

Nach dem diesmal 24 Stunden andauernden Erwärmen unter Wasser war der Oxydgehalt von 7.3 auf 28.67 pCt. gestiegen; durch Liegen an der Luft in derselben Zeit jedoch von 7.3 auf 16.24 pCt. (Vergl. die Zahlenangabe oben über die Zunahme an der Luft.)

Hierdurch sind unsere obigen Angaben zahlenmässig bestätigt; eine besondere Einwirkung indifferenter Körper konnte, wie gesagt, nicht constatirt werden; es scheint nur, dass Wasser die Oxydation beschleunigt. Die mehrfach erwähnten Angaben lassen sich darauf zurückführen, dass die Oxydation an der Luft von den früheren Beobachtern übersehen wurde.

368. H. Biltz: Ueber die Moleculargrösse des Schwefels¹⁾.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die pyrochemischen Untersuchungen der letzten Zeit haben zu dem Resultat geführt, dass die complicirteren Moleküle verschiedener Metallchloride, auf deren Dasein man aus entsprechenden Dichtewerthen geschlossen hatte, in der That nicht existiren, und dass der Irrthum, der zu ihrer Annahme geführt hat, dadurch zu erklären ist, dass der Dampf dieser Substanzen erst ganz beträchtlich über ihrem Siedepunkt — ähnlich, aber in noch höherem Maasse als der Essigsäuredampf — sich in normales Gas von constanter Dichte verwandelt, während man bei dazwischen liegenden Temperaturen grössere Werthe findet, die mit einer Steigerung der Temperatur geringer werden und höher mit einer Abnahme derselben, nie aber innerhalb irgend erheblicher Intervalle constant sind²⁾. So zeigten Nilson und Petterson, dass die von Deville und Troost aufgestellte Formel Al_2Cl_6 für das Aluminiumchlorid nicht zu halten sei; Biltz und V. Meyer, dass das Zinnchlorid nicht Sn_2Cl_4 sei, Letzterer und W. Grünwald, dass das Eisenchlorid nicht der Formel Fe_2Cl_6 entspreche. Diese Resultate machten es wünschenswerth, die Dichtebestimmungen des Schwefels, für den man bisher sechsatomige und zweiatomige Moleküle

¹⁾ Eine ausführliche Abhandlung über diese Untersuchung mit genauer Darlegung der dabei angewandten Methoden und Apparate, beabsichtige ich demnächst in der »Zeitschrift für physikalische Chemie« zu veröffentlichen.

²⁾ Die Frage, ob diese Erscheinung allgemein eine rein physikalische oder aber auf sehr complicirte Polymerieen zurückzuführen ist, lasse ich hier unerörtert.

annahm, zu controlliren und vor allem festzustellen, ob innerhalb nachweisbarer Temperaturintervalle die auf die complicirteren Moleküle S_6 hinweisende Dichte constant bleibt. Diese Untersuchung wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer übertragen.

Im Laufe dieser Arbeit zeigten sich ganz eigenartige Schwierigkeiten. Als nämlich bei einer constanten Temperatur von 518^0 im Dampf siedenden Phosphorpentasulfids Dichtebestimmungen nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt wurden, gelang es mir nicht, irgend wie übereinstimmende Dichten zu erhalten, vielmehr schwankten die gewonnenen Werthe zwischen 7.1 und 4.5. Diese Bestimmungen wurden in einem mit reinem Stickstoff gefüllten Dichtebestimmungsapparat, wie er in der von W. Grünwald und V. Meyer veröffentlichten Arbeit¹⁾ beschrieben ist, ausgeführt, und waren, wie Dichtebestimmungen des Quecksilbers zeigten, die in ganz gleicher Weise vorgenommen wurden, einwurfsfrei. Eine zweite Reihe von Bestimmungen wurde bei der Temperatur von 606^0 im Dampf siedenden Zinnchlorürs angestellt und ergab Werthe, die leidlich untereinander übereinstimmten und im Mittel 3.6 betragen.

