

Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure.

Von

A. Lange, Nieder-Schöneweide.

1. **Specifisches Gewicht.** Vor einiger Zeit habe ich eine Methode veröffentlicht¹⁾ zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verflüssigter Gase unterhalb ihrer kritischen Temperatur und zunächst eine Versuchsreihe für verflüssigtes Ammoniak durchgeführt, die heute durch die bei den Versuchen mit verflüssigter schwefliger Säure erhaltenen Resultate erweitert werden soll. Die Methode selbst ist auf folgende Überlegung gegründet. Hat man in einem Gefäss, dessen Inhalt man genau kennt, eine abgewogene Menge des verflüssigten Gases und steigert dessen Temperatur nach und nach, so wird sich die Flüssigkeit zunächst zwar ausdehnen, der an dem Gefäss befindliche Druckmesser wird aber nur den der jeweiligen Temperatur entsprechenden Druck des gesättigten Gases anzeigen. Das wird so lange dauern, bis das Gefäss vollständig mit Flüssigkeit angefüllt ist. Jede nun folgende Temperaturerhöhung lässt nicht mehr das Gas, sondern die Flüssigkeit auf das Manometer wirken und dadurch muss natürlich eine weit stärkere Ausweichung der Feder eintreten als vorher. Da man den Eintritt der rascheren Drucksteigerung leicht bis auf 0,1° bestimmen kann, so weiss man genau, bei welcher Temperatur der bekannte Inhalt des Gefäßes mit der gewogenen Menge des verflüssigten Gases angefüllt war und kann durch eine einfache Division das spezifische Gewicht desselben für die beobachtete Temperatur berechnen. An jenem Punkte würde der Druck ins Ungemessene steigen müssen, wenn die verflüssigten Gase nicht auch zusammendrückbar wären; so aber wird der Druck zwar rascher als vorher, wo lediglich der Druck des gesättigten Gases angezeigt wurde, nicht aber gefahrdrohend rapide steigen, weil nur der Quotient aus der Ausdehnung und Zusammendrückung der Flüssigkeit zur Erscheinung kommt. Es ist klar, dass die Bestimmung des spezifischen Gewichtes um so schärfer ausfallen muss, je grösser dieser Quotient ist, und dass umgekehrt bei zu kleinem Quotienten der Unterschied zwischen diesem und der durch die steigende Temperatur bedingten Druckerhöhung des gesättigten Gases so gering werden kann, dass die Ablesung des Eintritts der rascheren Drucksteigerung, auf welche meine Methode basirt ist, unmöglich wird. Bei den früher für das verflüssigte

Ammoniak ausgeführten Beobachtungen betrug jener Quotient bei 15° 17,5 Atm. und bei 65° noch 12,5 Atm. für den Temperaturgrad. Es musste also bei vollem Gefäss für eine Temperaturerhöhung von 0,1° eine Drucksteigerung von 1,7 bez. 1,2 Atm. sichtbar werden. Für die verflüssigte schweflige Säure liegt eine Bestimmung der Zusammendrückbarkeit von Cailletet vor, nach welcher ich berechnete²⁾, dass jener Quotient bei — 14° etwa 6 Atm. betragen würde. Derselbe sich mit steigender Temperatur erfahrungsgemäss stark verringert, so war zu fürchten, dass die Bestimmung des spezifischen Gewichtes für verflüssigte schweflige Säure nach meiner Methode nicht durchzuführen sein würde. Indessen hat der Versuch ergeben, dass Drucksteigerungen von 0,4 Atm. auf 0,1° deutlich zu beobachten sind und dass die Zusammendrückbarkeit der verflüssigten schwefligen Säure geringer ist, als Cailletet angibt. Ich habe also die vorher gekennzeichnete Methode auch für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der schwefligen Säure benutzen können.

