

419. Otto Ruff und Georg Winterfeld: Ueber die Bromide des Schwefels.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Juni von Otto Ruff.)

Nachdem der Eine von uns (in Gemeinschaft mit G. Fischer¹⁾ die Chloride des Schwefels auf ihre Existenzfähigkeit genauer untersucht hatte, lag es nahe, auch die Bromide des Schwefels einer ähnlichen Prüfung zu unterziehen.

Die Schwefelbromverbindungen sind bisher relativ wenig bearbeitet worden. Mit Sicherheit bekannt ist nur das Schwefelbromür S_2Br_2 . Es wurde zuerst von Balard²⁾, dem Entdecker des Broms, dargestellt, jedoch von ihm nicht genauer untersucht. Rose³⁾ studirte die Einwirkung des Broms auf Schwefel genauer; er beobachtete den Zerfall des angenommenen Bromschwefels in seine Elemente bei Versuchen, ihn zu destilliren, und sprach daraufhin die Vermuthung aus, es existire keine einheitliche Verbindung zwischen den beiden Elementen, es sei denn, die Bindung wäre eine so lockere, dass sie sich schon bei gelinder Wärme wieder löse. Nach Rose beschäftigten sich wieder Hannay⁴⁾ und Muir⁵⁾ mit dem Bromschwefel; Muir stellte unter Anderem fest, dass demselben innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen eine constante Zusammensetzung zukomme und gab der Ueberzeugung Ausdruck, dass das Schwefelbromür ein einheitlicher Körper sei. Er versuchte auch ein Schwefeldibromid analog dem sogenannten Schwefeldichlorid darzustellen, indem er zu Schwefelbromür einen Ueberschuss von Brom gab und längere Zeit bei verschiedenen Temperaturen Kohlensäure durchleitete. Der Rückstand hatte jedoch immer wieder die Zusammensetzung des Schwefelbromürs. Brachte er das Gemisch von Schwefelbromid und Brom aber in eine Kältemischung und leitete dann Kohlensäure durch, so war es nicht möglich, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die Existenz eines Schwefeltetrabromids ist von Michaelis⁶⁾ vermuthet worden. Dieser erhielt bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf ein Gemisch von Phosphortrichlorid und Brom neben anderen Producten eine dunkle Flüssigkeit, die bei 115° überging und bei nochmaligem Destilliren sich in Brom, Schwefelbromür und Phosphoroxychlorid trennen liess. Michaelis nahm auf Grund dieser Be-

1) Ruff und Fischer, diese Berichte 36, 418 [1903].

2) Ann. d. chim. et de phys. 32, 337.

3) Pogg. Ann. 27, 211. 4) Soc. [2] 11, 823.

5) Soc. [2] 13, 845. 6) Jen. Zeitschr. 6, 297.

obachtung an, dass die Reaction nach folgender Gleichung vor sich gegangen sei:



und dass das hiernach entstandene Schwefeltetrabromid in Schwefelbromür und Brom zerfallen wäre. Weitere Gründe für die Berechtigung zu dieser Annahme hat er jedoch nicht gegeben.

Wirklich dargestellt und als einheitliche Verbindung charakterisirt ist also bisher nur das Schwefelbromür (S_2Br_2). Wir unternahmen es nun, durch exacte Untersuchungen der Schmelzpunkte und Dampftensionen von Schwefelbromgemischen die Existenzfähigkeit höher bromirter Verbindungen festzustellen. Ergaben sich an den Stellen, wo Schwefeldibromid u. s. w. liegen müsste, keine grösseren Unregelmässigkeiten in den Kurven, so konnte man annehmen, es nur mit Gemischen zu thun zu haben.

Darstellung von Schwefelbromür.

