

# Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels

(I. Abhandlung)

von

**Otto Bleier und Leopold Kohn †.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der  
k. k. Universität in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1900.)

## A. Historisch-Kritisches.

Dem Schwefel wurde lange Zeit auf Grund von Bestimmungen, die Dumas<sup>1</sup> und Mitscherlich,<sup>2</sup> sowie V. und C. Meyer<sup>3</sup> bei Temperaturen zwischen 490° und 530° ausgeführt hatten, und die in guter Übereinstimmung den Durchschnittswert einer — auf Luft bezogenen — Dichte  $D_l = 6.6$  ergeben hatten, was einem Molekelgewicht von etwa 192 entspricht, für niedere Temperaturen ein aus 6 Atomen bestehendes Molecül zugesprochen, während anderseits ein Molecül  $S_2$  durch Bestimmungen bei hohen Temperaturen von Deville und Troost,<sup>4</sup> Bineau,<sup>5</sup> V. und C. Meyer<sup>6</sup> nachgewiesen wurde.

Insonders die Bestimmungen von V. Meyer und V. Meyer und Biltz<sup>7</sup> haben die Existenz und Beständigkeit eines zwei-

<sup>1</sup> A. ch. ph., 50, 178; Pogg., 21, 559 (1832).

<sup>2</sup> Pogg., 29, 217 (1833).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 12, 2259 (1878).

<sup>4</sup> Ann. ch. ph. [3] 58, 257 (1860).

<sup>5</sup> Ann. ch. ph. [3] 59, 456 (1860).

<sup>6</sup> Berl. Ber., 13, 1115 (1879).

<sup>7</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, IV, 266 (1889).

atomigen Schwefelmolecüles in dem Temperaturintervalle von 900 bis 1700° mit Sicherheit dargethan.

Die Angaben über die Existenz eines sechsatomigen Schwefelmolecüles bei niederer Temperatur schienen hingegen noch der Bestätigung bedrfzig und wurden daher von H. Biltz<sup>1</sup> im Jahre 1888 zum Gegenstande einer überaus sorgfältigen Prüfung gemacht. Seine sehr mühevollen, mit großem experimentellen Geschick und allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angeordneten Bestimmungen, für die er sowohl das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren, als auch das Dumas'sche, sowie eine Modification dieses letzteren Verfahrens, das ein Arbeiten unter einem gleich einer Verdünnung wirkenden Überschusse von Stickstoff gestattete, heranzog, ergaben im wesentlichen, dass der Schwefeldampf bei der Temperatur von 518° nicht, wie früher behauptet, die constante  $D_l$  von 6·6 (Dichte auf  $O_2 = 1$  bezogen:  $D_0 = 6·0$ ) besitzt. Vielmehr fand er nach dem Luftverdrängungsverfahren für den Schwefeldampf bei dieser Temperatur Werte, die je nach der Menge der eingebrachten Substanz zwischen  $D_l = 4·3$  bis 7·1 schwanken, nach dem Dumas'schen Verfahren Werte in den näher liegenden Grenzen 6·8 bis 7·46  $D_l$ , die aber bei der erwähnten Modification des Verfahrens bis auf 4·25 sinken. Im Intervalle von 468 bis 606° variieren die Dichten des Schwefeldampfes von 7·8 bis 4·7 (nach Dumas) oder 7·3 bis 3·5 (nach V. Meyer).

Aus seinen Versuchen schließt nun Biltz, dass erstens Molecüle  $S_6$  als solche nicht existieren, der Schwefel vielmehr im Gaszustande nur Molecüle von der Größe  $S_2$  besitzt. Die abnorm hohen Dichten, die man bei Temperaturen unterhalb 800° für den Schwefeldampf finden könne, lassen auf ein höheres Molecül keinen Schluss zu, der willkürlich zu  $S_5$ ,  $S_7$  u. s. f. führen könne; sie seien vielmehr dadurch zu erklären, dass der Schwefel bei Temperaturen unter 800° noch nicht in vollkommenen Gaszustand übergegangen sei, und daher den Gasgesetzen nicht folge.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, 2013 f. und Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 920 ff. (1888).

Bei aller Anerkennung der hohen Bedeutung der Biltz'schen Arbeit sind weder die Versuche Biltz', noch die Schlüsse, die er aus ihnen zog, unbestritten geblieben. Zunächst hat schon Biltz selbst erklärt, dass die Resultate seiner nach dem V. Meyer'schen Verfahren ausgeführten Bestimmungen auf besonderen Wert nicht Anspruch erheben können, weil das Princip der V. Meyer'schen Methode bei Dämpfen, die noch nicht in den vollkommenen Gaszustand übergegangen sind, sowie bei dissociierenden Gasen versagt.

In der That müssen die nach dem Luftverdrängungsverfahren angestellten Schwefel-Dampfdichtebestimmungen von Biltz trotz der großen Mühe und Sorgfalt, die sie gekostet, als wertlos beiseite geschoben werden. Denn einerseits liefert das V. Meyer'sche Verfahren, worauf später noch eingegangen werden wird, bei dissociierenden Substanzen nicht nur absolut unrichtige, sondern auch relativ schwer vergleichbare Zahlen, andererseits müssen auch, was bisher unbeachtet geblieben ist, in der bei  $518^{\circ}$  ausgeführten Versuchsreihe einige Bestimmungen Biltz' mit einem experimentellen Fehler behaftet sein, der wohl darin gelegen sein mag, dass er ohne Indicien für eine vor frühzeitiger Totaldiffusion noch vollendete Verdampfung des Schwefels mit der Menge der eingebrachten Substanz immer höher gieng. Nur so sind die ganz hohen Werte, die Biltz bei Anwendung großer Substanzmengen nach dem V. Meyer'schen Verfahren bei  $518^{\circ}$  erhielt, zu erklären, Werte, die einmal in einem theoretisch ganz unmöglichen Verhältnisse zu den mit geringeren Substanzmengen erhaltenen Werten stehen, andererseits sogar absolut die nach Dumas bei derselben Temperatur erhaltenen Werte übersteigen, was nach dem Wesen der V. Meyer'schen Methode ausgeschlossen erscheint, da dieselbe infolge der Verminderung des Partialdruckes durch das anwesende Sperrgas bei dissociierenden Substanzen immer zu bedeutend geringeren Dichten führen muss.

Thatsächlich greift die der Biltz'schen Arbeit folgende Discussion ohne weiteres Eingehen auf die Bestimmungen nach V. Meyer nur die vom theoretischen, wie experimentellen Standpunkte einwandfreien Versuche nach Dumas auf: Da

wird zunächst von verschiedenen Seiten (Ramsay,<sup>1</sup> Riecke,<sup>2</sup> Ostwald,<sup>3</sup> Nernst<sup>4</sup>) betont, dass der Schwefeldampf bei den von Biltz für die Dumas'schen Bestimmungen herangezogenen Temperaturen alle Merkmale eines dissociierenden Gases aufweist, indem seine Dichte sowohl bei steigender Temperatur und gleichem Drucke, als auch bei constanter Temperatur und sinkendem Drucke abnimmt. Im Gegensatze zu Biltz nehmen die consequent auf den Anschauungen der kinetischen Gas-theorie fußenden Forscher auf Grund der Resultate der Biltz'schen Bestimmungen an, dass die abweichenden Werte der Dampfdichte ihre Ursache in einer Verschiedenheit der Moleculargröße finden, und ziehen den Schluss, dass es neben dem zweiatomigen Schwefelmolecül bei niedrigen Temperaturen noch ein größeres Molecül in Dampfform geben müsse, welches bei den von Biltz verwendeten Temperaturen bereits dissociiere, so dass der Schwefeldampf bei diesen Temperaturen ein Gemenge von diesem größeren Molecüle und den Molecülen  $S_2$  vorstelle. Was die wirkliche Größe dieses in Dampfzustand noch existenzfähigen, größeren Molecüles betrifft, so gestattet das von Biltz erbrachte experimentelle Material, dem Biltz selbst<sup>5</sup> eine solche Deutung und weitergehendes Beweisvermögen nicht zuerkennen will, den vom Standpunkte der Molekelassociation ausgehenden Autoren nur sehr hypothetische Schlüsse.

Ramsay<sup>6</sup> war der erste, der die Resultate von Biltz durch die Annahme der damals bereits durch die Beckmann'schen Bestimmungen wahrscheinlich gemachten Existenz von Molekeln  $S_8$  erklären zu können glaubt, sowie er auch — im Gegensatze zu Biltz — die Existenz von Molekeln  $S_6$  durch die Biltz'schen Versuche nicht ausgeschlossen erachtet, da er den bei  $520^\circ$  ausgeführten Bestimmungen bei Fehlern bis

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, III, 67, 1889.

<sup>2</sup> Riecke, ebenda, VI, 430, 1890.

<sup>3</sup> Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., I. Bd., S. 2188.

<sup>4</sup> Theoretische Chemie, (2. Aufl.), S. 415.

<sup>5</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, III, 228, 1889.

<sup>6</sup> Ebenda, I. c.

zu 10% eine derartige discernierende Genauigkeit nicht zusprechen kann.

Dennoch benützt Riecke<sup>1</sup> diese Resultate, um aus ihnen auf Grund seiner Ableitungen eines Gesetzes der stufenweisen Dissociation sowohl das größtmögliche Schwefelmolecül mit  $S_8$  zu berechnen, als auch die intermediäre Existenz von Molekeln  $S_6$  mathematisch zu erweisen, so dass er die Dissociation des Schwefeldampfes durch das Schema dargestellt sehen will:  $S_8 = S_6 + S_2$ ,  $S_6 = 3S_2$ . Diese Hypothese wurde hervorgerufen durch eine auffallende Ausbuchtung in der von Biltz auf Grund seiner Dumas-Bestimmungen gezeichneten Dissociationsisobare.<sup>2</sup> Nun weisen aber diese Bestimmungen Abweichungen von 8 bis 10% auf, während Fehler von nur 5% genügen würden, um die Abweichung dieser Ausbuchtung von der regulären Curve zu erklären. Dieselbe kann also wohl eine rein zufällige sein. Die Riecke'sche Hypothese erscheint uns demnach, so einwandfrei sie auch in theoretischer Hinsicht ist, als experimentell noch nicht gestützt.

So wird denn der hypothetische Charakter dieser Ansichten auch in den Lehrbüchern (Nernst, Ostwald) betont, und der letztere erneuert nochmals eine bereits von Ramsay ausgesprochene Forderung, indem er darauf hinweist,<sup>3</sup> dass zur definitiven Entscheidung über die Größe des in Dampfform noch existenzfähigen größeren Schwefelmolecüles noch weitere Versuche, und zwar bei tieferen Temperaturen nothwendig seien.

Zwar hat schon C. Schall<sup>4</sup> zu eben dem Zwecke mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke Dichtebestimmungen des Schwefeldampfes bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt. Aber seine Resultate sind so ungenau, dass sie kaum hinreichen, die Ergebnisse von Biltz zu bestätigen, geschweige denn als experimentelles Material für weitergehende Schlüsse zu dienen. Diese Ungenauigkeit ist theilweise in der Methode selbst begründet, theils der Ausführung zuzuschreiben. Vor

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c., p. 940.

<sup>3</sup> Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2. S. 328 (1897).

<sup>4</sup> Berl. Ber., 23, 1701 (1890).

allem ist es klar, dass bei Bestimmungen mit Wägungen von 3 bis 5 *mg* und Ablesungen von 3 bis 5 *mm* Fehler von 4 bis 5% a priori unvermeidlich sind. Dazu kommt, dass Schall die Erfahrungen von V. Meyer in Bezug auf Form der Verdampfungsgefäße und Höhe der Anheizung unberücksichtigt gelassen hat. So ist es ganz erklärlich, dass seine vier Bestimmungen im Phenanthrendampfe untereinander Abweichungen von mehr als 15% aufweisen und seine Bestimmungen im Diphenylamindampfe zu hoch ausgefallen sind, weil die Art seines Arbeitens eine vorzeitige Condensation des Dampfes im kalten Theile des Apparates nothwendig zur Folge haben muss. Übrigens sind die Bestimmungen von Schall schon aus dem Grunde kaum von Wert, weil die den Dichten entsprechenden Druckangaben fehlen.

Aus dem gleichen Grunde sind die Versuche von Krause und V. Meyer<sup>1</sup> wertlos, die nach der von R. Demuth und V. Meyer<sup>2</sup> ersonnenen Modification des gewöhnlichen Luftverdrängungsverfahrens angestellt sind und bei denen die Dampfdichte des Schwefels bei der Temperatur seines eigenen Dampfes (445°) bestimmt wurde. Dasselbe gilt von den — übrigens nur ganz nebenbei erwähnten — Bestimmungen von Neuberg.<sup>3</sup>

Indessen ist auf anderem Wege Material für die Beantwortung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels erbracht worden.

In dem Maße, als die osmotischen Methoden zur Bestimmung des Molekelgewichtes ausgebildet wurden, sind sie zur Lösung der verschiedensten schwebenden Fragen herangezogen worden. Es ist daher nicht verabsäumt worden, die Moleculargröße des Schwefels auf dem Wege des Lösungsverfahrens zu ermitteln, und eine namhafte Zahl von Forschern hat sich bemüht, Klarheit in dieser Frage zu schaffen. Denn interessanterweise sind auch bei den nach den osmotischen Methoden ausgeführten Bestimmungen die Resultate lange Zeit

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, VI, 5, 1890.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 23, 311 (1890).

<sup>3</sup> Berl. Ber., 24, 2544 (1891).

gleich fraglich geblieben und haben — wenn überhaupt — erst in jüngster Zeit zur Entscheidung geführt.

