

bezw. »Lignine« zu bezeichnen, da zweifellos die Extraktivstoffe und Stickstoffsubstanzen, von denen die Rohfaser nur schwer zu befreien ist, dem Oxydationsprozeß mit anheimfallen.

Wie leicht man es überdies in der Hand hat, das Verhältnis von Lignin zu Reincellulose in der Rohfaser durch Veränderung der Reagenzien und deren Konzentration zu verschieben, geht aus den Ergebnissen hervor, die wir bei der gleichen Sorte Kakao nach der von Ludwig¹⁾ vorgeschlagenen Methode erhielten. [Die betreffenden Zahlen sind am Ende der Tabelle auf S. 4198 aufgeführt.]

Während das Verhältnis von Lignin zu Reincellulose in der nach dem Weender-Verfahren isolierten Rohfaser 1:0.95 ist, liefert das Verfahren von König diese Stoffe im Verhältnis von 1:0.5 — Fincke fand das Verhältnis 1:0.6 —, und durch Auskochen der Rohfaser mit verdünntem Alkohol nach den Angaben von Matthes und Müller wird das Verhältnis auf 1:1.37 verschoben. In der nach Ludwig hergestellten Rohfaser befinden sich Lignin und Reincellulose sogar im Verhältnis von 1:2.87.

Da wir es, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, bei den verschiedenen Rohfasern mit verschieden zusammengesetzten Gemischen zu tun haben, so ist es unbedingt erforderlich, daß bei Angabe von Rohfaser-Werten das Verfahren bezeichnet wird, nach welchem diese gewonnen wurden.

Eine Trennung von »Lignin« und Cellulose ist nach der Methode von J. König bei Kakao nicht zugänglich.

599. Otto Ruff und Hugo Graf: Über das Verhalten des Schwefels gegen Wasser und die Dampfdrucke des Schwefels von 78—210°.

[Aus dem Anorgan. u. Elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Das Verhalten des Schwefels gegen Wasser ist schon wiederholt untersucht worden, zuletzt von Cross und Higgin²⁾. Sie kamen zu dem Schluß, daß Schwefel das Wasser schon über 90° derart zu zersetzen vermöge, daß auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff³⁾ entstehen ($2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_8 =$

¹⁾ Ztschr. für Untersuchung der Nahr.- und Genußmittel 12, 153 [1906].

²⁾ Chem. Soc. 35, 249 [1879]; diese Berichte 16, 1195 [1883].

³⁾ Die Bildung dieses Gases in Gegenwart von Luft gibt sich leicht schon am Geruch zu erkennen.

$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$), daß aber gleichwohl die Destillation des Schwefels mit Wasserdämpfen weniger auf eine Wiedervereinigung dieser Gase, als vielmehr auf eine wirkliche Verdampfung des Schwefels (ähnlich derjenigen anderer hochsiedender Stoffe bei ihrer Destillation im Dampfstrom) zurückzuführen sei; ein Teil des Schwefeldampfes reagiere dann sekundär mit den Wasserdämpfen in oben genannter Weise. Dieser Schluß ist durch Cross und Higgin experimentell kaum befriedigend begründet worden; denn die genannten Autoren haben den Nachweis für die angenommene Reaktion allein indirekt durch Einbringen einer Bleiacetatlösung in die Wasser-Schwefel-Dämpfe, bezw. destillierten Flüssigkeiten geführt; es besteht daher auch noch die andere Möglichkeit, daß die beobachtete »Schwefelwasserstoffbildung« einer Reaktion des Bleiions mit dem Schwefel entstammt, die oberhalb ca. 90° einsetzt.

Die Entscheidung dieser Frage mußte sich durch Vergleich der Partialdrucke des Schwefels, einmal in einem indifferenten Gase, das andere Mal in Wasserdämpfen ermöglichen lassen; denn, sofern Schwefel- und Wasserdampf nach der Gleichung $2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_3 = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ reagieren, mußten in Wasserdampf die (in diesem Fall scheinbaren) Partialdrucke des Schwefels größer sein, als die wirklichen in indifferenter Atmosphäre.

Derartige Dampfdruckmessungen des Schwefels haben wir zwischen 78° und 210° auf dynamischem Wege¹⁾ durchgeführt, indem wir als indifferentes Gas Kohlensäure benutzten (Näheres s. u.); die ermittelten Zahlen haben wir in den beiden auf S. 4203 und 4205 gegebenen Tabellen zusammengestellt und zur Herstellung der in Fig. 1 (S. 4201) gezeichneten Kurven I und II verwertet. (In Kurve II ist p 50-mal kleiner genommen als in I.)

