

Temperirung eingefüllter Flüssigkeiten (D.R.G.M. 112 562) nach Glatzel (Fig. 112). Die existirenden Pyknometer gestatten bei ihren jetzigen meist kugeligen und cylindrischen Formen nur eine langsame Temperirung des Kernes eingefüllter Flüssigkeiten, wenn man dieselben durch Einstellen in Wasser auf eine bestimmte Temperatur bringen will. Diese Temperirung wird um so längere Zeit in Anspruch nehmen, je grösser der Durchmesser des Pyknometers ist, da das Centrum der Flüssigkeit erst seine Temperatur von den den Glaswandungen benachbarten Schichten bekommt. Diesem Übelstande wird durch Gefässer abgeholfen, deren in beliebiger Weise eingedrückten Wandungen die Entfernung des Centrums der Gefässer von der Temperaturquelle bedeutend kürzen. Die Abbildung zeigt die empfehlenswerthest Form.



Fig. 111.



Fig. 112.

Zur Illustrirung wurden Temperirungen von Wasser in je einem Pyknometer mit kreisförmigem und kleeblattförmigem Querschnitt vorgenommen. Die Pyknometer waren aus demselben Glase gefertigt, hatten gleichstarke Wandungen und waren mit gleichempfindlichen Thermometern versehen. In beide wurde Wasser von  $15^{\circ}$  eingefüllt und dieselben in Wasser von  $20^{\circ}$  gestellt. Während das in dem Pyknometer mit kreisförmigem Querschnitt befindliche Wasser im Mittel von 6 Bestimmungen 10 Minuten zur Annahme der Temperatur  $20^{\circ}$  brauchte, war solches bei dem Pyknometer mit dem kleeblattförmigen Querschnitt schon nach 6 Minuten der Fall. Brauchten also in dem neuen Pyknometer 30 cc Wasser be-hufs Erlangung einer um  $5^{\circ}$  höheren Temperatur eine wesentlich kürzere Zeit als in Pyknometern mit kreisförmigem Querschnitt, so wird diese günstige Wirkung sich um so mehr bei grösseren Pyknometern und bei einem grösseren Unterschied der Anfangs- und Endtemperatur der zu bestimmenden Flüssigkeit äussern.

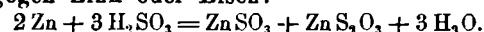
### Über einige Eigenschaften der verflüssigten schwefligen Säure.

Unter obigem Titel hat Herr A. Lange vor Kurzem in Heft 12 und 13 d. Zeitschr. eine interessante Abhandlung gebracht, welche insbesondere deshalb zu begrüssen ist, weil sie über verschiedene physikalische Eigenschaften des flüssigen Schwefeldioxydes eine Reihe sehr genauer und nothwendiger Daten liefert.

Da ich gerade mit eingehendem Studium der Eigenschaften des genannten Körpers zwecks Abfassung einer grösseren Abhandlung beschäftigt bin, so fällt mir eine Erklärung auf, welche Lange in seiner Arbeit über die Einwirkung des flüssigen Schwefeldioxydes auf Eisen (a. a. O., S. 303) gibt und welche meiner Ansicht nach den That-sachen nicht entsprechen kann.

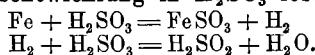
Lange fand bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes, dass in gewissen Fällen bei Erwärmung der flüssigen Säure über  $92^{\circ}$  bez.  $96^{\circ}$  der Druck sich nicht so steigerte, wie er erwartete, und schloss daraus, dass bei diesen Versuchen sich schweflige Säure mit dem Eisen der Bombe verbunden habe. In der Flüssigkeit war jedoch keine Spur Eisen nachzuweisen und es musste dieselbe durch Verdunstlassen und Einstellen der Bombe in kochendes Wasser ausgetrieben werden. Die nun innen trockene Bombe wurde mit Wasser ausgespült, und Lange erhielt eine rothgelbe Flüssigkeit, welche bei der weiteren analytischen Prüfung die Reaction von Eisen-salzen, schwefliger Säure und Thioschwefel-säure gab, d. h. sie gab mit Ammoniak einen grünlichen Niederschlag von  $\text{Fe(OH)}_3$ ; sie roch beim Erwärmen nach Schwefeldioxyd und gab mit  $\text{CuSO}_4$  erst beim Erhitzen einen schwarzen Niederschlag von  $\text{CuS}$ , mit  $\text{HgCl}_2$  einen gelblichen, bald weiss werdenden Niederschlag. Damit ist bewiesen, dass die Lösung Ferrosulfit und Ferrothiosulfat enthielt, ein Schluss, welcher als richtig anzuerkennen ist. Aber der weitere Schluss Lange's muss als unrichtig bezeichnet werden; derselbe sagt nämlich: „Genau also wie wässrige schweflige Säure auf Eisen wirkt, ist auch hier die Einwirkung nach der Formel  $2\text{Fe} + 3\text{SO}_2 = \text{FeSO}_3 + \text{FeS}_2\text{O}_3$  eingetreten.“

Diese Erklärung entspricht den Ansichten Eilhard Mitscherlich's über das Verhalten von wässriger schwefliger Säure gegen Zink oder Eisen:



Nach Schützenberger (s. u. a. Gmelin-Kraut, anorganische Chemie I (2), S. 170,

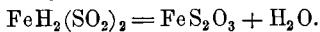
173) ist jedoch die Bildung von thioschwefelsaurem Zink bez. Eisen eine secundäre Erscheinung, indem ihr die Bildung von hydro-schwefligerem Zink (Eisen) vorangeht. Die hydro-schweflige Säure oder unterschweflige Säure, welche von Schützenberger (Compt. rend. 69, 169) entdeckt wurde, hat bekanntlich für sich (ohne Eisen) eine tiefgelbe Farbe. Sie entsteht durch Reduction von wässriger schwefliger Säure durch Eisen oder Zink, welche Metalle sich ohne Gasentwicklung in  $H_2SO_3$  lösen:



Die Säure sowohl wie ihre Salze zerfallen leicht in Thioschwefelsäure bez. deren Salze, und Wasser:



Ich muss mich nun dieser Erklärung Schützenberger's anschliessen und bin der Ansicht, dass sich in der Bombe nicht nach oben gegebener Gleichung Lange's direct  $FeS_2O_3$  gebildet hat, sondern zuerst unterschwefligeres Eisenoxydul  $FeH_2(SO_3)_2$  — neben Ferrosulfit ( $FeSO_3$ ) selbstverständlich — und dass erst später durch einen secundären Process aus ersterem Ferrothiosulfat entstanden ist:



Die Gründe für diese Ansicht sind:

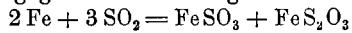
Lange gab dem Ferrohydrosulfit,  $FeH_2(SO_3)_2$ , Zeit und Gelegenheit genug zu dieser Umbildung durch Erhitzen der Bombe im Wasserbad, um das flüssige Schwefeldioxyd gänzlich auszutreiben. Ferner war seine technische Säure gelblich gefärbt und enthielt 0,7 Proc. Wasser; in dieser gelblich gefärbten flüssigen Schwefliger Säure war aber nach dem Abdunsten kein Eisen nachweisbar, also kann die gelbliche Färbung nicht von Eisen, oder Eisensalzen besser gesagt, herstammen, sondern muss von der bekanntlich an und für sich eine tiefgelbe Farbe besitzenden unterschwefligen Säure ( $H_2SO_2$ ) herkommen, welche in geringem Maasse im flüssigen Schwefeldioxyd wohl löslich sein wird und, wie oben schon erwähnt, bei Gegenwart von Wasser durch Eisen aus schwefliger Säure gebildet wird.

Das Schwefeldioxyd selbst, sowie die Thioschwefelsäure sind bekanntlich farblos.

Ausserdem ist es bekannt und durch Lange's Untersuchungen neuerdings nachgewiesen, dass das flüssige Schwefeldioxyd nur bei Gegenwart von Wasser auf Eisen wirkt. Als Lange überdestillirtes wasserfreies Schwefeldioxyd verwendete, verhielten sich die Drucksteigerungen regelmässig, während sie sonst bei Gegenwart von Wasser unregelmässig waren, und beim Ausspülen

der Bombe waren nur ganz geringe Mengen Ferrosulfit und Ferrothiosulfat nachzuweisen. Ob diese letzteren nicht doch wieder einer Spur Wasser, welches sich ja schwer vollkommen hintanhalten lässt, ihr Dasein zu verdanken haben, erscheint mir nicht unmöglich.

Andererseits zeigte sich, als Lange absichtlich Wasser zumischte, die Bombe sehr stark angegriffen. Wenn nun die von Lange gegebene Gleichung:



genau in dieser Form richtig wäre, so könnte Schwefeldioxyd sogar ohne jeden Wassergehalt auf Eisen wirken, was aber den bisher bekannten und von Lange neuerdings erkannten Eigenschaften dieses Körpers widerspricht. Gerade in den Versuchen Lange's erblicke ich vielmehr einen neuerlichen Beweis der Ansicht Schützenberger's, dass durch Auflösen des Eisens in  $H_2SO_3$  sich  $H_2SO_2$  bildet und aus dieser durch Umsetzung erst  $H_2S_2O_3$ , bez. deren Eisensalz entsteht.

Nur ganz nebenbei sei noch erwähnt, das Riesler-Beunat (Pogg. 116, 470) eine ganz andere Ansicht über die Einwirkung von Eisen auf  $H_2SO_3$  aufgestellt hat. Darnach soll sich durch den Wasserstoff im stat. nasc. aus der schwefligen Säure  $H_2S$  und aus diesem und weiterer schwefliger Säure Pentathionsäure bilden, welche dann weitere Umsetzungen erleidet. (Siehe Gmelin-Kraut I [2], S. 175.) Ob diese Ansicht (theilweise vielleicht!) richtig ist, habe ich nicht untersucht, die Hauptmenge der sich bildenden Säure aber ist jedenfalls unterschwefliger Säure =  $H_2SO_2$ .

Durch vorstehende Zeilen soll die fleissige Arbeit Lange's keineswegs in ihrem Werthe herabgesetzt werden; es war nur mein Bestreben, einen kleinen Irrthum, welcher sich meiner Ansicht nach eingeschlichen hat, zu beseitigen. Technisch wichtig ist es insbesondere, dass nach Lange's Versuchen das flüssige Schwefeldioxyd überhaupt nur etwa 1. Proc. Wasser zu lösen vermag, und dass der Angriff der wasserhaltigen Säure erst bei etwa 70° erfolgt.

Przibram, April 1899. Dr. Aug. Harpf.

### Über geachte Saccharimeter.

Von

Dr. H. Claassen.

Unter dieser Überschrift veröffentlicht Herr Dr. Weinstein S. 369 d. Zeitschr. einen Artikel, in welchem er auf eine Anlegenheit zurückkommt, die vor einiger