Nach Paternó und Nasini,<sup>1</sup> die zuerst nach dem kryoskopischen Verfahren in Benzol eine  $S_6$  entsprechende Molekelgröße gefunden hatten, ein Resultat, das unbestätigt blieb und höchstwahrscheinlich fehlerhaft ist, schritt Beckmann<sup>2</sup> mit gewohnter Exactheit an eine Untersuchung. Seine in Schwefelkohlenstoff nach der Siedemethode ausgeführten Bestimmungen zeigten, dass dem gelösten Schwefel höchstwahrscheinlich die Formel  $S_8$  zukommt, sind jedoch, seiner eigenen Meinung zufolge nicht genau genug, um mit unfehlbarer Beweiskraft zwischen den nur um 32 Einheiten auseinander liegenden Werten  $S_8$  und  $S_9$  die Entscheidung zu bringen. Eine Reihe von Autoren hat dann nach Beckmann das von ihm gefundene Molekelgewicht von  $S_8$  bestätigt, so Hertz,<sup>3</sup> der im Naphthalin nach der Gefriermethode, Helff,<sup>4</sup> der im siedenden Schwefelkohlenstoff fast dieselben Werte wie Beckmann erhielt, Sakurai<sup>5</sup> und H. Biltz,<sup>6</sup> der im Nitrobenzol nach der Siedemethode ein Molekelgewicht zwischen  $S_7$  und  $S_8$  fand. (Zu diesen Bestimmungen von Biltz ist übrigens zu bemerken, dass sie mit Hilfe einer noch nicht sichergestellten Siedecostante des Nitrobenzols gerechnet sind.)

Die demnach ziemlich sicher erscheinende Moleculargröße  $S_8$  wurde aber wieder in neuerer Zeit durch zwei Arbeiten in Frage gestellt. In einer ausgedehnten Arbeit haben Orndorff und Terasse<sup>7</sup> wohl im siedenden Naphthalin, Xylol und Phenetol und im erstarrenden Diphenyl die Größe  $S_8$ , aber im siedenden Toluol und Schwefelkohlenstoff  $S_9$ , im erstarrenden Naphthalin  $S_7$  und im Schwefelchlorür  $S_2$  gefunden. S.D. Gloss<sup>8</sup> wieder hat mit verschiedenen Schwefelmodifikationen im Naphthalin und Phosphor, nach der Gefriermethode arbeitend, Werte

<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, 2153 (1888).

<sup>2</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, V, 76 (1890).

<sup>3</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, VI, 358 (1890).

<sup>4</sup> Ebenda, XII, 200 (1893).

<sup>5</sup> Proc. Chem. Soc. 1892, 151—153; Journ. Chem. Soc. 1892, 989—1002.

<sup>6</sup> Ebenda, XIX, 425 (1896).

<sup>7</sup> Amer. chem. Journal, 18, 173 ff. Chem. Centr., 1896, I, 949.

<sup>8</sup> Journal für phys. Chemie, 2, 421 ff. Centralblatt, 1899, I, 97.

erhalten, die schwer eine Entscheidung zwischen  $S_8$  und  $S_9$  gestatten. Diese Entscheidung versucht Barnes<sup>1</sup> zu bringen, der nach einer sehr exacten, theoretisch interessanten Methode in Schwefelkohlenstoff arbeitend, den Wert  $S_8$  für einzig richtig und  $S_9$  für ausgeschlossen erklärt. Die in sich widerspruchsvollen und höchst sonderbaren Resultate von Orndorff und Terasse werden endlich vollständig widerlegt durch die eingehenden und höchst exacten Versuche von Aronstein und Meihuizen,<sup>2</sup> die, in Toluol, Xylol, Naphthalin und Schwefelkohlenstoff arbeitend, somit oberhalb wie unterhalb der Umwandlungstemperatur von rhombischen in monoklinen Schwefel, sowie ober- und unterhalb seines Schmelzpunktes die constante Molekelgröße  $S_8$  erhielten.

Die Molekelgröße des gelösten Schwefels mag sonach als die  $S_8$  entsprechende erwiesen gelten, die Größe des Schwefeldampfmolecöles muss aber in kritischer Einschätzung der bisher vorliegenden, experimentellen Daten und der daran geknüpften Betrachtungen, die wir uns der Wichtigkeit der Frage wegen hier so vollständig wiederzugeben gestattet haben, als noch nicht bestimmt und die Frage der endgiltigen Entscheidung harrend bezeichnet werden, eine Entscheidung, die nur durch Versuche erbracht werden kann, die ein Arbeiten bei bedeutend tieferen als den bislang herangezogenen Temperaturen erlauben müssen.

Zur Lösung der zweiten schwebenden Frage aber, für die Klarlegung des Dissociationsvorganges des Schwefeldampfmolecöles, bleibt noch die experimentelle Feststellung der Dissociationsisothermen, das heißt, die Ermittlung der Dichten des Schwefeldampfes als Function des Druckes bei den einzelnen Temperaturen ein unbedingtes Erfordernis, dessen Nothwendigkeit von Ostwald besonders hervorgehoben wird.

Nach diesen beiden Richtungen haben wir uns in der vorliegenden Arbeit bemüht, experimentelles Material herbeizuschaffen und die bisherigen Kenntnisse zu erweitern.

---

<sup>1</sup> Ebenda, 3, 151 ff.; Centralblatt, 1899, I, 1233.

<sup>2</sup> Verh. der königl. Akad. der Wissensch, zu Amsterdam, Juli 1898. Centralblatt, 1898, II, 1194 und 1900, I, 392 f.



## B. Einleitende Vorbemerkungen.

Durch eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke,<sup>1</sup> die wir im Vorjahre ausgearbeitet und veröffentlicht haben, waren wir in der Lage, Dampfdichtebestimmungen von Substanzen tief unter ihrem normalen Siedepunkte mit großer Genauigkeit auszuführen. Indem wir daran giengen, unser Verfahren zu neuerlichen Bestimmungen der Dampfdichte des Schwefels zu verwerten, waren wir der Ansicht, dass, insoferne es uns befähigte, Bestimmungen bis 260° unter dem Siedepunkte des Schwefels auszuführen, wir hiedurch bis zu jenen genügend tiefen Temperaturen hinabsteigen könnten, bei denen sich die Dampfdichte constant erweisen würde, weil da — wie auch Ramsay glaubte — das große S-Molecül noch vollkommen stabil sein könnte, und — wie dies bei den Molecülen  $P_4$  und  $As_4$  in ziemlich weitem Temperaturintervalle der Fall ist — noch keinerlei merkliche Dissociation in kleinere Molecüle zeigen würde.

Unsere ersten, bei den Temperaturen des siedenden Chinolins (236°), Äthylbenzoat (214°) und Dimethylanilin (193°) ausgeführten Bestimmungen ergaben nun Zahlen, welche diese Ansicht zu bestätigen schienen, indem sie dem  $S_8$  entsprechenden Molekelgewicht von 256 überaus nahe kamen. Die auf  $O_2 = 1$  bezogenen Dichten wurden alle zwischen 7·5 und 7·9 gefunden (berechnet 8·0). Der Schluss auf Existenz und Beständigkeit eines Molecüles  $S_8$  mochte also wohl erlaubt erscheinen. Wir mussten aber bald einsehen, dass die Differenzen der gefundenen Werte die Fehlergrenze unserer Versuchsanordnung überschritten. Da wir außerdem eine vollkommene Beziehung zwischen der Größe der gefundenen Dichten und den angewandten Temperaturen und Drucken zu erkennen vermochten, so mussten wir der Erkenntnis Raum geben, dass der Schwefeldampf auch schon bei diesen tiefen Temperaturen sich im Dissociationszustande befinde.

Hiemit war es aber nicht mehr zulässig, aus den bei unseren Versuchen erhaltenen Dichten schlankweg eine Molekel-

<sup>1</sup> Bleier und Kohn, Monatshefte für Chemie, XX, S. 505 ff. und S. 909 ff.

größe  $S_8$  des Schwefels zu erschließen. Wir wären sonst in denselben Fehler verfallen, der seinerzeit zu der irrigen Annahme der Molekelgröße  $S_6$  geführt hatte. Denn inconstante, um den Wert 7·8 schwankende Dichten konnten ebenso gut einem im Dissociationszustande befindlichen Schwefelmolecüle  $S_9$  oder  $S_{10}$  entsprechen. Um einwandfrei nachzuweisen, dass  $S_8$  der wirkliche Wert des größten, im Dampfzustande noch existenzfähigen Schwefelmolecüles sei, blieb uns, da ein Herabgehen mit der Temperatur unter  $180^\circ$  aussichtslos und unthunlich war, nur der folgende, wohl mühevoll, aber exacte Weg. Wenn wir zeigen konnten, dass bei gleicher Temperatur und allmählich gesteigertem Drucke die Dichte des Schwefeldampfes sich dem Werte 8 immer mehr näherte, aber so allmählich, dass sie ihn nie überschreitet, also asymptotisch, und wenn sich diese asymptotische Annäherung an  $S_8$  für mehrere Temperaturen nachweisen ließ, dann war wohl mit zweifelausschließender Sicherheit dargethan, dass ein höheres Schwefelmolecül überhaupt nicht existiere und dass  $S_8$  die wahre Moleculargröße des Schwefels in Dampfform bei den tiefen Temperaturen darstelle.

Wir verhehlten uns nicht, dass der hier angedeutete Weg eine völlige Verschiebung unserer Aufgabe in sich schloss, die nun nicht mehr darauf hinausgieng, Molekelgrößen zu ermitteln, sondern Dissociationserscheinungen quantitativ zu verfolgen, und wir waren uns wohl bewusst, dass eine Erfolg verheißende Inangriffnahme dieses Problems ganz besondere Ansprüche an die Methodik stelle.

Abgesehen davon, dass irgendwelche Deductionen erst aus einer sehr großen Zahl in Einklang stehender Bestimmungen zu ziehen erlaubt sein würden, mussten die Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmungen bedeutend verschärft werden: Fehler von 2 bis  $2\frac{1}{2}\%$  nach jeder Seite, Limiten, die sonst bei Dampfdichtebestimmungen, insbesondere im Vacuum sicherlich als nicht zu weit gegriffen gelten dürften, durften, als die Beziehungen der Resultate vollkommen verwischend und den Gang der Isotherme in hohem Maße beeinflussend, nicht unterlaufen. Eine Fehlergrenze von höchstens  $1\%$  der Resultate war anzustreben und dies bei Bestimmungen, bei denen mit

Herabminderung des Anfangsdruckes und der Substanzmenge einerseits, mit Steigerung dieser beiden Factoren andererseits, um möglichst ausgedehnte Curven zu erhalten, bis zu den Extremen gegangen werden sollte, was eine bedeutende Erschwerung der Versuchsbedingungen in sich begreift.

Aber selbst wenn die Vervollkommnung der Methode das geforderte Höchstmaß der Genauigkeit gewährleisten konnte und wenn unseren Experimentalbefunden eine derartige Sicherheit innewohnen sollte, so war damit über den absoluten Wert der von uns erhaltenen Zahlen noch nicht entschieden. Es galt vor allem zu bedenken, ob unsere Methode überhaupt oder wenigstens in dem vorliegenden Falle die Möglichkeit bietet, für die Dampfdichte eines dissociierenden Körpers allgemein gültige Zahlen zu geben.

Denn da unsere Methode, gleich der von V. Meyer und Schall etc. das Princip der Sperrluft verwendet, musste zunächst klar gestellt werden, inwieweit sie des Mangels der genannten Methoden — bei dissociierenden Substanzen unbrauchbar zu sein — frei ist. Da die Erwägungen, aus welchen wir die Überzeugung von der Anwendbarkeit unserer Methode geschöpft haben, nicht nur im Mittelpunkte der vorliegenden Arbeit stehen, sondern überhaupt von principieller Wichtigkeit für die Grenzen unseres Verfahrens sind, so sei es uns gestattet, dieselben im folgenden ausführlicher darzulegen.

## C. Anwendbarkeit der Methode bei dissociierenden Dämpfen.

### a) Vorbemerkungen.

Die Unbrauchbarkeit des V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahrens für dissociierende Dämpfe beruht, wie dies Nernst<sup>1</sup> insbesondere überzeugend darlegt, auf der Thatsache, dass bei diesem Verfahren der Partialdruck, unter dem sich die verdampfende Substanz befindet, kein constanter oder bestimmbarer ist. Er sinkt vielmehr vom Boden der Birne an, wo er, da hier der Substanzdampf als kaum mit der Sperrluft vermischt angenommen werden kann, gleich dem Atmosphären-

<sup>1</sup> Theoretische Chemie (2. A.), S. 246, 413.

druck gesetzt werden darf, bis zum Drucke 0 beim Entbindungsrohre. Die Verschiedenheit des Partialdruckes in den einzelnen Dampfschichten ist aber nur dann für das erhaltene Resultat irrelevant, wenn sich der untersuchte Dampf wie ein ideales Gas verhält.

