

das Natriumsalz sehr rasch wieder und im Aether befindet sich annähernd quantitativ das Sulfamid, frei von Natriumsalz.

Das Ausschütteln mit Aether hat also den gleichen Effect wie die Zugabe von verdünnter Schwefelsäure oder Wasser, d. h. völlige Zerlegung des Natriumsalzes und Regenerirung des freien Sulfamids.

Die Erscheinung ist nach dem Massenwirkungsgesetz ohne Schwierigkeit zu verstehen. Das Sulfamid löst sich zunächst in geringer Menge in der Natronlauge unter Salzbildung auf. Die Ausscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes aus dem homogenen System bedingt eine Gleichgewichtsstörung und damit eine einseitige, nahezu quantitative Umwandlung des Sulfamids in das Natriumsalz. Der in Lösung verbleibende minimale Antheil des Letzteren ist stark hydrolytisch zerlegt. Nimmt man nun mit Aether das gelöste Sulfamid heraus, so muss derselbe Vorgang sich in umgekehrtem Sinne abspielen: das Natriumsalz geht zur Herstellung des Gleichgewichts im inhomogenen System unter starker Hydrolyse in Lösung, bis der im Alkali verbleibende Rest des Natriumsalzes minimal ist und das Sulfamid sich nahezu quantitativ im Aether befindet.

Wählt man die Lauge stärker, 20-procentig, so verschwindet mit dem Zurücktreten der Hydrolyse die augenfällige Erscheinung, da die Lösung des Natriumsalzes dann längere Zeit beansprucht.

Derselbe Versuch lässt sich auch mit dem Benzolsulfamid des Camphenamins ausführen, doch ist die Natronlauge dann 6—7-procentig zu nehmen, da dies Sulfamid etwas stärker sauer ist, als das des Camphylamins.

Es ändert sich an diesen Verhältnissen natürlich nichts, wenn man von vornherein von den fertigen Natriumsalzen ausgeht — und diese durch Aether »zerlegt«.

66. C. Schall: Zur Dampfdichte des Schwefels.

(Eingegangen am 8. Februar.)

O. Bleier und L. Cohn finden (diese Berichte 38, 50) in meinen Dampfdichtebestimmungen des Schwefels (l. c. 23, 1704):
 1. Fehler von 15—20 pCt.; meine Bestimmungen sind nach ihnen
 2. kaum hinreichend, die Ergebnisse von Biltz (mehr als 6 Atome in der Schwefelmolekel) zu bestätigen, geschweige denn als experimentelles Material zu weitergehenden Schlüssen zu dienen.

Thatsächlich differirt aber ad 1 von den l. c. als sicher bezeichneten Versuchen im Rohphenanthrendampf nur ein einziger um 15—20 pCt. von den übrigen, woran nicht Versuchsfehler, sondern ausdrücklich erwähnte Temperaturverschiedenheit, sowie offenbar der durch stetige Dichteänderung angedeutete Dissociationszustand des Schwefels schuld sind. — Die Zahlen im Diphenylamindampf weichen unter einander um weniger als 15 pCt. ab, gef. 7.21, 7.62, 8.13, 7.62 (auf Sauerstoff statt wie früher auf Luft bezogen). — Bleier und Cohn geben ihrerseits als Maximum 7.44 (bei 42.6 mm Druck). — Wenn ich meine Werthe als noch genauer ausführbar bezeichnete und andere in Aussicht stellte (l. c., was Bleier und Cohn nicht anführen), halte ich sie doch (wofür auch die, mit Ausnahme von 8.13, leidliche Annäherung der beiderseitigen Resultate spricht) für genügend, um damit zuerst den experimentellen Stützpunkt für die Existenzmöglichkeit von mindestens 7- und mehr, wahrscheinlich (auf Grund von Beckmann's Resultaten) 8-atomigen, dampfförmigen Schwefelmolekeln geliefert zu haben¹⁾. — Meinen vier damaligen Versuchen gegenüber findet sich bei Biltz nur ein einziges, bei 467.9^o ausgeführtes, dafür sprechendes Experiment, aus dem, abgesehen von blossen Vermuthungen (aus dem Gang der Zahlen dieses Forschers) unmöglich ebengenanntes Resultat abgeleitet, geschweige denn bestätigt werden kann. Demnach erscheinen die oben ad 1 und ad 2 angeführten Behauptungen von Bleier und Cohn als unbegründet. Was die erwähnten, in Aussicht gestellten, bisher nicht veröffentlichten, weiteren Versuche im Diphenylamindampf betrifft, so erhielt ich unterhalb und bis zu 42.7 mm Druck, bei wechselnden Birnenvolumen und Birnenformen stärker schwankende Zahlen, darunter aber wiederum die Dichten 7.15—7.50 (auf Sauerstoff bezogen).

Zürich, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Unter anderen Versuchsbedingungen beobachteten dann alsbald A. Krause und V. Meyer (Zeitschr. phys. Chem. 6, 8) und O. Neuberg (diese Berichte 24, 2543) Aehnliches.