

211. Fritz Ephraim und Isaac Kornblum:
Über die Natur der Nebenvalenzen. XIII¹⁾: Komplexe mit Schwefeldioxyd.

(Eingegangen am 18. Juli 1916.)

Kürzlich wurde die Vermutung ausgesprochen²⁾, daß die Stabilität komplexer Anionen durch diejenigen Veränderungen im Kation erhöht wird, welche die Stabilität komplexer Kationen verringern. Die Richtigkeit dieses, sich auf eine ganze Reihe von Beobachtungen stützenden Satzes, bzw. sein Gültigkeitsbereich, war noch durch Beibringung weiteren Untersuchungsmaterials zu prüfen. Leider gibt es aber, trotz der Fülle der bekannten anionischen Komplexe, nur wenige Verbindungsreihen, auf die die früher angewandte Vergleichsmethode der Bestimmung des thermischen Zerfallspunktes anwendbar ist.

Eine geeignete Vergleichsreihe hofften wir durch Addition von Schwefeldioxyd an Metallsalze schaffen zu können. Derartige Verbindungen sind früher³⁾ zwar schon angeblich erhalten worden, aber nach Waldens⁴⁾ sorgfältigen Untersuchungen sind die hierauf bezüglichen Beobachtungen älterer Autoren unrichtig. Einzig das Kaliumjodid kann nach Walden Schwefeldioxyd aufnehmen, und ferner ist dies schon seit langer Zeit für Aluminiumchlorid festgestellt⁵⁾, das ja überhaupt eine auffällige Verwandtschaft zu verschiedenen Neutralteilen besitzt.

Die Waldenschen »Kalium-sulfonjodide«, $K[J(SO_2)_x]$, sind wohl allgemein als anionisch komplex betrachtet worden⁶⁾. Sie gelten als Analoga der Polyjodide, $K[J(J_2)_x]$. Geling es nun auf anderem als dem früher beschrittenen Wege, mehr solche »Sulfonjodide« darzustellen, und waren diese imstande, reversibel Schwefeldioxyd abzuspalten und wieder anzulagern, hatten sie ferner wirklich die vermutete Konstitution, so lag hier ein geeignetes Material vor, die frühere Methode der Tensionsbestimmung auf komplexe Anionen anzuwenden.

Es ergab sich wirklich, daß bei Zimmertemperatur oder bei mäßiger Abkühlung eine ganze Reihe solcher Verbindungen existiert

¹⁾ XII. Mitteilung: B. 48, 1770 [1915].

²⁾ F. Ephraim, B. 48, 624 [1915].

³⁾ z. B. Péchard, C. r. 130, 1188 [1900]; Fox, Ph. Ch. 41, 458 [1902].

⁴⁾ Ph. Ch. 42, 432 [1903].

⁵⁾ Zuerst von Adrianowsky, B. 12, 688 [1879] (Ref.); zuletzt von Ruff (B. 35, 4454 [1902]) und von Baud, A. ch. [8] 1, 32 [1904].

⁶⁾ Vergl. Abeggs Handbuch IV, 2, 450.

reversiblen Zersetzung unterworfen werden kann. Es sind dies aber nur solche der Alkali- und Erdalkalijodide und -rhodanide, ferner, auch bei höheren Temperaturen beständig, solche der Aluminiumhalogenide. Die Jodide gehören zwei verschiedenen Farbtypen an: sie sind gelb oder rot, während die Rhodanide nur gelb sind. Die Farben sind sehr schön. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über Existenz, Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindungen. Sie ist nach der Zahl der Moleküle Schwefeldioxyd pro Säurerest geordnet.

I. Jodide.

Mol. SO ₂ pro J-Atom	Bruttoformel	Farbe	Dissoz.-Temp. bei 760 mm ¹⁾ °	Bildungs- wärme ²⁾ Cal.
4	LiJ, 4SO ₂	—	—	—
4	NaJ, 4SO ₂	hellgelb	5	9.63
4	KJ, 4SO ₂	rot	6	9.67
4	RbJ, 4SO ₂	citronengelb	15.5	10.03
4	CsJ, 4SO ₂	kanariengelb	17	10.89
2	LiJ, 2SO ₂	bichromatfarb.	—1	9.40
2	NaJ, 2SO ₂	„	15	10.01
2	[K, Rb, Cs]J, 2SO ₂	—	—	—
2	CaJ ₂ , 4SO ₂	rot	ca. 33	ca. 10.70
2	SrJ ₂ , 4SO ₂	„	34	10.74
2	BaJ ₂ , 4SO ₂	bichromatfarb.	12.5	9.91
1	LiJ, SO ₂	bichromatfarb.	8	9.74
1	[Na, K, Rb, Cs]J, SO ₂	—	—	—
1	CaJ ₂ , 2SO ₂	—	—	—
1	SrJ ₂ , 2SO ₂	rot	ca. 42.5	ca. 11.06
1	BaJ ₂ , 2SO ₂	gelbrot	49.5	11.34

II. Rhodanide.

Mol. SO ₂ pro CNS-Rest	Bruttoformel	Farbe	Dissoz.-Temp. bei 760 mm °	Bildungs- wärme Cal.
1	KCNS, SO ₂	kanar. bis citr.-gelb	12.5	9.91
0.5	KCNS, 1/2 SO ₂	desgl.	49	11.31
0.5	RbCNS, 1/2 SO ₂	hellmadeira	31.5	10.64
0.5	CsCNS, 1/2 SO ₂	desgl.	19	10.14
0.25	Ca(CNS) ₂ , 1/2 SO ₂	gelb	34	10.74
—	[Na, NH ₄ , Sr, Ba]-Salz	—	—	—

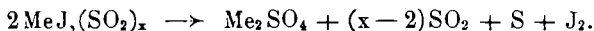
¹⁾ Einige der Zersetzungspunkte bei Atmosphärendruck sind extrapoliert. Wo und mit welcher Sicherheit dies möglich ist, geht aus dem experimentellen Teil hervor.