Bei dissociierenden Dämpfen aber entspricht jeder Änderung des Druckes eine Änderung der Dichte. Die für die Dampfdichte erhaltenen Werte entsprechen demnach nicht einheitlichen Dichten, sondern stellen Durchschnittswerte vor, welche sich in jedem einzelnen Falle aus einer unendlich großen Anzahl von verschiedenen Dichten zusammensetzen. Gleicherweise ist auch der der gefundenen Dampfdichte entsprechende Druck ein Durchschnittswert. Es würde sich nun, um die bei den einzelnen Bestimmungen gefundenen Durchschnittsdichten nach der Größe der ihnen entsprechenden Drucke in Vergleich setzen zu können, darum handeln, die Größe dieser Durchschnittsdrucke zu ermitteln. Dies bedeutet aber eine Schwierigkeit, welche speciell für das V. Meyer'sche Luftverdrängungsverfahren eine schier unüberwindliche ist. Sie muss es aber nicht in allen Fällen sein, wo die Verdampfung einer dissociierenden Substanz bei Gegenwart eines indifferenten Gases vor sich geht. Man muss sich nur der Art des Einflusses des indifferenten Gases auf den dissociierenden Dampf bewusst bleiben und bedenken, dass dieser Einfluss keineswegs ein regelloser — etwa durch Contactwirkung Dissociation hervorrufer — ist, sondern dass das indifferente Gas einfach als Verdünnungsmittel wirkt. Infolge dessen muss es unter Umständen möglich sein, wenigstens die relativen Beziehungen der Größe der oben erwähnten Durchschnittsdrucke zu ermitteln. Die Vermischung mit dem indifferenten Gase bedeutet — wie die Gesetze der Dissociation lehren — eine Volumzunahme, und die Größe dieser Volumzunahme (gleich Druckverminderung) entspricht natürlich der Menge (Partialdruck) des sich vermischenden indifferenten Gases. Kennt man also in den einzelnen Versuchen die Menge des Substanzdampfes einerseits (d. h. den Partialdruck der dissociierenden Substanz), kann man aber auch andererseits die Menge des sich vermischenden Sperrgases regeln, so muss sich einleuch-

tenderweise auch bei Gegenwart eines indifferenten Gases das Verhältnis der Dichten dissociierender Dämpfe bestimmen lassen, für die das Verhältnis der ihnen entsprechenden Drucke ermittelt werden kann, d. h. es müssen sich die für die Construction von Dissociationsisothermen notwendigen Vergleichswerte gewinnen lassen.

**b) Erzielung relativ vergleichbarer Werte.**

In dieser Beziehung eben ist unser Verfahren dem V. Meyer'schen weit überlegen, indem es im Gegensatze zu diesem erlaubt, *conforme Änderungen* des Partialdruckes des Substanzdampfes (Vergrößerung der einzubringenden Menge der Substanz) und der Menge des indifferenten Sperrgases (Erhöhung des Anfangsdruckes) vorzunehmen, während bei dem V. Meyer'schen Verfahren die Variation nur einseitig (mit der Substanzmenge) gemacht werden kann. Wenn wir nun mit Hilfe unserer Methode von zwei Dampfdichtebestimmungen unter sonst gleichen Umständen (Form und Größe der Birne, Temperatur, Art und Höhe der Anheizung, Versuchsanordnung und Ausführungsmodus) die zweite unter dem doppelten Anfangsdrucke mit der doppelten Substanzmenge (welch letztere doppelte Druckzunahme hervorruft) ausführen, so ist es klar, dass die bei der zweiten Bestimmung gefundene Dichte einem doppelt so großen Durchschnittsdrucke zugehört als die erste, wobei wir über die absolute Größe dieses Durchschnitts-(Gesamt-)Druckes uns vorläufig jeder Annahme enthalten können. Denn wenn wir uns in den beiden Bestimmungen den Dampf in übereinander liegenden Schichten getheilt denken, wobei wieder über die absolute Vertheilung von Substanzdampf und Sperrgas in diesen Schichten keinerlei Annahme gemacht zu werden braucht, so wird jedenfalls bei der zweiten Bestimmung jede der entsprechenden Schichten doppelt so viel Dampf, aber auch doppelt so viel Sperrgas enthalten wie bei der ersten, oder, was dasselbe ist, in jeder der correspondierenden Schichten wird bei der zweiten Bestimmung sowohl das Sperrgas als auch der Substanzdampf einem doppelt so großen Drucke entsprechen, infolge dessen muss auch der Durchschnittswert des Gesamtdruckes bei der zweiten

Bestimmung doppelt so groß sein wie bei der ersten. Das gleiche gilt, wenn wir 3, 4... $n$ -fache Substanzmenge nehmen und conform den Anfangsdruck auf das 3, 4... $n$ -fache steigern. Es ist daher mit Hilfe einer derartigen Versuchsreihe ermöglicht, die Änderung der Dichte eines dissociierenden Gases bei Vergrößerung des Druckes auf das 2, 3, 4... $n$ -fache festzustellen, d. h. die Werte für die Construction einer Dissociationsisotherme zu gewinnen, deren Gestalt von der absoluten Größe der Drucke unabhängig ist, und deren Verlauf auch dann richtig bliebe, wenn wir diese Drucke in einem absolut ganz falschen Maße ausdrücken würden.<sup>1</sup> Und es genügte eine derartige Versuchsreihe, um die von uns aufgegriffene Frage zu beantworten, ob die Dissociationsisothermen des Schwefels sich mit steigendem Drucke dem Werte  $S_8$  asymptotisch nähern, woraus, wie wir oben gezeigt haben, sich die Moleculargröße des dampfförmigen Schwefels ergibt.

Aber wir wollten begreiflicherwise auch versuchen, den von uns aufgefundenen zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Druck und Dichte des Schwefeldampfes bei den verschiedenen Temperaturen, über ihre relative Giltigkeit hinausgehend, einen absoluten Wert zu verleihen, und waren bemüht, den Zusammenhang zwischen Dichten und Drucken bei den von uns herangezogenen Temperaturen in absoluten, allgemein

---

<sup>1</sup> Es ist nun leicht ersichtlich, dass man mit Hilfe der V. Meyer'schen Methode keine Dissociationsisothermen ermitteln kann. Denn eine Vergrößerung der eingebrachten Substanzmenge bringt nicht gleichzeitig eine conforme Änderung in der Menge des Sperrgases hervor. Wenn man also von vorneherein den Einfluss der Verdünnung durch das Sperrgas seiner quantitativen Seite nach nicht kennt, so ist es im allgemeinen unmöglich, regelmäßige, vergleichbare Werte zu erhalten. Infolge dessen haben ja auch die Versuche von Biltz (l. c.) im Phosphorpentasulfiddampf, bei denen er einfach die Substanzmenge fortwährend steigerte, keinen zu theoretischen Schlüssen berechtigenden Wert. Hingegen kann man, worauf schon V. Meyer (Ber., 21, 2018) hingewiesen hat, mit Hilfe seines Verfahrens Dissociationsisobaren ermitteln, indem man in der gleichen Birne bei verschiedenen Temperaturen die gleiche Substanzmenge verdampft. Eine praktische Verwertung hat diese Anregung V. Meyers, soviel uns bekannt ist, bei der Verfolgung von Dissociationserscheinungen noch nicht gefunden. Unser Verfahren gestattet selbstverständlich neben der Ermittlung von Dissociations-Isothermen auch die der Isobaren.

giltigen Zahlen hinstellen. Da wir die Dampfdichten in ihren absoluten Größen bestimmt hatten, handelte es sich nur darum, für die zu ihnen gehörigen Drucke, die uns nach dem oben Dargelegten nur in ihrem Verhältnisse zu einander bekannt waren, die absoluten Werte zu ermitteln, eine Aufgabe, deren Lösung die Kenntnis der Abhängigkeit der Dampfdichten des Schwefels vom Drucke, die uns unsere Dissociationsisothermen lehrten, ermöglichte. Aus ihnen erfloss uns auch die Erleichterung, uns mit einer nur angenäherten Angabe der Drucke, auf die die gefundenen Dampfdichten zu beziehen sind, begnügen zu können, da bei den niederen Temperaturen, bei denen wir unsere Untersuchungen ausführten, eine geringe Druckänderung kaum von Einfluss auf die an und für sich schon so geringe Dissociation des Schwefels erscheint.

### c) Ermittlung der absoluten Druckgrößen.

Die Erwägungen, von denen wir uns leiten ließen, waren die folgenden. Unter den Dichtebestimmungen dissociierender Dämpfe bei Gegenwart eines indifferenten Gases sind zwei ideale Grenzfälle möglich, für die die Ermittlung der den Dichten zugehörigen Drucke absolut richtig erfolgen kann. Der eine Fall tritt ein, wenn zum Zeitpunkte der Bestimmung absolut keine Vermischung des Substanzdampfes mit dem indifferenten Gase stattgefunden hat; dann ist der der Dissociationsgröße entsprechende Druck, wie leicht einzusehen, gleich der Summe des Partialdruckes der verdampfenden Substanz mehr dem Drucke des indifferenten Gases, d. h. in unserem Falle, wenn wir mit  $\pi$  den Anfangsdruck bezeichnen, unter dem wir die Bestimmung beginnen, und mit  $p$  die am Manometer abgelesene Druckzunahme (welche dem Partialdrucke des verdampfenden Schwefels entspricht)  $P = p + \pi$ .

Diesen Fall könnte man sich bei unserem Verfahren eingetreten denken, wenn nach erfolgter Vergasung der Schwefeldampf gänzlich am Boden der Birne liegend und mit dem darübergeschichteten Sperrgase noch gar nicht vermischt angenommen würde.

Der zweite Grenzfall ist der, dass am Ende der Bestimmung eine vollkommene Vermischung des Substanzdampfes mit

dem indifferenten Gase stattgefunden hat, wie dies z. B. bei der Methode von Malfatti und Schoop oder bei der von Biltz verwendeten Modification des Dumas'schen Verfahrens zutrifft. Dann lehren die Gesetze der Dissociation, dass der für die Dissociation in Betracht kommende Druck gleich ist dem Partialdrucke des dissociierenden Dampfes allein, der durch die Gegenwart des indifferenten Gases dann ganz unbeeinflusst bleibt. Für uns würde dieser Fall auszudrücken sein durch die Form  $P = p$ .

Für alle anderen, und zwar sind das die für die Luftverdrängungsverfahren praktisch vorkommenden Fälle, compliciert sich die Berechnung, und der der gefundenen Dampfdichte entsprechende Druck stellt einen Durchschnittswert vor, der sich zwischen diese beiden Grenzfälle einschließen lässt.

Dies trifft auch für unsere Bestimmungen zu, bei denen im Augenblicke der erfolgenden Ablesung die Diffusion des Substanzdampfes mit dem Sperrgase nicht nur eingetreten, sondern auch ziemlich weit vorgeschritten gelten kann. Die vollkommene Gleichförmigkeit, mit der wir unsere Bestimmungen ausführen, bietet uns einige Gewähr dafür, dass in den einzelnen Fällen die Diffusion so ziemlich gleich weit vorgeschritten ist, indem wir in genauer Übereinstimmung den Versuch dann als beendet ansehen, wenn nach constant erschienenem Maximum der Druckerhöhung ein Sinken des Manometers anzeigt, dass der Schwefeldampf entgegen seiner Schwere bis in den kalten Außenraum hinein zu diffundieren beginnt. Dann ist auch sicherlich der größere Theil des Sperrgases — das übrigens bei den von uns gewählten kleinen Anfangsdrucken  $\pi$  in absolut geringer Menge vorhanden ist — mit dem Schwefeldampfe vermischt, und es ist nur mehr ein kleiner Bruchtheil unvermengt übrig. Es ist nun einleuchtend, dass die absolute Größe des gesuchten Durchschnittsdruckes von der Größe dieses Bruchtheiles »  $\frac{\pi}{n}$  « abhängt, und dass der Ausdruck für den Durchschnittsdruck  $P$  die Form annehmen wird  $P = p + \frac{\pi}{n}$ , eine Größe, die sich in die oben abgeleiteten



Limiten des Maximums  $p+\pi$  und des Minimums  $p^1$  einschließt.

Die Frage nach der exacten Bestimmbarkeit der absoluten Größe des Druckes ist also die nach der Größe des Bruchtheiles  $\frac{\pi}{n}$ , und es ist nun schon ersichtlich, dass die Bestimmung der unseren Dichten entsprechenden Drucke mit keinem großen absoluten Fehler wird behaftet sein können, da bei unseren kleinen Werten von  $\pi$  sowohl  $\frac{\pi}{n}$ , als schlechtestenfalls  $\pi - \frac{\pi}{n}$  noch sehr kleine Größen darstellen werden.<sup>2</sup>

Was nun die thatsächliche Größe dieses Bruchtheiles  $\frac{\pi}{n}$  betrifft, so lässt sich theoretisch über dieselbe nur aussagen, dass nach unserer gesammten Versuchsanordnung und nach dem Wesen unseres Verfahrens dieser Bruchtheil sicherlich kleiner als  $\frac{\pi}{2}$  sein wird, und dass er mit steigender Temperatur, mit der ja die Diffusionsgeschwindigkeiten erheblich wachsen, ein immer kleinerer werden wird. Weitere theoretische Ableitungen der absoluten Größe dieses Bruchtheiles erschienen

<sup>1</sup> Bei noch nicht völlig diffundiertem Dampfe können einige kleinste Theilchen des Schwefeldampfes allerdings auch einen bedeutend kleineren Partialdruck wie  $p$  haben. Doch ergibt sich aus dem Verlaufe unserer Dissociationsisothermen, aus denen ja die Art der Abhängigkeit der Größe der Dichte von einer Verringerung des Druckes erhellt, dass speciell in unserem Falle die Setzung von  $p$  als Minimalgrenze für den Durchschnittsdruck in aller Strenge gilt. Alle anderen Suppositionen involvieren einen größeren Durchschnittsdruck. Die mathematischen Calculationen, die uns zu diesem Resultat geführt haben, hier wiederzugeben, würde zu weit gehen.

<sup>2</sup> Es ist klar, dass dieser Bruchtheil  $\frac{\pi}{n}$  nicht in voller Strenge den unvermischten Bruchtheil des Sperrgases, sondern nur einen für die rechnerische Behandlung nothwendigen Durchschnittswert darstellt; denn thatsächlich ist das im oberen Theile der Birne befindliche Sperrgas nicht vollständig unvermischt, sondern es enthält doch geringe (nach abwärts steigende) Mengen von Schwefeldampf. Es leuchtet ein, dass diese erlaubte Annäherung keinen großen Fehler für die Druckberechnung verursachen kann, da ja diesem Durchschnittswert für die Vertheilung im oberen Theile des Verdampfungsgefäßes der Durchschnittswert für die Vertheilung im unteren Theile der Birne gegenübersteht.

uns unfruchtbar und nicht einwandfrei, und wir haben es vorgezogen, den Weg des Experimentes zur Beantwortung dieser Frage zu gehen.

