

Eisengehalt in Beziehung zu bringen¹⁾. Meine Versuche führen nun zu dem überraschenden Resultat, dass diesen Speculationen die rein anorganische Grundlage völlig gefehlt hat, weil das Verhalten des Eisenoxyduls gegen Oxydationsmittel nur ganz oberflächlich bekannt gewesen ist.

386. Heinrich Biltz: „Dissociation der Schwefelmolekeln S_8 .“ (Eingeg. am 9. Juli 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen sind die Molekelverhältnisse des Schwefels noch nicht mit der erwünschten Sicherheit bekannt. Noch immer bestehen Zweifel und falsche Anschauungen, wie ein Blick in die Lehrbücher zeigt.

Gasdichtebestimmungen des Schwefels sind zuerst von Dumas und von Mitscherlich und zwar in der ersten Hälfte der dreissiger Jahre des verflossenen Jahrhunderts ausgeführt worden; auf Grund dieser Gasdichtebestimmungen nahm man lange Zeit hindurch an, dass der Schwefel aus sechs-atomigen Molekeln S_6 bestände. Es sei bemerkt, dass schon Liebig kurz nach Veröffentlichung der Dumas-Mitscherlich'schen Untersuchungen die Gasdichte des Schwefels zu bestimmen versucht hat, wie erst neuerdings²⁾ bekannt geworden ist; bei diesen Versuchen erhielt er so enorme Differenzen, dass er von einer Publication absah, während er bei anderen Substanzen »nicht üble Werthe« fand. Es ist zu bedauern, dass durch dieses Schweigen Liebig's der Glaube an die sechs-atomigen Schwefelmolekeln sich hat fest einbürgern können.

Im Jahre 1860 zeigten Deville und Troost, dass bei der viel höheren Temperatur von etwa 860^0 nur zwei-atomige Schwefelmolekeln S_2 existiren.

Von mir wurde im Jahre 1888 nachgewiesen, dass die Resultate der Dumas-Mitscherlich'schen Bestimmungen nicht aufrecht zu halten sind: wohl findet man nach der Dumas-Methode bei Temperaturen unterhalb 800^0 höhere Werthe für die Gasdichte des Schwefels, als einer zwei-atomigen Molekel entsprechen; diese wechseln aber mit der Temperatur und zwar dergestalt, dass mit sinkender Temperatur höhere Werthe, mit steigender niedrigere Werthe, innerhalb keines grösseren

¹⁾ Vergl. z. B. Bunge, Physiologische Chemie (Leipzig 1889), S. 229; Hermann, Physiologie, 12. Aufl., S. 47 (Berlin 1900).

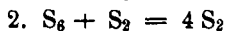
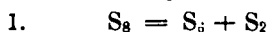
²⁾ Berzelius und Liebig, Ihre Briefe von 1831 bis 1845, herausgegeben von J. Carrière. J. F. Lehmann, München und Leipzig 1893. Seite 63.

Temperaturintervalls aber constante Werthe gefunden werden, die auf irgend eine bestimmte Molekelgrösse einen Schluss zulassen. Bei der niedrigsten Versuchstemperatur 468° wurde die Gasdichte 7.8 gefunden, d. h. ein nur ein wenig höherer Werth als der Molekel S_7 zukäme. Eine noch grössere Inconstanz der Dichtewerthe zeigten die mit der Gasverdrängungsmethode ausgeführten Versuche, die eine Abhängigkeit zwischen der angewandten Substanzmenge und der Gasdichte ergaben.

Alles in allem führen meine Versuche — sowohl die nach der Dumas-Methode als auch die mit der Gasverdrängungsmethode ausgeführten — zu dem negativen Resultate, dass es Molekeln S_8 nicht giebt.