²⁾ Berechnet nach der Formel:

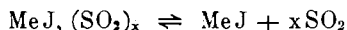
$$\log p = -\frac{Q}{4.571 T} + 1.75 \log T + 3.3.$$

Die Halogenverbindungen des Aluminiums scheinen mit Schwefeldioxyd weniger gut definierte Verbindungen zu geben. Diese sind daher in obiger Zusammenstellung nicht aufgenommen, werden aber im experimentellen Teil besprochen.¹

Viele der roten Körper sind auch bei niederer Temperatur und bei Abschluß nach außen nicht unbegrenzt haltbar. Sie zersetzen sich teils sehr schnell, teils nach längerer Zeit unter Bräunung, es scheidet sich Jod ab, während Schwefeldioxyd ausgestoßen und Schwefel in Freiheit gesetzt wird. Die Zersetzung verläuft der Hauptsache nach gemäß dem Schema:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt in analogen Reihen mit fallendem Atomgewicht des Zentralmetalls zu, derart, daß Lithiumjodid und Calciumjodid die unbeständigsten Anlagerungsprodukte bilden. Dieser Zerfall, der sich dem reversiblen Vorgang:



überlagert, hat für die tensimetrischen Messungen die Unbequemlichkeit der kontinuierlichen Druckvermehrung infolge von Schwefeldioxydbildung, und wird um so störender, je höher die Temperatur ist. Die Natur des Metalles beeinflusst also nicht nur die Haftfestigkeit des Neutralteils, sondern die gesamte Stabilität der Körper.

Die Verfärbung, die die roten Salze infolge dieser Zersetzung erleiden, läßt es als möglich erscheinen, daß auch ihre eigene Farbe bereits auf eine Zersetzung der gelben Verbindungen zurückzuführen ist. Dies trifft aber nicht zu, denn einerseits halten sich manche roten Salze noch bei wesentlich höherer als der Darstellungstemperatur lange unverändert, andererseits ist der Farbton zu rein und zu ausgesprochen rot, um den Beginn der durch spätere Jodausscheidung erfolgten Bräunung darzustellen, drittens war es im Falle des Natriumjodids möglich, durch Temperaturerniedrigung den roten Körper wieder in den gelben zurückzuverwandeln. Man hat es daher mit zwei verschiedenen Komplextypen zu tun. Der rote Typus unterscheidet sich auch durch seine merklich größere Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd vom gelben. Diese Lösungen haben annähernd die Farben der festen Körper. Die Schmelzen der gelben Körper sind dagegen rotbraun, werden aber beim Erstarren wieder gelb.

Ob diese Verbindungen alle rein anionische Komplexe darstellen, darf füglich bezweifelt werden. Schon die Beeinflussung der Schwefel- und Jodausscheidung durch das Metall beweist eine intensive Affinitätsbetätigung zwischen Schwefeldioxyd und Metall; für nähere Beziehung des Schwefels zum Kation spricht vielleicht auch die Ablagerung von Schwefel an der Kathode bei der Elektrolyse von

Lösungen des Kaliumjodids in flüssigem Schwefeldioxyd ¹⁾. Die meiste Beachtung verdient aber der verschiedenartige Einfluß des Metalls auf die Reihenfolge der Schwefeldioxyd-Abspaltung bei den Jodiden und Rhodaniden. Man sieht nämlich aus obiger Tabelle, daß die Zersetzungstemperatur der Jodalkaliverbindungen mit steigendem Atomgewicht des Metalls steigt, während die der Joderdalkaliverbindungen mit 4 Mol. Schwefeldioxyd umgekehrt mit steigendem Atomgewicht fällt. Wie diese Erdalkaliverbindungen verhalten sich sämtliche Rhodanidverbindungen, während die Erdalkalijodide mit nur zwei Molekülen Schwefeldioxyd sich wieder den Alkaliverbindungen an die Seite stellen. Das Verhalten ist also scheinbar ganz unregelmäßig. Sollte doch nach unseren früheren Erfahrungen angenommen werden, daß die Rhodanidverbindungen und die Erdalkalijodide mit vier Molekülen Schwefeldioxyd den Neutralteil im Kation, alle anderen ihn aber im Anion enthalten.

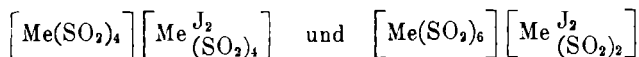
Eine Lösung dieser Verwicklung ergibt sich aus der Formel der Rhodanide. Die Bruttoformel $\text{MeCNS}, 0.5 \text{ SO}_2$ zeigt, daß die Rhodanide bimolekular sind. Betrachtet man das bimolekulare Rhodanid als $\text{Me}[\text{Me}(\text{CNS})_2]$, so ist es verständlich, daß, gemäß den Abegg-Bodländerschen Anschauungen, das kationische Einzelmetall der Stärkung bedarf gegenüber dem anionischen Komplex. Man dürfte daher nicht fehlgehen, wenn man den Rhodaniden die Formel $[\text{Me}(\text{SO}_2)_x][\text{Me}(\text{CNS})_2]$ zuerteilt.

