

Anwendung auf Buchen- und Fichtenholz: Vergleichende Versuche lassen bisher erkennen, daß bei den Hölzern nach der Schwingmahlung durch Hydrazin-Alkohol nur ein Teil des Lignins erfaßt wird. Bei Buche beträgt die extrahierte Menge 14% des verwendeten Holzes<sup>16)</sup>, bei Fichte 12—13%. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich auch hier um Mischpräparate handelt, die aus Komponenten verschiedenen Methoxylgehalts bestehen, die, wenn sie auch charakteristische Eigenschaften wie die optische Absorption für Lignin zeigen, nur z. Tl. mit den auf den bisher üblichen Wegen erhaltenen Präparaten verglichen werden können.

Die weitere Untersuchung behalten wir uns vor.

Frl. B. Werner danken wir für ihre fleißige und geschickte Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

Der Süddeutschen Zellwolle A.-G., insbesondere Hrn. Direktor Borst, danken wir für die Unterstützungen und das große Interesse bei der Durchführung dieser Untersuchung.

#### **249. Otto Höngschmid: Das Atomgewicht des Schwefels.**

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität München.]

(Eingegangen am 14. November 1942.)

Zu den fundamentalen Atomgewichten ist fraglos auch das des Schwefels zu zählen, da Schwefelverbindungen zur Bestimmung anderer Atomgewichte herangezogen werden müssen und damit der Schwefel als Bezugselement zu gelten hat.

In der internationalen Tabelle ist sein Atomgewicht mit dem Wert 32.0<sup>5</sup> angegeben. Es muß wundernehmen, daß ein so niedriges fundamentales Atomgewicht nur mit zwei Dezimalen notiert werde, während alle anderen dieser fundamentalen Größen bis auf drei Stellen nach dem Komma gesichert zu sein scheinen und dementsprechend auch mit drei Dezimalen in der Tabelle aufgeführt werden. Die derzeitige Angabe mit nur zwei Dezimalen würde besagen, daß die letzte notierte Stelle bis auf eine Einheit sicher sei, d. h. der Wert ebenso gut 32.05 wie auch 32.07 lauten könnte. Das ist sicher nicht richtig, denn soviel ergeben mit Sicherheit alle bisherigen zuverlässigen Bestimmungen, daß dieses Atomgewicht zwischen 32.06 und 32.07 liegen muß, keinesfalls aber unter dem niedrigeren Grenzwert.

Für diese Annahme sprechen auch die Ergebnisse der massenspektroskopischen Forschung. Die neuesten und wohl auch genauesten Messungen, die wir O. Nier<sup>1)</sup> verdanken, ergeben die folgenden Isotopen und deren Häufigkeit:

Masse .....	32	33	34	36
Häufigkeit .....	95.06	0.74	4.18	0.016 %

Mit einem Packungsanteil für Schwefel von —5.6 und dem Umrechnungsfaktor 1.000 275 berechnet Nier das chemische Atomgewicht zu 32.064.

<sup>16)</sup> Bei Buche wurde auch mit Ammoniak extrahiert und festgestellt, daß durch wiederholte Anwendung das Lignin vollständig extrahiert wird.

<sup>1)</sup> Physic. Rev. **53**, 285 [1938].

Die chemisch-physikalischen Methoden der Atomgewichtsbestimmung durch Messung der Dichte gasförmiger Schwefelverbindungen führen gleichfalls zu einem über 32.06 liegenden Wert. So finden Clemenc und Bąkowsk<sup>2)</sup> aus der Dichte von  $H_2S$  den Wert 32.065 und in jüngster Zeit Moles<sup>3)</sup> und Mitarbeiter aus der Dichte von  $SO_2$  und  $H_2S$  übereinstimmend 32.063. Hier ist aber wohl das letzte Wort noch nicht gesprochen.