Bei diesen Versuchen kam es uns sehr zu statten, dass der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. M. Wenzel ein einfaches Verfahren ausgearbeitet hatte, um völlig reines Schwefelbromür zu gewinnen. Bisher stellte man es durch Eintragen der berechneten Menge Schwefel in Brom und wiederholte fractionirte Destillation dar. Da hierbei das Schwefelbromür aber zum Theil in seine Elemente zerfällt, so erhält man auf diesem Wege natürlich kein reines Product; Muir¹⁾ erhielt im besten Falle einen Körper mit 70.39 pCt. Brom statt 71.38 pCt. Sehr rein und bequem bekommt man das Schwefelbromür dagegen auf folgende Weise: Man bringt in ein trocknes Schiessrohr 24 g reinen (aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten) Schwefel und lässt darauf behutsam 19 ccm reines Brom, in ein Glasrohr gefüllt, fallen. Nach dem Zuschmelzen wird das Rohr 2 Stunden im Wasserbadschiessofen erwärmt. Es entsteht eine granatrothe Flüssigkeit, die — und hierin liegt die neue Beobachtung — bei dem sehr niedrigen Druck destillirt werden kann, welcher sich bei Verwendung der von Fischer und Harries²⁾ beschriebenen Oelvacuumpumpe erzielen lässt. (Siedepunkt bei 0.22 mm 57—58°, bei 0.18 mm 54°, bei 0.145 mm 52.5°). Die Destillation muss in absolut trocknen Gefässen vorgenommen und das frisch dargestellte Bromür sofort in Rohre eingeschlossen werden, da es gegen die Feuchtigkeit der Luft äusserst empfindlich ist. Am besten benutzt man die Rohre gleich zum Auffangen des Destillates. Das so dargestellte Schwefelbromür schmilzt bei —46° (Petrolätherthermometer —39.5°), hat bei 20° und 762 mm

¹⁾ Muir, l. c.

²⁾ Fischer und Harries, diese Berichte 35, 2, 2164 [1902].

Druck das spec. Gewicht 2.6355. Sein Absorptionsspektrum zeigt ein Band im Roth zwischen den Wellenlängen 652 mm und 782 mm mit einem Helligkeitsmaximum bei $n = 782$. Sein Brechungsexponent ist für Strahlen letzterer Wellenlänge nach der Formel $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha}$ berechnet $n = 2.6268$ ($\alpha = 1^\circ 30'$, $N = 1.62098$). Eine Analyse ergab:

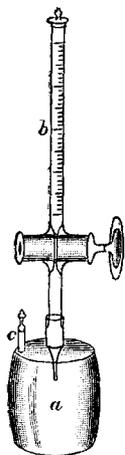
71.36 pCt. Br statt 71.38 pCt. Br.
28.29 » S » 28.62 » S.

Analysen.

Diese, wie die nachstehenden Analysen, wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde in eine gewogene Glaskugel eingesogen, dann im Schiessrohr mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat 2–3 Stunden auf 175° erwärmt. Das abgeschiedene Bromsilber + Glassplittar wurde gewogen, im Filtrat das überschüssige Silber ausgefällt und nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure in bekannter Weise der Schwefel bestimmt.

Darstellung der Gemische.

Das Herstellen der Schwefel-Brom-Gemische geschah in nebenstehendem kleinen Apparat. Das Fläschchen a diente zur Aufnahme des Schwefelbromürs, die kleine Bürette b, die in 20stel ccm getheilt war, enthielt das Brom. Man konnte so, indem man eine abgelesene Menge Brom zu einer gewogenen Menge Schwefelbromür zufließen liess, beide Körper bequem mischen. Die Mischungen sind verhältnissmässig genau, wie ein Vergleich der in Tabelle I unter b und c gegebenen Zahlen darthun wird.



Schmelzpunkte.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die verschiedenen Gemische in kleine zu Capillaren ausgezogene Kügelchen gefüllt, indem diese in den seitlichen Ansatz c des Apparates eingetaucht und dann in derselben Weise zum Erstarren und Schmelzen gebracht wurden, wie sie Ruff und Fischer in der eingangs erwähnten Arbeit beschrieben haben. Die Erscheinungen beim Erstarren und Schmelzen waren dieselben, die auch dort beobachtet wurden; die Bromschwefelgemische liessen sich jedoch etwas leichter zum Erstarren bringen und gaben schärfere Schmelzpunkte als die Chlorschwefelgemische. Die Versuchsreihe mit Gemischen von unter 71 pCt. Brom — dargestellt durch Mischen einer Lösung von Schwefel in Schwefelbromür mit Brom — zeigten starke Unterkühlungserscheinungen und lieferten wenig exacte Daten, da sich beim Abkühlen Schwefel in grob kristal-

linischer Form abschied, der sich nur langsam wieder löste. Sie sind daher in untenstehender Tabelle nicht berücksichtigt worden.