Sind aber die Rhodanide bimolekular, so ist ein gleicher Zustand für die Jodide nicht ausgeschlossen ²⁾, es könnten dann die Verbindungen wie $\text{NaJ}, 4\text{SO}_2$ etwa als $[\text{Na}(\text{SO}_2)_4] \cdot [\text{Na}^{\text{J}_2}(\text{SO}_2)_4]$, die Verbindungen wie $\text{BaJ}_2, 4\text{SO}_2$ als $[\text{Ba}(\text{SO}_2)_6] \cdot [\text{Ba}^{\text{J}_4}(\text{SO}_2)_2]$ aufgefaßt werden. In derartigen bimolekularen Formeln muß das Schwefeldioxyd mit Wahrscheinlichkeit sowohl im Anion, wie im Kation angenommen werden, denn an einem Ort allein würde seine Menge die Koordinationszahl sechs überschreiten und es müßte entweder eine viel höhere Koordinationszahl oder das Vorliegen von Doppel-Schwefeldioxyd-Molekülen angenommen werden. Erfolgt nun durch Erwärmung Abspaltung des Schwefeldioxyds, so kann diese sowohl am Anion, wie auch am Kation vor sich gehen. Je nachdem die eine oder die andere Abspaltung zuerst eintritt, werden die Verbindungsreihen den Gesetzen komplexer Anionen oder Kationen folgen.

¹⁾ Bagster und Steele, Chem. N. 105, 157 [1912].

²⁾ Nach Turner (Soc. 99, 871 [1910]) sind Jodide in flüssigem Schwefeldioxyd in der Tat assoziiert.

Auch die Farbverschiedenheiten erklären sich dann, indem Isomeren wie:



möglich werden. Die gelbe Farbe muß dabei nicht unbedingt auf die Wirkung des Schwefeldioxyds zurückgeführt werden, sind doch polymere Jodide, wie Silberjodid, schon an sich gefärbt.

Versuche.

Jodide mit Schwefeldioxyd.

Lithiumjodid mit 1 und mit 2 Mol. Schwefeldioxyd.

Wasserfreies Lithiumjodid absorbiert bei Zimmertemperatur kein Schwefeldioxyd, wohl aber bei 0°.

3.55 g LiJ absorbierten bei Eiskühlung innerhalb von 4 Stunden 2.7 g SO₂, innerhalb weiterer 3 Stunden noch 0.6 g, im ganzen also 3.3 g SO₂, bei längerem Digerieren nichts mehr. Ber. für 2 Mol. SO₂: 3.34 g.

Die Verbindung sieht einheitlich bichromatfarben aus, sie wird mit der Zeit bräunlich und backt etwas zusammen. Sie ist sehr wärmeempfindlich und kann sich selbst im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten vollkommen verfärben, wobei sie die Färbung unreinen Jods annimmt. Ihr Druck ist anfangs sehr hoch, nach mehrmaligem Absaugen von Schwefeldioxyd stellte sich folgende Kurve ein:

Temp.:	—5.5	0	6.5°
Druck:	335	475	620 mm.

Es war anzunehmen, daß der anfangs hohe, später niedere Druck zwei verschiedenen Verbindungen entspricht; da die Verbindung völlig trocken war, so war der Anfangsdruck nicht etwa auf in flüssigem Zustande kondensiertes Schwefeldioxyd zurückzuführen. Ein besonderer Versuch zeigte, daß die Verbindung in verflüssigtem Schwefeldioxyd nur sehr wenig löslich ist und daher dessen Dampfdruck nur wenig herabsetzt. Kondensiert man bei niederer Temperatur genau 3 Mol. Schwefeldioxyd auf dem Lithiumjodid, so entsteht kein einheitlicher Körper, sondern ein Brei, der aus einem Bodenkörper mit flüssigem Schwefeldioxyd bezw. Lösung besteht.

Kondensiert man dagegen nur 2 Mol. Schwefeldioxyd, so bemerkt man nichts von Flüssigkeit; ein ganz geringes Zusammenbacken der Masse ist jedenfalls auf Spuren von Feuchtigkeit zurückzuführen. Diese Masse besaß bei —20.5° eine Tension von 273 mm, die sich auch nach mehrmaligem Absaugen wieder herstellte. Im ganzen ergab die Verbindung dann folgende Druckwerte:

Temp.:	—20.5	—14	—11.5	—7.5°
Druck:	270	380	420	510 mm.

Schreibt man diese Punkte der Verbindung $\text{LiJ}, 2\text{SO}_2$ zu, so muß die zuerst erhaltene einer schwefeldioxydärmeren zukommen. Nach mehrmaligem Auspumpen sank der Druck erheblich, eine Neuaufnahme ergab dann folgende Punkte:

Temp.:	—17.5	—4	0°
Druck:	220	365	500 mm.

Diese Kurve ist der ersten wieder sehr ähnlich. Um zu sehen, ob sie einer Verbindung LiJ, SO_2 zukommt, wurde nunmehr genau 1 Mol. Schwefeldioxyd mit 1 Mol. Lithiumjodid vereinigt. Auffallenderweise zeigte auch diese Substanz zuerst einen hohen Druck, nämlich 350 mm bei -12° , aber schon nach mäßigem Abpumpen von Schwefeldioxyd wurde wieder die niedere Kurve erhalten:

Temp.:	—12	—9.5	—7.5	0°
Druck:	250	275	290	450 mm.

Es ist möglich, daß der anfangs zu hohe Druckwert einer nicht völligen mechanischen Durchmischung der Substanz seine Entstehung verdankt.

Natriumjodid mit 2 und 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Walden beobachtete bereits, daß sich Natriumjodid in Schwefeldioxydgas gelb färbt, konstatierte aber keine bemerkenswerte Gewichtszunahme. Arbeitet man jedoch bei 0° , so werden sehr leicht mehrere Moleküle des Gases aufgenommen.

Im Laufe eines Tages absorbierten 5.15 g NaJ 5.86 g SO_2 ; ber. für 2 Mol. SO_2 : 4.38; für 3 Mol. 6.57 g. Weitere Mengen werden nicht absorbiert, die Aufnahme entspricht etwa $2\frac{1}{2}$ Mol.

Das Produkt ist ganz besonders schön, rot bis bichromatfarben, fest und trocken; es ist auch bei Zimmertemperatur länger haltbar, als die Lithiumverbindung. Es besaß zuerst hohen Druck, gab aber schon nach mäßigem Abpumpen folgende Kurvenwerte:

Temp.:	—20	—11.5	—7.5	—5	0	3	7	11.5	15°
Druck:	73	110	180	210	307	380	478	615	750 mm.

Der Verlauf dieser Kurve ist durchaus regulär.

Mehr als 2 Mol. Schwefeldioxyd nimmt das Natriumjodid in einer Kältemischung auf. Die rote Verbindung färbt sich in dem Gase bei niedriger Temperatur hellgelb, der hellgelbe Körper geht bei höherer Temperatur wieder in den roten über. Durch Wägung konnte die Zusammensetzung der leicht zersetzlichen gelben Substanz noch nicht ermittelt werden, ein Vergleich mit der unten besprochenen Caesiumverbindung läßt es aber als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß es sich um die Verbindung $\text{NaJ}, 4\text{SO}_2$ handelt. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sie sich nur wenig, erniedrigt daher dessen Siedepunkt nur schwach.

Bei -16° wurde z. B. die Tension von 497 mm beobachtet, die derjenigen des reinen flüssigen Schwefeldioxyds sehr nahe kommt. Entfernte man dies, so erhielt man zunächst folgende Werte:

Temp.:	-9	-4.5	-2.5°
Druck:	405	662	697 mm.

Diese Drucke scheinen noch nicht der reinen Verbindung zu entsprechen. Bei weiterem mäßigem Abpumpen sank der Druck nämlich:

bei Temp.:	-2	0°
auf Druck:	510	580 mm

und stellte sich nun auch bei wiederholtem Abpumpen auf diese Höhe ein. Diese beiden Punkte sind also als Elemente der Tensionskurve der reinen gelben Verbindung zu betrachten. Schließlich trat bei weiterem Auspumpen, wobei übrigens die gelbe Verbindung allmählich in die rote überging, ein merklicher Sprung in der Tensionskurve auf; der nun ganz rot gewordene Körper zeigte folgende Drucke:

Temp.:	0	2	5	6.5°
Druck:	290	345	405	450 mm.

Diese Punkte fallen völlig auf den mit der ersten roten Substanz erhaltenen Kurvenzug und stellen sich auch bei wiederholtem weiterem Abpumpen immer wieder ein, bis die Substanz erschöpft ist.

Kaliumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Diese Verbindung ist die einzige schon früher bekannte Substanz dieser Gruppe. Sie wurde von Walden sehr ausführlich untersucht, der ihren Schmelzpunkt zu 0.26° und den dabei herrschenden Druck zu 499 mm fand. Wir ermittelten die vollständige Druckkurve, indem wir zunächst den Druck der gesättigten Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd bestimmten:

Temp.:	-14.5	-7	-2.5°
Druck:	275	400	510 mm.

Nunmehr entfernten wir aus dieser Lösung soviel Schwefeldioxyd, daß der Druck auch bei erneutem Auslassen von Gas nicht mehr sank, brachten dann die Substanz zum Erstarren und ermittelten damit folgende Druckwerte:

Temp.:	-21	-12	0	1.5	5	5.5	6.5°
Druck:	111	216	483	517	605	635	680 mm.

Dies ist die Kurve der reinen Verbindung. Die Punkte unterhalb 1.5° beziehen sich auf den festen Körper, die anderen auf die Schmelze. Der Schmelzpunkt ist in der ausgezogenen Kurve deutlich zu erkennen.

Die Verbindung besitzt den niedrigsten Schmelzpunkt der beobachteten Schwefeldioxyd-Anlagerungsprodukte. Sie ist auch durch ihre rote Farbe von den analogen Verbindungen unterschieden, die gelb sind. Sie zersetzt sich bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß nur langsam unter Bräunung, es ist aber nicht ganz ausgeschlossen, daß die Abweichung in der Färbung bereits auf geringe Zersetzung zurückzuführen ist. Übrigens hat auch die in festem Zustande gelbe Rubidiumverbindung geschmolzen eine ähnliche rötliche Farbe.

Rubidiumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Trocknes Rubidiumjodid färbt sich, wenn man es bei Zimmertemperatur mit Schwefeldioxyd behandelt, gelblich, ohne wesentlich an Gewicht zuzunehmen. Bei Eiskühlung wurde dagegen folgende Gewichtszunahme konstatiert:

2.25 g Rubidiumjodid addierten

in Stunden:	4	5	8	10.5	12.5	14.5
Gramm SO ₂ :	1.70	2.19	2.6	2.8	3.0	3.0
Mol. SO ₂ :	2.5	3.2	3.8	4.3	4.4	4.4

☐ 4 Mol. SO₂ würden 2.7 g entsprechen.

Das Reaktionsprodukt bildete zunächst eine rotbraune Flüssigkeit, die in der Kältemischung zu citronengelben Nadeln erstarrte, beim Erwärmen wieder mit rotbrauner Farbe schmolz, aber immer wieder zum Erstarren zu bringen war. Beim Erstarren entwich ein wenig Schwefeldioxyd, wohl 1 Teil des Überschusses über 4 Mol., der in der Schmelze offenbar mechanisch gelöst war; auch die Krystalle enthielten anfangs noch etwas zu viel Schwefeldioxyd, zweifellos in fester Lösung, denn sie zeigten folgende, relativ flach verlaufende Tensionskurve:

Temp.:	—20.5	—10	—4.5	0°
Druck:	362	416	605	680 mm.

Aber bereits nach geringem Abpumpen von Schwefeldioxyd hatte die Kurve folgende Gestalt angenommen:

Temp.:	0	5	9	10.8	12.5	13.5°
Druck:	289	403	520	577	630	670 mm.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 13.5°, einzelne Partien der Substanz, besonders die am Boden befindlichen, schmelzen bereits bei 12.5—13°, was auf die während der Tensionsbestimmung durch Abgabe von Schwefeldioxyd hervorgerufene, unvermeidliche Zersetzung zurückzuführen ist.

Caesiumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Vorversuche zeigten, daß das Caesiumjodid bei 0° mehr als 4 Mol. Schwefeldioxyd aufzunehmen vermag, ohne flüssig zu werden. Es wurden daher in einer Kältemischung über 4.85 g Caesiumjodid etwa 5 Mol. Schwefeldioxyd verdichtet. Dabei bildete sich ein schön kanariengelber Bodenkörper und als gesättigte Lösung eine fast farblose Flüssigkeit, die nur wenig Caesiumjodid gelöst enthielt, und sich bezüglich ihres Dampfdruckes nicht wesentlich von reinem flüssigem Schwefeldioxyd unterschied. Sie besaß folgende Tension:

Temp.:	—11.5	—10.5	—9.5
Druck:	575	618	650 mm.

Sie erreicht bei etwa -8° Atmosphärendruck, während reines, flüssiges Schwefeldioxyd bei etwa -10° siedet. Kaliumjodid ist wesentlich leichter im Schwefeldioxyd löslich.

Pumpt man den Überschuß an Schwefeldioxyd ab, so erhält man für den Bodenkörper folgende Tensionskurve:

Temp.:	—20.5	—11.5	—0.5	6	12.5	16 $^{\circ}$
Druck:	70	130	250	390	590	710 mm.

Auch bei weiterer Entnahme von Schwefeldioxyd stellt sich dieser Druck bei 16° immer wieder her. Anzeichen von Schmelzung sind bei 16° noch nicht vorhanden, so daß also ein deutliches Ansteigen der Haftfestigkeit wie des Schmelzpunktes vom Kaliumjodid bis zum Caesiumjodid-Additionsprodukt zu beobachten ist.

Bariumjodid mit 2 und 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Gepulvertes, wasserfreies Bariumjodid färbt sich bei Zimmertemperatur in Schwefeldioxydgas schwach gelb, ohne an Gewicht wesentlich zuzunehmen. Kühlt man aber auf 0° ab, so werden langsam wesentliche Mengen des Gases absorbiert:

4.01 g BaJ_2 addierten in 24 Stunden 2.7 g SO_2 ; ber. für 4 Mol. 2.6 g SO_2 .

Die Verbindung zeigte folgende, regelmäßig verlaufende Tensionskurve:

Temp.:	0	2.5	7	9	12.5 $^{\circ}$
Druck:	380	438	560	623	760 ¹⁾ mm.

Extrapolation führt für 12.5° zum Atmosphärendruck. Die Substanz ist schön bichromatfarben, im geschlossenen Gefäß selbst bei Zimmertemperatur tagelang haltbar, verfärbt sich aber schließlich doch unter Bräunung.

Anders verläuft die Reaktion, wenn man die Gasanlagerung dadurch zu beschleunigen sucht, daß man flüssiges Schwefeldioxyd auf dem Salze verdichtet. Sie führt dann nämlich zuerst zu einer

¹⁾ Extrapoliert.

Verbindung, die nicht vier, sondern nur zwei Moleküle Schwefeldioxyd enthält. Der Rest der Flüssigkeit bleibt unabsorbiert, wenigstens während mehrerer Stunden, ja sogar länger als einen Tag, wenn man die Mischung in einer Kältemischung aufhebt. Man kann das überschüssige Schwefeldioxyd leicht abgießen, die geringen Spuren zurückbleibender Flüssigkeit durch Erwärmen auf 0° vertreiben und findet für den Rückstand ein Gewicht, das der Formel $\text{BaJ}_2, 2 \text{SO}_2$ entspricht. Läßt man das Bariumjodid mit dem flüssigen Schwefeldioxyd allerdings tagelang stehen, so erhält man auch hier schließlich die gleiche Verbindung, wie mit dem gasförmigen Dioxyd. Die Verwendung des verflüssigten Gases bedingt also die Bildung eines Zwischenproduktes, das nur langsam in das Endprodukt übergeführt wird. Der Farbe nach ist $\text{BaJ}_2, 2 \text{SO}_2$ merklich heller als $\text{BaJ}_2, 4 \text{SO}_2$, mehr gelblich, wird jedoch nach einigem Stehen dem bichromatfarbenen $\text{BaJ}_2, 4 \text{SO}_2$ ähnlich.

Bei Gegenwart eines sehr geringen Überschusses von SO_2 zeigte die Verbindung folgende Kurve, die durch ihre charakteristische Flachheit beweist, daß sie nicht diejenige eines chemischen Individuums ist:

Temp.:	—19	—10	0	10°
Druck:	85	115	140	145 mm.

Nach kurzem Abspumpen besaß dann aber der Rest folgende Tension:

Temp.:	15	29	41	49°
Druck:	65	145	390	750 mm.

Diese regelmäßige verlaufende Tensionskurve wurde wieder erreicht, wenn durch erneutes Abspumpen Schwefeldioxyd-Mengen entfernt worden waren. Sie gehört also jedenfalls einem chemischen Individuum an. Bemerkenswert ist, daß die Substanz im Gegensatz zu den analogen Verbindungen der anderen Erdalkalijodide sich selbst bei erhöhten Temperaturen kaum anders zersetzt, als durch Schwefeldioxyd-Abspaltung. Auch die Farbe weist die bei diesen so leicht beobachtete Bräunung nicht auf.

Wiederholung der Versuche führten stets zum gleichen Resultat.

Strontiumjodid mit 2 und mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

In einem Falle addierte Strontiumjodid nur zwei Moleküle Schwefeldioxyd. Obgleich dieser Versuch nicht mehr reproduziert werden konnte, soll er hier angegeben werden, weil seine Beobachtung mit aller Schärfe gemacht und ein Irrtum wenig wahrscheinlich ist.

4.82 g SrJ_2 addierten bei Zimmertemperatur in

Stunden:	$\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	7	11	14
Gramm SO_2 :	0.48	1.39	1.54	1.65	1.67
Mol. SO_2 :	0.6	1.7	1.9	2.05	2.07

2 Mol. SO_2 würden 1.61 g entsprechen. In Eis fand nur eine ganz unwesentliche Mehraufnahme des Gases statt.

Die Verbindung war zunächst rein rot. Sie besaß bei 0° einen Druck von 30 mm und zersetzte sich bereits bei Zimmertemperatur allmählich unter Bräunung.

In allen anderen beobachteten Fällen wurde die doppelte Menge Schwefeldioxyd aufgenommen. Es genüge folgendes Beispiel:

6.32 g Subst. addierten bei Zimmertemperatur in

Stunden:	1.25	2.5	5	7.5	10.5
Gramm:	3.84	4.28	4.34	4.36	4.37
Mol. SO ₂ :	3.25	3.54	3.65	3.7	3.7

Die äußeren Eigenschaften waren wie die der vorigen Verbindung. Die bereits bei Zimmertemperatur beginnende Zersetzung verhinderte die Aufnahme der letzten Mengen des Schwefeldioxyds und ermöglichte die genaue Druckmessung nur bis etwa 20°:

Temp.:	0	6	13	19	25°
Druck:	90	130	186	250	330 mm.

Setzte man die nunmehr gebräunte Substanz wieder niederen Temperaturen aus, so hinterblieb ein Gasrest von Schwefeldioxyd, der nicht wieder resorbiert wurde.

Calciumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Die Anlagerungsverbindung des Calciumjodids neigt von allen hier beschriebenen am meisten zur Zersetzung unter Jodabscheidung. Es wurde daher bei zahlreichen, mannigfach variierten Versuchen niemals die reine Verbindung erhalten. Da jedoch stets merklich mehr als drei Moleküle des Gases aufgenommen wurden, so dürfte an der Zusammensetzung des Additionsproduktes kein Zweifel sein. Einer der vielen Versuche sei hier als Beispiel angeführt:

4.07 g CaJ₂ addierten unter Eiskühlung in

Stunden:	2½	6½	9	12	15
Gramm SO ₂ :	1.71	2.67	2.77	2.82	2.82
Mol. SO ₂ :	1.9	3.0	3.1	3.2	3.2.

Die anfangs rote Substanz wird bereits während des Einleitens braun. Die Jodabscheidung ist so beträchtlich, daß nach längerem Stehen die schuppenförmigen Jodkrystalle dem bloßen Auge sichtbar sind. Wegen dieser Zersetzlichkeit ist natürlich die Druckaufnahme mit besonderer Unsicherheit verbunden. Die folgenden Werte geben die Drucke an, bei denen das Manometer innerhalb fünf Minuten nur noch um 1—2 mm stieg.

Temp.:	0	7	16	33°
Druck:	46	75	200	760 mm.