So wenig diese Versuche auch zur Lösung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels beizutragen schienen, eins ging aus ihnen hervor, nämlich, dass es nicht möglich ist, unter den angeführten Bedingungen von der Temperatur unabhängige Werthe, die einem sechsatomigen Schwefelmolekül entsprechen ($S_6 = 6.6$), zu erzielen. Da aber auf diesem Wege keine definitive Lösung der Frage zu erreichen war, versuchte ich die Dampfdichte des Schwefels nach dem Dumas'schen Verfahren zu bestimmen. Allerdings hatten schon aber Dumas²⁾ und Mitscherlich³⁾ seiner Zeit Werthe, die auf ein sechsatomiges Schwefelmolekül hinwiesen, gefunden; dennoch kann man aus ihren Werthen keinen definitiven Schluss auf die wirkliche Existenz solcher Moleküle ziehen, da beide Forscher bei Temperaturen gearbeitet haben, die nicht weit von einander abliegen, und die in den Grenzfällen ein Intervall von nur etwa 27^0 C. gewähren. Die Existenz von Molekülen bestimmter Zusammensetzung kann aber erst dann aus der Dampfdichte geschlossen werden, wenn letztere innerhalb eines erheblichen Temperaturintervalles constant bleibt.

Zunächst wurden Bestimmungen im Dampfe siedenden Phosphorpentasulfids also bei 518^0 nach Dumas ausgeführt; dieselben ergaben constante Werthe, die zwar nicht völlig mit den Dumas'schen⁴⁾ über-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 687 sq.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique 1832, 50, 172.

³⁾ Annales de Chimie et de Physique 1834, 12, 137.

⁴⁾ Die eine Bestimmung Mitscherlich's hat einen Werth ergeben, der dem meinigen recht nahe steht, nämlich 6.9.

einstimmten, von ihnen jedoch nur wenig abwichen und im Mittel 7.0 betrogen. Auch Versuche, die bei 606° im Zinnchlorürdampf ausgeführt wurden, führten zu constanten Werthen von 4.7 im Mittel.

Während die eine Methode also constante Werthe lieferte, waren die nach der anderen erhaltenen ohne jede Uebereinstimmung. Bei beiden Temperaturen, bei denen ich diese Versuche angestellt habe, waren die nach dem Dumas'schen Verfahren erhaltenen Werthe grösser als die nach dem Luftverdrängungsverfahren erhaltenen. Diese Differenzen lassen sich nur auf einen in der Methode liegenden Unterschied zurückführen und zwar, da alle übrigen Bedingungen gleich waren, auf die Anwesenheit von Molekülen eines indifferenten Gases bei dem Glasverdrängungsverfahren, in unserm Fall von Stickstoffmolekülen. Ein solcher Einfluss ist schon früher in vielen Fällen beobachtet worden, so in den Untersuchungen Horstmann's über die Essigsäure¹⁾, bei Fr. Meier's und Craft's Bestimmungen der Dichte des Jods²⁾; V. Meyer und C. Langer³⁾ hatten den Kunstgriff der Verdünnung mit einem indifferenten Gase mit vielem Erfolg in ihrer Arbeit über das Brom verwandt.

Gesetzt nun, die Gegenwart von Stickstoffmolekülen vermöchte denselben Einfluss auszuüben wie die Erhöhung der Temperatur und die Dichte herabzudrücken, so wird das Resultat dieser Einwirkung ganz verschieden sein, je nachdem man eine grosse Menge Schwefel in der Birne verdampfen lässt oder eine geringe. Denn im ersten Fall wird ein geringerer Bruchtheil der vorhandenen Schwefelmoleküle mit den Molekülen des indifferenten Gases in Berührung kommen und von ihnen beeinflusst werden als im andern Fall; demnach wird bei Anwendung einer grösseren Substanzmenge die Dichte grösser ausfallen als bei Anwendung einer geringeren Menge. Von dieser Ueberlegung geleitet ordnete ich nun die bei gleicher Temperatur nach dem Gasverdrängungsverfahren erhaltenen Werthe nach der bei einem jeden Versuch verwandten Substanzmenge und, wie nach obiger Ausführung zu erwarten war, zeigte es sich, dass den grössten Substanzmengen die höchsten Dichten und umgekehrt den geringsten Substanzmengen die niedrigsten Dichten entsprachen. Zwischen diesen Grenzwerten liess sich eine vollkommene Scala von Dichten herstellen, in der denen bei einer jeden die Substanzmenge und Dichte kleiner war als bei der vorhergehenden und grösser als bei der folgenden. Vorausgesetzt ist war dabei natürlich, dass die sonstigen Bedingungen, zumal die Form und Grösse der Birne, genau gleich sind, wie sie es bei diesen Versuchen auch waren.

¹⁾ Diese Berichte III, 78.

²⁾ Vgl. Compt. rend. 1881, 181.

³⁾ Vgl. Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.

Tabelle der bei 518° mit verschiedenen Substanzmengen nach dem Gasverdrängungsverfahren erhaltenen Werthe.