In Tabelle I geben wir unter a die ermittelten Schmelzpunkte, unter b die berechnete, unter c die gefundene Zusammensetzung und unter d die analytisch ermittelten Daten wieder. Der Strich unter 18 bedeutet, dass hier eine neue Reihe von Versuchen begonnen wurde. Die Schmelzpunkte sind sämtlich auf unser Petrolätherthermometer ¹⁾ bezogen.

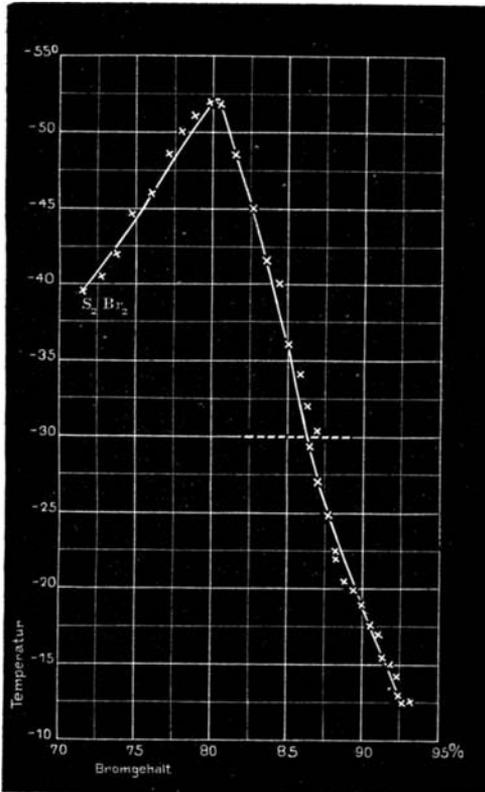
Tabelle I. Schmelzpunkte.

Zr.	a	b	c	d
1	— 39.5 ⁰	71.38 pCt. Br, 28.62 pCt. S	71.36 pCt. Br, 28.92 pCt. S	[AgBr, 0.3997 g BaSO ₄ 0.1940 g Sbst. erg. 0.3253 g
2	— 40.5	72.43 » » 27.57 » »		
3	— 42	73.51 » » 26.49 » »		
4	— 44.5	74.62 » » 25.38 » »		
5	— 46	75.71 » » 24.29 » »		[AgBr, 0.5708 g BaSO ₄
6	— 48.5	76.74 » » 23.26 » »	76.85 » » 22.99 » »	0.3410 g Sbst. erg. 0.6158 g
7	— 50	77.72 » » 22.28 » »		
8	— 51	78.71 » » 21.29 » »		[BaSO ₄
9	— 52	79.62 » » 20.38 » »	20.23 » »	0.3684 g Sbst. erg. 0.5427 g
10	— 52	80.51 » » 19.49 » »		[BaSO ₄
11	— 48.5	81.38 » » 18.62 » »	19.28 » »	0.4249 g Sbst. erg. 0.5969 g
12	— 45	82.92 » » 17.08 » »		
13	— 41.5	83.69 » » 16.31 » »		
14	— 40	84.40 » » 15.60 » »		
15	— 36	85.08 » » 14.92 » »		
16	— 34	85.76 » » 14.24 » »		
17	— 32	86.44 » » 13.56 » »		[AgBr, 0.4082 g BaSO ₄
18	— 30.5	87.09 » » 12.91 » »	87.48 » » 12.70 » »	0.4414 g Sbst. erg. 0.9074 g
19	— 29.5	86.35 » » 13.65 » »	86.46 » » 13.56 » »	0.7647 g Sbst. erg. 1.5537 g
20	— 27.5	87.06 » » 12.94 » »		[AgBr, 0.7549 g BaSO ₄
21	— 25	87.72 » » 12.28 » »		
22	— 22.5	88.31 » » 11.69 » »		
23	— 20.5	88.87 » » 11.13 » »		
24	— 20	89.43 » » 10.57 » »		
25	— 19	89.92 » » 10.08 » »		
26	— 17.5	90.37 » » 9.63 » »		
27	— 17	90.94 » » 9.06 » »		
28	— 15.5	91.33 » » 8.67 » »		
29	— 15	91.81 » » 8.19 » »		
30	— 14	92.15 » » 7.85 » »		
31	— 13	92.46 » » 7.54 » »		
32	— 12.5	92.75 » » 7.25 » »		
33	— 12.5	93.03 » » 6.97 » »	93.24 » » 6.21 » »	[AgBr, 0.1280 g BaSO ₄ 0.2830 g Sbst. erg. 0.6204 g