Die für die erste Versuchsreihe verwendete technische Säure war gelblich gefärbt und hatte 0,7 Proc. Wasser. Aus dieser wurde durch Destillation unter 0° eine farblose Flüssigkeit gewonnen, in welcher kein Wasser nachgewiesen werden konnte; mit dieser Säure sind die Bestimmungen der zweiten Versuchsreihe durchgeführt worden. Die Entlüftung wurde genau in derselben Weise bewirkt, wie ich es für Ammoniak beschrieben habe. Zur Aufnahme der verflüssigten schwefligen Säure diente eine Bombe, welche luftleer 3,2278 k wog und bei 15° 1,1711 k Wasser, also 1,1721 l fasste. Zu den Wägungen wurde eine Wage benutzt, welche bei 5 k Belastung 0,1 g genau zu bestimmen erlaubte. Die Ausdehnung, welche die Bombe durch Erhöhung der Temperatur und durch den Druck erfährt, wurde berechnet nach der Formel

$$V = [1 + k(t + D)] 1,1721.$$

In derselben bedeutet k den kubischen Ausdehnungscoefficienten des Eisens, der zu 0,000 037 angenommen wurde; t ist die beobachtete, um 15° verminderte Temperatur und D der beobachtete Überdruck.

Das Ventil der Bombe war bei den Versuchen auf die Dauer nicht dicht zu erhalten, weil offenbar die flüssige schweflige Säure den als Dichtungsmaterial für die Stopfbüchse benutzten Asbest angreift. Durch Benutzung von übereinander gelegten Blättchen Vulcanfieber als Packung wurde schliess-

¹⁾ Z. f. d. ges. Kälteindustrie 1898, 35 bis 45; Chemische Industrie 1898, 191.

lich ein sehr gutes Dichthalten des Ventiles erzielt.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellte. In ein reichlich gross bemessenes eisernes Gefäss wurde die mit flüssiger schwefliger Säure gefüllte Bombe hineingehängt und das Gefäss so weit mit Wasser gefüllt, dass die Bombe bis zum Ventil von demselben umgeben war. Das Ventil wurde durch ein 18 mm langes, 3 mm weites Stahlrohr mit einem Federmanometer, welches für den grössten Theil der Versuche $\frac{1}{10}$ Atm. leicht abzulesen gestattete, verbunden. Durch ein in das Wasser gesenktes Rohr wurde fortgesetzt Luft hindurchgeblasen, um das Wasser in lebhafter Bewegung zu erhalten und so eine gleichmässige Temperatur zu erzielen. Die Erwärmung des Wassers geschah durch Einblasen von directem Dampf am Boden des Gefässes. Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, bei welchen Temperaturen etwa die Drucksteigerungen eintreten, wurde bis 1° unterhalb der in jedem Falle zu erwartenden Temperatur rasch erhitzt und dann die Dampfzufuhr so regulirt, dass eine Temperatursteigerung um je $0,1^{\circ}$ etwa im Verlaufe von 2 Minuten eintrat. Als Endtemperatur wurde der vor dem rascheren Steigen des Manometers beobachtete, also der vorletzte Centigrad angenommen.

Beim Anfang einer jeden Versuchsreihe zeigte sich, dass der raschen Drucksteigerung ein verhältnissmässig lange andauerndes, allmäthliches Wachsen des Druckes voranging. Anfänglich glaubte ich diese Erscheinung, welche natürlich die Beobachtung des Endpunktes unscharf machte, auf einen Luftgehalt der in der Bombe enthaltenen schwefligen Säure zurückführen zu müssen. Als aber eine vorher mit aller Vorsicht luftleer gemachte Bombe, die bei -40° mit verflüssigter schwefliger Säure gefüllt worden war und aus welcher dann bei etwa $+10^{\circ}$ der Überschuss an Flüssigkeit in eine andere Bombe hinübergedrängt war —, die also stets mit Flüssigkeit gefüllt erhalten worden war — nach dem Anschluss an das Manometer und dem weiteren Erwärmen dieselbe unscharfe Drucksteigerung ergab, und als ferner dieselbe Erscheinung beim Wechseln des Manometers mitten in einer Versuchsreihe eintrat, war erwiesen, dass der Luftgehalt des Manometeranschlussrohres die Schuld trug. Nach einmaligem Gebrauche war aus dem Rohre der grösste Theil der Luft, welche sich nicht leicht in der schwefligen Säure löst, ausgetrieben, und dann waren schärfere Beobachtungen möglich. Durch Eintropfen von etwas flüssiger schwefliger Säure in das Rohr konnte der Übelstand geboben werden. Bei

Temperaturen über 60° trat die störende Erscheinung überhaupt nicht auf.