Die rein chemische Bestimmung dieses Atomgewichtswertes begegnet unerwarteten Schwierigkeiten, da es ungemein schwer fällt ein Verhältnis aufzufinden, aus dem sich in zuverlässiger Weise das gesuchte Atomgewicht ableiten ließe. Alle Untersuchungen, die auf der Verwendung von Silbersulfat als Ein- oder Auswaage beruhen, erscheinen mir als unzuverlässig, da nach meiner Erfahrung es unmöglich ist, dieses Salz in reproduzierbarer Weise durch Schmelzen in einer mit  $SO_3$  beladenen Atmosphäre zur Gewichtskonstanz zu bringen. Nur durch Zufall könnte es gelingen, geschmolzenes Silbersulfat zur Wägung zu bringen, das genau stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Bei der hohen Schmelztemperatur von 660° setzt schon die Dissoziation des Salzes ein und sucht man diese wiederum durch Zufuhr von  $SO_3$  zu verhindern, so wird dieses von dem geschmolzenen Sulfat unter Bildung von Pyrosulfat aufgenommen. Ich habe zu wiederholten Malen unter Variierung der Versuchsbedingungen den Versuch ausgeführt, eine gewogene Menge Silbersulfat mehrere Male hintereinander zu schmelzen, doch konnte ich niemals vollkommene Gewichtskonstanz erzielen. Die Gewichte differierten untereinander um ein oder mehrere Zehntelmilligramm nach beiden Richtungen. Damit scheidet nach meiner Meinung das Silbersulfat als Grundsubstanz einer genauen Atomgewichtsbestimmung aus. Andere Forscher wie F. W. Richards<sup>4)</sup> oder O. Scheuer<sup>5)</sup> sind hierin anderer Meinung und haben, wie sie angeben, diese Gewichtskonstanz erreichen können. Ich bewundere ihre Experimenterkunst, muß aber zu meinem Bedauern gestehen, daß ich nicht an sie heranreiche. Im übrigen führten die mit Hilfe des Silbersulfats ausgeführten Bestimmungen zu weit über dem internationalen Atomgewicht des Schwefels liegenden Werten, und zwar fanden T. W. Richards und G. Jones<sup>4)</sup> aus dem Verhältnis  $Ag_2SO_4 : 2 AgCl$  den Wert 32.068 und O. Scheuer<sup>5)</sup> aus dem Verhältnis  $2 Ag : SO_2 : Ag_2SO_4 : 2 AgCl$  den Wert 32.067.

Richards verwendete in Gemeinschaft mit Hoover<sup>6)</sup> auch noch das Verhältnis  $Na_2CO_3 : Na_2SO_4$  zur Bestimmung dieses Atomgewichtes, wobei eine gewogene Menge von geschmolzenem reinsten Natriumcarbonat in Schwefelsäure gelöst und das durch Abdampfen der Lösung erhaltene feste Sulfat ebenfalls geschmolzen zur Wägung gebracht wurde. Dieses Verhältnis, das sich bei sorgfältiger Ausführung, die wie bei allen Arbeiten von Richards selbstverständlich auch hier gegeben war, sehr sicher bestimmen läßt, führt leider nur sehr indirekt zu dem gesuchten Atomgewicht, dessen Größe völlig abhängig ist von den für Kohlenstoff und Natrium gewählten Werten. Richards und Jones<sup>4)</sup> benutzten zur Auswertung ihrer Messungen für Kohlenstoff 12.005 und für Natrium den ganz unge-

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **208**, 348 [1932].

<sup>3)</sup> E. Moles, T. Toral u. A. Escribano, Trans. Faraday Soc. **35**, 1439 [1939].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 826 [1907].

<sup>5)</sup> Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **123** IIa, 1004 [1914].

<sup>6)</sup> T. W. Richards u. C. R. Hoover, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 108 [1915].

wöhnlichen Wert 22.995 und finden damit für Schwefel das Atomgewicht 32.060. Berechnet man aber ihre Messungen mit den modernen Werten für die beiden Bezugselemente 12.010 bzw. 22.997, so ergibt sich der Schwefel zu 32.068. Selbst mit dem niedrigeren Wert für Kohlenstoff 12.007, den Moles<sup>7)</sup> und Mitarbeiter aus Dichtebestimmungen verschiedener gasförmiger Kohlenstoffverbindungen ermittelt haben und hartnäckig verteidigen, berechnet sich der Schwefel noch zu 32.064. Wenn auch der internationale Wert für Kohlenstoff heute vielleicht noch nicht mit gleicher Genauigkeit bestimmt ist wie der für Silber, so ist er doch bestimmt nicht niedriger als der physikalisch-chemische Wert, so daß das mit diesem berechnete Atomgewicht des Schwefels als eine untere Grenze zu betrachten wäre.