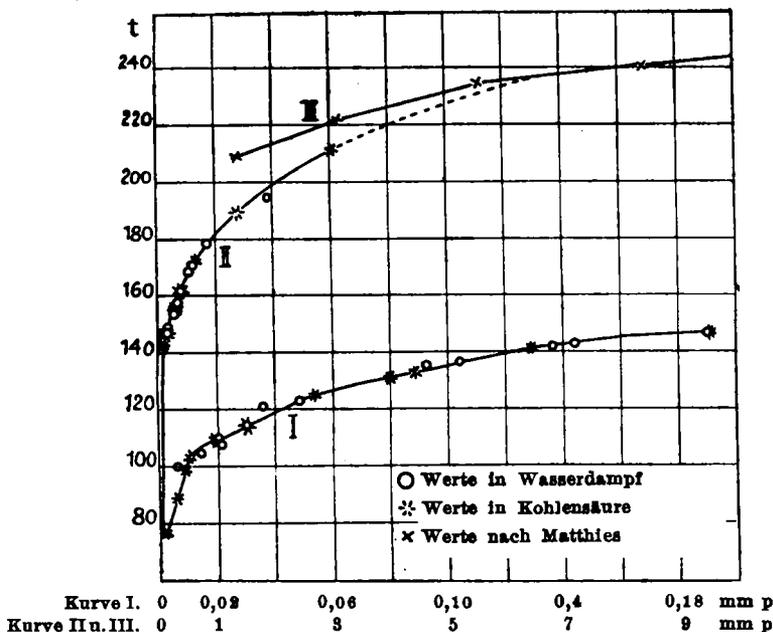
Es ergibt sich aus denselben ohne weiteres, daß der Schwefel in Kohlensäure und Wasserdampf von ca. 115° ab fast identische Partialdrucke hat, daß somit eine Reaktion zwischen Schwefel und Wasserdampf (möglicherweise infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit) zu irgend erheblichem Betrage ausgeschlossen ist. Die Abweichungen der Kohlensäure- und Wasserwerte von einander liegen innerhalb der Versuchsfehler für die Wasserwerte.

Was die absolute Größe der beobachteten Drucke anlangt, so steigen diese von 0.002 mm bei 78° auf 0.01 mm bei 104° , auf 0.1 mm bei 135° , auf 1 mm bei 181° und 10 mm bei 245° (siehe hierzu auch unten bei »Berechnung«). Unsere Kurve II schließt sich erst bei etwa 240 mm an die von Matthies²⁾ während unserer Arbeit mitgeteilte

¹⁾ Ostwald-Luther, 2. Aufl., S. 271.

²⁾ Physikal. Ztschr. 7, 395.

Kurve an (III in Fig. 1); es ist das aber nicht weiter verwunderlich, da die unterhalb etwa 4 mm liegenden Werte von Matthies (der verwandten Methode wegen) keinen Anspruch mehr auf besonders große Genauigkeit machen. Unsere Werte bringen die zahlenmäßige Bestätigung für einige früher mitgeteilte Beobachtungen; so berichtete Porter¹⁾, daß Schwefel in gutem Vakuum schon bei 100° sublimiere, und Dewar²⁾, daß sich solche Sublimation schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachten lasse, wenn die Vorlage mit flüssiger Luft gekühlt werde.



In dem Verlauf der Kurven I und II bis 210° läßt sich mit Sicherheit nur ein Knick erkennen, und zwar bei 108° (weniger stark ausgesprochen findet sich noch ein zweiter bei 136°). Derselbe dürfte dem Übergang von festem in flüssigen Schwefel entsprechen; er liegt für eine solche Annahme freilich auffallend niedrig, da Schwefel, welcher in Kohlensäureatmosphäre geschmolzen wurde, nach Smith und Holmes³⁾ bei 114.5° schmelzen müßte⁴⁾, d. h. derjenigen Tem-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 14, 65 [1898]. ²⁾ Proc. Roy. Soc. 14, 7 [1865],
 siehe hierzu auch Moss., Journ. Chem. Soc. 92, 20 [1907].

³⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 57, 685.

⁴⁾ Der Schwefel schmolz in frischem Zustand bei 119.2° und nach öfterem Schmelzen hinter einander bei 114.5°.

peratur, bei welcher sich das System $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ im Augenblick des Erstarrens im Gleichgewicht befindet. Der Übergang des prismatischen in den monoklinen Schwefel bei 96.5° kommt in den Kurven nicht zum Ausdruck, und ebenso wenig ist eine Unregelmäßigkeit der Kurven bei etwa 160° zu beobachten¹⁾.