Neben jenen Versuchsreihen, die zur Ermittlung der vorhin besprochenen (relativen) Dissociationsisothermen gedient hatten und bei denen, wie wir oben auseinandergesetzt haben, wir conforme Änderungen des Partialdruckes der verdampfenden Substanz  $p$  und des Anfangsdruckes  $\pi$  hatten eintreten lassen, haben wir sohin eine große Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei denen wir bei annähernd gleicher Substanzmenge nur den Anfangsdruck  $\pi$  auf das 2, 3, 4... $n$ -fache steigerten. Die Vergleichung der bei solchen Versuchsreihen gewonnenen Resultate ließ nun den quantitativen Einfluss des Anfangsdruckes auf die Größe der Dichten oder — ein Rückschluss, der nach unseren schon gewonnenen Kenntnissen möglich war — auf die Größe des ihnen entsprechenden Gesamtdruckes klar erkennen. Die gefundenen Dampfdichten wurden nämlich für die Construction von Isothermen in der Weise benützt, dass als Ordinaten die Dichtewerte dienten, und als Abscissen die entsprechenden Drucke aufgetragen wurden, und zwar dies zunächst auf zweierlei Weise, indem als entsprechender Druck einmal  $p+\pi$ , das anderemal  $p$  in Rechnung genommen wurde.

Wie zu erwarten war, zeigten bei der ersteren Art der graphischen Darstellung die einzelnen Bestimmungen eine bedeutend größere Abweichung von der idealen Curve, die sich aus den relativen Dissociationsisothermen hatte erschließen lassen, als bei der zweiten Art, und zwar waren es besonders die Bestimmungen, bei denen unverhältnismäßig hohe Anfangsdrucke gewählt worden waren, bei denen diese Abweichungen am stärksten zutage traten. Auch darin stimmten die Ergebnisse der Versuche mit den aus der Theorie abgeleiteten Voraussichten überein, dass bei der ersten Art der graphischen Darstellung die gefundenen Dichten in diesen Fällen zu klein, bei der zweiten Art der Darstellung dieselben im Verhältnisse zu den anderen Bestimmungen als zu hoch erschienen.

Schon das Ausmaß dieser Abweichungen der eben besprochenen extremen Bestimmungen von der idealen Curve

gab zu erkennen, dass ein kleinerer Bruchtheil als die Hälfte des Anfangsdruckes in Rechnung zu ziehen sein müsse, und indem wir sohin des weiteren Isothermen in der erwähnten Weise, aber unter Auftragung der Drucke  $p + \frac{\pi}{2}$ ;  $p + \frac{\pi}{3}$ ,  $p + \frac{\pi}{4}$ ,  $p + \frac{\pi}{5}$  ... construierten, zeigte es sich, dass jene graphische Darstellung am vollständigsten mit der idealen Curve zusammenfiel, bei der als den Dichten entsprechender Gesamtdruck der Wert  $P = p + \frac{\pi}{3}$  angenommen war. Nur für die Diphenylaminisotherme erschien der Wert  $p + \frac{\pi}{4}$  als der der Wahrheit näher kommende, ein Resultat, das gleichfalls nach der Theorie zu erwarten stand.

Fragen wir nun um die Größe des Fehlers, den wir durch Aufstellung der von uns als absolute Werte des Gesamtdruckes gesetzten Ausdrücke

$$P = p + \frac{\pi}{3},$$

respective (für Diphenylamin 310°)

$$P = p + \frac{\pi}{4}$$

schlimmstenfalls begehen können, so gibt uns auch darüber der Verlauf der (relativen) Dissociationsisothermen (die wir unabhängig von jeder absoluten Druckmessung ermittelt hatten) genügenden Aufschluss. Diese Isothermen zeigen uns, dass einer Druckänderung von 100% im allgemeinen eine Änderung der Dampfdichte von höchstens 2 bis 3% entspricht, in den Theilen der Isotherme, die der Asymptote (8) nahe liegen, um noch viel weniger, nur in den Theilen der Diphenylisotherme, die sich von ihr schon weit entfernen, um ein geringes mehr bis zu 4.5%. Es würde also ein Fehler in der absoluten Druckmessung um 100% einen Gesamtfehler in den von uns gegebenen Zahlen von durchschnittlich 2 bis 3% involvieren.

Nun ist der Fehler, den wir durch Setzung von  $p + \frac{\pi}{3}$  statt  $p + \frac{\pi}{4}$  oder  $p + \frac{\pi}{2}$  — andere Positionen sind ja nach

den graphischen Darstellungen der von uns erhaltenen Versuchsergebnisse ausgeschlossen —, also die Fehler von  $\frac{\pi}{4}$ , respective  $\frac{\pi}{6}$  oder  $\frac{\pi}{12}$  an der Gesamtgröße von  $P$  gemessen.

wie sich aus den später angeschlossenen Tabellen ergibt, im allgemeinen weit weniger als 30% dieses  $P$ . Dieser Fehler involviert demnach einen Gesamtfehler in unseren absoluten Zahlenwerten von im allgemeinen weniger als 1%. (Nur für die Dampfdichten, welche um 6 liegen, steigt er bis zu 2%.) Es hat also denselben Effect, wie wenn wir die Drucke in völlig einwandfreier Weise bestimmt und in der Ermittlung der Dichten einen Fehler von — im allgemeinen — 1% begangen hätten. Da wir nun, wie wir im folgenden zeigen werden, die Bestimmung der Dichten selbst mit großer Exactheit ausgeführt haben, so sind die von uns in den Tabellen niedergelegten absoluten Zahlen, welche die den verschiedenen Drucken entsprechenden Dichten des Schwefeldampfes für fünf Temperaturen enthalten, mit Fehlern von nicht mehr als 1 bis 2% behaftet, Resultate, die besser kaum mit irgend einer anderen Methode der Dampfdichtebestimmung zu erzielen sein dürften.

Wir hegen die Überzeugung, gezeigt zu haben, dass unsere Methode, trotzdem sie, wie wir nochmals betonen wollen, im allgemeinen und a priori nicht einwandfrei die quantitative Verfolgung von Dissociationserscheinungen gestattet, in der von uns hier näher ausgeführten Weise diesem Zwecke dienstbar gemacht werden kann, und dass sie speciell in dem uns beschäftigenden Falle demselben vollkommen entsprochen hat.

#### D. Vervollkommnung der Methode und Erhöhung der Genauigkeit derselben.

Wir haben im vorhergehenden wiederholt betont, und es ist insbesondere aus dem eben Dargelegten klar ersichtlich geworden, dass die Vorbedingung für den Wert unserer Schlüsse die größte Genauigkeit der erhaltenen Resultate sei. Wir müssen also zunächst zeigen, dass die von uns angewandte Bestimmungsmethode die geforderten so genauen Resultate zu

liefern vermag. Man darf nun über die unter gegebenen Umständen erzielbare Genauigkeit des von uns eingeführten Verfahrens der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke<sup>1</sup> nicht aus jenen Belegbestimmungen urtheilen, die wir seinerzeit zum Beweise der allgemeinen Verwendbarkeit desselben angeführt haben. Diese Bestimmungen weisen häufig einen Fehler von 1 bis 2%<sub>0</sub> auf, extreme Bestimmungen, d. h. solche, bei denen eine große Siedepunktsdifferenz zwischen verdampfender Substanz und Heizdampf zu überwinden und die abzulesende Druckerhöhung demnach eine kleine sein musste, auch mehr. Dass wir damals von vorneherein auf die Erzielung einer größeren Genauigkeit verzichteten, geht schon daraus hervor, dass wir bei den Ablesungen die Zehntel- und selbst die halben Millimeter vollständig vernachlässigten und immer auf ganze abrundeten. Es kam uns eben damals nur darauf an, die allgemeine Verwendbarkeit unseres Verfahrens zu Molekulargewichtsbestimmungen als eines bequemen und rasch zum Ziele führenden zu erweisen, und es war unnöthig, eine größere Genauigkeit der Resultate zu erzwingen, als sie von jedem, der die Methode zu dem gedachten Zwecke benützt, angestrebt und benöthigt wird. Im Gegensatze hiezu lag es im Wesen der vorliegenden Arbeit, gerade auf eine möglichst große Exactheit der Resultate das Hauptgewicht legen zu müssen, und das unter den schwierigsten Verhältnissen.

Die Schwierigkeit der Erzielung so genauer Resultate lag nun gerade darin, dass wir 150 bis 250° unterhalb des Siedepunktes des Schwefels arbeiteten, und dass wir außerdem bei dem geringen Spielraume, der uns für die Variation des Druckes zur Verfügung stand, gezwungen waren, in jeder Richtung bis zu den Extremen zu gehen. Während bei den niedrigsten Drucken die Substanzmengen 4 bis 5 *mg* und die Ablesungen (selbstverständlich am Paraffinölmanometer gemessen) nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  bis 1 *mm* Hg betrugten, wurden bei den Bestimmungen des anderen Extrems bei hohen Drucken wieder die Substanzmengen so gesteigert, dass bei der dadurch statt habenden langsamen Verdampfung stets die Gefahr der vor-

<sup>1</sup> I. Mittheilung: Monatshefte für Chemie, Bd. XX, S. 505 ff.; II. Mittheilung: Monatshefte für Chemie, Bd. XX, S. 909 ff.

zeitigen Condensation des Schwefeldampfes im Außenraume (Diffusionsfehler) bestand. (Die Dauer der Verdampfung variierte in den beiden Extremen zwischen 5 Secunden und 9 Minuten.) Es ist natürlich, dass es uns eine recht große Anzahl missglückter Versuche kostete, bis wir die Limiten der Variationsmöglichkeiten festgestellt hatten.

Um nun unter den angedeuteten Verhältnissen den Bestimmungen die nöthige Genauigkeit und Sicherheit zu geben, bedurfte es also nach verschiedenen Seiten einer Steigerung der Exactheit des Arbeitens und einer solchen Vervollkommnung der Methode, dass dieselben unseren erhöhten Ansprüchen genügen konnten. Wir haben für die erdrückende Mehrzahl unserer Bestimmungen das in unserer II. Mittheilung über »Dampfdichtebestimmungen bei beliebigem Drucke« beschriebene Verfahren angewandt, nicht nur weil dasselbe für Bestimmungen in sehr starkem Vacuum das einzig verwendbare war, sondern auch für weniger gutes Vacuum, weil dasselbe im allgemeinen das bequemere und zugleich exactere erschien. Nur in den gebotenen Fällen, wenn die Druckerhöhung so groß war, dass das Paraffinölmanometer für die Messung derselben nicht mehr ausreichte (Nr. 1 und 2 der aufgenommenen Bestimmungen), haben wir uns des in der I. Mittheilung beschriebenen Quecksilbermanometers bedient, selbstverständlich auch unter Berücksichtigung aller im folgenden zu erwähnenden Cautelen.

Zunächst ist es selbstverständlich, dass auf die Wägung der einzuführenden Substanz große Sorgfalt verwendet wurde. Wir haben versucht, Wägungsfehler von  $\frac{1}{10} mg$  auszuschließen, wobei uns die unschwierige Wägbarkeit der compacten Schwefelstückchen sehr zu statten kam. Um auch diesen Fehler möglichst bedeutungslos zu machen, d. h. um auch bei den extremsten Bestimmungen nicht unter die Grenzen genauer Wägbarkeit gehen zu müssen, und um uns andererseits mit der Menge der einzuführenden Substanz in weiteren Grenzen bewegen zu können, haben wir für unsere gläsernen Verdampfungsbirnen weitaus größere Dimensionen gewählt, als bisher. Der Heizraum der von uns benützten Birnen betrug 800 bis 900  $cm^3$ , während der Außenraum infolge der engen Stiele der Birnen (der innere Durchmesser der letzteren betrug wie immer 6  $mm$ )

nicht viel über den gewohnten ( $12 \text{ cm}^3$ ) anstieg. Ein solches Verhältnis zwischen constant erhitztem Raume und Außenraum erhöhte eo ipso, wie aus den Ableitungen in unserer I. Mittheilung ersichtlich gemacht ist, die Genauigkeit der Bestimmungen. Andererseits ermöglichte die bedeutende Verlängerung der Birnenstiele (welche 50 bis 52 *cm* lang waren, wovon 40 *cm* sich innerhalb des Heizmantels befanden) eine viel bessere Anheizung.

Überhaupt wurde jetzt auf die Anheizung, die wir früher etwas sorglos behandelt hatten, die größte Sorgfalt verwendet. Die Heizflüssigkeiten wurden mehrmals bis auf einheitlichen Siedepunkt fractioniert und dieser im Laufe der Benützung wiederholt überprüft. Auch die absolute Höhe der Anheizung, welche durch die Länge der Stiele der Verdampfungsgefäße und durch die Höhe des Heizmantels gegeben ist, wurde immer mehr und mehr vergrößert. Denn je höher wir unsere Ansprüche an die Genauigkeit der Bestimmungen stellten, desto mehr mussten wir dafür sorgen, dass die Sicherheit der Bestimmungen nicht durch vorzeitige Diffusion des Dampfes in den oberen kalten Theil des Stiels der Birne gefährdet werde; der Heizmantel, der in Bezug auf die Höhe der Anheizung bis zu einer gewissen Temperatur erprobt war, reichte für höhere Temperaturen (insbesonders das Diphenylamin) nicht mehr aus. Schließlich genügte ein Heizmantel von 85 *cm* Höhe unseren gesteigerten Ansprüchen. Derselbe bestand aus  $2\frac{1}{2} \text{ mm}$  starkem Kupferblech und war an seinem Boden abgeflacht und stark verbreitert (bis zu einem Durchmesser von 18 *cm*), um für mehrere daruntergestellte Teclu-Brenner bequem Platz zu bieten. Um die Wärmeausstrahlung des Heizmantels zu verhindern, war derselbe von einem doppelten cylindrischen Mantel aus Eisenblech umgeben, welcher demnach als doppelter Luftmantel wirkte. In diesen Heizmantel wurde die Birne immer bis zu der gleichen Tiefe eingesetzt, und zwar derart, dass ungefähr 40 *cm* des Stiels noch von dem Heizdampfe umspült waren. Da der breite (untere) Theil der Birne auch durchschnittlich eine Länge von 40 *cm* besaß, so betrug die Heizhöhe im allgemeinen 80 *cm*.