¹⁾ An diesem Thermometer entsprechen — 12.5⁰, — 15⁰, — 20⁰, — 30⁰, — 40⁰ und — 50⁰ folgenden Temperaturen am Luftthermometer: — 15.5⁰, — 19⁰, — 24.5⁰, — 35⁰, — 46.5⁰, — 57.5⁰.

Diese Daten finden in der folgenden Curve I ihren Ausdruck.

Curve I. Schmelzpunkte.



Wie man sieht, ergibt die Curve nirgends einen Anhalt für die Existenz eines höher bromirten Körpers. Der Schmelzpunkt fällt zunächst, bis bei -52° mit ca. 80 pCt. Brom der tiefste Punkt der Curve erreicht ist. Hier liegt der eutektische Punkt der Gemische von Schwefelbromür und Brom. Bei weiterem Bromzusatz steigt der Schmelzpunkt wieder, ohne dass sich auf dem aufsteigenden Ast der Curve irgend welche erheblichen Unregelmässigkeiten beobachten lassen. Auf diesem Ast befinden sich aber diejenigen Mischungen, welche in ihrer Zusammensetzung einem Schwefeldibromid (83.33 pCt. Brom), Schwefel-

tribromid (88.23 pCt. Brom) und einem Schwefeltetrabromid (90.91 pCt. Brom) entsprechen.

Bei tiefen Temperaturen scheinen also Schwefeldibromid u. s. w. nicht existenzfähig zu sein. Um festzustellen, ob dies bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist, stellten wir auch eine Untersuchung der Dampfdrucke von Schwefelbromgemischen bei 20° an.

Dampfdrucke.

Die Dampfdruckbestimmungen konnten nicht in der gewöhnlichen Weise ausgeführt werden, da das Brom das Quecksilber angegriffen hätte. Wir benutzten daher das gasometrische Verfahren, welches Wohl¹⁾ beschrieben hat. Die Dampfdruckbestimmung beruht danach

¹⁾ Wohl, diese Berichte 35, 3, 3493 [1902].

auf folgendem Prinzip: Bringt man in einen Glaskolben, der auf einen bestimmten Minderdruck evacuirt ist, unter Vermeidung von Luftzutritt, eine Substanz, so wird der Minderdruck im Kolben verringert, und zwar genau um so viel, als die Tension der Substanz bei der betreffenden Temperatur beträgt. Stellt man also durch Absaugen der Flüssigkeit bis zur Hahnbohrung das ursprüngliche Volumen wieder her und bestimmt den Druck im Kolben, so muss die Differenz beider Werthe die betreffende Tension ergeben.

Der Glaskolben mit Wassermantel, welchen wir dabei benutzten, hatte in seinem Innenraum einen Inhalt von 30 ccm, in seinem äusseren Volumen 250 ccm; sein capillarer Hahnansatz war durch Schlif in den Kolben eingesetzt. Um gegen Brom sicheren Schluss zu erzielen, haben wir alle Hähne und Schlitze mit einem Gemisch von Vaseline und syrupöser Phosphor-äure eingefettet.

Die Bestimmung ging dann in folgender Weise vor sich. Zunächst wurde der Kolben sorgfältig gereinigt und getrocknet, indem er mit Wasser und Alkohol behandelt wurde; letzterer wurde durch einen Strom heisser, ganz trockener Luft verjagt, und dann der Kolben eine Stunde lang in einen Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd gestellt. Die völlige Trocknung des Kolbens war in unserem Falle sehr wichtig, da das Schwefelbromür sich mit etwa vorhandenem Wasser umgesetzt hätte und so schon von vornherein eine Aenderung des Druckes hervorgerufen hätte.

