

# Über die Molekelgröße und Gasdichte des Schwefels

von

**Heinrich Biltz und Gerhard Preuner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1901.)

## I. Historisch-kritische Einleitung, von Heinrich Biltz.

»Über die Moleculargröße und Dampfdichte des Schwefels« haben die Herren O. Bleier und L. Kohn kürzlich an dieser Stelle<sup>1</sup> eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht, die mich zu einigen Bemerkungen veranlasst. Es scheint mir zweckmäßig zu sein, zunächst auf die Geschichte des Problems zurückzugreifen.

Dass vergaster Schwefel bei Temperaturen über 800° im wesentlichen aus zweiatomigen Molekeln S<sub>2</sub> besteht, ist durch Gasdichtebestimmungen wiederholt nachgewiesen und auch nie bezweifelt worden. Dagegen nahm man auf Grund von Gasdichtebestimmungen, die von Dumas und Mitscherlich herrühren, an, dass bei niederen Temperaturen — etwa 500° — ausschließlich sechsatomige Molekeln S<sub>6</sub> existieren. Es ist erst seit Veröffentlichung des Liebig-Berzelius'schen Briefwechsels<sup>2</sup> zugänglich, aber noch nicht genügend bekannt geworden, dass auch Liebig bald nach den Veröffentlichungen von Dumas

<sup>1</sup> O. Bleier und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 21, 575 (1900).

<sup>2</sup> Berzelius und Liebig, Ihre Briefe von 1831 bis 1845, herausgegeben von J. Carrière. J. F. Lehmann, München und Leipzig, 1893, S. 63.

und Mitscherlich (1833) nach der Dumas'schen Methode die Gasdichte des Schwefels bestimmt hat, dabei aber zu »so enormen Differenzen« gekommen ist, »dass«, so fährt er fort, »ich mich schäme, davon zu sprechen«, während er die Methode bei anderen Substanzen »nicht übel« findet. Liebig hat auf eine weitere Bearbeitung dieser Erscheinung und eine Aufklärung der »enormen Differenzen« verzichtet und demgemäß über seine Versuche nirgends publiciert. Das Thema blieb liegen, bis mich mein Lehrer V. Meyer im Jahre 1888 mit seiner Bearbeitung betraute.<sup>1</sup> Ich stellte fest, dass sich zunächst mit Hilfe des Gasverdrängungsverfahrens Molekeln  $S_6$  nicht nachweisen ließen, die nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen vielmehr gegen die Annahme solcher Molekeln sprachen. Alsdann stellte ich fest, dass auch die Dumas-Methode keine der Molekelgröße  $S_6$  entsprechenden Dichtewerte liefert. Das Resultat meiner Arbeit war also ein negatives, nämlich: die Annahme von sechsatomigen Schwefelmolekeln ist zu streichen; sicher ist nur die Existenz zweiatomiger Schwefelmolekeln.

Bei Temperaturen unter  $800^\circ$  fand ich nach dem Gasverdrängungsverfahren, wie nach der Dumas-Methode höhere Gasdichtewerte, als einem zweiatomigen Schwefel entsprechen. Die Frage, wie diese höheren Werte zu erklären sind, ließ ich offen. Ich führte<sup>2</sup> aus, dass entweder Abweichungen vom Gaszustande sie veranlasst haben können, oder dass es noch compliciertere, in ihrer Größenordnung uns aber unbekanntere Schwefelmolekeln gäbe. Der erste dieser Erklärungsversuche, der mir damals der plausible zu sein schien, ist bald darauf von Ramsay,<sup>3</sup> dem sich Ostwald und andere anschlossen, mit Recht zurückgewiesen worden. Dass mein zweiter Erklärungsversuch in der That den Verhältnissen entspricht, war damals noch nicht zu beweisen, da die Gasdichtebestimmungsmethoden compliciertere Molekeln nicht hatten erkennen lassen und andere Methoden fehlten; ein Beweis für seine Richtigkeit wurde etwas über ein Jahr später durch die in diesem Jahre

<sup>1</sup> H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 920 (1888).

<sup>2</sup> H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 941, 942 (1888); 3, 229 (1889).

<sup>3</sup> W. Ramsay, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 67 (1889).

erst durchgearbeitete und erprobte Siedemethode von Beckmann<sup>1</sup> geliefert. Das Beckmann'sche Ergebnis ist in der Folgezeit durch erneute Bestimmungen<sup>2</sup> kryoskopisch und ebullioskopisch erhärtet worden.

Die Genauigkeit meiner Dichtewerte ist theils unterschätzt, theils überschätzt worden. Kurz nach ihrer Veröffentlichung suchte Ramsay<sup>3</sup> und wenig später Ostwald<sup>4</sup> auf Grund meiner Dumas-Dichtebestimmungen die alte Formel  $S_8$  aufrechtzuerhalten. Offenbar wurde die Zuverlässigkeit meiner Beobachtungen gegenüber denen jener alten Meister Dumas und Mitscherlich unterschätzt, trotzdem die Resultate meiner Dumas-Bestimmungen durch meine V. Meyer-Bestimmungen gestützt wurden. In der Folgezeit hat Ostwald, wie aus dem zweiten Bande seines Lehrbuches, Abtheilung 2, S. 328 bis 332 (1897) und aus seinen »Grundlinien der anorganischen Chemie«,

<sup>1</sup> E. Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 80 (1890).

<sup>2</sup> Von mir wurde (Zeitschr. für physik. Chemie, 19, 425 [1896]) als ebullioskopisches Lösungsmittel Nitrobenzol verwendet, dessen Siedeconstante sich aus den mit Alizarin, Tetraphenyläthan, Phenanthrenchinon ausgeführten Bestimmungen zu  $50\cdot4$  berechnet. Vergl. H. Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, 1898, S. 133 Anm. Die übrigen von mir zuerst zum gleichen Zwecke verwendeten Substanzen sind zur Ableitung der Siedeconstante nicht geeignet, da ihr Siedepunkt nicht hoch genug liegt. Mit der Constanten  $50\cdot4$  berechnen sich aus den 1896 ausgeführten Bestimmungen folgende Molekelgewichtswerte für den gelösten Schwefel

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung	Molekelgewicht
0·2123	18·57	0·231°	252
0·4000	18·57	0·440°	249
0·7169	18·57	0·760°	259

Der Formel  $S_8$  entspricht das Molekelgewicht 256.

Wegen seiner großen Siedeconstante und seiner bemerkenswerten Aufnahme-fähigkeit für viele Substanzen, die sich in anderen Lösungsmitteln nur wenig lösen, ist Nitrobenzol ein sehr empfehlenswertes ebullioskopisches Lösungsmittel. Diese Vorzüge machten sich besonders bei der Untersuchung des Schwefels geltend. Seine Siedeconstante ist entgegen der Meinung von Bleier und Kohn (S. 581 Mitte) genügend sicher festgestellt, da die größten Abweichungen der zur Berechnung der Siedeconstante verwendeten elf Bestimmungen nicht über  $3\frac{1}{2}\%$  vom Mittelwerte hinausgehen.

<sup>3</sup> W. Ramsay, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 67 (1889).

<sup>4</sup> W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 188, 189, Anmk.

(1900), S. 267 hervorgeht, sich meiner Meinung im allgemeinen angeschlossen, nur dass er der gleich zu erwähnenden Annahme einer stufenweisen Dissociation der  $S_8$  Molekeln eine größere Wahrscheinlichkeit beimisst, als ich es thue. Meine Zahlenwerte wurden später<sup>1</sup> nämlich auch an Genauigkeit überschätzt, als die kleine Abweichung, welche die nach der Dumas-Methode festgelegte Dissociationscurve gegen eine normale Dissociationscurve zeigt, zum Beweise einer stufenweisen Dissociation mit dem Zwischengliede  $S_6$  ausgenutzt wurde. Dazu waren meine Werte nicht genau genug. Man muss bedenken, dass die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Dumas-Versuche in ganz verschiedener Weise ausgeführt worden sind und einen verschieden hohen Grad von Genauigkeit besitzen. Recht zuverlässig sind die Werte von  $518$  und  $606^\circ$ , bei denen die Temperatur durch Dämpfe siedender Substanzen von bekanntem Siedepunkte sicher erreicht und constant erhalten wurde. Viel weniger zuverlässig sind die auch durch viel weniger Einzelversuche gestützten übrigen Gasdichten, bei denen die Temperatur jedesmal während einer Dichtebestimmung luftthermometrisch gemessen werden musste, wodurch die Ausführung der Bestimmung erheblich compliciert wurde; Quecksilberthermometer, die bis zu den Versuchstemperaturen reichten, oder bequeme elektrische Thermometer gab es damals noch nicht. Für meinen Zweck aber — zu zeigen, dass es keine Molekeln  $S_6$  innerhalb eines größeren Temperaturintervalls gäbe — reichten meine Bestimmungen aus. Dass aber die erwähnte Ausbuchtung der Curve, auf der die Theorie einer stufenweisen Dissociation basiert, wirklich vorliege, ist von mir nie behauptet worden und ist mir sehr zweifelhaft; und damit die Theorie selbst. Wie vorsichtig ich meine eigenen Versuche von Anfang an bewertet habe, zeigt am deutlichsten eine kurz nach Veröffentlichung meiner Experimentalarbeit erschienene Notiz<sup>2</sup> von mir, in der ich nur meinen Dumas-Dichtebestimmungen bei  $518$  und  $606^\circ$  eine größere Genauigkeit zuschrieb, den bei anderen Temperaturen erhaltenen Dumas-Werten aber nur eine »*accumulative Beweiskraft*« beimaß.

<sup>1</sup> E. Riecke, Zeitschr. für physik. Chemie, 6, 430 (1890).

<sup>2</sup> H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 228 (1889).

Was wir über die Molekelgröße des Schwefels auf Grund von Experimentaluntersuchungen, also sicher wissen, ist kurz zusammengefasst Folgendes: Bei niederen Temperaturen besteht der Schwefel aus achttatomigen Molekeln  $S_8$ ; diese Molekeln  $S_8$  sind ziemlich unbeständig; schon wenig über dem Siedepunkte des Schwefels oder, wie in der folgenden Experimentalarbeit gezeigt wird, vielmehr schon bei seinem Siedepunkte selbst beginnen sie zu dissociieren, und zwar in zweiatomige Schwefelmolekeln; innerhalb des Dissociationsstadiums stellt der Schwefeldampf also ein Gemisch von  $S_8$ - und  $S_2$ -Molekeln dar, dergestalt, dass er nahe dem Siedepunkte wesentlich aus Molekeln  $S_8$  besteht, denen bei steigender Temperatur immer größere Mengen von  $S_2$ -Molekeln beigemischt sind. Der Zerfall der Molekeln  $S_8$  ist bei etwa  $900^\circ$  beendet. Von  $900^\circ$  bis zu den höchsten Temperaturen<sup>1</sup> hinauf bestehen nur zweiatomige Schwefelmolekeln. Andere Schwefelmolekeln als  $S_8$  und  $S_2$  sind nicht nachgewiesen und sind auch nicht wahrscheinlich.

Diese Präcisierung unserer augenblicklichen Kenntnisse von der Molekelgröße des Schwefels ist vielleicht nicht überflüssig, da sich auch in guten Lehrbüchern immer noch unklare Beschreibungen davon vorfinden; der alte Glaube an Molekeln  $S_6$ , der sich auf wenige in der Kindheit der Gasdichtebestimmungstechnik ausgeführte Versuche stützt, und der auch damals nur durch Liebig's Schweigen hat Eingang finden können, ist so fest gewurzelt, dass das Gesamtgewicht der eingehenden neuen Arbeiten ihn nicht auszurotten vermocht hat.

---

Als sehr erwünscht und angesichts der Theorie von der stufenweisen Dissociation als nöthig ist mir schon seit lange eine auf weitere Temperatur- oder Druckdifferenzen sich erstreckende Experimentalstudie über den Verlauf der Dissociation des Schwefels erschienen; mich selbst hinderte an der

---

<sup>1</sup> H. Biltz und V. Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 266 (1889).

Ausführung der Umstand, dass mir nicht geeignete Arbeitsräume zur Verfügung standen.<sup>1</sup> Die pyrochemische Methodik ist in den zwölf Jahren seit meinen ersten Versuchen so fortgeschritten, dass eine Serie Dumas-Dichtebestimmungen des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen mit erheblicher Genauigkeit, ohne zu große Schwierigkeit zu erreichen sein muss. Andererseits wird das Dumas-Habermann'sche Verfahren eine Serie von Versuchen bei gleicher Temperatur und wechselnden Drucken auszuführen erlauben. Durch jede dieser Serien wäre der Dissociationsverlauf des Schwefels festgelegt.

Statt dessen stellt sich die Bleier-Kohn'sche Arbeit die meiner Meinung nach wenig lockende Aufgabe, die sowohl ebullioskopisch, als auch kryoskopisch festgestellte Molekelgröße  $S_8$  auch aus Gasdichtebestimmungen abzuleiten; wenig lockend, meine ich, denn in allen analogen Fällen dissociierender Substanzen hat man in Lösung die compliciertest zusammengesetzte Molekel mit voller Sicherheit feststellen können, so beim Jod, Phosphor, Arsentrioxyd, bei der Essigsäure; daran zu zweifeln, dass das beim Schwefel anders sein würde, lag absolut kein Grund vor.

Unzweckmäßig ist die Anlage der Arbeit. Vorversuche hatten den Verfassern gezeigt, dass Molekelgewichtsbestimmungen im gewöhnlichen Sinne nicht zum Ziele führten, weshalb sie sich entschlossen, die Dissociation des Schwefels nahe seinem Siedepunkte unter wechselndem Drucke experimentell zu verfolgen und aus dem Verlaufe des entsprechenden Dissociationscurven-Stückes auf die maximale Molekelgröße zu schließen. Zu diesem Behufe führten sie nach der von ihnen modificierten V. Meyer'schen Gasverdrängungsmethode<sup>2</sup> bei

---

<sup>1</sup> Nach Abfassung dieses Aufsatzes ergab sich eine Möglichkeit, die erwähnte Experimentaluntersuchung auszuführen. Im Wintersemester 1900/1901 war das für das Experimentalchemiecolleg bestimmte große Vorbereitungs-zimmer des Kieler chemischen Universitätslaboratoriums für mich frei; und zugleich fand sich in meinem früheren pyrochemischen Collegen, Herrn Dr. Preuner, ein Mitarbeiter, der durch Übernahme des experimentellen Theiles der Versuche eine Lösung des vorliegenden Problems ermöglichte. Die Resultate unserer Untersuchung gibt die folgende Abhandlung.

<sup>2</sup> O. Bleier und L. Kohn, Monatshefte für Chemie, 20, 505, 909 (1899).

einigen Temperaturen je eine Serie von Gasdichtebestimmungen des Schwefels unter wechselndem Drucke aus. Zur Feststellung einer exacten Dissociationscurve ist aber das Gasverdrängungsverfahren nie und nimmer brauchbar; die Mischung des Substanzgases mit dem Sperrgase und die damit im engsten Zusammenhange stehende Größe des Partialdruckes, dem der Substanzdampf ausgesetzt ist, ist von Versuch zu Versuch verschieden. Man muss sich nur klar machen, dass es für den Dissociationsgrad eines dissociierenden Gases nicht gleichgiltig ist, ob dieses gleichmäßig unter einem und demselben Partialdrucke steht, oder ob dieser Partialdruck nur ein mittlerer aus verschiedenen Drucken ist, dem das Gas in seinen verschiedenen Schichten ausgesetzt ist. Das letztere ist gerade beim Gasverdrängungsverfahren der Fall, und zwar in ganz uncontrolierbarer Weise. Die Bleier-Kohn'schen Zahlen (S. 615) lassen das erkennen. Nach ihnen würde der Schwefel bei  $310^\circ$  unter  $31\text{ mm}$  Druck die Gasdichte  $7\cdot27$  besitzen. Wenn man aber annimmt, dass die eine Hälfte der vergasteten Schwefelmasse unter  $2\text{ mm}$ , die andere unter  $60\text{ mm}$  Druck stünde, so würde die erste eine Dichte von  $6\cdot00$ , die andere eine Dichte von  $7\cdot40$  besitzen; als Mittelwert würde  $6\cdot7$  erscheinen statt des erwarteten Wertes  $7\cdot27$ . Zwischen Dissociationsgrad und Druck herrscht eben kein einfaches Proportionalitätsverhältnis; und gerade beim Schwefel, dessen Dissociation die Dichte auf ein Viertel herabdrückt, macht sich das ganz besonders bemerkbar. Wie die Verfasser mit vollem Rechte anführen, ist der Einfluss der wechselnden Mischung des Schwefelgases mit dem Sperrgase umso geringer, je niedriger der Druck ist. Der Einfluss ist aber groß genug, um in jeder bei constanter Temperatur ausgeführten Versuchserie die bei höheren Drucken angestellten Dichtebestimmungen fehlerhaft erscheinen zu lassen. Die recht willkürlichen Correcturen, die die Verfasser zur Ermittlung der wirklichen Partialdrucke aus den beobachteten Schwefelgasdrucken anwenden, genügen nicht, und die Curven sind nicht als genau anzusehen. Zur exacten Lösung der gestellten Aufgabe ist das Dumas'sche Verfahren das einzig brauchbare.

Bei der Beurtheilung der Bleier-Kohn'schen Arbeit ist zu berücksichtigen, dass die Curven kein genaues Bild der Versuchsergebnisse liefern. Soweit ich zu beurtheilen vermag, hätten die drei ersten Curven mit einer stärkeren Krümmung, also mit einem noch mehr der Wagerechten sich nähernden Verlaufe des oberen Astes gezeichnet werden müssen. Bei Curve 2 liegen z. B. nur vier beobachtete Punkte innerhalb, dagegen 13 außerhalb der Curve, ohne dass die vier inneren Punkte etwa weiter ab von der Curve liegen als die äußeren, vielmehr umgekehrt. Curve 5 ist voller Willkür entworfen; die gegebenen Versuchsdaten reichen zu ihrer Construction keineswegs aus.

Immerhin machen die veröffentlichten Resultate die Existenz von achtatomigen Schwefelgasmolekeln sehr wahrscheinlich; ein Resultat, das sich, wie schon bemerkt, mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit hatte voraussehen lassen.

Dagegen genügen sie nicht, den Verlauf der Dissociation des Schwefels mit erheblich größerer Sicherheit zu erweisen, als das durch die schon vorliegenden Gasdichtebestimmungen geschehen ist.

---

Die historisch-kritischen Untersuchungen der Verfasser, auf die, wie es auf S. 618 heißt, ein »*sorgfältiges Studium*« verwendet ist, sind dem Experimentaltheile in einem besonderen Abschnitte vorausgeschickt; zum kleineren Theile sind sie ihm eingestreut oder folgen ihm. Es kann nicht behauptet werden, dass das »*sorgfältige Studium*« der Verfasser besonders erfolgreich gewesen sei. Von den zahlreichen Ungenauigkeiten, die ihnen untergelaufen sind, seien einige erwähnt.

<sup>1</sup>Auf S. 588, Anmerkung, wird angegeben, dass V. Meyer<sup>1</sup> vorgeschlagen habe, Dissociationsisobaren mit Hilfe des Gasverdrängungsverfahrens in der Weise festzustellen, dass in gleicher Birne bei verschiedenen Temperaturen die gleiche Substanzmenge verdampft werde. An der angegebenen Stelle

---

<sup>1</sup> V. Meyer, Ber. der deutsch. chem. Ges., 21, 2018 (1888).



schlägt V. Meyer aber vor, bei den verschiedenen Temperaturen die Substanzmenge so zu wählen, »dass das Verhältnis von Dampf und Luft, resp. Stickstoff, annähernd dasselbe bleibt«; d. h. je nach der Temperatur sollen wechselnde Mengen Substanz verwendet werden.

Auf S. 579 wird im vorletzten Absatze Ostwald<sup>1</sup> als Autor des Ausspruches angeführt, »dass zur definitiven Entscheidung über die Größe des in Dampfform noch existenzfähigen größeren Schwefelmoleküles noch weitere Versuche, und zwar bei tieferen Temperaturen notwendig seien«. An der angegebenen Stelle findet man aber, dass Ostwald an der Existenz der größeren Schwefelmolekeln  $S_8$  überhaupt nicht ernstlich zweifelt. Und vier Seiten später am Schlusse des Abschnittes über den Schwefel sagt Ostwald in Bezug auf den Dissociationsverlauf des Schwefels: »einfachere Verhältnisse würden sich ergeben, wenn man die Dichte des Schwefeldampfes als Function des Druckes bei einigen constanten Temperaturen ermitteln und so die Dissociationsisothermen feststellte«.

Auf S. 578 heißt es: »Ramsay 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.« Dazu ist zu bemerken, dass einmal, wie schon angegeben, nicht Ramsay der erste war, der auf die Erklärbarkeit der hohen Gasdichten des Schwefels durch die Annahme von complicierteren Schwefelmolekeln hingewiesen hat, sondern dass ich selbst diese Möglichkeit in meiner Arbeit schon erwogen hatte; ferner aber, dass Beckmann's Bestimmungen erst ein Jahr nach Ramsay's Notiz veröffentlicht worden sind.

Wenige Zeilen später heißt es, dass Ramsay meinen Bestimmungen bei  $518^\circ$  Fehler bis zu 10% vorgeworfen hätte, während Ramsay in der That sagt, dass die einzelnen Bestimmungen etwa um 8% »variieren«, woraus sich ein Maximalfehler von etwa 4% ergibt.

---

<sup>1</sup> W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 328 (1897).

Für die Beurtheilung der älteren Arbeiten über die Molekelgröße des Schwefels bei niederen Temperaturen und im besonderen meiner Arbeiten scheint überhaupt der Wunsch, sie als minderwertig oder, wie die Verfasser sich auszudrücken belieben, als »wertlos« ihren eigenen neuen Versuchen gegenüber erscheinen zu lassen, in höherem Maße von Einfluss gewesen zu sein, als das bei unparteiischer Kritik der Fall sein sollte. Das ist bedauerlich, kann aber nicht hindern, dass der bei solcher Kritik Zukurzkommende Einspruch erhebt:

»Als wertlos« müssen nach den Verfassern »die nach dem Luftverdrängungsverfahren angestellten Schwefel-Dampfdichtebestimmungen von Biltz trotz der großen Mühe und Sorgfalt, die sie gekostet«, »beiseite geschoben werden« (S. 577, zweiter Absatz); ferner: dieselben Versuche haben »keinen zu theoretischen Schlüssen berechtigenden Wert« (S. 588, Anmerkung). »Wertlos« sind die Versuche von V. Meyer und Krause<sup>1</sup> und die von Neuberg,<sup>2</sup> und »kaum von Wert« die Dichtebestimmungen Schall's<sup>3</sup> (S. 579 und 580). Um nur von meinen Gasverdrängungsbestimmungen zu reden, sei erwähnt, dass sie ein außerordentlich wichtiges Moment darstellen, das gegen die Existenz sechsatomiger Schwefelmolekeln sprach; denn wenn es Molekeln  $S_6$  gäbe, so wären sicher bei irgend einer Temperatur constante Dichtewerte dafür gefunden worden.<sup>4</sup> Die gleichen Versuche lassen ferner deutlicher als irgendeine früher oder später erschienene Arbeit den großen Einfluss der Mischung von Substanzdampf und Sperrgas auf den Dichtewert dissociierter Gase erkennen.<sup>5</sup> Ich habe auch nie »erklärt«, wie Bleier und Kohn (S. 577) behaupten, dass meine »nach dem V. Meyer'schen Verfahren ausgeführten Bestimmungen auf besonderen Wert nicht Anspruch erheben können«, weil das Princip der Methode bei dissociierenden Gasen versagt.

Doch genug dieser unerfreulichen Aufzählung!

<sup>1</sup> A. Krause und V. Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie, 6, 5 (1890).

<sup>2</sup> O. Neuberg, Ber. der deutsch. chem. Ges., 24, 2544 (1891).

<sup>3</sup> C. Schall, Ber. der deutsch. chem. Ges., 23, 1701 (1890).

<sup>4</sup> H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 229 oben (1889).

<sup>5</sup> In der zweiten Auflage seiner Theoretischen Chemie, 1898, S. 414 wendet sich Nernst gegen den für den obigen Einfluss von mir gebrauchten

Um nicht missverstanden zu werden, möchte ich noch an dieser Stelle ausdrücklich hervorheben, dass ich die von Bleier und Kohn gefundene Modification des V. Meyer'schen Gasverdrängungsverfahrens, die dieses Verfahren für geringe und äußerst geringe Drucke anwendbar macht, für eine sehr wertvolle Bereicherung der Methodik halte. Kein anderes mir bekanntes Unterdruckverfahren kommt ihm an Einfachheit, vielseitiger Anwendbarkeit und Genauigkeit der Resultate gleich. Die experimentiertechnische Anwendung dieser Methode in der vorliegenden Arbeit scheint mir ebenfalls höchster Anerkennung wert; speciell die Herstellung großer Heizräume — 85 *cm* hoch — von constanter Temperatur ist eine durchaus nicht einfache Aufgabe. Dass die Verfasser aber ihre Methode zur Lösung eines Dissociationsproblems herangezogen haben, ist ein theoretischer Fehler, der zu vermeiden gewesen wäre. Höchst tadelnswert ist ihre historische Darlegung der älteren, den eigenen Versuchen vorangegangenen Arbeiten, worin der Wert dieser Arbeiten im Vergleiche zu ihrer eigenen Untersuchung nicht genügend gewürdigt wird.

---

## II. Gasdichtebestimmungen des Schwefels nach dem Dumas-Verfahren bei verschiedenen Drucken, von Heinrich Biltz und Gerhard Preuner.

In der vorstehenden Einleitung sind die Gründe auseinandergesetzt, die eine erneute Untersuchung der Dichte des Schwefelgases nach dem Dumas-Verfahren wünschenswert

---

Ausdruck »*dissociierender Einfluss des fremden Gases*«. Der Ausdruck ist in der That nicht ganz präcis, da für den Dissociationsgrad nur die mit der Verdünnung verbundene Volumzunahme in Betracht kommt. Da der Grad der Verdünnung aber bei dem Gasverdrängungsverfahren — constante Temperatur vorausgesetzt — ganz wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sperrgases abhängt, verschiedene Gase also, wie R. Demut und V. Meyer (Ber. der deutsch. chem. Ges., 23, 311 [1890]) besonders gezeigt haben, verschieden stark verdünnend wirken, so ist indirect sehr wohl ein Zusammenhang zwischen Dissociationsgrad und Natur des beigemengten Sperrgases vorhanden. Speciell an der von Nernst angeführten Stelle meiner Arbeit »über die Bestimmung der Moleculargröße einiger anorganischer Substanzen« handelt es sich um diesen Einfluss verschiedener Sperrgase.

machen. Es schien uns zweckmäßig, eine Serie Gasdichtebestimmungen bei constanter Temperatur, aber verschiedenen Drucken auszuführen. Als Temperatur wählten wir die des siedenden Schwefels, also annähernd  $448^{\circ}$ ; der Druck variierte zwischen  $14\text{ mm}$  und  $540\text{ mm}$ . Das Princip der Methode ist im allgemeinen das von Habermann<sup>1</sup> angegebene; doch waren zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden, ehe die Methode der vorliegenden Aufgabe angepasst war. Da die Methode bisher nur wenig angewandt worden ist, ist eine etwas eingehendere Beschreibung unserer Versuchsanordnung wohl am Platze.

### Der Thermostat.

Das Dichtebestimmungsgefäß wurde vom Dampfe siedenden Schwefels umgeben und dadurch auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Der Siedepunkt wechselt allerdings etwas mit dem Atmosphärendrucke; doch sind diese Änderungen für die Construction der Dissociationsisotherme des Schwefels nicht von wesentlichem Einflusse. Die den Atmosphärendrucken entsprechenden Siedepunkte sind der aus Regnaults Versuchen berechneten Tabelle von Weinhold<sup>2</sup> entnommen.

Druck	Siedepunkt	Druck	Siedepunkt
749·3	447·5	767·5	449·0
755·3	448·0	773·6	449·5
761·4	448·5	779·7	450·0

Der als Heizmittel dienende Schwefel (250 bis 300 g) befand sich in einem dünnwandigen ( $0\cdot3\text{ cm}$  Wandstärke),  $30\text{ cm}$  hohen und innen  $8\frac{1}{2}\text{ cm}$  weiten Becher (Fig. 1, a) aus Porzellan.<sup>3</sup> Dieser Becher stand, durch eine seinen Boden eben

<sup>1</sup> J. Habermann, *Annalen der Chemie*, 187, 341 (1877).

<sup>2</sup> H. Landolt und R. Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 2. Aufl., S. 126 (1894).

<sup>3</sup> Preislisten der königlichen Porzellanmanufactur zu Berlin, Nr. V vom 1. Jänner 1899, S. 51, Nr. 0·377.

Eine viel einfachere Versuchsanordnung hat E. v. Sommaruga bei der Dichtebestimmung des Indigo nach dem Dumas-Habermann'schen Verfahren mit Schwefel als Erhitzungssubstanz benützt. *Annalen der Chemie*, 195, 307 (1879).

bedeckende, dünne Platte aus Asbestpappe geschützt, auf einem großen Fletcherbrenner, dessen Heizfläche 13 *cm* Durchmesser besaß. Zum Zusammenhalten der Heizgase war ein nach oben schwach konisch sich verengender Mantel aus Blech (*b*), der außen mit Asbestpappe umwickelt war, ebenfalls auf den Fletcherbrenner gesetzt, so dass er in kleine Vertiefungen vom Eisengerüste des Brenners passte und sich somit nicht verschieben ließ. Dieser Mantel war unten 16·3 *cm*, oben 12·3 *cm* weit und war 26 *cm* hoch. Der Porzellanbecher ragte also etwas über 4 *cm* aus dem Blechmantel hervor; auf ihn war eine ebenso weite, etwa 20 *cm* hohe, dünnwandige Glasflasche (*c*), deren Boden abgesprengt war, aufgesetzt. An der Grenze zwischen Glasflasche und Porzellanbecher, oder vielmehr durch eine in den unteren Rand der Glasflasche eingekröselte Öffnung ragte das Rohr des Dumas-Dichtebestimmungskölbchens (*d*) seitlich aus dem Thermostaten heraus.

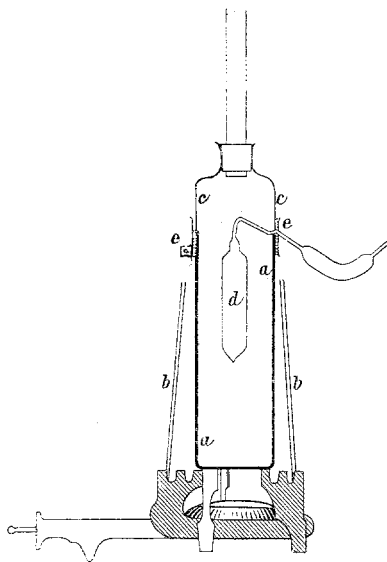


Fig. 1.

Thermostat mit Dichtebestimmungsgefäß.  
 $\frac{1}{10}$  natürlicher Größe.

Es machte anfangs große Schwierigkeiten, eine dichte Verbindung des Porzellanbechers mit der Glasflasche herzustellen; ein Umwickeln mit Asbestpappe genügte nicht, da der innen siedende Schwefel durch diese drang und außen lebhaft verbrannte. Ein genügend dichter und doch leicht zu lösender Verschluss wurde schließlich in folgender Weise ermöglicht. Es wurde ein auf einer Seite offener Eisenblechring (Fig. 1, *e*; Fig. 2) von 3·8 *cm* Höhe und etwa 10·5 *cm* Durchmesser konstruiert, dessen Enden, wie die Fig. 2 zeigt, übereinander griffen. Außen waren zwei Blechnasen (*m* und *n*) angesetzt, die in ihrem

unteren Theile durch Schraube und Schraubenmutter zusammengezogen werden konnten, wobei sich der Ring verengte. Auf der entgegengesetzten Seite hatte der Ring einen von oben bis etwa in die Mitte gehenden Einschnitt (*o*) von 0·9 *cm* Breite und 2·1 *cm* Tiefe; in diesen Einschnitt passte das

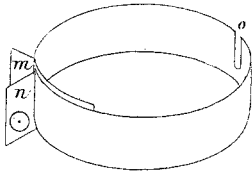


Fig. 2.  
Verbindungsring.

Ableitungsrohr des Dichtebestimmungskölbchens. Der Ring wurde mit dem oberen Rande des Porzellanbechers für dauernd fest verbunden: es wurde der Rand des Porzellanbechers in 1·5 *cm* Breite mit dicker, schwach mit Wasserglaslösung befeuchteter Asbestschnur fest umwickelt; dann wurde der Eisenblechring umgelegt und durch allmählich verstärktes Anziehen der Schraube fest angepresst; die Packung wurde sorgfältig getrocknet, kleine Risse noch nachträglich verstopft und somit ein gasdichter Verband des 2 bis 2·3 *cm* über den Rand des Porzellanbechers hervorragenden Eisenringes mit dem Becher selbst erreicht.

Nicht ganz so dicht, aber für die kurze Dauer eines Versuches dicht genug, wurde die Glasflasche in den oberen Theil des Eisenblechringes einfach durch mehrere Schichten trockener Asbestschnur eingebettet. Manchmal gelang der Verschluss vollkommen; manchmal züngelten gegen Ende eines Versuches einige kleine Schwefelflämchen heraus, die aber kaum lästig waren, auf keinen Fall aber schaden.

Geeignete Glasflaschen fanden sich erst nach einigem Suchen zufällig. Sie müssen möglichst dünnwandig sein, da sie sonst springen, sobald die Dämpfe des siedenden Schwefels sie erreichen. Das Absprengen des Bodens und Einkröseln der seitlichen kleinen Öffnung wurde von einem Glasbläser leicht ausgeführt. Auf den Tubus der Glasflasche wurde, wie Fig. 1 zeigt, ein weites Steigerrohr von 50 *cm* Länge aufgesetzt, um hochsublimierende Schwefelblumen zurückzuhalten und ein Hinunterdiffundieren von Luft zum siedenden Schwefel zu verhindern. Statt der Glasflaschen wurden bei mehreren Versuchsserien auch dünnwandige, eigens dazu in einer Glashütte geblasene Glasröhren von 30 *cm* Länge benützt; oben wurde

unter Dazwischenlegen eines Asbestpappringes eine weite Glasflasche ohne Boden, mit Steigrohr im Tubus, übergestülpt und dadurch der Eintritt von Luft und ein Hinwegsublimieren von Schwefel unterdrückt.

Der Porzellanbecher wurde während der Versuche oben durch den Ring eines gewöhnlichen Laboratoriumstativs, der in geeigneter Weise mit Asbestschnur umwickelt war, in seiner Lage festgehalten. An dieser Stelle strömten die Heizgase, die zwischen Porzellanrohr und Mantel hochgestiegen waren, heraus. Die den Porzellanbecher verlängernde Flasche (*c*) war weder durch Asbestumwicklung, noch sonst durch einen Mantel umhüllt. Bei den Versuchen stieg der Schwefeldampf in ihr bis etwa zur halben Höhe, verdichtete sich und floss in dicker Schicht an den Wänden herab. Einer Überhitzung des Schwefeldampfes durch die Heizgase des Fletcherbrenners war somit vorgebeugt, wie namentlich bei Vorversuchen zu sehen war, bei denen vollständig gläserne Apparate verwendet wurden; bei diesen sah man deutlich durch einige im Eisenblechmantel angebrachte Öffnungen, dass auch in dem unteren, mit dem Blechmantel umhüllten Theile des Siedegefäßes eine dunkle Schicht flüssigen Schwefels die Wandungen herabrann, die Dämpfe im Inneren also vor Überhitzung geschützt waren. Nebenbei sei bemerkt, dass vollständig vergaster Schwefel wenig über seinem Siedepunkte hellgelb<sup>1</sup> aussieht, was nicht allgemein bekannt zu sein scheint.

### Dichtebestimmungsgefäß.

Ein zu Gasdichtebestimmungen im Vacuum zu benützendes Dichtebestimmungsgefäß weicht von dem gewöhnlichen Dumaskölbchen wesentlich darin ab, dass sein Hals in eine Vorlage übergeht, in der sich die überdestillierende Substanz ansammelt, und die ferner mit dem zur Erzeugung des gewünschten Druckes dienenden Apparate in Verbindung gesetzt werden kann. Nach mannigfachen Vorversuchen hat sich die in Fig. 3 dargestellte Form bewährt. Ein Glascylinder (*a*) von 4·5 bis

---

<sup>1</sup> Die Farbe des Schwefeldampfes ist näher untersucht von Jas. Lewis Howe und S. G. Hamner, Zeitschr. für physik. Chemie, 36, 116 (1901).

7 *cm* Durchmesser und 15 bis 16 *cm* Höhe ist oben zu einem 1·5 *cm* langen, 1 *cm* weiten Glasrohrstückchen verengt; an dieses ist das dickwandige Capillarrohr von etwa 0·1 *cm* innerer, 0·4 *cm* äußerer Weite angesetzt, das wenig über der Ansatzstelle schräg nach unten umgebogen ist und zu der schwach

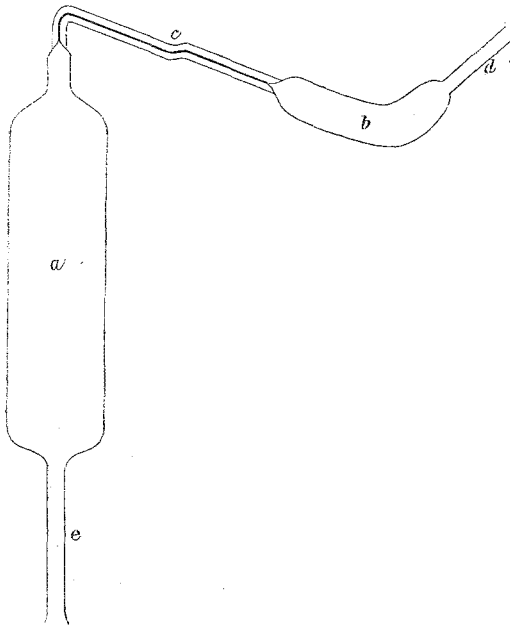


Fig. 3.

Dichtebestimmungsgefäß.  $\frac{1}{4}$  natürlicher Größe.

bogenförmig geformten Vorlage für das Destillat führt. Auf dem Wege dorthin ist das Capillarrohr zweimal dicht nebeneinander schwach gebogen, wie die Fig. 3 bei *c* zeigt. Diese Stelle dient als Auflage auf den Rand des Porzellanbechers (vergl. Fig. 1) und sichert dem Dichtebestimmungsgefäße eine ruhige und centrale Stellung im Porzellanbecher. Die Vorlage läuft anderseits in ein kurzes Rohrstück (*d*) von 0·5 *cm* innerem Durchmesser aus, das mit dem zum Druckregulator führenden Schlauche verbunden werden kann. Zum Einfüllen des Schwefels in das Dichtebestimmungsgefäß ist an dem Boden des weiten



Gefäßes (*a*) ein kurzes Glasrohrstück (*e*) von etwa 0·6 bis 1 *cm* innerer Weite und etwa 7 *cm* Länge angesetzt. Nach dem Einfüllen des Schwefels wurde der Rohransatz dicht am Apparate abgeschmolzen (vergl. Fig. 1, *d*).

### Druckregulator und Druckmessung.

Die Druckverminderung dem Atmosphärendrucke gegenüber wurde im Apparate durch eine Wasserstrahlpumpe bewirkt. Um einen beliebigen Druck constant halten zu können, wurde ein Druckregulator von Lothar Meyer, modificiert von Städel und Hahn<sup>1</sup> eingeschaltet, der bekanntlich im wesentlichen aus einer langen, etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten drehbaren Mariotte'schen Flasche besteht. Um die Schwankungen des Druckes, die von den durch das Quecksilber des Regulators eintretenden Luftblasen verursacht werden, zurückzuhalten, wurde hinter dem Druckregulator, auf dem Wege zum Dichtebestimmungskölbchen eine große, 6 *l* fassende Flasche (Fig. 4, *A*) dergestalt eingeschaltet, dass das vom Druckregulator kommende, in eine Capillare ausgezogene Glasrohr (*B*) bis in das untere Drittel der Flasche reichte, während das zweite, weiterführende Rohr dicht unter dem Stopfen in die Flasche mündet. Durch diesen Luftpuffer und die Capillarverbindung wurden die Stöße des Druckregulators vollkommen zurückgehalten.

An die Luftpufferflasche schloss sich der Druckmesser an. Dazu diente, wie die Fig. 4 bei *C* zeigt, ein U-förmiges Barometer, dessen richtiger Gang täglich durch Vergleiche mit einem Normalbarometer controliert wurde. Die Ablesungen wurden mit Hilfe zweier Fernrohre unter entsprechender Beleuchtung der Menisci vorgenommen, wobei sich eine Spiegelunterlage des Barometers vortheilhaft erwies. So gelang es, den Druck auf wenigstens 0·25 *mm* genau zu ermitteln; eine namentlich für die Versuche, die bei geringsten Drucken an gestellt wurden, wünschenswerte Erhöhung der Genauigkeit wäre nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten und größeren

<sup>1</sup> W. Städel und E. Hahn, *Annalen der Chemie*, 195, 218 (1879).

Zeitverlust zu ermöglichen gewesen, als wir ihn uns gestatten durften; immerhin reicht die Genauigkeit für die von uns zu lösende Aufgabe aus. Die Temperaturcorrectur der Druckmessung wurde mit Hilfe der Landolt-Börnstein'schen Tabellen (2. Aufl., 1894, S. 34) ausgeführt.

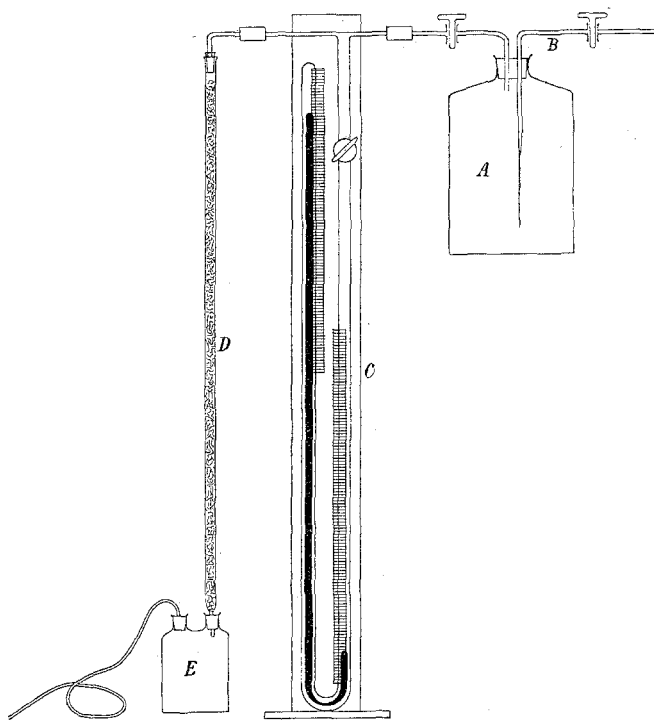


Fig. 4.

Druckmessvorrichtung.  $\frac{1}{10}$  natürlicher Größe.

Um einen Eintritt von Schwefelblumen in den Druckmesser unmöglich zu machen, wurde ein 70 cm langes, 1.5 cm weites, mit Watte und Glaswolle gefülltes Glasrohr (D) und eine leere, zweihalsige Flasche (E) von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt mit dem Druckmesser verbunden; und erst von der zweihalsigen Flasche führte der dickwandige Schlauch zum Dichtebestimmungsapparate. Kurz vor diesem war in den Schlauch noch ein etwa 15 cm langes, mit Glaswolle gefülltes und beiderseits etwas

verjüngtes Glasröhrchen eingeschaltet, das sich zum Zurückhalten mitgerissener Schwefelblumen sehr zweckmäßig war.

Zum Constanthalten der niedrigsten Drucke erwies sich unser Exemplar des Städel-Hahn'schen Druckregulators als nicht brauchbar, da seine Mariotte'sche Flasche zu kurz und vielleicht auch zu eng war; es wurden leicht Quecksilbertröpfchen übergerissen. Statt des Druckregulators von Städel und Hahn wurde deshalb bei diesen Versuchen — und ebenso bequem auch bei höheren Drucken — ein 2·5 *cm* weites, 145 *cm* langes, unten geschlossenes Glasrohr verwendet, das oben mit einem Kautschukstopfen verschlossen war. Durch diesen Kautschukstopfen war ein kurzes Rohr gesteckt, das einmal zur Wasserstrahlpumpe und anderseits zur Luftpufferflasche führte, und zweitens gieng durch den Kautschukstopfen ein langes Glasrohr von 0·6 *cm* äußerer Weite, das bis etwa 10 *cm* über dem Boden in das weite Rohr führte und etwa 15 *cm* über den Kautschukstopfen hinausführte, wo es offen endigte. Durch dieses Rohr konnte von außen Luft eintreten, falls der Druck im Apparate zu gering wurde. Das weite Glasrohr war je nach dem zu erreichenden Drucke mehr oder weniger mit Quecksilber gefüllt; kleine Regulierungen konnten durch Verschieben der oben offenen, engen Glasröhre leicht vorgenommen werden. Mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung wurden Drucke bis herab zu 25 *mm* bequem constant erhalten.

Bei den Versuchen bis zu 14 *mm* herab wurde überhaupt kein Druckregulator mehr verwendet; es wurde die Wasserstrahlpumpe unter Ausschaltung der großen Luftpufferflasche vielmehr direct mit dem Druckmesser verbunden.

### Reinigung des Schwefels.

Zu den Gasdichtebestimmungen wurde reiner, umkrystallisierter Schwefel aus der Merck'schen Fabrik in Darmstadt verwendet. Da dieser Schwefel, wie längst<sup>1</sup> bekannt ist, bei der Destillation eine geringe Menge schwarzen Rückstandes lässt, wurde er durch mehrfache Destillation gereinigt. Zwar war

---

<sup>1</sup> H. Biltz, Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 923 (1888).

dabei eine beträchtliche Abnahme des Rückstandes zu erkennen, doch gelang es nicht, einen rückstandsfreien Schwefel zu gewinnen.

Erst als die Destillationen im Vacuum ausgeführt wurde, wurde das Ziel erreicht. Nur war es nöthig, die einzelnen

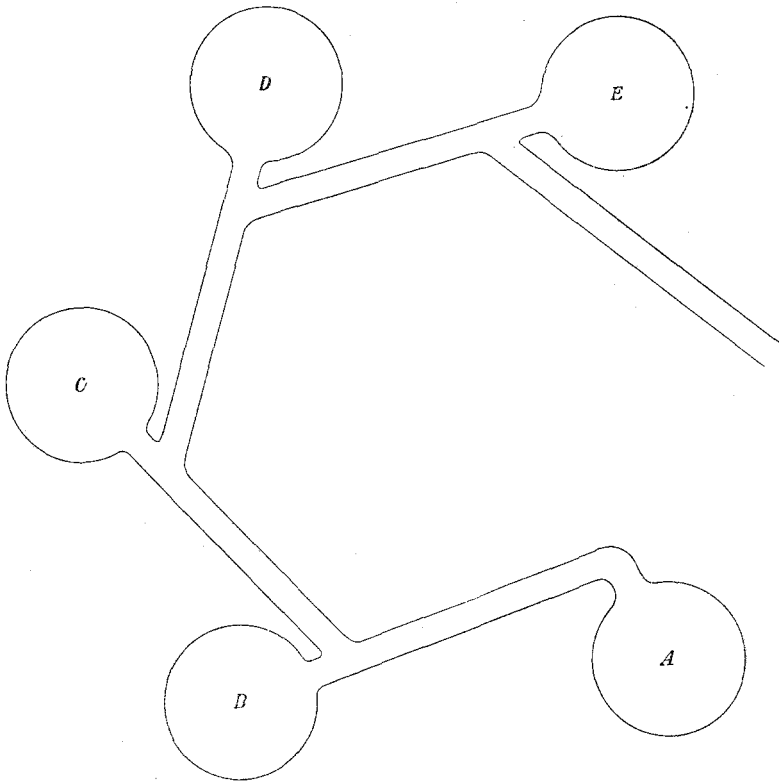


Fig. 5.

Destillierapparat für den Schwefel.  $\frac{1}{3}$  natürlicher Größe.

Destillationen unmittelbar hintereinander ohne Öffnung der nur aus Glas bestehenden Apparate, und ohne dass der Schwefel irgend mit organischen Stoffen in Berührung kommen konnte, auszuführen. Es wurden fünf Destillierkölbchen, die durch weite Glasröhren verbunden waren, derartig zu einem großen Ringapparate zusammengeschmolzen, dass zum ersten Kölbchen (Fig. 5, A), das zweite (B) als Vorlage, zu diesem später

das dritte (*C*) als Vorlage u. s. w. dienen konnte. Der ganze Apparat blieb nach Einfüllung des durch Erhitzen und längeres Stehen im Vacuum möglichst von Schwefelkohlenstoffresten befreiten Schwefels dauernd während aller Destillationen mit der arbeitenden Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden. Es war interessant, zu beobachten, dass bei der ersten Destillation reiche Mengen schwarzen Rückstandes zurückblieben, bei der darauffolgenden viel geringere, bei der dritten nur noch minimale Spuren, und dass bei der vierten Destillation überhaupt kein Rückstand mehr blieb.

Offenbar sind es geringe Mengen organischer Verunreinigungen, die der Schwefel leicht aufnimmt und die sich bei der Siedetemperatur größtentheils zersetzen, wobei kohlige Zeretzungsproducte zurückbleiben.

Nach mehreren Tagen wurde die letzte Vorlage (*E*), die in einem Vacuumexsiccator aufbewahrt war, zertrümmert und ihr nun spröder Schwefelinhalt grob gepulvert; das Schwefelpulver wurde, in mehrere kleine Flaschen vertheilt, im Vacuumexsiccator aufbewahrt. Hiebei wie auch später wurde sorgfältig jede Berührung des Schwefels mit der Hand vermieden.

### Ausführung einer Dichtebestimmung.

Das sorgfältigst gereinigte und getrocknete Dichtebestimmungsgefäß wurde durch das am Boden angeschmolzene Glasrohr mit etwa 10 g reinen Schwefel bedeckt; bei Verwendung der größten Gefäße wurden manchmal größere Mengen Schwefel — bis über 20 g —, manchmal auch geringere Mengen verwendet. Es war die Hoffnung, durch einen reichlichen Schwefelüberschuss eine Verkleinerung der »Luftblase« herbeizuführen, was aber nicht gelang. Es zeigte sich schließlich, dass Mengen von 6 g Schwefel vollkommen ausreichen. Dann wurde das Einfüllrohr nach sorgfältigem Anwärmen des Glases dicht am Boden abgeschmolzen.

Nach dem Erkalten und einer äußerlichen Reinigung wurde das Dichtebestimmungsgefäß in den Thermostaten eingebaut, wobei seine centrale Lage einmal durch den Knick im Halse (Fig. 3, bei *c*) und ferner durch einen geeignet gebogenen

dicken Platindraht, der an dünnen Platindrähten zwischen dem Dichtebestimmungsgefäße und der inneren Wandung des Porzellanbechers aufgehängt war, gesichert; diese Platindrahtvorrichtung ist in der Fig. 1 nicht wiedergegeben. Dann wurde auf den Porzellanbecher die Glasflasche mit Asbestschnur aufgedichtet, wobei besondere Sorgfalt auf die Austrittsstelle des dickwandigen Capillarrohres zu verwenden war. Schließlich wurde der zum Druckmesser führende Kautschukschlauch über das Glasrohr *d* (Fig. 3) der Vorlage *b* gezogen. Unter der Vorlage für den überdestillierenden Schwefel wurde eine Asbesttafel angebracht, die die vom Heizmantel aufsteigenden heißen Gase fern hielt.

Bei Drucken über 200 *mm* wurde sofort evacuiert und gleichzeitig angeheizt. Nach etwa 15 Minuten kam der Heizschwefel im Porzellanbecher ins Sieden und nach weiteren 15 Minuten war das Dichtebestimmungsgefäß völlig mit Schwefeldämpfen umgeben. Kurz zuvor hatte auch die Destillation im Dichtebestimmungsgefäße selbst begonnen, wobei das schwere Schwefelgas zunächst die leichtere, über ihm stehende Luft aus dem Dichtebestimmungsgefäße verdrängte. Sobald das Dichtebestimmungsgefäß die Temperatur des siedenden Schwefels angenommen hatte, gieng der Destillationsprocess sehr stürmisch vor sich, ohne dass mit dem sich in der Capillare verdichtenden Schwefel noch wesentliche Mengen Luft übergiengen. Ein Unfall war bei der Destillation trotz der Enge der Capillare ausgeschlossen, da der Druck im Dichtebestimmungsgefäße nie den Atmosphärendruck übersteigen konnte. Das Ende der Destillation war deutlich daran zu erkennen, dass ein Tropfen überdestillierten Schwefels in der Capillare stehen blieb. Die lange Capillare an dem Dichtebestimmungsgefäße erwies sich in jeder Beziehung als außerordentlich zweckmäßig. Nun wurde die Capillare mit einer Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis das Schwefeltröpfchen wegdestilliert war; es wurde einige Augenblicke bis zum völligen Ausgleiche des Druckes gewartet und dann die Capillare dicht am Thermostaten mit einer kleinen Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläseflamme, die im Gebrauche sehr bequem war, abgeschmolzen.

Jetzt wurde die Flamme des Fletcherbrenners verkleinert und nach 15 Minuten ganz verlöscht, so dass eine langsame Abkühlung des Apparates erfolgte. Bevor der Apparat aber völlig erkaltet war, wurde schon mit dem Auseinandernehmen begonnen. Es wurde die auf den Porzellanbecher aufgedichtete Glasflasche entfernt und das Dichtebestimmungsgefäß herausgenommen. Da der an die Asbestpackung herandestillierte Schwefel noch flüssig war, gelang diese Operation leicht. Der am Dichtebestimmungsgefäße außen ansitzende Schwefel wurde mit einem Tuche größtentheils abgewischt, ehe er erstarrte.

Wenn man, wie wir es zuerst thaten, mit dem Auseinandernehmen des Apparates wartet, bis er völlig erkaltet ist, so erschwert der den Asbest, das Dichtebestimmungskölbchen und den Thermostaten verkittende Schwefel die Arbeit sehr.

Nach Beendigung der ersten Dichtebestimmung wurde ein zweites, schon vorbereitetes Dichtebestimmungskölbchen in den Thermostaten eingebaut und der Apparat zu einer zweiten Dichtebestimmung fertig gemacht.

Wir arbeiteten gewöhnlich nebeneinander mit zwei Thermostaten dergestalt, dass während des Anwärmens des einen Apparates schon der zweite vorbereitet wurde und sofort nach Beendigung der ersten Bestimmung mit dem Vacuumapparate verbunden und angeheizt werden konnte. So gelang es leicht, im Laufe eines Nachmittags fünf Dichtebestimmungen auszuführen.

Während der Dichtebestimmungen wurde der im Apparate herrschende Druck nebst zugehöriger Barometertemperatur und ferner der außen herrschende Barometerstand abgelesen, letzterer zur Feststellung des jeweiligen Siedepunktes des Schwefels.

Bei Dichtebestimmungen unter 200 *mm* Druck erwies es sich als praktisch, im Dichtebestimmungskölbchen zunächst nur eine geringe Druckverminderung — etwa auf 250 bis 300 *mm* — herzustellen und den Schlauch dann abzuklemmen; während des Arbeitens des Thermostaten wurde die Luftpufferflasche und der übrige Theil des Apparates weiter evacuirt. Erst wenn der Heißschwefeldampf fast bis zur Höhe des Halstheiles des Dichtebestimmungskölbchens heraufgestiegen

war, wurde das Dichtebestimmungskölbchen mit dem Apparate für constanten Druck verbunden, so dass jetzt erst eine lebhafteste Destillation vor sich gieng. Ohne diesen Kunstgriff wäre die Destillation des Schwefels schon größtentheils erfolgt, ehe das Dichtebestimmungskölbchen die nöthige Temperatur völlig angenommen hätte. Es gelang, den Process meist so zu leiten, dass der gewünschte Druck herrschte und der Heizschwefel zur nöthigen Höhe heraufsiedete, ehe die letzten überhaupt überdestillierenden Theile Schwefel in die Vorlage übergegangen waren. Dadurch wurde die Zeit der eigentlichen Schwefeldestillation und Dichtebestimmung auf ein Minimum herabgedrückt und ein Zurückdiffundieren von Luft in das Dichtebestimmungsgefäß völlig vermieden. Und gerade bei diesen Versuchen mit sehr geringen Drucken war eine möglichst kleine Luftblase erwünscht, da bei ihnen die Größe der Luftblase den wenigen Centigrammen Schwefel gegenüber sehr in Betracht kam.

Die völlige Beherrschung dieser in allen Einzelheiten viel Sorgfalt verlangenden Bestimmungen wurde natürlich erst nach manchen Misserfolgen erreicht; Misserfolgen, bei denen viele der beschriebenen Verbesserungen und sonstige Einzelheiten sich erst ergaben, und bei denen ein vortreffliches Ineinanderarbeiten der Experimentatoren erlangt wurde.

Nach Beendigung einer Versuchsreihe wurden die Dichtebestimmungsgefäße außen sorgfältig mit einem mit Schwefelkohlenstoff befeuchteten Lappen abgewischt und völlig gereinigt. Dann wurden sie auf 1 cg genau gewogen.

Das Volumen der Dichtebestimmungsgefäße wurde in üblicher Weise durch Öffnen der Gefäße unter Wasser bestimmt; zu diesem Zwecke wurde das Capillarrohr dicht an der Stelle, an der es mit der oberen Erweiterung des Dichtebestimmungsgefäßes verschmolzen war, mit einem Glasmesser geritzt. Dann wurde das ganze Dichtebestimmungsgefäß in luftfreies, destilliertes Wasser eingetaucht und die Capillare abgebrochen. Die Capillare füllte sich dabei vollkommen, der Dichtebestimmungskolben bis auf eine kleine Luftblase mit Wasser.

Die zur Volumenbestimmung mehrerer Versuche nöthige Wassermenge war am Tage zuvor in zwei großen Rundkolben



1 bis 2 Stunden lang ausgekocht worden; dann war mit dem Inhalte des einen Kolbens der andere völlig gefüllt und nunmehr verschlossen worden. Der Inhalt dieses zweiten Kolbens kühlte sich bis zum folgenden Tage auf Zimmertemperatur ab, ohne dass er Luft wieder aufnehmen konnte. Sofort nach Öffnung des Kolbens wurde in der geschilderten Weise die Volumenbestimmung der Dichtebestimmungsgefäße und die Temperaturbestimmung des Wassers nebst Barometerablesung vorgenommen. Die Größe der vorhandenen Luftblase wurde sofort durch volumetrische Messung mit einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Bürette bestimmt und dann erst das Gesamtvolumen des Apparates durch erneute Wägung ermittelt. Das so durch Wasserwägung gefundene Gesamtvolumen wurde um das Volumen der im Apparate befindlichen Menge festen Schwefels vermehrt.

### Schwefelbestimmung.

Die Masse des bei dem Versuche im Dichtebestimmungsapparate zurückgebliebenen Schwefels wurde nicht durch directe Wägung des Apparates ermittelt, wie es bei Dumas-Dichtebestimmungen üblich ist, sondern sie wurde analytisch durch Oxydation zu Schwefelsäure und Wägung als Baryumsulfat bestimmt. Namentlich bei geringen Drucken, bei denen Apparate von mehr als  $\frac{1}{2}$  l Inhalt verwendet wurden, sind im Dichtebestimmungsgefäße nur noch so geringe Mengen Schwefel — wir hatten weniger als 0.02 g — enthalten, dass eine genaue Bestimmung seiner Masse durch Wägung der großen Apparate unausführbar ist.

Zunächst wurde das von der Volumenbestimmung her im Dichtebestimmungsapparate gebliebene Wasser entfernt. Zu diesem Zwecke wurde auf einen feststehenden,  $\frac{3}{4}$  bis 1 l fassenden Rundkolben ein großer Trichter gesetzt; über diesen wurde das Dichtebestimmungsgefäß mit der Öffnung nach unten gehalten und dann wurde mit einem Stücke Glasrohr, das an einem Ende capillar ausgezogen und hakenförmig umgebogen war, so dass die Capillare in die enge Mündung des Dichtebestimmungskölbchens hineinragte, Luft in das Dichtebestimmungskölbchen geblasen, wobei sein Wasserinhalt eventuell

mit kleineren, losgerissenen Partikelchen Schwefel in den Trichter und Kolben ohne jeden Verlust an Schwefel floss. Glasrohr und Trichter wurden mit Wasser nachgespült und dann der Kolbeninhalt auf einem Drahtnetze unter Schrägstellung des Kolbens zum größten Theile weggekocht.

Während dessen wurde mit Hilfe eines capillar ausgezogenen Trichters etwas reines Brom in das Dichtebestimmungsgefäß gegeben und der Schwefel bei Zimmertemperatur und unter häufigerem Umschütteln theils direct, theils durch die Dämpfe des Broms gelöst; die höher an der Wandung des Dichtebestimmungsgefäßes sitzenden Schwefelpartikelchen erweichten dabei unter dem Einflusse der Bromdämpfe und liefen schließlich als dunkelbraune Tropfen herab. Wenn aller Schwefel herabgeflossen war, wurde etwas rauchende, reine Salpetersäure in kleinen Portionen in das Dichtebestimmungskölbchen gegeben und der Schwefel allmählich unter häufigem Umschütteln und gelinder Erwärmung oxydiert. Diese Operation darf nicht beschleunigt werden, da sonst leicht ein heftiges Aufkochen stattfindet, bei dem etwas Bromschwefel wegdestillieren könnte. Schließlich wurde solange in einem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verjagt war. Dann wurde der Inhalt des Destillationskölbchens zu dem im Rundkolben eingedampften Wasserreste gegeben.

Währenddessen wurde die dickwandige Capillare des Dichtebestimmungsgefäßes in einige Stücke geschnitten; diese wurden in einer kleinen Schale mit etwas concentrirter Salpetersäure erwärmt, wobei sich der Schwefel theils oxydierte, theils einfach mechanisch vom Glase loslöste. Auch diese Lösung wurde mit den Schwefelstückchen in den Rundkolben gespült, so dass nunmehr aller Schwefel in ihm vereinigt war. Zunächst wurde das zugesetzte Spülwasser durch erneutes Eindampfen größtentheils wieder entfernt; dann wurde der Rückstand mit Brom und etwas Salpetersäure völlig oxydiert. Zum Schlusse wurde die Salpetersäure durch weiteres Eindampfen, meist unter Erwärmen der Flüssigkeit in einer Abdampfschale auf einem Wasserbade, nach Möglichkeit entfernt, und dann die Fällung der Schwefelsäure wie üblich in stark verdünnter Lösung mit Baryumchloridlösung ausgeführt. Zum Sammeln

und Wägen des Baryumsulfates wurden Lohse'sche Asbest-filterröhrchen<sup>1</sup> verwendet, wobei die Flüssigkeit decantiert und der Niederschlag fast völlig im Becherglase ausgewaschen wurde. Auf diese Lohse'schen Filterröhrchen sei auch an dieser Stelle besonders empfehlend hingewiesen.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen, wurden gewogene Mengen Schwefel genau in der beschriebenen Weise in einem leeren Dichtebestimmungskölbchen oxydiert und bestimmt:

	Angewendete Schwefelmenge	Gefundene Schwefelmenge	Procente
1.	0·3487	0·3480	99·8
2.	0·1912	0·1919	100·4

Sämmtliche Schwefelbestimmungen vorliegender Arbeit sind von Herrn cand. chem. G. Schöllkopf ausgeführt worden. Wir sind ihm für seine liebenswürdige Bereitwilligkeit zur Übernahme der eintönigen Arbeit und seinen sorgsam und unermüdlichen Fleiß zu großem Danke verpflichtet.

### Berechnung der Gasdichte.

Die Gasdichten wurden mit der schon vor einigen Jahren bei der Gasdichtebestimmung des Arsentrionyds benützten Formel<sup>2</sup> berechnet. Der damals durch ein Versehen falsch angegebene Zahlenfactor sei an dieser Stelle verbessert.

Es sei:

*s* die Substanzmenge, berechnet aus der gefundenen Menge Baryumsulfat.

*V* das Gesamtvolumen des Apparates.

*v* das Volumen der Luftblase.

*B* der corrigierte Druck im Apparate beim Versuche.

*b* der Barometerstand beim Bestimmen von *V* und *v*.

*T* die Versuchstemperatur.

*t* die Temperatur beim Bestimmen von *V* und *v*.

<sup>1</sup> O. Lohse, Ber. der deutsch. chem. Ges., 32, 2142 (1899).

<sup>2</sup> H. Biltz, Sitzungsberichte der königl. preuß. Akad. der Wissenschaft., 1895, S. 82; Zeitschrift für physik. Chemie, 19, 421 (1896).

$\alpha$  der Temperatúrausdehnungscoefficient der Gase = 0.00367.

$\beta$  der lineare Ausdehnungscoefficient des Glases = 0.0000085.

$d$  die Dichte des Wassers bei  $t$ .

Dann ist die Gasdichte  $D$

$$D = \frac{587771 \cdot s \cdot (1 + \alpha T)}{V \cdot B [1 + 3\beta(T-t)] \frac{1}{d} \cdot b \cdot v [1 + \alpha(T-t)]}$$

Die Gasdichten sind aus dem an anderer Stelle<sup>1</sup> angeführten Grunde auf Luft als Einheit bezogen.

Im folgenden seien die Resultate in Form einer Tabelle und einer Curve gegeben, beide geordnet nach dem Drucke  $B$ . Die Zahlen neben den Kreuzchen der Curve geben die Nummer der entsprechenden Versuche an.

#### Gasdichte des Schwefels nach der Dumas'schen Methode bei dem Drucke $B$ und der Temperatur $T$ .

Nr.	$s$	$V$	$v$	$B$	$b$	$T$	$t$	$D$
1	0.0182	552.9	1.05	14.0	747.5	447.4	18.5	4.85
2	0.0213	540.9	0.85	14.4	747.5	447.4	18.5	5.30
3	0.0312	631.6	0.80	16.1	747.5	447.4	18.5	5.52
4	0.0334	554.2	0.55	19.1	767.7	449.0	17.0	5.40
5	0.0397	541.4	0.55	20.5	767.7	449.0	17.0	6.08
6	0.0319	396.8	1.10	25.6	755.7	448.0	24.5	6.04
7	0.0276	272.6	0.45	26.9	747.5	447.4	18.5	6.53
8	0.0256	236.5	0.65	31.5	769.0	449.1	14.5	6.37
9	0.0270	237.7	0.45	31.6	769.0	449.1	14.5	6.27
10	0.0428	272.6	0.35	39.1	763.4	449.2	20.0	6.60
11	0.0475	233.0	0.55	48.1	763.4	449.2	20.0	7.20
12	0.0737	350.6	0.65	48.2	763.4	449.2	20.0	7.24
13	0.1535	536.2	1.00	64.2	770.1	449.2	15.0	7.28
14	0.1603	505.2	0.90	71.4	756.9	448.1	17.5	7.17
15	0.1067	332.5	2.70	81.6	771.5	449.3	20.0	7.51
16	0.1037	272.7	0.75	82.6	770.7	449.2	15.5	7.58

<sup>1</sup> H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. Berlin, 1898, S. 2.

Nr.	s	V	v	B	b	T	t	D
17	0.0917	224.8	0.25	83.0	770.7	449.2	15.0	7.77
18	0.0994	273.8	1.20	83.0	770.7	449.2	15.5	7.51
19	0.0992	235.5	0.40	90.8	756.9	448.1	17.5	7.39
20	0.1242	284.1	0.65	95.2	771.5	449.3	20.0	7.41
21	0.1134	232.5	0.70	104.2	771.5	449.3	20.0	7.63
22	0.1349	243.0	1.30	119.1	763.0	448.6	15.0	7.86
23	0.2695	262.0	0.25	203.6	770.8	449.2	16.0	7.84
24	0.2956	284.8	0.45	204.2	770.8	449.2	16.0	7.95
25	0.3045	233.0	0.65	261.2	756.9	448.1	17.5	7.85
26	0.3765	233.6	1.73	318.5	748.9	447.5	17.0	8.13
27	0.3831	232.4	0.50	326.4	763.5	448.7	11.5	7.87
28	0.7337	354.1	2.70	411.5	748.9	447.5	17.0	8.03
29	0.5717	237.0	0.70	458.1	770.4	449.2	28.0	8.18
30	0.5608	234.8	0.60	458.2	770.4	449.2	28.0	8.08
31	0.7286	273.8	2.10	536.1	752.8	447.8	20.0	7.82
32	0.7741	284.6	0.75	539.2	752.8	447.8	20.0	7.89

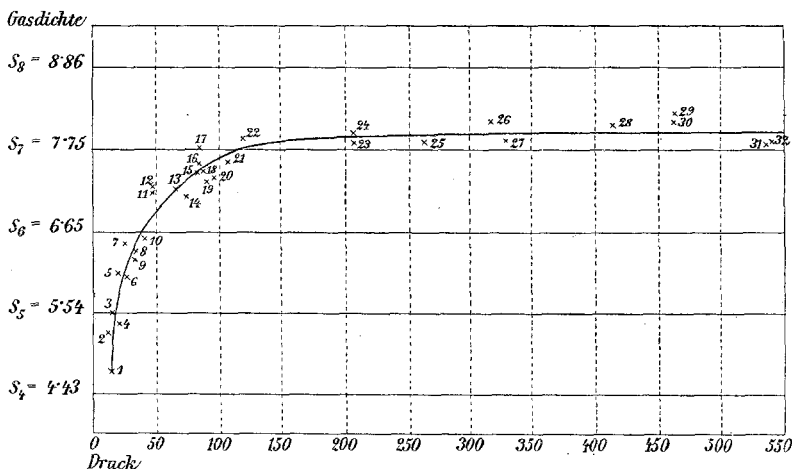


Fig. 6.

Isotherme der Schwefelgasdichte beim Siedepunkte des Schwefels.

Die angegebenen Werte sind natürlich nicht fehlerfrei; die Versuche boten viele Schwierigkeiten. An und für sich kleine

Fehler bei den Ablesungen, bei der Analyse, bei der Ausführung der Gasdichtebestimmung selbst können sich häufen und nicht unbeträchtliche Fehler im Resultate ermöglichen. Ein Blick auf die Curve zeigt, dass Fehler von mehreren Procenten dem Mittelwerte gegenüber vorliegen, z. B. bei den unter fast gleichen Drucken erhaltenen Wertepaaren 6 bis 7; 17 bis 19; 26 bis 27. Diese Fehler treten am linken unteren Ende der Curve weniger zutage, da der Verlauf der Curve sich hier der Senkrechten stark nähert; unzweifelhaft sind diese Werte aber nicht von der Genauigkeit, die ihre große Annäherung an die Curve vermuthen lässt; kommen doch gerade bei ihnen die genannten Fehler im Resultate ganz besonders zum Ausdrucke.

Zu den eigentlichen Versuchsfehlern kommt noch ein weiterer Umstand, der wohl viele in dem Curvenbilde zutage tretende Abweichungen erklärt. Die verschiedenen Versuche sind nämlich nicht unter absolut gleichen äußeren Bedingungen ausgeführt worden. So ist die Versuchstemperatur nicht bei allen Versuchen die gleiche, vielmehr variiert sie um fast zwei Grade. Die bei diesen verschiedenen Temperaturen ermittelten Gasdichtewerte sind also streng genommen nicht vergleichbar. Wenn sie aber zur Construction einer Curve verwendet werden, müssen sich Abweichungen zeigen: so erklären sich vielleicht die niederen Werte der Versuche 4, 8, 9, 10, 20, 21, 23, die bei Temperaturen über  $449^{\circ}$  erhalten worden sind, und die höheren Werte der Versuche 2, 3, 7, 26, 28, die sich bei Temperaturen unter  $448^{\circ}$  ergaben. Auch die Größe der »Luftblase« ist in Betracht zu ziehen, insoferne eine große Luftblase — namentlich bei niederen Drucken — den Partialdruck des Schwefelgases herabsetzt; bei niederen Drucken kommt aber, wie gezeigt, eine derartige Verkleinerung des Gasdichtewertes in der Curve wenig zum Ausdruck. Auch der Grad der Mischung vom Schwefelgase mit dem Gase der Luftblase im Momente des Zuschmelzens ist nicht ohne Einfluss, wie in der vorstehenden Abhandlung auseinandergesetzt ist.

Die große Zahl der ausgeführten Bestimmungen gibt aber eine Gewähr dafür, dass die aus ihnen construierte Curve von der Idealcurve nur wenig abweicht. Sämmtliche Einzelwerte sind nach derselben Methode und unter fast gleichen Versuchs-

bedingungen ermittelt, so dass sie untereinander vergleichbar sind, die Curve also ein treues Bild vom Verlaufe der Dissociation gibt.

Die Curve bestätigt in ihrem rechten, fast horizontal verlaufenden Aste das Resultat der Bleier-Kohn'schen Arbeit, indem sie die Existenz von  $S_8$ -Molekeln in vergastem Schwefel als wahrscheinlich macht. Auf Atmosphärendruck extrapoliert, würde sie auf etwa  $S_{7,23}$  weisen. Daraus geht hervor, dass das Schwefelgas schon beim Siedepunkte des Schwefels, wenn auch zum geringen Theile, zerfallen ist. Aus dem fast horizontalen Verlaufe dieses Curvenstückes ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluss, dass die höchste Molekelgröße des Schwefels durch die Formel  $S_8$  auszudrücken ist, ein Resultat, das nach den ebullioskopischen und kryoskopischen Untersuchungen des Schwefels mit Sicherheit vorausszusagen war.

Zwischen 20 und 120 *mm* Druck beschreibt die Curve einen starken Bogen, dessen Verlauf durch die Versuche 6, 8, 9, 10, 13, 15, 16, 18 festgelegt und durch die stärker, aber nach beiden Seiten gleichmäßig abweichenden Werte 11, 12, 17, 22 einerseits, und andererseits durch die Werte 14, 19, 20, 21 gestützt ist. Die außerhalb liegenden zwei Werte 5 und 7 sind ebenfalls berücksichtigt; ihr Einfluss auf den Verlauf der Curve ist aber gering.

Dieses Curvenstück von 20 bis 120 *mm* Druck hat für die Dissociation des Schwefels die größte Bedeutung. Es gibt den exacten Beweis dafür, dass die Dissociation des Schwefels mit fallendem Drucke continuierlich fortschreitet. Das theoretische Resultat der früheren, viel weniger vollkommenen Dumas-Dichtebestimmungen<sup>1</sup> des Schwefels wird durch diese Versuche als richtig erwiesen. Innerhalb dieser 100 *mm* Druckschwankung findet eine Dissociation des Schwefels vom Mittelwerte  $S_7$  zum Mittelwerte  $S_8$  statt. Da innerhalb dieser Druckdifferenz sich keine Unstetigkeit im Dissociationverlaufe zeigt, ist die Existenz

---

<sup>1</sup> H. Biltz, Zeitschr. für phys. Chemie, 2, 930, 1888.

von Molekeln  $S_6$  auch als Product einer stufenweisen Dissociation von  $S_8$  Molekeln ausgeschlossen.

Von etwa 19 *mm* Druck bis zu 13 *mm* Druck fällt die mittlere Molekelgröße von  $S_5$  auf  $S_4$ . Der Verlauf dieses Curvenstückes lässt erkennen, dass eine weitere Verringerung des Druckes um wenige Millimeter ein weiteres Fallen der mittleren Molekelgröße auf  $S_3$  und schließlich auf  $S_2$  bewirken würde. Von da ab wird eine fortgesetzte Herabsetzung des Druckes keinen Einfluss mehr auf die Gasdichte ausüben; die Curve wird nach links hin horizontal bis zur Ordinate des  $O$ -Punktes verlaufen. Als sicher geht aus unserer Curve hervor, dass innerhalb dieses Dissociationsstadiums an keiner Stelle eine wesentliche Unstetigkeit vorhanden sein kann; und damit ist der Beweis geliefert, dass es außer den Molekeln  $S_8$  und den Molekeln  $S_2$  beim Schwefel keine weiteren gibt.

---