Von größter Wichtigkeit war auch die Gleichmäßigkeit der Anheizung, und wir kamen zu der Erkenntnis, dass trotz des doppelten Luftmantels die Anheizung nur dann eine vollkommen sichere und von den Schwankungen des Gasdruckes unabhängige war, wenn der Heizdampf aus dem Mantel (wenigstens eine Viertelstunde lang vor dem Versuche bereits) ziemlich stark herausrauchte. Es ist selbstverständlich, dass dieser herausdampfende Qualm die Annehmlichkeit des Arbeitens nicht vermehrte, besonders da die basischen Dämpfe — ganz vornehmlich das Chinolin — von nicht zu leugnender übler Wirkung waren. Doch nur so war — dafür aber auch vollkommene — Temperaturconstanz zu erreichen. Diese äußerte sich in der vollkommenen Constanz des Paraffinöles im Differentialmanometer bei geschlossenem Hahne *b*.

Auf diese Beobachtung der vollkommenen Constanz des Manometers vor jeder Bestimmung wurde der größte Wert gelegt und die Substanz wurde nicht früher in den Verdampfungsraum einfallen gelassen, bevor nicht das Manometer bei geschlossenem Hahne *b* sich wenigstens 5 Minuten lang vollständig constant gezeigt hatte.

Die Ablesung an der Millimeterscala des Manometers konnte auch mit viel größerer Genauigkeit ausgeführt werden, als wir früher gedacht hatten. Zu diesem Zwecke wurde bei weißem Hintergrunde ein Kerzchen derart vorne schief oberhalb des Paraffinölniveaus gehalten, dass dasselbe einen scharf abgegrenzten dunkeln Meniscus zeigte, welcher sehr genau abgelesen werden konnte. Nach Erlangung einiger Übung waren unsere Ablesungen kaum mit einem Fehler von  $\frac{1}{10}$  *mm* behaftet, was circa  $\frac{1}{150}$  *mm* Quecksilbergengenauigkeit entspricht.

Die gleiche Sorgfalt wurde auch auf die Beobachtung der nach Beendigung der Verdampfung der Substanz wieder eintretenden Constanz des Manometerstandes gelegt. Diese Constanz musste eine wohl messbare Zeit (4 bis 5 Minuten für höhere Drucke, bei niedrigen Drucken genügen auch 1 bis 2 Minuten) dauern, ehe das Paraffinöl infolge eintretender Diffusion des Dampfes in den kalten Theil des Stieles langsam zu sinken begann, und es wurde unnachsichtlich jede Bestimmung ver-



worfen, die in Bezug auf eingetretene Constanz (»Diffusionsfehler«) nicht alle Zweifel ausschloss.

Welchen Erfolg die peinliche Beobachtung aller dieser Maßnahmen zur Erhöhung der Genauigkeit des Verfahrens gewährleistete, konnten wir am besten aus den Dampfdichtebestimmungen von reinem Cymol ersehen, die wir immer wieder zur Überprüfung der in Rechnung gezogenen Constanten, sowie zur Vergewisserung über die Exactheit unserer Versuchsanordnungen in unsere Schwefeldichtebestimmungen einflochten. Dieselben zeigten stets eine Übereinstimmung bis auf schlechtestenfalls  $0.3\%$ . Es lässt sich demnach unter günstigen Verhältnissen, wenn der Druck und die Ablesungen nicht allzu klein sind und die Verdampfung nicht zu schwierig erfolgt, bei Dampfdichtebestimmungen dieselbe Genauigkeit erreichen wie bei quantitativen Elementaranalysen.

Wenn nun auch bei den Bestimmungen der Schwefeldampfdichten infolge der vielen erschwerenden Umstände eine solche Übereinstimmung wie beim Cymol selbstredend nicht zu erzielen war, so kann man dennoch aus dem Gesagten auf die Genauigkeit unserer Resultate schließen. Und thatsächlich wichen unter gleichen Bedingungen unternommene Schwefeldichtebestimmungen (abgesehen von den extremsten Vacuumbestimmungen) nie um mehr als höchstens  $2\%$  von einander ab, und wir können sagen, dass in den später wiedergegebenen Tabellen sich keine einzige Bestimmung findet, deren Richtigkeit nicht durch die Resultate einer oder mehrerer anderer Bestimmungen erhärtet erscheint.

### E. Ausführung der Bestimmungen.

Der Apparat, dessen wir uns bei unseren Bestimmungen bedienen, war, wie bereits erwähnt, genau der in unserer II. Mittheilung über Dampfdichtebestimmung bei beliebigem Drucke (l. c.) beschriebene und daselbst in Figur 2 abgebildete. Nur haben wir den freien Ansatz des Hahnes *a* durch ein Kautschukschlauchstück dicht mit einem Dreiweghahne verbunden, der in der einen Stellung den Apparat mit der Quecksilber-, respective Wasserstrahlpumpe in Verbindung setzte, in der anderen die Füllung der Birne mit Stickstoff gestattete.

Denn obwohl die Verbindung des Schwefeldampfes mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft zu  $\text{SO}_2$  unter unseren Versuchsbedingungen nur zum geringsten Theile eintreten und keinen beträchtlichen Fehler verursachen konnte, eine Voraussetzung, die wir auch durch besonders angelegte Versuche bestätigt fanden, so haben wir doch die Berührung des Schwefeldampfes mit dem Luftsauerstoff sorgfältig vermieden, indem wir die Verdampfung des Schwefels in einer reinen Stickstoffatmosphäre vor sich gehen ließen. Dieser Stickstoff war aus Natriumnitrit-Chlorammonium unter Zusatz von Kaliumdichromat<sup>1</sup> bereitet, gereinigt und in einem Gasometer aufgespeichert. Aus diesem gelangte er unter Passierung von Reinigungs- und Trocknungsgefäßen durch eine gasdichte Leitung zu dem Dreiweghahn. Nachdem der Schwefel in den Warteraum eingeführt und die Anheizung in gewohnter Weise in Gang gesetzt war, wurde die Birne bei abgesperrem Vacuumreservoir evacuirt und hierauf durch den zweiten Weg des Dreiweghahnes mit reinem getrockneten Stickstoff gefüllt. Das nun nur noch wenig Luft (Sauerstoff) enthaltende Gasgemenge wurde wieder abgesaugt, wieder Stickstoff einströmen gelassen, leergepumpt, und diese Operation fünf- bis sechsmal wiederholt, so dass vor der Verdampfung sicherlich aller Sauerstoff aus dem Apparate verdrängt war.

Der Schwefel, den wir zu unseren Versuchen verwendeten, war von Trommsdorf bezogener reiner Stangenschwefel. Seine Reinheit war selbstverständlich durch eine Analyse geprüft.

0.1806 g des verwendeten Schwefels gaben, mit Salpetersäure und Bromwasser zu Schwefelsäure oxydiert und mit Baryumchlorid gefällt, 1.3149 g Baryumsulfat. Das entspricht 0.18058 g Schwefel oder 99.99<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Mit Hilfe eines scharfen Messers wurde der Schwefel in compacte Stückchen, die oberflächlich sorgfältig gereinigt und geglättet waren, geschnitten, in welcher Form eine sehr genaue Wägung möglich war. Die Einführung in den Warteraum der

---

<sup>1</sup> Die Entwicklung des Stickstoffes geht viel ruhiger, gleichmäßiger und weitaus reinlicher vor sich, wenn man, entgegen den bisherigen Vorschriften, zu der erwärmten Lösung von Chlorammon und Kaliumdichromat die Nitritlösung langsam tropfenweise zufließen lässt.

Birne geschah mit Hilfe eines aus Platinblech zusammengebogenen Säckchens, in dem der Schwefel vollständig geborgen und umhüllt ruhte, so dass er beim Herabfallen nicht mit dem heißen Stiele der Birne in Berührung kommen und etwas anschmelzen konnte.

Die Menge des für die Bestimmungen verwendeten Schwefels variierte von dem Minimum  $0\cdot0038\text{ g}$  bis zu dem Maximum  $0\cdot215\text{ g}$ .

Für die Vergleichbarkeit der Resultate wäre es am wünschenswertesten gewesen, wenn alle Bestimmungen in einem und demselben Verdampfungsgefäße hätten ausgeführt werden können. Leider war dies aber nicht möglich, da die Birnen infolge ihrer unhandlichen Form häufigen Brüchen ausgesetzt waren. Bei der schwierigen Herstellung dieser großen Glasgefäße war es auch nicht möglich, eine zerbrochene Birne durch eine neue von genau den gleichen Dimensionen und dem gleichen Inhalt zu ersetzen. Selbstverständlich wurde von jeder Birne, bevor dieselbe in Gebrauch genommen wurde, die Constante sowohl durch Umrechnung aus den Constanten der früher benützten Birnen, als auch jedesmal empirisch mit Hilfe wohlgereinigten Cymols gewissenhaftest bestimmt.

Da wir für die Ermittlung der Constanten Cymol benützt haben, so beziehen sich unsere gefundenen Molekelgewichte eigentlich nicht auf  $\text{O}_2 = 32$ , sondern auf  $\text{C}_{10}\text{H}_{14} = 134$ , was aber keinen nennenswerten Unterschied macht.

Der Einfluss der Verschiedenheit der Birnen auf das Mischungsverhältnis zwischen Schwefeldampf und Stickstoff, welcher ja für den durchschnittlichen Dissociationszustand des Schwefeldampfes maßgebend ist, war zwar gewiss nicht ganz belanglos, aber bei der Ähnlichkeit der Formen und approximativen Gleichheit der Dimensionen — außer Birne 1, die zwar in gleicher Form und gleichen Größenverhältnissen geblasen, aber weitaus kleiner war — doch so gering, dass der Vergleichbarkeit der Resultate kein Abbruch geschehen konnte, wie man sich aus den später angeführten Tabellen überzeugen kann. Übrigens haben wir, da es vielleicht für eine spätere Benützung der von uns gegebenen Zahlen nothwendig erscheinen mag, die Dimensionen der einzelnen Verdampfungs-

gefäße genau zu kennen, dieselben in einer kleinen Tabelle zusammengestellt, die wir hier wiedergeben.

Tabelle 1.

Dimensionen der zu den Dichtebestimmungen verwendeten Gefäße.

Nr.	Länge	Äußerer Durchmesser	Länge des Stieles	Volumen	Wandstärke	Anzahl der mit der Birne ausgeführten Bestimmungen
	des unteren verbreiterten Theiles					
1	31 <i>cm</i>	43 <i>mm</i>	52 <i>cm</i>	393 <i>cm</i> <sup>3</sup>	dünnwandig	14
2	37	59	49	830	mittelstark	14
3	40	58	50	873	dickwandig	2
4	37·5	59	50	838	dickwandig	25
5	36	61	50	907	dünnwandig	20
6	38	59	49	856	dickwandig	13
7	40	51	48	774	dünnwandig	1
8	37·5	59	50	858	mittelstark	1

Die Reinigung der benützten Birnen von dem in ihnen niedergeschlagenen Schwefel bereitete uns anfänglich nicht geringe Schwierigkeiten, da der Schwefel sich zum größten Theile in unlöslichen Modificationen vorfand und durch keines der bekannten Lösungsmittel zu entfernen war. Am raschesten führte uns, wie wir später fanden, folgende Reinigungsmethode zum Ziele. Wir brachten sofort nach jeder Bestimmung in die noch warme Birne etwas gefälltes  $\text{CaCO}_3$ , mit dem sich der Schwefel durch trockene Erwärmung zu  $\text{CaS}$  vereinigt. Dieses wurde durch verdünnte Salzsäure ausgewaschen und die letzten noch verbliebenen Spuren von rein vertheiltem Schwefel mit Hilfe von Toluol entfernt. Bei der Verwendung von Diphenylamin als Heizflüssigkeit wurde uns die Reinigung der Verdampfungsgefäße insofern erleichtert, als bei der Temperatur vor  $310^\circ$  sich der Schwefeldampf spontan mit dem Sauerstoffe der Luft verband, wenn wir nach Beendigung der Bestimmung Luft in den noch nicht abgekühlten Apparat einströmen ließen.

Dann trat (lange ehe sich der Druck mit dem äußeren Atmosphärendrucke ausgeglichen hatte) unter Erscheinung der bläulichen Schwefelflamme eine explosionsartige Verbrennung des Schwefels ein.

Eine ganz besondere Erschwerung in der Ausführung der Bestimmungen bestand darin, dass wir auf Grund der in Kapitel »Anwendbarkeit der Methode« dargelegten Erwägungen gezwungen waren, den Anfangsdruck im Verhältnisse zu der durch die Verdampfung erfolgenden Druckzunahme möglichst klein zu wählen, um den bei der absoluten Druckbestimmung begangenen Fehler von vorneherein möglichst klein zu machen. Es war infolge dessen unmöglich zu vermeiden, dass wir in sehr vielen Fällen den Anfangsdruck thatsächlich zu klein wählten, so dass ein Theil des Schwefeldampfes noch vor erfolgter Ablesung in den kalten Theil des Stieles der Birne diffundirte, wodurch naturgemäß die Resultate etwas zu hoch ausfielen. Auf diese Weise sind uns im ganzen ungefähr 70 Bestimmungen durch den Diffusionsfehler missglückt.<sup>1</sup>

Namentlich im Diphenylamindampf waren wir schließlich gezwungen, bei sehr starkem Vacuum die Anfangsdrucke höher zu wählen, als es ursprünglich in unserer Absicht lag, nachdem wir zunächst circa 40 mehr oder weniger zweifelhafte Bestimmungen bei dieser Temperatur ausgeführt hatten. Die auffallend größere Diffusiongeschwindigkeit des Schwefeldampfes bei 310° gegenüber den niedrigeren Temperaturen erklärt sich wohl theilweise aus dieser höheren Temperatur

---

<sup>1</sup> Es mag scheinen, als ob wir durch größere Aufmerksamkeit diese verlorene Mühe hätten ersparen können. In Wirklichkeit war es aber anfänglich äußerst schwierig zu beurtheilen, welche Bestimmungen fehlerhaft waren, da die Diffusion durchaus nicht immer sofort in starkem Maße auftrat und die fehlerhaften Resultate gewöhnlich nur um 1 bis 5% zu hoch waren. Erst nach Erlangung größerer Übung konnten wir eine ziemliche Sicherheit in der Beurtheilung derartiger Bestimmungen gewinnen (das Hauptcriterium für den Diffusionsfehler bestand, wie schon erwähnt, in der Dauer der Constanz des Manometerstandes am Ende der Verdampfung). Da wir übrigens jede nur einigermaßen zweifelhafte Bestimmungen ausgeschieden und sofort mit etwas größerem Anfangsdrucke wiederholt haben, so können wir behaupten, dass die in die Tabellen aufgenommenen Bestimmungen von diesem Fehler sicher frei sind.

selbst, mit der die Diffusionsgeschwindigkeit im quadratischen Verhältnisse wächst, theilweise aber auch aus der Verkleinerung der Schwefelmolecüle. Dieser Schwefeldampf enthält bei starkem Vacuum offenbar bereits eine größere Anzahl von  $S_2$ -Molecülen (besonders im oberen Theile der Birne), welche naturgemäß bedeutend rascher entgegen ihrer Schwere nach oben diffundieren als die schweren  $S_8$ -Molecüle, zumal ihr specifisches Gewicht nun nicht mehr so unverhältnismäßig größer ist als das des Stickstoffes.

### F. Die Resultate.

Im folgenden wollen wir uns nun erlauben, die Resultate mitzutheilen, die wir bei 90 von uns ausgeführten Bestimmungen erhalten haben. Diese hier niedergelegten Bestimmungen stellen nur den kleineren Theil der von uns im Verlaufe unserer Untersuchung durchgeführten vor. Aber wir haben von unseren Bestimmungen, deren Gesamtzahl gegen 200 betrug, nur diejenigen aufgenommen, die nach jeder Richtung hin uns als vollkommen einwandfrei galten.

Wir geben unsere Resultate einerseits in Form von Tabellen, anderseits in Form graphischer Darstellung, in beiden Formen als Isothermen auf Grund der von uns herangezogenen Untersuchungstemperaturen von 310, 262, 236, 214 und 192°, die wir durch Verwendung der Heizrämpfe Diphenylamin, beziehungsweise Amylbenzoat, Chinolin, Äthylbenzoat und Dimethylanilin erzeugt haben.

In den Tabellen bedeutet die erste Colonne die forlaufende Nummer der aufgenommenen Bestimmungen, die zweite bis vierte Colonne bezieht sich auf die für die Bestimmung benützte Birne, deren Dimensionen ja, wie bereits erwähnt, nicht ganz ohne Einfluss auf das Resultat sind, die fünfte Colonne enthält die für die Bestimmung verwendete Substanzmenge in Grammen, die sechste den Anfangsdruck ( $\pi$ ) in Millimetern Hg, die siebente die Ablesung am Paraffinölmanometer, die achte die Reduction dieser Ablesung auf Millimeter Hg, welche nichts anderes als der Partialdruck des Schwefeldampfes ( $p$ ) ist; in der neunten Colonne findet sich das auf Grund dieser Ablesung (7.) und der »Constante« (4.) nach bekannter Formel berechnete scheinbare

Molekelgewicht des Schwefels ( $M$ ), in der zehnten Colonne ist  $D$  die auf  $O_2 = 1$  bezogene Dampfdichte, welche für den Schwefel gleichbedeutend ist mit der Anzahl der Atome im Molecüle, die letzte Colonne endlich enthält den der gefundenen Dampfdichte entsprechenden Durchschnittsdruck  $P$ , welcher, wie oben erläutert wurde, für die Diphenylaminbestimmungen nach der Form  $p + \frac{\pi}{4}$ , für die übrigen Bestimmungen nach der Form  $p + \frac{\pi}{3}$  berechnet ist.

**Tabellarische Zusammenstellung der bei unseren Bestimmungen erhaltenen Resultate.**

Nr.	Verwendete Birne			$S$ g	$\pi$ mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	$p$ mm Hg	$M$	$D$ $O_2 = 1$	$P$ mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum $cm^3$	Con- stante mm Paraf- finöl							
Tabelle 2. Bestimmungen im Diphenylamin $t = 310^\circ$ .										
1	1	393	86·1*	0·1167	39	—*	42·3*	237·5	7·42	52·0
2	4	838	41·9*	0·2131	44·5	—*	38·1*	234·4	7·33	49·2
3	1	393	1316	0·0958	45·4	530	31·2	237·9	7·43	42·5
4	2	830	644	0·1792	44·2	493·5	29·0	233·9	7·31	40·0
5	1	393	1316	0·0955	34·5	529	31·1	237·6	7·43	39·7
6	1	393	1316	0·0947	29	528·5	31·1	235·8	7·37	38·3
7	1	393	1316	0·0891	27·8	497·0	29·2	235·9	7·37	36·1
8	1	393	1316	0·0865	27·0	480·7	28·3	236·8	7·40	35·0
9	2	830	644	0·1730	27	478	28·1	233·1	7·28	34·8
10	1	393	1316	0·0793	27	444·5	26·1	234·8	7·34	32·9
11	2	830	644	0·1603	26	447	26·3	230·9	7·22	32·8
12	1	393	1316	0·0764	23·5	432	25·4	232·7	7·27	31·3

\* Diese beiden Bestimmungen wurden mit dem Hg-Manometer ausgeführt.

Nr.	Verwendete Birne			S g	$\pi$ mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O <sub>2</sub> = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm <sup>3</sup>	Con- stante mm Paraf- finöl							
13	1	393	1316	0·0679	22·3	383	22·5	233·3	7·29	28·1
14	2	830	644	0·1222	21·5	344·5	20·3	228·4	7·14	25·7
15	1	393	1316	0·0569	22·2	323·3	19·0	231·6	7·24	24·5
16	4	838	639	0·1246	15·3	351·2	20·7	226·7	7·08	24·5
17	4	838	639	0·1098	18·4	308·7	18·2	227·3	7·10	22·8
18	8	858	624	0·0855	18·6	234·9	13·8	227·1	7·10	18·4
19	1	393	1316	0·0397	18·2	228·2	13·4	228·9	7·15	17·9
20	1	393	1316	0·0365	17·5	212·2	12·5	226·4	7·07	16·9
21	5	907	591	0·0540	28·5	143·8	8·5	221·9	6·93	15·6
22	5	907	591	0·0400	36·5	109·1	6·4	216·7	6·77	15·5
23	4	838	639	0·0687	14·5	193·5	11·3	226·9	7·09	14·9
24	6	856	626	0·0741	10·4	206·7	12·2	224·4	7·01	14·8
25	2	830	644	0·0679	11·9	199·3	11·7	219·4	6·86	14·7
26	1	393	1316	0·0276	11·2	165·3	9·7	219·7	6·87	12·5
27	4	838	639	0·0542	10·8	155·9	9·2	222·2	6·94	11·9
28	2	830	644	0·0511	7·5	152·2	9·0	216·2	6·76	10·9
29	7	774	688	0·0388	15·3	120·3	7·1	221·9	6·93	10·9
30	6	856	626	0·0510	8·5	144·5	8·5	220·9	6·90	10·6
31	1	393	1316	0·0229	8·6	140·0	8·2	215·2	6·72	10·4
32	4	838	639	0·0389	7·3	117·2	6·9	212·1	6·63	8·7
33	5	907	591	0·0425	7·8	114·3	6·7	219·8	6·87	8·6
34	2	830	644	0·0339	5·6	100·7	5·9	216·8	6·77	7·3
35	2	830	644	0·0280	8·6	84·8	5·0	212·6	6·64	7·1
36	6	856	626	0·0155	14·3	46·5	2·7	208·5	6·50	6·3
37	4	838	639	0·0251	6·6	75·5	4·4	212·4	6·64	6·0
38	6	856	626	0·0248	5·3	72·1	4·2	215·3	6·73	5·5
39	6	856	626	0·0199	4·3	58·9	3·5	211·5	6·61	4·6
40	6	856	626	0·0141	4·8	43·5	2·6	202·9	6·34	3·8
41	5	907	591	0·0118	4·5	33·9	2·0	205·7	6·43	3·1



Nr.	Verwendete Birne			S g	$\pi$ mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	P mm Hg	M	D O <sub>2</sub> = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm <sup>3</sup>	Con- stante mm Paraf- finöl							
42	6	856	626	0·0084	4·5	26·7	1·6	196·9	6·15	2·7
43	5	907	591	0·0088	3·5	25·8	1·5	201·6	6·30	2·4
44	5	907	591	0·0068	3·2	20·4	1·2	197·0	6·16	2·0
45	6	856	626	0·0064	3·2	21·0	1·2	190·8	5·96	2·0
46	6	856	626	0·0044	3·4	14·2	0·8	194·0	6·06	1·7
47	5	907	591	0·0038	3·6	12·1	0·7	185·6	5·80	1·6

Tabelle 3.

Amylbenzoat  $t = 262^\circ$ .

48	4	838	595	0·1023	10·6	254	14·9	239·6	7·49	18·4
49	6	856	583	0·0789	11·0	191·7	11·3	240·1	7·50	15·0
50	4	838	595	0·0766	7·6	190·1	11·2	239·7	7·49	14·7
51	5	907	550	0·0736	9·5	170·5	10·0	237·4	7·42	13·2
52	5	907	550	0·0649	6·9	150·4	8·8	237·3	7·42	11·1
53	2	830	601	0·0521	9·3	133·3	7·9	234·9	7·34	11·0
54	4	838	595	0·0526	4·8	131·6	7·7	237·8	7·43	9·3
55	4	838	595	0·0436	4·1	110·8	6·5	234·1	7·32	7·9
56	4	838	595	0·0326	8·8	82·6	4·9	234·9	7·34	7·8
57	6	856	583	0·0272	4·4	67·6	4·0	234·6	7·33	5·5
58	3	873	575	0·0294	3·1	72·0	4·2	234·8	7·34	5·2
59	3	873	575	0·0184	2·9	46·2	2·7	229·0	7·16	3·7
60	4	838	595	0·0136	2·8	35·4	2·1	228·6	7·14	3·0
61	5	907	550	0·0096	1·9	23·6	1·4	223·7	6·99	2·0
62	4	838	595	0·00825	2·2	22·0	1·3	223·1	6·97	2·0
63	6	856	583	0·0072	1·5	19·1	1·1	219·8	6·87	1·6
64	5	907	550	0·00624	1·8	16·1	0·9	213·2	6·66	1·5

Nr.	Verwendete Birne			S g	$\pi$ mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O <sub>2</sub> = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm <sup>3</sup>	Con- stante mm Paraf- finöl							

Tabelle 4.

Chinolin  $t = 236^\circ$ .

65	4	838	573	0·0528	6·2	123·4	7·3	245·2	7·66	9·4
66	4	838	573	0·0483	5·7	114·1	6·7	242·6	7·58	8·6
67	2	830	578	0·0423	5·0	100·1	5·9	244·2	7·63	7·6
68	2	830	578	0·0296	4·0	70·1	4·1	244·1	7·63	5·4
69	5	907	529	0·0315	4·0	68·9	4·1	241·9	7·56	5·4
70	4	838	573	0·0234	3·5	55·8	3·3	240·3	7·51	4·5
71	2	830	578	0·0124	2·5	31·0	1·8	231·2	7·23	2·6
72	6	856	560	0·0087	1·9	21·8	1·3	223·5	6·98	1·9
73	5	907	529	0·0064	1·6	15·3	0·9	221·3	6·92	1·4

Tabelle 5.

Äthylbenzoat  $t = 214^\circ$ .

74	4	838	542	0·0216	4·3	46·9	2·8	249·6	7·80	4·2
75	5	907	500	0·0225	4·5	45·8	2·7	245·7	7·67	4·2
76	4	838	542	0·0199	4·1	43·7	2·6	246·8	7·71	4·0
77	4	838	542	0·0180	3·9	39·8	2·3	245·1	7·66	3·6
78	5	907	500	0·0125	2·4	25·9	1·5	241·3	7·54	2·3
79	2	830	550	0·0107	2·2	24·1	1·4	244·2	7·63	2·1
80	5	907	500	0·0086	1·6	18·2	1·1	236·3	7·38	1·6
81	5	907	500	0·0083	1·6	17·8	1·0	233·2	7·29	1·5
82	4	838	542	0·0054	1·3	12·7	0·8	230·4	7·20	1·2

Nr.	Verwendete Birne			S g	$\pi$ mm Hg	Ab- lesung mm Paraf- finöl	p mm Hg	M	D O <sub>2</sub> = 1	P mm Hg
	Nr. der Tabelle	Volum cm <sup>3</sup>	Con- stante mm Paraf- finöl							
Tabelle 6.										
Dimethylanilin $t = 192^\circ$ .										
83	4	838	521	0·0120	1·9	24·9	1·5	251·1	7·85	2·1
84	4	838	521	0·0115	1·8	24·3	1·4	246·6	7·71	2·0
85	5	907	487	0·0095	1·7	19·2	1·1	240·9	7·53	1·7
86	5	907	487	0·0099	1·4	19·4	1·1	248·5	7·77	1·6
87	4	838	521	0·0092	1·4	19·6	1·2	244·6	7·64	1·6
88	2	830	526	0·0080	1·6	17·4	1·0	241·8	7·56	1·5
89	5	907	487	0·0072	1·3	14·6	0·9	240·2	7·51	1·3
90	4	838	521	0·0040	1·2	8·7	0·5	239·4	7·48	0·9

Aus den vorstehenden Tabellen, welche nach fallendem Gesamtdrucke  $P$  angeordnet sind, geht die Abhängigkeit der Dampfdichte von diesem Drucke schon ganz deutlich hervor. Noch klarer aber wird die Art dieser Abhängigkeit durch die graphische Darstellung der Dissociationsisothermen, wie sie in Fig. 1 bis 5 gegeben ist. Bei dieser graphischen Darstellung wurden, wie schon erwähnt, die Dichten auf die Ordinatenaxe aufgetragen, während auf die Abscissenaxe die entsprechenden Drucke, wie sie sich in der eilften Colonne der Tabellen berechnet finden, aufgetragen sind. Durch die den einzelnen Bestimmungen entsprechenden Kreuzchen ist eine Curve hindurchgezogen, welche den idealen Gang der Isotherme andeuten soll, während die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dieser Curve den unvermeidlichen Versuchsfehlern entsprechen. Diese Dissociationsisothermen geben demnach ein Bild für das dem Ansteigen des Druckes entsprechende Anwachsen der Dichte des Schwefeldampfes. Die die obere

Begrenzung der einzelnen Systeme bildende Horizontale, welche die Dampfdichte 8 bedeutet, ist zugleich die Asymptote, welcher sich die einzelnen Curven nähern, und man kann es aus dem Verlaufe jeder einzelnen ganz deutlich erkennen, dass keine derselben, in die Unendlichkeit extrapoliert, über diesen Wert hinausgehen würde.

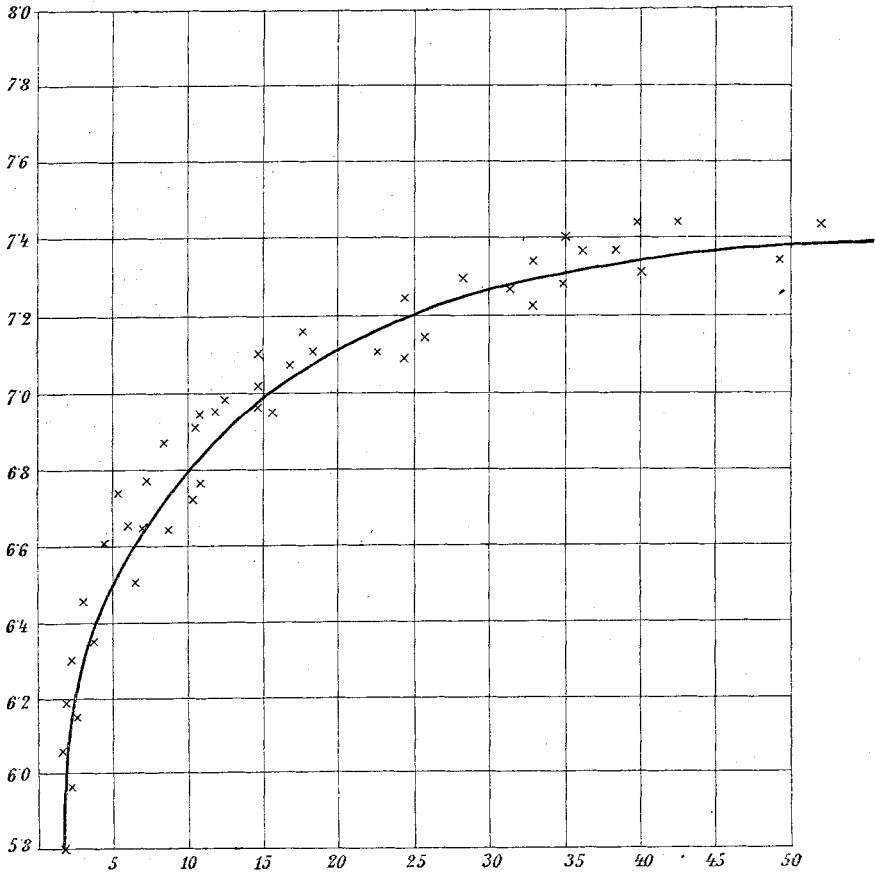


Fig. 1.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes bei 310°.

Damit diese Curven vergleichbare Bilder ergeben, war es nothwendig, dass dieselben ungefähr in den gleichen Dimensionen gehalten seien. Da nun aber bei den Diphenylaminbestimmungen der höchste Druck ungefähr zwanzigmal so groß

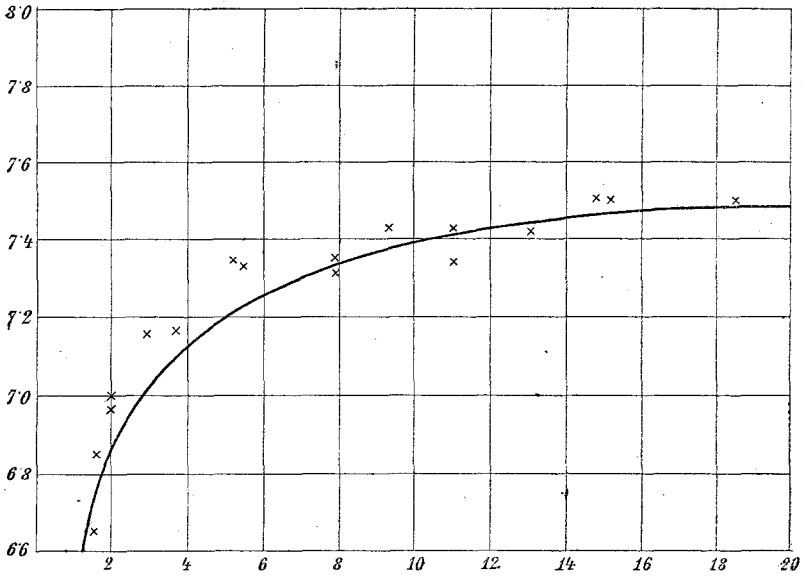


Fig. 2.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 262°.

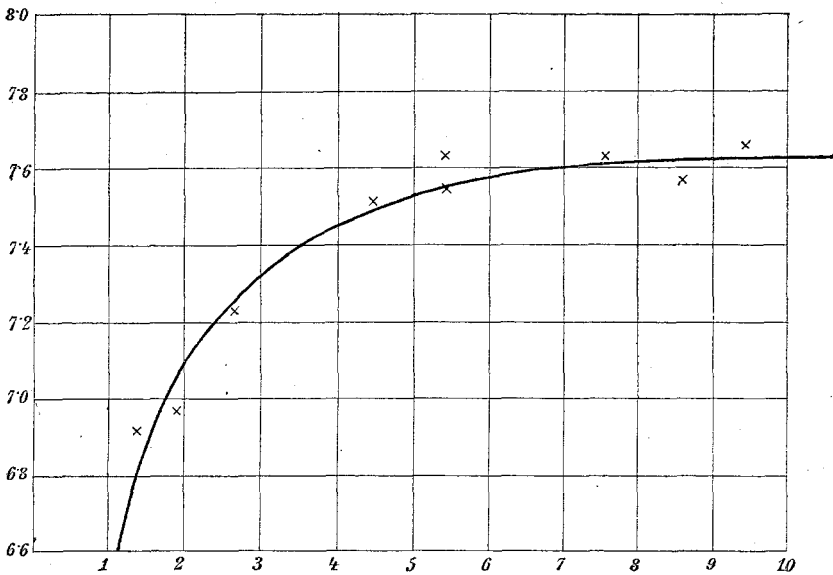


Fig. 3.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 236°.

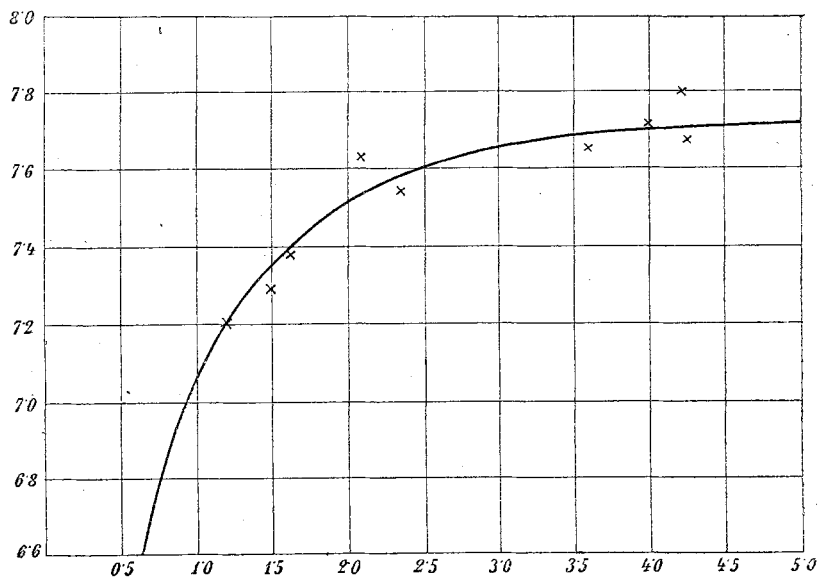


Fig. 4.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 214°.

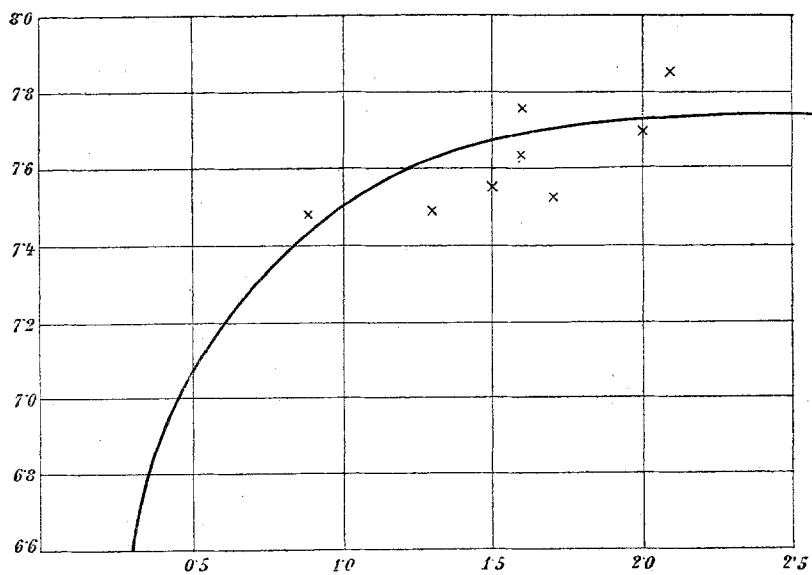


Fig. 5.

Dissociationsisotherme des Schwefeldampfes für 192°.

war als bei den »Dimethylanilin«-Bestimmungen, so musste für die letzteren ein zwanzigmal so großer Maßstab für die graphische Darstellung des Druckes gewählt werden, damit die horizontale Ausdehnung der Curve ungefähr ebenso groß werde wie bei der Diphenylamincurve. In analoger Weise ist der horizontale Maßstab bei der Amylbenzoatcurve  $2\frac{1}{2}$ -mal so groß, bei der Chinolinisotherme fünfmal, bei den Äthylbenzoatbestimmungen zehnmal so groß wie bei der Diphenylamincurve genommen. Für die auf die Ordinate aufgetragenen Dichtewerte hingegen ist in allen fünf Fällen der gleiche Maßstab beibehalten worden. Auf diese Weise gelang es, bei der graphischen Darstellung vergleichbare und richtige Bilder zu erhalten. Wären jedoch sowohl Dichten, als auch Drucke in allen Fällen nach dem gleichen Maßstabe gezeichnet worden, so wären die Curven für die tieferen Temperaturen viel steiler erschienen als die bei den höheren, was ein durchaus verkehrtes Bild der Versuchsergebnisse wäre. Man sollte eher erwarten, dass mit Erniedrigung der Temperatur die Curven immer flacher nach der Horizontalen hin verlaufen sollten, was sich aber aus den Zeichnungen nicht deutlich erkennen lässt. Freilich muss man bedenken, dass die Dimethylanilinbestimmungen numerisch kaum mehr für die Construction einer Dissociationsisotherme ausreichen, so dass dieselbe mehr in Analogie zu den übrigen Curven gezeichnet werden musste.

Wenn wir nun zunächst die Diphenylamincurve betrachten (Fig. 1), welche sich innerhalb der weitesten Grenzen bewegt und deren Verlauf durch die größte Zahl von Bestimmungen sichergestellt erscheint, so sehen wir, dass bei der Temperatur von  $310^\circ$  die Dichte des Schwefeldampfes bei einem Drucke von  $2\text{ mm}$  einem scheinbaren Molekel  $S_6$  entspricht, und dass sie bei der Drucksteigerung zunächst so rasch ansteigt, dass sie schon bei einem Drucke von  $15\text{ mm}$  einem scheinbaren Moleküle  $S_7$  entspricht. Von da an steigt sie immer langsamer an, so dass sie bei einem Drucke von  $60\text{ mm}$  erst den Wert von  $7.4$  erreicht. Man sieht deutlich, dass sie erst bei unendlich hoher Drucksteigerung den Wert  $8$  erreichen würde.

Bei der Temperatur von  $262^\circ$  (Fig. 2) steigt die Durchschnittsdichte noch rascher bis zum Werte  $7$  an, welchen sie

schon bei einem Drucke von 2 bis 3 *mm* erreicht, und steigt von da an mit Erhöhung des Druckes noch langsamer als bei 310°. Und je tiefer die Temperatur wird, desto rascher steigt die Dichte bis zu einem bestimmten, ziemlich hohen Werte, um desto langsamer diesen zu überschreiten. Doch sind diese feineren Unterschiede nur mehr undeutlich ausgeprägt, denn im großen und ganzen zeigen alle von uns bestimmten Dissociationsisothermen des Schwefels nahezu den gleichen Verlauf.

Es scheint fast, als ob es ohne Bedeutung für den Gang der Dissociation sei, ob dieselbe durch hohe Temperatur bei verhältnismäßig größerem Drucke oder durch Erniedrigung des Druckes bei tieferen Temperaturen hervorgerufen ist.

---

Die Construction solcher Dissociationsisothermen bietet nun ein ausgezeichnetes Mittel zur Correction der bei den einzelnen Bestimmungen begangenen Fehler, da jeder Theil einer solchen Curve durch sämtliche bei der betreffenden Temperatur ausgeführten Bestimmungen gestützt erscheint. Wenn wir daher einen beliebigen Punkt dieser idealen eingezeichneten Curve betrachten, so werden die Coordinaten desselben wohl ziemlich genau die Werte der Dichte und des derselben entsprechenden Druckes vorstellen. Die nach dieser graphischen Methode corrigierten absoluten Werte der Dichten und Drucke haben wir nun in der folgenden Tabelle zusammengestellt, welche als Correction, wie als Zusammenfassung der früheren gelten kann. Sie ist derart eingerichtet, dass die verticalen Columnen die einer bestimmten Temperatur entsprechenden Dampfdichten nach steigenden Drucken angeordnet enthalten, während die horizontalen Reihen die einem bestimmten Drucke entsprechenden Dichten nach fallenden Temperaturen geordnet aufweisen.



Tabelle 7.

Beziehungen zwischen Druck und Dichte des Schwefeldampfes bei den verschiedenen Temperaturen (corrigiert mit Hilfe der graphischen Methode).

Druck <i>mm</i> Hg	Dampfdichten bei den Temperaturen				
	<i>t</i> = 310°	<i>t</i> = 262°	<i>t</i> = 236°	<i>t</i> = 214°	<i>t</i> = 192°
1	5·55	6·38	6·55	7·09	7·50
1·5	5·80	6·65	6·85	7·35	7·68
2	6·00	6·85	7·10	7·52	7·74
2·5	6·15	6·94	7·23	7·61	7·76
3	6·25	7·01	7·32	7·66	7·77
3·5	6·33	7·07	7·40	7·68	7·78
4	6·40	7·12	7·46	7·70	7·79
4·5	6·46	7·16	7·50	7·71	7·80
5	6·50	7·20	7·53	7·72	—
6	6·57	7·25	7·58	7·74	—
7	6·64	7·30	7·60	7·75	—
8	6·71	7·33	7·62	—	—
9	6·75	7·36	7·63	—	—
10	6·79	7·39	7·63	—	—
12	6·87	7·43	7·64	—	—
15	6·97	7·45	7·65	—	—
20	7·10	7·48	—	—	—
25	7·20	7·51	—	—	—
30	7·26	—	—	—	—
35	7·30	—	—	—	—
40	7·33	—	—	—	—
50	7·37	—	—	—	—
60	7·40	—	—	—	—
70	7·42	—	—	—	—

- Die letzteren könnten demnach als Material für die Construction von Dissociationsisobaren verwendet werden. Wir behalten uns dies jedoch für später vor, bis wir die Dampf-

dichte des Schwefels auch bei etwas höheren Temperaturen untersucht haben werden.

### G. Beobachtungen über Entstehung verschiedener Schwefelmodificationen.

Die Formen, in der wir den Schwefel nach stattgehabter Verdampfung in den Birnen vorfanden, waren zum größten Theile die (in  $\text{CS}_2$  etc.) unlöslichen Modificationen. In einigen Fällen haben wir Existenzformen dieser unlöslichen Modification erhalten, die ihrer Eigenschaften wegen uns interessant erschienen und deren Bildung wir hier nicht unerwähnt lassen wollen, weil ihre Entstehung unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen (Erhitzen unter stark vermindertem Drucke in einer Stickstoffatmosphäre) noch nicht beschrieben wurden.

a) Schwarzer Schwefel. So bildete sich bei den Versuchen im Diphenylamindampfe häufig, und zwar bei den verschiedensten Drucken in wechselnder, aber meist geringer Menge eine schwarze, metallisch glänzende Modification des Schwefels, seltener und in noch geringerem Maße im Amylbenzoatdampfe; bei tieferen Temperaturen konnten wir den schwarzen Schwefel überhaupt nicht beobachten; derselbe war nur sehr schwer und langsam, aber ohne Rückstand flüchtig und weniger spröde wie der gelbe Schwefel. In der Flamme des Bunsenbrenners zeigte er keine Spur der gewöhnlichen Schwefel- flamme, sondern verbrannte mit heller, leuchtender Flamme, die der Kohlenflamme sehr ähnelt. Alles dies deutet auf eine sehr geringe Flüchtigkeit dieser Schwefelmodification hin. Wahrscheinlich liegt hier der sogenannte »schwarze Schwefel von Magnus« vor, der auch neuerdings wieder von Knapp beschrieben wurde und mit der von uns erhaltenen Modification trotz der ganz verschiedenen Entstehungsart viele Ähnlichkeit zeigt. Ob derselbe thatsächlich eine besondere Schwefelmodification vorstellt, wurde von verschiedenen Seiten, zuerst von Mitscherlich, angezweifelt und darauf hingewiesen, dass derselbe immer nur bei Gegenwart von organischen Substanzen, besonders von Fett erhalten wurde. Auch in unserem Falle ist

dies nicht vollständig ausgeschlossen, da das Kopfstück des Apparates, bei welchem der zu verdampfende Schwefel eingeführt wurde, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel, welcher durch Fett gedichtet wurde, geschlossen war. Dieses Kopfstück wurde freilich vor jeder Bestimmung mit Filtrierpapier ausgewischt, und jedenfalls kann die Menge des mit dem Schwefel in dem Verdampfungsraum gelangten Fettes nur eine minimale gewesen sein, da sie sich ja sonst in den Resultaten der Dampfdichtebestimmungen hätte ausdrücken müssen. Aber selbst wenn diese Entstehungsursache zugegeben wird, so ist damit die Existenz einer besonderen schwarzen Schwefelmodification noch nicht unbedingt in Abrede zu stellen. Denn abgesehen davon, dass die Bildung einer hochmolecularen Kohlenstoff-Schwefelverbindung bei  $300^{\circ}$  im Vacuum außerordentlich unwahrscheinlich ist, ist besonders der Umstand zu beachten, dass Dietzenbacher (C. r., 56, 39) durch Erhitzen von Schwefel mit sehr wenig Jod eine ähnliche Schwefelmodification erhalten hat, und es erscheint wohl ausgeschlossen, dass Jod mit Schwefel eine ähnliche Verbindung geben könne wie Kohlenstoff. Es ist vielmehr in beiden Fällen die Bildung einer besonderen Schwefelmodification durch eine Art katalytischer Wirkung des Jodes, respective der organischen Substanzen nicht ganz unwahrscheinlich. Damit stimmt auch, dass dieselben nur in minimalen Mengen vorhanden sein müssen.

b) Flüssiger Schwefel. Nach den Amylbenzoatbestimmungen fand sich öfters ein größerer Theil des verdampften Schwefels in Form von gelben durchsichtigen Tropfen in der Birne vor, welche noch nach mehreren Stunden an den Glaswänden herabfließen, bei Berührung mit einem Glasstabe aber sofort erstarrten. Bei niederen Temperaturen fanden sich diese gelben Flüssigkeitströpfchen nur selten und nur in ganz geringer Menge vor. Es scheint, als ob wir es hier nicht mit einer bloßen Unterkühlungserscheinung, sondern mit einer besonderen Schwefelmodification zu thun hätten. Solche sind ja mehrfach beschrieben (z. B. der  $\delta$ -Schwefel von Debus). Doch ist es sehr schwer, aus unserem spärlichen Beobachtungsmaterialie und den vorliegenden nicht sehr präzisen Angaben Schlüsse auf Identität oder Verschiedenheit zu ziehen. Nach

der Art der Entstehung halten wir am ehesten eine Identität mit der von Bütschli und von Salomon beschriebenen, jetzt »dritte Modification des Schwefels« genannten Form für möglich.

## H. Zusammenfassung; die Riecke'sche Hypothese der stufenweisen Dissociation des Schwefels; Schluss.

Es sei uns nun gestattet, ganz kurz den Gedankengang und die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zusammenzufassen.

Durch sorgfältiges Studium der Literatur einerseits, durch eigene Vorversuche über die Dampfdichte des Schwefels anderseits waren wir zur Überzeugung gelangt, dass nur die Ermittlung der Dissociationsisothermen des Schwefeldampfes bei möglichst niedrigen Temperaturen die endgültige Beantwortung der Frage nach der Moleculargröße des Schwefels in Dampfform werde erbringen können. Da nun das von uns ausgearbeitete Verfahren der Dampfdichtebestimmung die einzige Methode war, welche bei sehr stark vermindertem Drucke und demzufolge weit unterhalb des Siedepunktes in genauer und verhältnismäßig bequemer Weise zu arbeiten gestattete, so waren wir vor die Aufgabe gestellt, dasselbe auch für die quantitative Verfolgung von Dissociationsvorgängen verwendbar zu gestalten, wofür die übrigen »Luftverdrängungsverfahren« unbrauchbar sind, da sie eine Ermittlung der Drucke nicht ermöglichen. Durch einen complicierteren Gedankengang, der im Capitel »Anwendbarkeit der Methode« wiedergegeben ist, versuchten wir zu erweisen, dass (wenigstens für den vorliegenden Fall) der der gefundenen durchschnittlichen Dampfdichte entsprechende Durchschnittsdruck sich jedesmal zwischen zwei nicht zu weite Limiten einschließen lässt.

Infolge des glücklichen Umstandes, dass bei den von uns angewandten tieferen Temperaturen die Dissociation des Schwefeldampfes nur noch eine geringe ist und sehr langsam ansteigt, waren die bei den absoluten Druckbestimmungen begangenen Fehler von nur sehr untergeordneter Bedeutung, während anderseits die gefundene Dampfdichte infolge der so

geringen Dissociation von einer einheitlichen nur wenig unterschieden war. Durch diese Verkettung der Umstände gelang es, sogar sehr genaue Werte zu erhalten, da die experimentellen Fehler selbst nur sehr geringe waren.

Das Ergebnis der experimentellen Ausführung dieses Gedankenganges war der für fünf verschiedene Temperaturen erbrachte Nachweis, dass die Dissociationsisothermen des Schwefels sich jedesmal dem gleichen Werte asymptotisch nähern, nämlich dem Werte 8. Hiemit ist bewiesen, dass dieser Wert dem größten Molecüle entspricht, welches in dem Molekelgemische, aus dem der Schwefeldampf besteht, überhaupt vorkommt. Das undissociierte Schwefelmolecül besteht demnach aus 8 Atomen.

Wir müssen noch erwähnen, dass wir durch unsere Resultate in einen gewissen Gegensatz zu den Ergebnissen von Biltz und der durch sie gestützten Riecke'schen Hypothese gekommen sind. Denn nach der letzteren müsste die Dampfdichte des Schwefels bei dem Werte 6 für mehrere Drucke constant bleiben, solange diese Variation des Druckes sich innerhalb gewisser Grenzen erhält. Unsere Versuche im Diphenylamindampfe zeigen keinen derartigen Stillstand der Dissociationsisotherme, vielmehr scheint sich die Curve direct in der Richtung gegen den Wert 5 fortzusetzen, ohne in der Nähe des Wertes 6 irgendwie abgelenkt zu werden. Wir haben freilich schon in der »historisch-kritischen« Einleitung auf die großen Abweichungen der Biltz'schen Zahlen untereinander hingewiesen, welche für die Riecke'sche Hypothese kaum eine genügende Stütze bieten. Andererseits haben wir später nicht ermangelt, zu betonen, dass auch unsere Zahlen, soweit dieselben den untersten Theil der »Diphenylamin«-Curve stützen sollen, weniger genau sind als die übrigen Resultate unserer Bestimmungen. Dazu kommt noch, dass unsere Diphenylamincurve schon beim Werte 5·8 abbricht. Wir können demnach den untersten Theil unserer Dissociationsisotherme für 310° noch nicht als sichere Widerlegung der Riecke'schen Hypothese betrachten. Zu einer endgültigen Entscheidung dieser Frage wird die Construction von Dissociationsisothermen des Schwefels bei etwas höherer Temperatur nothwendig sein.

Obwohl also eine Fortsetzung unserer Versuche nach dieser Richtung hin für die Frage nach der Moleculargröße des Schwefels keine Bedeutung mehr haben kann — denn diese Frage ist unserer Ansicht nach nunmehr endgiltig entschieden —, so wird dieselbe doch durch die Feststellung weiterer Dissociationsisothermen des Schwefels von einigem Interesse sein, und wir hoffen, in nicht allzu ferner Zeit die Resultate dieser unserer anschließenden Versuche und damit die Entscheidung über den thatsächlichen Dissociationsgang des Schwefeldampfmolecùles der Öffentlichkeit vorlegen zu können.

---