Nach dem Trocknen wurde der Kolben in der bei Wohl¹⁾ beschriebenen Weise, nachdem der Wassermantel auf eine Temperatur von genau 20.0° eingestellt war, bis auf etwa 500 mm Minderdruck evacuirt. (Wir wählten diese Zahl, um immer bei gleichen Bedingungen zu arbeiten; an und für sich ist es ganz gleichgültig, wie gross der Druck im Kolben ist.) Sodann wurde die betreffende Mischung eingefüllt, indem wir mit Hülfe einer kleinen zu zu einer feinen Capillare ausgezogenen Pipette dem oben erwähnten Mischapparate Substanz entnahmen und den Hahnansatz füllten. Nachdem alle Luftblasen entfernt worden waren, bewirkten wir durch capillare Oeffnung des Hahnes ein Einsaugen der Substanz. War der Ansatz bis auf einen kleinen Rest über der Hahnbohrung entleert, so wurde er von Neuem mit Substanz gefüllt und wieder eingesogen u. s. w. Bei einiger Uebung genügten für eine Bestimmung etwa 2.5 g Substanz. Schliesslich wurde der Hahnansatz mit Substanz vollständig gefüllt, der Kolben an den Apparat gebracht und, nachdem die Temperatur wieder auf genau 20° eingestellt war, im Apparat Minderdruck erzeugt, bis Druckgleichheit mit dem Kolben eintrat. Dann wurde bis zur Hahnbohrung abgesaugt und abgelesen. Die Differenz beider Drucke, vermindert um den Druck der im Ansatz bleibenden Flüssigkeitssäule auf Quecksilber bezogen, ergab dann den gesuchten Dampfdruck. Die Länge des Hahnansatzes, sowie die Höhe der durch Capillarität in der Spitze des Ansatzes bleibenden Flüssigkeitssäule wurde jedesmal durch Ablesen mittels eines Kathetometers festgestellt.

¹⁾ Wohl, l. c.

Die oben geschilderte Art der Dampfdruckbestimmung erlaubt nicht, die verschiedene Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf, welche sich durch die Verdampfung von etwas Flüssigkeit um ein Kleines ändert, zu berücksichtigen, und es müsste sich deshalb der beobachtete Dampfdruck in unserem Falle als abhängig von der Menge der angewandten Flüssigkeit erweisen. Diese Abhängigkeit liegt nach unseren Versuchen bei den von uns zur Bestimmung verwandten Substanzmengen aber innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen; wir haben sie darum nicht weiter in Betracht gezogen.

Zur Controlle des Verfahrens wurden zunächst Bestimmungen mit reinem Brom ausgeführt. Dieselben ergaben als Dampfdruck des Broms bei 20° 174.8, 174.0, 174.5 mm, also durchschnittlich 174.4 mm. Diese Zahl stimmt mit den Angaben der Literatur ziemlich gut überein. Ramsay und Joung¹⁾ fanden bei 19.92° 175.45 mm, Roozeboom²⁾ bei 20.6° 172 mm. Nachstehend geben wir ein Beispiel einer Tensionsbestimmung:

Minderdruck im Kolben vor der Bestimmung	507.3 mm
» » » nach » »	493.9 »
	13.4 mm

Diese Zahl ergibt den uncorrectirten Dampfdruck. Es ist noch folgende Correctur nöthig:

Länge des Hahnansatzes 57.7 mm. Durch Capillarität bleiben im Rohr 3.6 mm, also Flüssigkeitssäule 54.1 mm. Da das spec. Gewicht des Schwefelbromürs (die Versuchsflüssigkeit in unserem Falle) gleich 2.9355 ist, so entsprechen 5.1564 mm einem Millimeter Quecksilber. Also 54.1 mm = 10.5 mm Quecksilber. Diese Zahl ist von dem gefundenen Werte abzuziehen. Also 13.4 mm — 10.5 mm = 2.9 mm.

In dieser Weise wurden alle Werthe der Tabelle III bestimmt. Zur Feststellung der Correctur, welche durch die im Hahnansatz verbleibende Flüssigkeitssäule bedingt und in Tabelle III unter c gegeben ist, war also auch die Kenntniss der spec. Gewichte der einzelnen Gemische nöthig.

Wir fanden bei 20° für Gemische

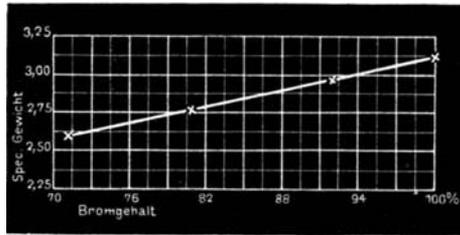
mit einem Gehalt von	71.38 pCt. Br	die Dichte	2.6355
» » » »	80.83 » » »	» » »	2.7896
» » » »	91.96 » » »	» » »	2.9650
» » » »	100.00 » » »	» » »	3.1200

Hieraus bildeten wir die Curve II, welche die spec. Gewichte aller weiteren Mischungen zu interpoliren erlaubt.

¹⁾ Journ. chem. soc. 49, 433.

²⁾ Rec. d. trav. chem. d. Pays Bas 3, 1.

Curve II. Spezifische Gewichte.



Eine besondere Schwierigkeit bei unseren Bestimmungen fanden wir in der schon oben angedeuteten Unbeständigkeit des Schwefelbromürs gegen Luft. Der Dampfdruck des ganz frisch destillirten Schwefelbromürs beträgt 2.9 mm. Diese Zahl steigt beim Stehen innerhalb kurzer Zeit ganz bedeutend; selbst Schwefelbromür, das in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurde, zeigte einen viel höheren Dampfdruck als das frisch destillirte.

Wir entnahmen den Röhren deshalb stets nur soviel, als wir für die jedesmaligen Bestimmungen brauchten und ermittelten den Dampfdruck täglich aufs Neue. Schwefelbromür, das über 8.5 mm Druck zeigte, wurde nicht mehr verwendet. Da sich aber auch bei dieser Arbeitsweise ein Steigen des Dampfdruckes nicht vermeiden liess, so reducirten wir die gefundenen Werte noch auf frisches Schwefelbromür von 2.9 mm Druck.

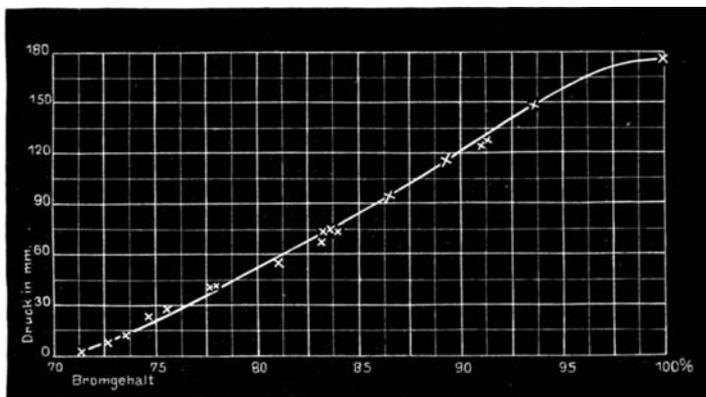
Tabelle III. Dampfspannungen.

Nr.	a	b	c	d	e
1	71.38 pCt.	13.4 mm	10.5 mm	—	2.9 mm
2	72.72 »	19.1 »	10.6 »	4.5 mm	6.9 »
3	73.65 »	25.4 »	10.7 »	4.5 »	13.1 »
4	74.53 »	33.2 »	10.7 »	2.9 »	22.5 »
5	75.57 »	41.8 »	10.8 »	6.7 »	27.2 »
6	77.82 »	53.6 »	11.0 »	4.6 »	40.9 »
7	77.91 »	50.1 »	11.0 »	2.9 »	39.1 »
8	81.05 »	67.3 »	11.3 »	4.6 »	54.3 »
9	83.14 »	81.6 »	11.3 »	4.6 »	68.6 »
10	83.32 »	84.6 »	11.4 »	2.9 »	73.2 »
11	83.43 »	87.1 »	11.4 »	4.6 »	74.0 »
12	83.66 »	91.3 »	11.4 »	8.2 »	74.6 »
13	83.92 »	91.4 »	11.4 »	8.3 »	74.6 »
14	86.55 »	111.0 »	11.6 »	6.9 »	95.4 »
15	89.28 »	130.5 »	11.8 »	6.9 »	114.7 »
16	90.90 »	138.1 »	11.9 »	2.9 »	126.2 »
17	91.33 »	142.1 »	12.0 »	4.6 »	128.4 »
18	93.63 »	161.5 »	12.8 »	2.9 »	148.7 »
19	100.00 »	187.4 »	12.9 »	—	174.5 »