Die zuverlässigsten Werte liefert nach meiner Meinung jedoch die quantitative Synthese des Silbersulfids aus reinstem metallischen Silber und Schwefeldampf, da sie es gestattet, das Atomgewicht des Schwefels direkt auf die sekundäre Basis, das Silber, zu beziehen. Wir<sup>8)</sup> führten bereits vor 11 Jahren eine solche Synthese durch und wiesen nach, daß das Silbersulfid zwischen 150° und 300° beständig ist, weshalb es bei 250° durch Erhitzen von metallischem Silber im Schwefeldampf dargestellt und wenig unter 300° im Stickstoffstrom zur Gewichtskonstanz gebracht werden kann. Die ausgeführten Synthesen ergaben das Atomgewicht 32.0664 und für das Verhältnis Ag<sub>2</sub>S:2Ag den Wert 1.148621.

Bei einer von uns jüngst durchgeföhrten Untersuchung über diese Sulfidsynthese kam es uns vor allem darauf an, die Beständigkeitsgrenzen des Silbersulfids genauer zu fassen, und zwar unter Verwendung einer doppelt so großen Menge Silber als sie früher zur Einwaage kam. Bei numerisch gleichem Versuchsfehler verringert sich dabei der Fehler im Atomgewicht auf die Hälfte. Wir verwendeten für jede Synthese 17 bis 23 g Silber und führten die Umwandlung in das Sulfid durch Erhitzen im Schwefeldampf aus.

Silber und Schwefel waren nach den Methoden gereinigt, die wir in unserer I. Mitteilung genau beschrieben haben. Der Stickstoff wurde in Lindes Fabrik für uns speziell gereinigt und enthielt höchstens 0.01% Sauerstoff. Wir leiteten ihn bei 400° über reduzierte Kupfernetzspiralen von mindestens 50 cm Länge und nach dem Passieren eines ausgedehnten Trockensystems, das geschmolzenes Ätzkali und resublimiertes Phosphorpentoxyd enthielt, durch ein Rohr, das mit synthetischem Silbersulfid gefüllt war und auf 300° erhitzt wurde.

Die Umwandlung des gewogenen Silbers in das Sulfid erfolgte genau nach der bereits in unserer I. Mitteilung gegebenen Vorschrift.

Die wichtigste Frage war nun, bei welcher Temperatur das bei 250° hergestellte Sulfid durch Erhitzen in reinstem Stickstoff ohne Zersetzung zur Gewichtskonstanz gebracht werden könne. Wir hatten ja schon seinerzeit gezeigt, daß über 300° eine langsame Dissoziation des Sulfids einsetzt und daß von da ab bei jeder konstant gehaltenen Temperatur Gewichtskonstanz erreicht werden kann, d. h. bei jeder über 300° liegenden Temperatur die Dissoziation nur bis zu einem bestimmten Grade fortschreitet.

Wir gingen diesmal so vor, daß wir zunächst in 6 Versuchen das Sulfid durch Erhitzen im Stickstoff bei 280° zur Gewichtskonstanz brachten, dann

<sup>7)</sup> E. Moles, T. Toral u. A. Escrivano, Trans. Faraday Soc. **35**, 1452 [1939].

<sup>8)</sup> O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **195**, 207 [1931].

neuerlich im Schwefeldampf aufschwefelten und wiederum bis zum konstanten Gewicht im Stickstoff erhitzten. Wenn in der folgenden Tafel bei der gleichen Temperatur mehrere Gewichte des Sulfids angegeben werden, so heißt dies, daß zwischen zwei aufeinander folgenden Zahlen eine neue Aufschwefelung und Erhitzung des Sulfids im Stickstoff stattgefunden hat.

Bei den zwei letzten Synthesen haben wir das Sulfid nacheinander bei 250°, 280° und 300° zur Gewichtskonstanz gebracht. Das auf 300° erhitzte Sulfid wurde nach der Wägung mindestens 1 Stde. so weit aufgeschwefelt, daß im Rollschiffchen ein Schwefelbelag zu sehen war. Dann erst erfolgte eine neuerliche Erhitzung im Stickstoff bei den drei angegebenen Temperaturen.

Tafel 1.  
Atomgewicht des Schwefels.  
Verhältnis  $\text{Ag}_2 : 2\text{Ag}$ .

Nr.	Temp.	Ag im Vak.	$\text{Ag}_2\text{S}$ im Vak.	$\text{Ag}_2\text{S} : 2\text{Ag}$	At.-Gew. von S
1	280°	22.63155	25.99501	1.148618	32.0658
	280°		25.99500	18	32.0658
2	280°	23.35829	26.82984	22	32.0666
	280°		26.82984	22	32.0666
	280°		26.82979	20	32.0662
	280°		26.82980	20	32.0662
3	270°	22.54273	25.89313	24	32.0671
4	280°	21.83830	25.08394	21	32.0666
	280°		25.08393	21	32.0665
5	280°	21.47088	24.66190	21	32.0664
	280°		24.66197	24	32.0671
6	280°	20.98104	24.09926	21	32.0664
	280°		24.09928	22	32.0668
	280°		24.09927	21	32.0665
	280°		24.09931	23	32.0669
7	280°	17.35371	19.93284	21	32.0665
	280°		19.93283	21	32.0664
	300°		19.93278	18	32.0658
	250°		19.93288	24	32.0670
	280°		19.93284	21	32.0665
	300°		19.93277	17	32.0657
8	280°	16.84347	19.34676	21	32.0664
	280°		19.34675	20	32.0663
	280°		19.34677	21	32.0665
	300°		19.34672	18	32.0659
	250°		19.34677	21	32.0665
	280°		19.34675	20	32.0663
	280°		19.34675	20	32.0663
	300°		19.34671	18	32.0658
	250°		19.34681	24	32.0671
	280°		19.34677	21	32.0665
	300°		19.34671	18	32.0658
	250°		19.34677	21	32.0665
	300°		19.34675	20	32.0663
250°	280°		19.34680	23	32.0669
	280°		19.34676	21	32.0664
	300°		19.34673	19	32.0660
	Mittel		1.148621		32.0664

In der Tafel 2 sind die obigen Atomgewichte nach den Temperaturen zusammengestellt, bei welchen das Sulfid zur Gewichtskonstanz gebracht wurde.

Tafel 2.

250°	280°	300°
32.0670	32.0658	32.0658
65	58	57
71	66	59
65	66	58
69	62	58
<hr/> 32.0668	<hr/> 66	<hr/> 63
	65	60
	64	<hr/> 32.0659
	71	
	64	
	68	
	65	
	69	
	65	
	64	
	65	
	64	
	63	
	65	
	63	
	63	
	65	
	69	
<hr/> 32.0665		

### Diskussion der Ergebnisse.

Aus den besprochenen Versuchen ergibt sich, daß innerhalb des Temperaturintervalls 250—300° nur eine minimale Dissoziation des Silbersulfids stattfindet, die eine Erniedrigung des Atomgewichtes des Schwefels um nicht ganz eine Einheit der dritten Dezimale bedingt. Wir erhalten als Mittel bei 250° den Atomgewichtswert 32.0668 und bei 300° 32.0659. Diese Zahlen dürfen die äußersten Grenzen darstellen, innerhalb deren das wahre Atomgewicht des Schwefels liegen wird, das wohl am besten durch den Mittelwert der bei einer mittleren Temperatur von 280° zum Abschluß gebrachten Synthesen, d. h. durch den Wert 32.0665, wiedergegeben wird, der eine mittlere Abweichung vom Mittel von  $\pm 0.0002$  aufweist.

Die erste von uns ausgeführte Silbersulfidsynthese hatte zu dem fast identischen Atomgewicht 32.0664 geführt. Obwohl es gewiß nicht berechtigt ist, für diese Bestimmung eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der vierten Dezimale in Anspruch zu nehmen, glauben wir doch durch die vorliegende Untersuchung es sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, daß die dritte Dezimale dieses Wertes genügend gesichert ist und betrachten deshalb den Wert

**32.066**

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Schwefels, der auch an Stelle des bisher international gültigen zu niedrigen Atomgewichtes 32.06 zu treten hätte.