Trotz der weitgehenden Zersetzung kann aber auf diese Punkte einiger Wert gelegt werden, denn nach mehrmaligem Abpumpen wurde bei der

Wiederholung der Messung eine sehr ähnliche Kurve wiedergefunden. Eine teilweise Zersetzung ist also auf den Druck des noch unzersetzten Rückstandes ohne bedeutenden Einfluß. Eine solche Neuaufnahme ergab bei:

Temp.:	0	7	17.5	27.5°
Druck:	47	79	240	485 mm.

Überläßt man die frische Substanz, ohne sie zu erhitzen, der Selbstzersetzung bei Zimmertemperatur, so verliert sie innerhalb einer Woche etwa ein Viertel, innerhalb von sieben Wochen etwa die Hälfte des aufgenommenen Gases, dann keine wesentlichen Mengen mehr.

Rhodanide mit Schwefeldioxyd.

Kaliumrhodanid mit 0.5 und 1 Mol. Schwefeldioxyd.

Kaliumrhodanid absorbiert Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur langsam, bei Eiskühlung schneller. Arbeitet man mit einigen Gramm, so ist ein halbes Molekül innerhalb weniger Stunden aufgenommen, die Aufnahme des zweiten halben Moleküls erfordert jedoch mehrere Tage. Bei noch längerem Verweilen im Schwefeldioxydgase werden innerhalb einiger weiterer Tage noch etwa 0.2 Mol. absorbiert, die wahrscheinlich nur mechanisch gelöst sind. Beide Produkte haben fast die gleiche kanari- bis citronengelbe Farbe. Die Verbindung mit einem Mol. Schwefeldioxyd zeigte folgende Tensionskurve:

Temp.:	-21	0	5	6.5	12	13°
Druck:	85	357	480	515	755	780 mm.

Diese Werte stellten sich bei wiederholtem Absaugen von Schwefeldioxyd immer wieder ein. Schließlich aber trat ein starker Drucksturz ein und man beobachtete folgende Werte:

Temp.:	13.5	39.5	49°
Druck:	78	400	745 mm.

Wurde dann weiter Schwefeldioxyd abgesaugt, so stellten sich diese Werte immer wieder ein. Sie gehören somit zu einer zweiten, wohldefinierten Verbindung. Benutzte man von vornherein ein Präparat, das nur sechs Stunden im Schwefeldioxyd verweilt und ein halbes Molekül des Gases aufgenommen hatte, so ergab dies eine Druck-Temperatur-Kurve, die völlig identisch mit derjenigen des Abbauproduktes war, nämlich:

Temp.:	0	9.5	10.5	23	41.8	47°
Druck:	25	54	60	148	497	693 mm.

Es muß also auf die Existenz der beiden Verbindungen KCNS , SO_2 und KCNS , $\frac{1}{2}\text{SO}_2$ geschlossen werden. Die Verbindungen sind unterhalb ihrer Dissoziationstemperaturen durchaus beständig, eine Zersetzung wie die Additionsprodukte der Jodide zeigen sie nicht.

Rubidiumrhodanid mit 0.5 Mol. Schwefeldioxyd.

Rubidiumrhodanid absorbiert bei Zimmertemperatur Schwefeldioxyd, indem es sich in eine grünlich-gelbe, etwas feuchte Masse verwandelt, die nicht einheitlich ist. Bei 0° verläuft die Absorption viel schneller, die Substanz verflüssigt sich immer mehr zu einer hell madeirafarbenen Schmelze, die bei einem Gehalt von zwei Molekülen Schwefeldioxyd keine festen Partikeln mehr enthält. Auch dann ist das Absorptionsvermögen noch nicht erschöpft; es wird noch ein weiteres Molekül aufgenommen, vielleicht sogar noch etwas mehr, wobei die Schmelze immer leichtflüssiger und heller wird. Zum Erstarren kann man dieses Produkt, das jedenfalls eine Lösung des Rhodanids in flüssigem Schwefeldioxyd darstellt, in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht bringen. Vertreibt man nun wieder soviel Schwefeldioxyd, daß die Zusammensetzung $\text{RbCNS}, \text{SO}_2$ erreicht ist, so erhält man zwar in einer Kältemischung Krystallisation, aber der Kuchen ist noch von erheblichen Mengen flüssiger Substanz durchsetzt. Erst bei der Zusammensetzung $\text{RbCNS}, 0.5 \text{ SO}_2$ ist das Produkt einheitlich und fest und zeigt dann folgende Tensionswerte, die auch nach wiederholtem Absaugen von Schwefeldioxyd immer wieder auftreten, also einer chemischen Verbindung entsprechen:

Temp.: 0 11.5 19°
 Druck: 74 164 290 mm.

Die gesättigte Lösung der Substanz in flüssigem Schwefeldioxyd zeigte folgende Tensionskurve:

Temp.: -15 -5 0 3.5°
 Druck: 270 400 525 620 mm.

Caesiumrhodanid mit 0.5 Mol. Schwefeldioxyd.

Caesiumrhodanid, das bisher in der Literatur noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde aus Caesiumhydroxyd und Rhodanwasserstoffsäure dargestellt, bei 120°, zuletzt im Vakuum, getrocknet.

0.1637 g Sbst.: 8.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$.

Cs CNS. Ber. CNS 30.4. Gef. CNS 29.8.

Die Erscheinungen bei der Addition des Schwefeldioxyds waren die gleichen, wie beim Rubidiumrhodanid beschrieben, doch entstand die Flüssigkeit hier schon bei Zimmertemperatur. Auch hier konnte erst völlige Verfestigung erreicht werden, wenn sämtliches Schwefeldioxyd, bis auf ein halbes Molekül, wieder ausgetrieben war. Die Tensionskurve, die auch nach wiederholtem Absaugen von Schwefeldioxyd immer wieder reproduzierbar war, ergab sich wie folgt.

