hat, welcher diese Substanz zuerst eingehender untersuchte; um so merkwürdiger ist es, dass das Dichlorid in fast allen Lehrbüchern Aufnahme gefunden hat. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht macht, so weit wir feststellen konnten, Ostwald in seinen Grundlinien der anorganischen Chemie¹⁾. Dort heisst es: »Aus den Untersuchungen über die Chloride des Schwefels ergaben sich Andeutungen, dass zwei Verbindungen von den Formeln SCl_2 und SCl_4 entstehen, doch bedürfen diese Untersuchungen der Revision unter dem Gesichtspunkte der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, bevor sie zu sicheren Schlüssen verwerthet werden können.«

Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung hat der Eine von uns, gemeinschaftlich mit Hrn. Max Wenzel, auch eine Untersuchung der Schwefel-Brom-Gemische in Angriff genommen, und wir hoffen, binnen kurzem unsere Resultate darüber mittheilen zu können.

¹⁾ 1900, p. 309.