In vorstehender Tabelle III haben wir die gefundenen Werthe zusammengestellt. Die Zahl unter a enthält die Zusammensetzung des Gemisches, unter b die rohe Dampfspannung, c die oben definirte Correctur, d den Anfangsdruck des zur Mischung verwendeten Schwefelbromürs und unter e den auf diese reducirten Werth.

Aus diesen Werthen ergibt sich folgende Curve III für die Dampfspannungen der einzelnen Gemische.

Curve III. Dampfdrucke.



Aus dieser Curve folgt, dass die Drucke der Gemische von 2.9 mm bei reinem Schwefelbromür bis zu 174.5 mm, bei reinem Brom ziemlich gleichmässig zunehmen. Die Curve bildet eine gleichmässige Linie ohne irgend welche besonders hervortretende Knickpunkte. Es ist also wahrscheinlich, dass auch oberhalb 0° eine höher bromirte Verbindung als Schwefelbromür nicht existenzfähig ist.

Doppelverbindungen.

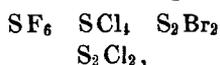
In der Hoffnung, dass höher bromirte Schwefelverbindungen vielleicht in Form von Doppelverbindungen existenzfähiger sein könnten, wie z. B. das Schwefeltetrachlorid, haben wir auch Versuche in dieser Richtung angestellt. Es ist uns aber nicht gelungen, weder das Schwefelbromür noch ein anderes Schwefelbromid mit anderen Bromiden zu einer Doppelverbindung zu vereinigen.

Zusammenfassung.

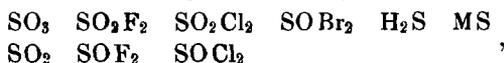
Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass sich bei den Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz höher bromirter Schwefelverbindungen ergeben. Es ist das nicht überraschend, da die Bindung dieser Elemente bereits im Schwe-

felbromür eine ziemlich lose ist. Wir glauben deshalb annehmen zu können, dass sie überhaupt nicht existenzfähig sind. Das Schwefeltetrabromid dürfte darum aus der Literatur zu streichen sein. Unsere Untersuchungen stehen im Einklang mit den Resultaten von Ogier¹⁾. Dieser untersuchte die thermochemischen Verhältnisse bei der Vereinigung von Brom mit Schwefel und fand, dass, wenn er zu Schwefelbromür die zur Bildung von Schwefeldibromid nötige Brommenge zugab, nur eine sehr geringe Wärmeentbindung stattfand (0.25 cal.), wenn er aber noch mehr Brom hinzugab, überhaupt keine Temperaturänderung mehr eintrat.

Als chemische Verbindungen sind mit Sicherheit also bisher nur die folgenden Halogenschwefelverbindungen charakterisirt:



während Jod und Schwefel nach den Versuchen von Mac Jvor²⁾ bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen vermuthlich überhaupt keine Verbindungen in atomistischem Verhältniss eingehen, welchen ein Existenzgebiet von bestimmter Ausdehnung zukäme. Stellt man hierzu noch einige der wichtigsten Schwefelverbindungen:



so ergibt sich aus dieser Zusammenstellung in ausgesprochenster Weise die Abhängigkeit der Valenz des Schwefels von dem Charakter der mit ihm in Verbindung tretenden Elemente. Zweiwertig erscheint er darnach nur noch in Verbindung mit den elektropositiveren Elementen, dem Wasserstoff, den Metallen und den elektropositiveren Metalloiden, während er den elektronegativeren Elementen gegenüber offenbar nur sechs- und vierwertig ist³⁾ Dabei hängt die Maximalvalenz von dem Grade der polaren Verschiedenheit ab.

¹⁾ Compt. rend. 92, 923.

²⁾ Mac Jvor, Chem. News 86, 5—7.

³⁾ Schwefelchlorür und Schwefelbromür müssen wegen ihres bimolekularen Charakters von der Betrachtung ausgeschlossen bleiben.