Substanzmenge	Dichte	Substanzmenge	Dichte
0.1067	7.104	0.0570	5.029
0.0983	6.972	0.0555	4.992
0.0866	6.745	0.0543	4.945
0.0838	5.789	0.0539	4.934
0.0675	5.661	0.0507	4.603
0.0623	5.359	0.0450	4.509
0.0595	5.138		

Dass diese Verdünnung mit Stickstoffmolekülen der einzige Grund einer Abweichung zwischen den nach beiden Dichtebestimmungsmethoden gefundenen Werthen ist, wurde noch besonders durch einige weitere Versuche bestätigt, in denen gezeigt wurde, dass man auch nach dem Dumas'schen Verfahren ähnliche niedrigere und wechselnde Werthe erhalten kann, wenn man für die reichliche Anwesenheit von Stickstoffmolekülen im Dichtegefäss sorgt. Dieselben müssten, so war zu erwarten, die Dichte des Schwefels herabdrücken. Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass die Kugel des Dumas'schen Dichtebestimmungsgefässes zunächst mit Stickstoff gefüllt wurde und dann eine zur Verdrängung des Stickstoffs völlig unzureichende Menge Schwefel angewandt ward, so dass bei Beendigung des Versuches die Kugel mit einer Mischung von Schwefel und einer grossen, genau bestimmbaren Menge von Stickstoff erfüllt war. Die Dampfdichte lässt sich hierbei so gut wie bei dem gewöhnlichen Dumas'schen Verfahren bestimmen, da ja auch dort meist eine bestimmte, allerdings nur geringe Luftmenge im Kölbchen bleibt, die als Luftblase in Rechnung geführt wird. Nach diesem Verfahren wurden mit Jod Dichtebestimmungen ausgeführt, die auf die normale Dichte für J_2 stimmten. In der That zeigte sich dabei, dass nach dieser Methode viel niedrigere Zahlen erhalten werden und zwar um so niedrigere, je weniger Schwefel verwandt wurde.

Noch harpte ein Punkt der Klärung. Wenngleich meine nach dem unveränderten Dumas'schen Verfahren bei 518° erhaltenen Werthe von dem für S_6 erforderlichen etwas abweichen, so war doch von vorn herein die Annahme nicht ausgeschlossen, dass diese Abweichung von den Dumas'schen Resultaten durch Versuchsfehler meinerseits zu erklären wäre, obwohl Parallelversuche mit Jod genau stimmende Resultate ergeben hatten, und dass, wie jener Forscher annahm, sechsatomige Moleküle existiren, die jedoch sowohl durch die

Anwesenheit eines fremden Gases als auch durch Temperaturerhöhung zersetzt werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine grössere Anzahl von Dichtebestimmungen nach dem gewöhnlichen Dumas'schen Verfahren bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; nach mannigfachen Misserfolgen gelang es, eine Reihe von Versuchen, bei denen die Temperatur von Versuch zu Versuch je um 10^0 etwa steigt, zu erhalten, und es zeigte sich dabei, dass die Werte für die Dichte nirgends constant sind, sondern stetig mit der Temperaturerhöhung sinken.

Tabelle der bei verschiedenen Temperaturen nach dem gewöhnlichen Dumas'schen Verfahren erhaltenen Werthe für die Dichte des Schwefels¹⁾.

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
467.9 ⁰	7.937	523 0 ⁰	7.086
480.5	7.448	534.4	6.975
487.4	7.301	580.9	5.607
501.7	7.015	580.9	5.412
518.0	7.036	606.0	4.734

Somit existirt keine Thatsache mehr, welche auf die Existenz von Molekülen der Formel S_6 deutet; höhere Dichtewerthe als der Formel S_2 entsprechen, können von jeder beliebigen Grösse gefunden werden, und könnte man mit demselben Recht, mit dem man auf die Existenz von Molekülen S_6 schliesst, auch auf Moleküle S_5 , S_7 , S_2 , überhaupt S_n schliessen. Nur die auf die Formel S_2 weisenden Dichtezahlen zeigen sich bei verschiedener Temperatur und bei Anwendung der verschiedenen Bestimmungsmethoden innerhalb sehr bedeutender Grenzen constant und können bei Beurtheilung der Frage nach der Moleculargrösse des Schwefels Beachtung finden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Construiert man aus diesen Werthen eine Curve, so zeigt es sich, dass diese bei den Temperaturen 502—524⁰ etwas unregelmässig verläuft; bei der geringen Grösse der Abweichung ist es nicht ausgeschlossen, dass hier eine kleine Ungenauigkeit entweder in der Temperaturmessung oder in der Dichtebestimmung wahrscheinlich bei letzterer vorliegt.