In den folgenden Jahren wurde durch Beckmann und Andere auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege nachgewiesen, dass es in Lösungsform nur Molekeln S_8 giebt. Und dadurch finden die hohen, bisher beobachteten Gasdichtewerthe ihre Erklärung. Offenbar besteht der Schwefel in Lösungen und als Gas nahe einem Siedepunkte aus Molekeln S_8 ; diese Molekeln sind aber wenig beständig; schon etwas über seinem Siedepunkte, oder wie der Verlauf dieser Arbeit zeigt, schon bei diesem selbst beginnen sie zu dissociiren und zwar zu Molekeln S_2 . Bei Temperaturen, die dem Siedepunkte des Schwefels nahe liegen, ist nur eine geringe Menge Schwefel in Form dieser Molekeln S_2 im Schwefelgase enthalten, was darin seinen Ausdruck findet, dass die Gasdichte nur wenig niedriger ist als der Molekelgrösse S_8 entspricht. Mit steigender Temperatur wächst die Menge von S_2 -Molekeln auf Kosten der complicirten Molekeln S_8 , und der Gasdichtewerth sinkt. Und dieses Sinken nimmt zu, bis das Schwefelgas nur noch aus Molekeln S_2 besteht. Je nach der Versuchstemperatur kann man jeden beliebigen Werth für die Gasdichte des Schwefels zwischen den den Molekelgrössen S_8 und S_2 entsprechenden Werthen erhalten; Werthe, aus denen natürlich kein Schluss auf irgend eine bestimmte Molekelgrösse zu ziehen ist: es sind eben Dissociationswerthe, Mittelwerthe der Gasdichte eines Gemisches von einem Schwefelgase mit Molekeln S_8 und einem Schwefelgase mit Molekeln S_2 .

Complicirt wurden die Verhältnisse dadurch, dass im Jahre 1890 ein neuer Vorstoss zur Rettung der Molekelgrösse S_8 gemacht wurde. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die complicirteren Molekeln S_8 nicht sofort zu Molekeln S_2 , sondern zunächst in ein Gemisch von Molekeln S_6 und Molekeln S_2 zerfielen und dass diese Molekeln S_6 sich erst später zu Molekeln S_2 spalten:



Zur Begründung der Hypothese wurden meine nach der Dumas-Methode ausgeführten Gasdichtebestimmungen des Schwefels herangezogen. Nach diesen verlief die Dissociation des Schwefels nämlich nicht stetig, sondern sie ging zwischen 490° und 530° langsamer vor sich als es bei einer normalen Dissociation der Fall wäre; und dieser eigenartige Verlauf der Curve hätte unter Annahme einer stufenweisen Dissociation eine Erklärung gefunden.

Immerhin waren Zweifel gegen diese Hypothese berechtigt — um so berechtigter, als kein Analogon einer solchen stufenweisen Dissociation bekannt ist. Vor allem genügten aber die experimentellen Belege nicht. Die zur Construction der Curve verwandten Schwefelgasdichten waren nicht unter gleichen Versuchsverhältnissen bestimmt worden; einige von ihnen sind zuverlässiger, andere weniger zuverlässig. Ihre Genauigkeit reichte zur Lösung der mich damals in erster Linie interessirenden Frage, ob sich innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles eine constante, auf irgend eine Molekelgrösse passende Gasdichte ergäbe, wohl aus, nicht aber zur exacten Festlegung des Dissociationsverlaufes.

Um die Annahme einer stufenweisen Dissociation des Schwefelgases auf ihre Richtigkeit zu prüfen, war eine erneute eingehende Festlegung des Dissociationsverlaufes nöthig. Zu dieser Experimentaluntersuchung hatte ich mich im Laufe des verflossenen Wintersemesters mit Hrn. Dr. Gerhard Preuner vereinigt. Diese Experimentaluntersuchung wird in den Abhandlungen der Wiener Academie eingehend veröffentlicht werden; hier sei die Methode kurz angedeutet und seien die Resultate gegeben.

Es standen zwei Wege zur Lösung der Aufgabe offen. Es konnten nach der Dumas-Methode entweder bei constantem Drucke, etwa Atmosphärendrucke, Gasdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Oder es konnten bei einer constanten Temperatur, aber bei wechselndem Drucke diese Bestimmungen vorgenommen werden. Im ersten Falle hätten die Versuche zu einer Isobare, im letzteren Falle zu einer Isotherme geführt, die beide den Dissociationsverlauf des Schwefels erkennen liessen. Wir wählten aus experimentirtechnischen Gründen den letzten Weg; denn es erschien leichter, wechselnde Drucke als wechselnde Temperaturen mit der erforderlichen Genauigkeit zu messen. Als Temperatur wählten wir den Siedepunkt des Schwefels; den Druck liessen wir zwischen 14 mm und 540 mm variiren.

Das Verfahren war im Allgemeinen die von Habermann vorgeschlagene Modification der Dumas-Methode. Ein cylindrisches Dichtebestimmungsgefäss von etwa 200—550 ccm Inhalt verlief oben in ein enges Rohr, das 2—3 cm über dem Dichtebestimmungsgefäss schräg nach unten umgebogen war und zu einer angeschmolzenen

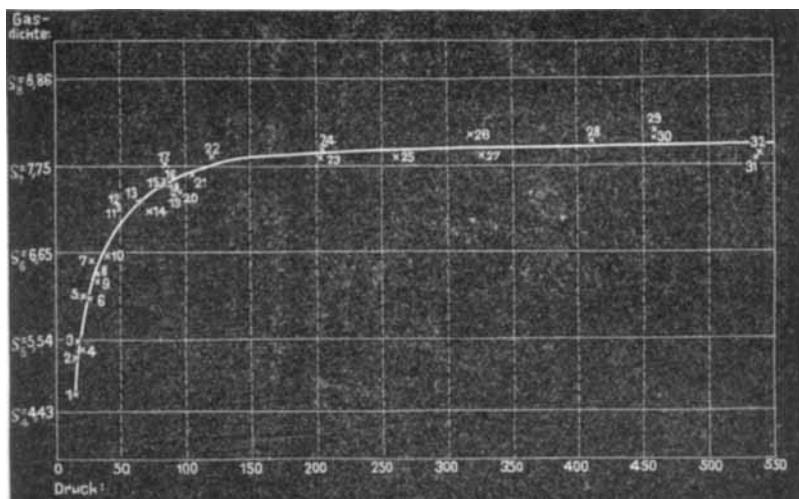
Vorlage für den überdestillirenden Schwefel führte; diese Vorlage konnte durch einen Schlauch mit dem Druckapparate verbunden werden. Das Dichtebestimmungsgefäss wurde mit etwa 10 g Schwefel, der durch fünfmalige Destillation im Vacuum gereinigt war, beschickt und in den Thermostaten eingebaut. Dieser bestand aus einem Porzellanbecher, auf dessen oberem Rande das enge Halsrohr des Dichtebestimmungskölbchens auflag, während das Kölbchen selbst im Innern des Porzellanbechers schwebte. Zur Verlängerung des Porzellanbechers wurde ein ebenso weites Glasrohr oben gasdicht aufgedichtet, das zum Herauslassen des Apparaten-Halstheiles unten einen eingekröselten Einschnitt besass. In dem Porzellanbecher wurde Schwefel zum Sieden gebracht, sodass sein Dampf bis in das Glasrohr stieg, das Dichtebestimmungskölbchen also vollkommen umgab und auf seine Siedetemperatur erhitze. Wenn nun der Druck im Innern des Dichtebestimmungskölbchens verringert wurde, begann der reine Schwefel in ihm zu siedend und zu destilliren: die Luft wurde zunächst aus dem Innern des Dichtebestimmungsgefässes verdrängt, und das Kölbchen füllte sich völlig mit Schwefelgas, während der Ueberschuss an Schwefel in die Vorlage destillirte. Wenn diese Destillation zu Ende gegangen war, wurde der Halsteil zwischen dem Heizapparat und der Vorlage nahe dem ersteren abgeschmolzen und gleichzeitig der im Innern des Apparates herrschende Druck genau bestimmt. Später wurde in der üblichen Weise das Volumen des Dichtebestimmungsgefässes, ferner die »Luftblase« und — auf analytischem Wege — der Schwefelinhalt festgestellt. Aus diesen, um einige Correcturgrössen vermehrten Daten liess sich die Gasdichte des Schwefels berechnen. In der folgenden Tabelle sind die Nummern der Versuche, die Drucke in Millimetern und die bei diesen Drucken gefundenen Dichtewerthe zusammengestellt. Die Gasdichten sind auf Luft bezogen.

No.	Druck	Dichte	No.	Druck	Dichte	No.	Druck	Dichte
1	14.0	4.85	12	48.2	7.24	23	203.6	7.84
2	14.4	5.30	13	64.2	7.28	24	204.2	7.95
3	16.1	5.52	14	71.4	7.17	25	261.2	7.85
4	19.1	5.40	15	81.6	7.51	26	318.5	8.13
5	20.5	6.08	16	82.6	7.58	27	326.4	7.87
6	25.6	6.04	17	83.0	7.77	28	411.5	8.03
7	26.9	6.53	18	83.0	7.51	29	458.1	8.18
8	31.5	6.37	19	90.8	7.39	30	458.2	8.08
9	31.6	6.27	20	95.2	7.41	31	536.1	7.82
10	39.1	6.60	21	104.2	7.63	32	539.2	7.89
11	48.1	7.20	22	119.1	7.86			

Die Abhängigkeit der Gasdichte vom Drucke, die sich schon aus dieser Zusammenstellung ergibt, tritt deutlich in der folgenden

Curve zu Tage; in der Zeichnung sind die Drucke als Abscissen, die Dichtewerthe als Ordinaten eingetragen; die ausgezogenen Horizontalen entsprechen den für die Molekeln S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 berechneten Gasdichten.

Isotherme der Schwefelgasdichte beim Siedepunkte
des Schwefels.



Die Curve verläuft zwischen den Drucken 150 mm und 550 mm fast geradlinig und fast wagerecht; die Dichtewerthe übersteigen etwas den für die Molekelgrösse S_7 berechneten Werth 7.75, wachsen mit steigendem Drucke aber so wenig, dass eine wirkliche Erreichung des Werthes für Molekeln $S_8 = 8.86$ mit noch weiter steigendem Drucke nicht zu erwarten ist. Der Verlauf der Curve macht es wahrscheinlich, dass das Schwefelgas beim Siedepunkte des Schwefels und bei Atmosphärendruck im Wesentlichen aus den bekannten Molekeln S_8 besteht und ferner, dass diesen Molekülen ein, wenn auch geringer Theil von Molekeln S_2 beigemengt ist. Schon bei der Vergasung beginnt also die Spaltung der complicirteren Schwefelmolekeln.

Zwischen 120 mm und 20 mm Druck beschreibt die Curve einen starken Bogen, dessen Verlauf durch zahlreiche Bestimmungen sicher gestellt ist. Die Krümmung der Curve verläuft stetig; daraus folgt, dass die Dissociation der Molekeln S_8 regelmässig und ohne Zwischenstadium verläuft. Auf jeden Fall ist die Existenz von Molekeln S_7 oder S_6 als Product einer stufenweisen Dissociation ausgeschlossen. Die Fortsetzung der Curve nach unten, die experimentell durch einige Bestimmungen belegt ist, zeigt ebenfalls normalen Verlauf, sodass auch die Existenz von Molekülen S_5 und S_4 ausgeschlossen ist.

Der Verlauf der Curve zeigt schliesslich, dass auch Molekeln S_3 nicht nachweisbar sind.

Demnach besitzt der Schwefel nur zweierlei Molekeln, nämlich Molekeln S_8 und zwar im gelösten Zustande, und ferner Molekeln S_2 , die rein in Schwefelgase oberhalb 850° , und mit Molekeln S_8 gemischt im Schwefelgase bei niedrigerer Temperatur vorliegen.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

**387. A. G. Green, C. F. Cross und E. J. Bevan:
Der Diazotyp-Process beim photographischen Druck.**

(Eingegangen am 4. Juli 1901).

Die kürzlich erschienene Abhandlung der HHrn. O. Ruff und V. Stein¹⁾ veranlasst uns, darauf hinzuweisen, dass die genannten Autoren sich nicht völlig mit den Thatsachen vertraut gemacht haben, welche sich auf unsere Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Thioamidbasen beziehen. Ihr Hinweis auf unsere Arbeit (S. 1669) könnte den Anschein erwecken, als ob wir uns ein Verfahren hätten patentiren lassen, dessen wissenschaftliche Grundlage von Andresen aufgeklärt wurde. Die HH. Ruff und Stein haben unsere erste Mittheilung über den Gegenstand²⁾ übersehen, in welcher wir zeigten:

dass die Zersetzung durch das Licht in der Entwicklung von Stickstoff und der Bildung von Phenolen besteht, 2. dass die Geschwindigkeit der Einwirkung veränderlich ist mit der Natur des colloidalen Stoffes, welcher die sensitive Substanz trägt, und in welcher wir 3. durch Photographien des Spectrums den Nachweis erbrachten, dass der relative Grad oder die Geschwindigkeit der Einwirkung hier nicht dieselbe ist wie bei den Silberhaloïden, sondern eher den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Farben folgt.

Da durch die beachtenswerthen Entdeckungen der späteren Beobachter der Gegenstand wieder an Interesse gewonnen hat, so halten wir es für erforderlich, die Aufmerksamkeit auf schon früher aufgefundenen Thatsachen zu lenken, welche jetzt noch von fundamentaler Bedeutung für die allgemeine Erforschung der Lichtempfindlichkeit der Diazokörper sind.

London, 1. Juli 1901.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1668 [1901].

²⁾ Diese Berichte 23, 3131 [1890]; vergl. auch: »Ueber den Diazotyp-process beim photographischen Färben und Drucken«, Journ. Soc. chem. Ind. 9, 1001 [1890].