Sobald der Punkt der rascheren Drucksteigerung genau beobachtet worden war, wurde das Ventil der Bombe fest geschlossen und die Bombe aus dem Wasserbade entfernt. Das Rohr mit dem Manometer wurde abgeschraubt, wobei die in demselben enthaltene flüssige schweflige Säure verdunstete, und schliesslich wurde die getrocknete Bombe gewogen. Auf diese Weise kommt der Inhalt des Ventilstutzens, des Verbindungsrohres und des Manometers nicht mit in Betracht; es ist zwar eine grösse Menge schwefliger Säure so weit erhitzt worden, bis sie den Raum der Bombe und jener Anschlussstücke ausfüllte, durch das Schliessen des Ventils ist aber die den genau bekannten Inhalt der Bombe ausfüllende Menge schwefliger Säure abgegrenzt worden, deren Gewicht man durch Wägung feststellt.

In der folgenden Tabelle gebe ich die erhaltenen Resultate. In den beiden ersten Reihen sind die beobachteten Temperaturen und Drucksteigerungen angeführt, die dritte gibt die Gewichte schwefliger Säure in Kilo, die vierte den für die Temperatur und den Druck jedesmal berechneten Inhalt der Bombe und die fünfte die durch Division der beiden letzten Reihen erhaltenen specifischen Gewichte der schwefligen Säure.

Temperatur °	Überdruck Atm.	Füllung der Bombe kg SO ₂	Inhalt der Bombe l	Spec. Gew.
13,3	3 bis 5	1,6414	1,1721	1,4004
20,7	3,8 4,2	1,6185	1,1725	1,3804
30,3 ³⁾	3,8	1,5848	1,1729	1,3512
40,8	5,7 bis 6,0	1,5524	1,1734	1,3230
50,4	7,8 8,4	1,5187	1,1740	1,2936
59,7	10,4 11	1,4858	1,1745	1,2650
64,0	11,5 12	1,4685	1,1747	1,2501
72,1	14,6 14,8	1,4358	1,1752	1,2217
80,3	18,2 18,6	1,4034	1,1757	1,1937
84,6	20 21	1,3864	1,1760	1,1789
88,3	22 23	1,3693	1,1762	1,1642
92,0	24 25	1,3473	1,1764	1,1452
10,3 ⁴⁾	5	1,6517	1,1721	1,4092
21,0	2,8 bis 3,1	1,6186	1,1725	1,3804
36,0 ⁵⁾	10	1,5693	1,1734	1,3374
43,8	7,0 bis 7,2	1,5412	1,1736	1,3132
53,3	8,8 9,2	1,5078	1,1741	1,2842
62,3	11,8 12,4	1,4761	1,1747	1,2566
70,3	14,1 14,3	1,4432	1,1751	1,2281
77,7	16,9 17,1	1,4107	1,1756	1,2000
85,2	20,2 20,4	1,3783	1,1760	1,1720
92,3	24,5 24,8	1,3461	1,1764	1,1442

³⁾ Die raschere Drucksteigerung ist nicht abgewertet worden. Der Versuch musste unterbrochen werden, trotzdem anzunehmen war, dass die Endtemperatur sehr bald hätte erreicht sein müssen.

⁴⁾ Als der Druck von 4 Atm. bei $9,5^{\circ}$ auf 5 Atm. bei $10,3^{\circ}$ gestiegen war, wurde der Versuch unterbrochen.

Da die eben beschriebene Methode nur anwendbar ist für Temperaturen, welche ein Wägen der vollen Bombe im geschlossenen Raume gestatten, der Vollständigkeit wegen aber auch eine Bestimmung des specifischen Gewichtes bei niedrigeren Temperaturen erwünscht schien, so wurde auch hier in der für Ammoniak beschriebenen Weise⁶⁾ verfahren. Entweder wurde luftfreie schweflige Säure in die auf constante niedrige Temperatur erhaltene Versuchsbombe so lange hineindestillirt, bis dieselbe vollkommen ange-

Temperatur °	Füllung der Bombe k SO ₂	Inhalt der Bombe l	Spec. Gewicht
+ 1,5	1,6775	1,1716	1,4318
- 2,2	1,6879	1,1714	1,4409
- 10,5	1,7129	1,1710	1,4628
- 12	1,7160	1,1709	1,4655
- 23	1,7478	1,1705	1,4932
- 28,5	1,7619	1,1702	1,5056
- 36,5	1,7836	1,1699	1,5246
- 45	1,8069	1,1695	1,5450