Apparatur.

Nach mancherlei Vorversuchen hielten wir an folgender Anordnung fest: 7 Waschflaschen von ca. 100 ccm aus Glas wurden mit zerstoßenem, krySTALLISIERTEM und bei 100° getrocknetem Schwefel²⁾ gefüllt und dann so an einander geblasen, daß sie einen Kreis bildeten und sich in einen mit Asbest umkleideten größeren Kochtopf stellen ließen. Sie wurden auf dem Boden des Gefäßes mit Gips unterstützt und oben mit Bleiplatten beschwert. Die erste Flasche war etwas größer als die übrigen, so daß sie über das Öl, welches als Badflüssigkeit benutzt wurde, um 3—4 cm hinausragte (dies erwies sich zur Schonung des ziemlich zerbrechlichen Apparates als vorteilhaft, da bei Durchleiten von Wasserdämpfen und bei höherer Temperatur das überhitzte enge Zuleitungsrohr infolge Auftreffens von Wassertröpfchen auf seine Wandungen leicht sprang); die übrigen Flaschen tauchten 3—4 cm unter das Öl, und an die letzte Flasche war ein ca. $1\frac{1}{2}$ cm weites Glasrohr angeschmolzen, das noch unter dem Öl durch eine seitliche Bohrung des Topfes nach außen führte und in diesem durch einen Korkstopfen festgehalten wurde. Im Innern dieses Rohres und noch innerhalb des Ölbadens war ein Glasschliff angebracht, auf den das Zuleitungsrohr zur Vorlage und zu den sonstigen Auffanggefäßen paßte. Zur Konstanthaltung der Temperatur des Bades diente ein mit Quecksilber gefüllter Thermoregulator (Ostwald-Luther, S. 88, 99, Fig. 41 u. 42) und ein in der Mitte des Bades untergebrachter Rührer; auch wurde das Bad zur Vermeidung von Wärmeverlusten mit Asbestplatten bedeckt gehalten. Trotzdem traten bei den länger dauernden Versuchen Schwankungen bis zu $1\frac{1}{2}^\circ$ auf. Es wurde die Temperatur des Bades daher dauernd notiert, und am Ende des Versuchs das Mittel aus allen Ablesungen genommen.

Arbeitsweise.

A. Bei Verwendung von Kohlensäure. Sorgfältig getrocknete Kohlensäure wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.25—5.67 g pro Stunde durch die mit Schwefel beschickten Waschflaschen geleitet; unter diesen Bedingungen wurde vollkommene Sättigung des Wasserdampfes mit Schwefel erreicht, wie sich leicht durch Vergleich der Versuche Nr. 11 und 12 und 9 und 10 der Tabelle I ergibt. Nach Verlassen der Flaschen passierte das Gas erst eine in Eis gekühlte Vorlage, in welcher sich der Schwefel niederschlug (das Eis befand sich in einem Dewar-Gefäß), und trat dann in 3 mit Natronkalk gefüllte Röhren, in denen die Kohlensäure absorbiert und zur Wägung

¹⁾ S. hierzu auch Hoffmann-Rothe, Ztschr. f. physikal. Chem. 55, 113; 59, 448, sowie Smith und Carson, Ztschr. f. physikal. Chem. 57, 685.

²⁾ Vergl. Fußnote 4 auf S. 4201.

gebracht wurde. Der in der ersten Vorlage kondensierte Schwefel wurde mit Bromwasser oxydiert und als Bariumsulfat zur Wägung gebracht.

Unsere Arbeitsweise ist insofern nicht absolut einwandfrei, als derjenige Schwefel, welcher sich durch Abkühlen der Kohlensäure auf 0° nicht verdichten ließ, der Bestimmung entging. Es läßt sich durch Extrapolation aus unseren Kurven aber leicht entnehmen, daß der Dampfdruck des Schwefels bei 0° wahrscheinlich kleiner als 0.0002 mm ist, d. h. wie aus Versuch 1 und 2 hervorgeht, innerhalb der Fehlergrenzen unseres Verfahrens liegt.

In Tabelle I folgen nach einander die Werte: 1. der Versuchstemperatur t, 2. des mittleren Barometerstandes während des Versuchs B (derselbe wurde aus den Kurven eines selbsttätig registrierenden Barometers extrapoliert), 3. der Versuchsdauer in Stunden, 4. der Gasgeschwindigkeit v (ausgedrückt in der pro Stunde durch die Apparatur gegangenen Gasmenge in Gramm), 5. und 6. der übergegangenen Kohlensäuremenge in Gramm und Molen (K), 7. und 8. der übergegangenen Schwefelmenge in Gramm und Molen (D) und 9. des aus 6. und 8. berechneten Partialdrucks des Schwefels in Millimetern.

I. Tabelle für Kohlensäure.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t	B	Ver- suchs- dauer	v	g CO ₂	Mol. CO ₂ = K	g S	Mol. S ₈ = D	p. S ₈	Veruchs- nummer
o	mm	Stdn.						mm	
78	743.6	43	1.9	81.415	1.85	0.00123	0.0000048	0.0019	1
78	757.1	63	1.9	118.43	2.69	0.00192	0.0000075	0.0021	2
89	775.5	44 ³ / ₄	1.8	80.557	1.83	0.00332	0.000013	0.0055	3
99.3	763.5	74.4	0.78	58.32	1.33	0.00394	0.000015	0.0085	4
104	766.3	68	0.58	39.58	0.90	0.00342	0.000012	0.010	5
110.8	766	70	0.75	52.34	1.19	0.00796	0.000031	0.020	6
114.5	754.8	96	0.42	39.27	0.89	0.0086	0.0000336	0.0285	7
123.8	769.3	24.5	2.27	55.6	1.26	0.0225	0.000088	0.0535	8
131.9	789	6	5.67	33.96	0.77	0.0203	0.000079	0.081	9
132.2	781.3	53.7	0.79	42.4	0.96	0.0249	0.000097	0.079	10
133.1	757.2	44	0.25	11.1	0.25	0.00753	0.0000295	0.089	11
133.1	761	39.5	0.37	15.65	0.356	0.0104	0.0000406	0.087	12
141	754	8	3.40	27.16	0.617	0.0274	0.000107	0.131	13
147	769	3.75	2.09	7.85	0.178	0.0114	0.0000445	0.192	14
157	765	4.25	3.70	15.73	0.358	0.0398	0.000155	0.332	15
162	773.4	7.3	5.2	38.22	0.87	0.116	0.000453	0.403	16
172	761.6	15.3	0.75	11.45	0.26	0.0551	0.000215	0.629	17
189.5	765.7	4	1.54	6.147	0.14	0.0643	0.000252	1.38	18
211.3	753.1	3.2	2.29	7.311	0.166	0.177	0.000692	3.14	19

Zur Berechnung der unter 9 verzeichneten Werte diente die Formel

$$p = B \frac{D}{K + D}.$$

Ihre Anwendung hat zur Voraussetzung, daß die verschiedenen, in ihr auftretenden Molekülarten unter gleichen Bedingungen gleich

große Volumina erfüllen, insbesondere auch, daß das gasförmige Schwefelmolekül wirklich der mittleren Größe S_8 entspricht. Daß dies zwischen 78° und 210° der Fall ist, ist überaus wahrscheinlich, aber nicht mit genügender Sicherheit erwiesen. Die Bestimmungen von Bleier und Kohn¹⁾ ergaben zwar für die mittlere Größe des Schwefelmoleküls bei 193° $S_{7.85}$, bei 212° $S_{7.80}$, bei 236° $S_{7.66}$, bei 262° $S_{7.50}$ und bei 310° $S_{7.44}$. Aber diese Molekulargrößen haben Bleier und Kohn unter der Annahme berechnet, daß sie mit 2.1 mm, 4.2 mm, 9.4 mm, 15.0 mm bzw. 42.6 mm Druck unter den Tensionen des Schwefeldampfes für die entsprechenden Temperaturen geblieben wären, während in Wirklichkeit diese Tensionen, sowohl nach unseren Kurven, als auch nach derjenigen von Matthies, unter allen Umständen kleiner sind. So beträgt die Tension des Schwefels nach unseren Bestimmungen, wenn dessen Molekül zu S_8 angenommen wird, für 193° 1.6 mm, für 212° 3.2 mm und für 236° keinesfalls mehr denn ca. 7 mm. Nimmt man das mittlere Schwefelmolekül statt zu S_8 zu $S_{7.8}$ an, so erhöhen sich diese Drucke auf 1.64 bzw. 3.28 bzw. 7.18 mm. Die letztgenannten Werte zeigen gleichzeitig, daß unsere Dampfdruckwerte für den Schwefel, wenn das Schwefelmolekül etwas kleiner sein sollte, als wir angenommen haben, also z. B. = $S_{7.8}$, ihrem absoluten Wert nach um höchstens $2\frac{1}{2}$ —3 % zu klein sein können.

B. Bei Verwendung von Wasserdampf. Der Wasserdampf wurde in einem Kupferkessel entwickelt und durch ein mit Asbest isoliertes und event. in einem Asbestkästchen noch besonders erhitztes Glasrohr und durch einen Asbestgipsstopfen dem Sättigungsapparat im Ölbad zugeführt. Die Dämpfe wurden nach Verlassen des Apparates in einem Kühler, der gleichfalls auf den früher erwähnten Schliff paßte, verdichtet und in einem vorgelegten Kōlbchen aufgefangen, oder aber in der oben genannten Vorlage durch Kühlen derselben mit Eis direkt verdichtet. Das Wasser wurde mit dem Schwefel gewogen und der Schwefel nach Oxydation mit Bromwasser als Bariumsulfat zur Wägung und in Abzug gebracht. Die ermittelten Werte ergibt Tabelle II. In derselben entsprechen alle Rubriken denjenigen der Tabelle I. Die Werte der Tabelle II können nicht den Anspruch auf gleich große Genauigkeit machen wie diejenigen der Tabelle I, da sich die Geschwindigkeit des Wasserdampfes nicht so gut regulieren ließ, wie diejenige der Kohlensäure. Es waren oft 100-fach größere Geschwindigkeiten nötig, um einerseits eine Verdichtung des Wasserdampfes im oberen Teil des Dampfentwicklers und im Zuleitungsrohr zu vermeiden und anderenteils den nötigen Druck zu erzielen, damit der Dampf durch den zähflüssigen Schwefel hindurchging²⁾ und damit das Eindringen von Luft durch die Vorlage sicher vermieden wurde.

¹⁾ Diese Berichte 33, 50 [1900].

²⁾ Von der Verwendung eines Gemisches von Kohlensäure und Wasserdampf haben wir der weiteren Komplikationen wegen Abstand genommen.

II. Tabelle für Wasserdampf.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t o	B mm	Ver- suchs- dauer Std.	v	g H ₂ O	Mol. H ₂ O = K ₁	g S	Mol. S ₈ = D ₁	p. S ₈ mm	Versuchs- nummer
100	760.9	1	33	33.3	1.85	0.0042	0.0000164	0.0068	20
105	757.0	2.74	61	165	9.17	0.0463	0.000183	0.015	21
109	756.5	1	62	62.1	3.45	0.02705	0.000106	0.023	22
111	761.3	3	16	48.0	2.67	0.0184	0.000072	0.021	23
115	761	2.83	95	179	9.96	0.0960	0.000375	0.029	24
121.3	773.4	0.83	107	88.6	4.92	0.0583	0.000228	0.036	25
123	760.9	0.9	178	160	8.89	0.1427	0.000557	0.048	26
135.8	750.6	2.25	50	112.04	6.22	0.1974	0.00772	0.093	27
137	766.8	1.05	108	113.3	6.29	0.2175	0.000848	0.104	28
137	768	1.75	124	216.1	12.0	0.4128	0.00161	0.103	29
141	757	0.6	114	68.3	3.8	0.1775	0.000694	0.138	30
142	754	1.08	45	48.4	2.69	0.1333	0.000514	0.144	31
147	760.5	2.56	45	115.6	6.42	0.4112	0.001605	0.190	32
149	760.5	1.3	92	119.1	6.61	0.4399	0.00172	0.198	33
154.5	761.5	0.53	104	54.9	3.05	0.2959	0.00116	0.293	34
155	761.5	0.87	73	63.33	3.52	0.370	0.001445	0.313	35
159.5	768	1.75	87	152.5	8.47	1.029	0.00402	0.364	36
162	758.4	1.33	108	144	8.02	1.072	0.00418	0.396	37
169	761	0.78	78	60.93	3.38	0.6651	0.0026	0.584	38
171	769.3	0.55	270	148.7	8.27	1.7605	0.00688	0.640	39
179.5	773.3	1.9	23	44.36	2.47	0.7527	0.00294	0.922	40
194.5	752	0.57	136	77.4	4.31	2.911	0.01135	1.983	41

600. Eug. Grandmougin und J. R. Guisan: Reduktion von *o*-nitrierten Azosalicylsäuren mit Natriumhydrosulfit.

[V. Mitteilung über Hydrosulfite.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1907.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hatten wir gezeigt, daß bei der Reduktion von *o*-Nitrozokörpern mit Hydrosulfit nicht die normale Spaltung stattfindet, sondern daß bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzolazophenols in alkoholischer Lösung in glatter Weise *p*-Oxyphenylazimidobenzoloxyd entsteht. Wie wir damals bereits erwähnten, beabsichtigten wir diese Reaktion auf weitere *o*-Nitrozokörper auszudehnen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3929 [1906].