Temp.: -15.5 0 9.5 11.5 19°
 Druck: 125 310 470 515 735 mm.

Natrium- und Ammoniumrhodanid absorbieren, obwohl sie eine mäßige Gelbfärbung zeigen, weder bei Zimmertemperatur noch bei 0° Schwefeldioxyd in erheblichen Mengen. Mit Lithiumrhodanid wurde kein Versuch angestellt.

Calciumrhodanid mit 0.5 Mol. Schwefeldioxyd.

Calciumrhodanid zersetzt sich ein wenig beim Entwässern. Arbeitet man aber unter vorsichtiger Erwärmung im Vakuum, so verläuft die Zersetzung nicht so weit, daß sie störend wirkt. Bildung einer Flüssigkeit tritt hier nicht ein.

3.58 g Subst. addierten bei 0° 0.76 Mol. SO₂; ber. für 0.5 Mol.: 0.76 g.

Die Verbindung hat die Farbe des gelben Quecksilberoxyds. Die Tensionswerte waren die folgenden:

Temp.:	—5	0	11.5	19.5	27.5°
Druck:	35	65	170	275	427 mm.

Barium- und Strontiumrhodanid zeigten auch bei 0° keine wesentliche Additionsfähigkeit für Schwefeldioxyd.

Aluminiumhalogenide mit Schwefeldioxyd.

Aluminiumchlorid mit 1 Mol. Schwefeldioxyd.

Die Tension der in der Literatur bereits beschriebenen Verbindung war die folgende:

Temp.:	0	9.5	20.5	38.5	62	100°
Druck:	20	40	65	105	160	250 mm.

Der Verlauf der Kurve ist sehr flach und gänzlich verschieden von dem der bei Alkalijodiden und Rhodaniden beschriebenen Kurven. Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ging beim Erwärmen allmählich in einen dickflüssigen Sirup über. Es handelt sich bei der Tensionskurve daher wohl um die einer Schwefeldioxydlösung in teilweise zersetztem Additionsprodukt.

Aluminiumbromid mit Schwefeldioxyd.

8.08 g wasserfreies Aluminiumbromid addierten 1.03 g Schwefeldioxyd; ein halbes Molekül würde 0.97 g entsprechen. Das Aussehen des Produktes gibt keine Gewißheit für Einheitlichkeit, die Tensionskurve verläuft sehr flach, wenn auch steiler als beim Chlorid. Sie ergab folgende Werte:

Temp.:	16	52.5	75	87.5°
Druck:	11	122	215	292 mm.

Beim Erwärmen wird Brom frei.

Aluminiumjodid mit 1(?) Mol. Schwefeldioxyd.

8.09 g wasserfreies Aluminiumjodid addierten 1.19 g Schwefeldioxyd. 1 Mol. würden 1.27 g entsprechen. Die Addition vollzieht sich unter starker

Erwärmung der Substanz, die Erscheinungen ähneln vollkommen den beim Chlorid beschriebenen. Geringe Jodausscheidung wurde beobachtet. Das Aussehen der Substanz läßt Zweifel an der Reinheit aufkommen. Die flache Tensionskurve zeigt folgende Werte:

Temp.: 17.5 40 54 78 90°
 Druck: 10 54 96 212 265 mm.

Versuche, Additionsverbindungen des Schwefeldioxyds an Ferri-chlorid oder Chromichlorid darzustellen, blieben erfolglos. Auch Silberjodid und Thallojodid absorbierten das Gas ebensowenig wie Zinnjodid, Cadmiumjodid oder die Chloride und Bromide von Kalium und Natrium.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

212. H. Stoltzenberg: Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Melasse und Entzuckerungsschlempe von Sirupdicke sind im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden rotbraun gefärbt. Neben dem derart fluorescierenden Farbstoff, der dem Ausgangsmaterial leicht durch Alkohol entzogen werden kann, enthalten die Rübenzucker-Abläufe einen braunen, nicht fluorescierenden Farbstoff, der bei der Alkohol-Extraktion zurückbleibt. Mit ihm soll sich der vorliegende Teil der Abhandlung befassen. Er bewirkt, daß beim Verdünnen der Abläufe die Braunfärbung auch im auffallenden Lichte überwiegt.

Gewinnung des braunen Farbstoffes aus Entzuckerungsschlempe.

Der Dickschlempe (in unserem Falle kamen 6 kg mit 4.05 % N zur Verarbeitung) wird der fluorescierende Farbstoff und mit ihm die Hälfte des Stickstoffgehaltes durch dreimaliges, je eine Stunde anhaltendes Durchrühren mit Alkohol (9 l) von 90—96 Gew.-Proz. entzogen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst (7 l) und die zur völligen Fällung gerade erforderliche Menge von Bleiessig mit einer Probe von 25 ccm festgestellt. Die Lösung wird mit Bleiessig gefällt (12 000 ccm D. A. B. V), der den Farbstoff enthaltende Niederschlag abgenutscht, mit einprozentiger Bleiessiglösung gewaschen, zur Reinigung in heißem Wasser suspendiert und nach dem Erkalten nochmals abgenutscht und gewaschen. (Das klar gelb gefärbte Filtrat enthielt 92 g N, so daß