Temperatur °	Spec. Gewicht	Volumen- änderung v ₀ = 1	Mittlerer Ausdehnungs- coefficient
- 50	1,5572	0,9215	
- 45	1,5452	0,9287	0,00156
- 40	1,5331	0,9360	0,00157
- 35	1,5211	0,9434	0,00158
- 30	1,5090	0,9510	0,00160
- 25	1,4968	0,9587	0,00162
- 20	1,4846	0,9666	0,00164
- 15	1,4724	0,9746	0,00166
- 10	1,4601	0,9828	0,00169
- 5	1,4476	0,9913	0,00172
0	1,4350	1,0000	0,00175
+ 5	1,4223	1,0089	0,00178
10	1,4095	1,0181	0,00182
15	1,3964	1,0276	0,00186
20	1,3831	1,0375	0,00192
25	1,3695	1,0478	0,00198
30	1,3556	1,0586	0,00206
35	1,3411	1,0700	0,00215
40	1,3264	1,0819	0,00223
45	1,3111	1,0944	0,00231
50	1,2957	1,1075	0,00240
55	1,2797	1,1213	0,00250
60	1,2633	1,1389	0,00261
65	1,2464	1,1513	0,00272
70	1,2289	1,1677	0,00285
75	1,2108	1,1852	0,00300
80	1,1920	1,2039	0,00315
85	1,1726	1,2238	0,00330
90	1,1524	1,2452	0,00350
95	1,1315	1,2682	0,00370
100	1,1100	1,2929	0,00390

⁵⁾ Hier sollte ein Versuch über die Zusammendrückbarkeit gemacht werden; derselbe misslang wegen der Luft im Manometerrohre. Als beim Fallen der Temperatur von 37° an längere Zeit Constanze des Bades bei 36,0° erhalten war, wurde der Versuch bei dieser Temperatur unterbrochen, da die Zusammendrückung nur sehr gering sein konnte.

⁶⁾ Chem. Industrie 1898, 195.

füllt sein musste, oder die bei sehr niedriger Temperatur gefüllte Bombe wurde allmählich auf die Beobachtungstemperatur so erwärmt, dass die Flüssigkeit in eine andere wärmere Bombe übertragen konnte. In beiden Fällen wurde zur Ermöglichung der Wägung die Versuchsbombe nach Beendigung der Beobachtung mit einer anderen verbunden und aus dem Gewichte jener und der Zunahme dieser die ursprüngliche Füllung berechnet. Die gefundenen Zahlen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Aus den direct gefundenen specifischen Gewichten habe ich dieselben für Temperaturunterschiede von 5° zwischen — 50° und + 100° berechnet. Dabei sind die für + 21° und — 45° gefundenen Zahlen als richtig angenommen und die übrigen nach der stetig steigenden Curve der Ausdehnungscoefficienten corrigirt worden. Die Correction, aus der Summe der Quadrate berechnet, betrug für die erste Versuchsreihe ± 0,0024, für die zweite ± 0,0009 und für die dritte ± 0,0008. Aus den spec. Gewichten ist die Volumenänderung der Flüssigkeit für die einzelnen Temperaturen berechnet und das Volumen bei 0° gleich 1 gesetzt. Die Ausdehnungscoefficienten sind bezogen auf die Volumina beim Anfange der Temperatursteigerungen.

{Schluss folgt.}

Ein Schlusswort zur Beurtheilung des Colophoniums.

Von

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg.

In No. 8 d. Z. haben Heupel und Schick ihre Ansichten über die Beurtheilung des Colophoniums niedergelegt und sich mit meinen Vorschlägen keinesfalls einverstanden erklärt. Wenngleich ich heute nicht um ein Atom hinzuzufügen oder von meinen Ausführungen abzubrechen habe, so muss ich doch gegen obige Herren nochmals das Wort ergreifen, um nicht bei der Gegnerschaft, die — merkwürdigerweise — in Leipzig und Umgegend ihre Centrale zu haben scheint, die Ansicht zu erwecken: Qui tacet, consentit. Vor allem möchte ich, ohne auf die Einzelheiten einzugehen, nochmals hervorheben, dass ich nie — wie Heupel annimmt — behauptet habe, dass nach der directen Titration bei Colophon auf Zusatz von weiterem Alkali keine Zunahme des verbrauchten Alkalis, keine weitere Bindung stattfände. Ich habe nur und wohl mit vollem Recht und an der Hand von Zahlen behauptet: