

Neue Tabellen für die spezifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff.

Von

GEORGE J. PFEIFFER.

Mit 3 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit bemerkte Herr Prof. NIELS STEENBERG in Kopenhagen, daß die im „Taschenbuch für Sodafabrikation“, dem „Chemikerkalender“ und an anderen Orten abgedruckte Tabelle über die spezifischen Gewichte und den Prozentgehalt der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, angeblich von H. MACAGNO,¹ recht fehlerhaft sei. Er teilte dies Herrn Prof. G. LUNGE mit und sandte ihm zugleich eine andere Tabelle, die er zur vorläufigen Aushilfe mittels einer WESTPHAL'schen Wage zusammengestellt hatte.

Es erschien hiernach zweckmäßig, diesen Gegenstand nochmals, und zwar gründlich zu bearbeiten, und dies habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. LUNGE und mit freundlicher Zustimmung des Herrn Prof. STEENBERG gethan.

Meine Untersuchungen waren schon vollendet, als ich zufällig entdeckte, daß die in den oben genannten Werken MACAGNO's Namen führende Tabelle irrtümlicherweise, den spezifischen Gewichten entsprechend, Gewichtsprozente Schwefel in den Lösungen angiebt.

Dies entspricht nicht den Originalangaben MACAGNO's, welcher nur verzeichnet, daß für jedes spezifische Gewicht 100 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff bestimmte andere Gewichtsteile Schwefel auflösen; nicht, daß eine solche Lösung so und so viele Gewichtsprozente Schwefel enthält. — Weil aber spezifische Gewichtstabellen für Lösungen gewöhnlich Prozentgehalte direkt verzeichnen, so ist

¹ *Chem. News* 43, 192.

das Mißverständnis von MACAGNO's Tabelle ein natürliches, und soweit ich habe beobachten können, allgemeines geworden.¹

Zur Probe habe ich meine Prozentzahlen für Schwefel auf diejenige Menge Schwefel umgerechnet, welche 100 Teile reiner Schwefelkohlenstoff bei gleicher Konzentration lösen, und dann meine spezifischen Gewichte mit denen MACAGNO's für diese neuen Gehaltzahlen verglichen. Die Übereinstimmung ist zum Beweise vollkommen genügend, indem die Unterschiede 0.0001 bis (in einem Falle) 0.0025 betragen.

MACAGNO's Aufzeichnungsweise ist für analytische Zwecke (wie er sie im Auge hatte) die vorteilhafteste. Man braucht nur eine gewogene Menge des Materials, welches den zu bestimmenden Elementarschwefel enthält, mit einer gewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche zu schütteln, und nach dem Absitzen das spezifische Gewicht einer Probe der Lösung bei bekannter Temperatur zu bestimmen.

Nach Reduktion des beobachteten spezifischen Gewichtes auf 15° ergibt sich sogleich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Schwefel nach der Formel

$$x\% \text{ S} = \frac{a \times b}{c},$$

worin a = die Gewichtsmenge Schwefel, welche 100 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff lösen. (Aus der Tabelle mittels des korrigierten spezifischen Gewichtes zu finden.)

b = Gewicht des angewandten Schwefelkohlenstoffes.

c = Gewicht der Substanz.

Ich werde nun im Folgenden dennoch das von mir angewandte Verfahren zur Bestimmung des nötigen Gewichtes der Schwefelkohlenstofflösungen beschreiben, weil es bessere Resultate ergab als das einfache Wägen der gefällten gewöhnlichen oder SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometer und sich auch für andere, ähnliche Fälle eignen dürfte.

Zu meinen Bestimmungen diente feinkrystallinischer Schwefel, welcher durch rasches Umkrystallisieren aus chemisch-reinem, heißem Schwefelkohlenstoff gereinigt worden war.

Reiner Schwefelkohlenstoff wurde aus dem gewöhnlichen Handelsprodukt nach der Methode von H. L. FRIEDBURG² (Schütteln mit

¹ Es findet sich selbst auf S. 401 des neuen englischen „*Dictionary of Chemical Solubilities*“, von A. M. COMEY (London 1896).

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1875) 8, 1616.

rauchender Salpetersäure und dem üblichen Waschen, Trocknen und Destillieren) erhalten. Das Verfahren ist befriedigend, wenn gewöhnliche, rauchende Salpetersäure (spez. Gew. ungefähr = 1.3325) angewandt wird. Man kann so einige Liter CS_2 bequem auf einmal durchschütteln. — Reine rauchende Salpetersäure (spez. Gew. = 1.4) und roher Schwefelkohlenstoff können sich jedoch schon in kleinen Mengen beim bloßen Stehen zusammen so bedeutend erwärmen, daß sie durch stürmisches Aufkochen gefährlich werden.

Beim Rektifizieren des mit Säure behandelten Schwefelkohlenstoffes bleibt, wie FRIEDBURG schon bemerkte,¹ eine kleine Menge Nitrobenzol zurück. Sie rührte in meinen Versuchen von so wenig Benzol her (durch Destillation nicht zu eliminieren), daß die Entfernung des letzteren auf diesem Wege keinen merklichen Unterschied im spezifischen Gewicht des Schwefelkohlenstoffes verursachte.

Aus den reinen Materialien wurden nun mit großer Vorsicht, wegen der Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffes, und mit Berücksichtigung aller denkbar erheblichen Fehlerquellen nach ein-

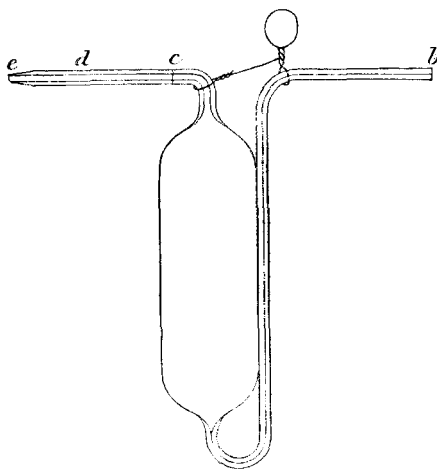
ander kleine Mengen von Schwefelkohlenstofflösungen mit 2, 4, 6 bis 20 % Schwefel bereitet und von jeder mittels eines SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometers² von etwa 30 ccm Inhalt das spezifische Gewicht bestimmt.

Bekanntlich soll, wenn dieses Pyknometer (Fig. 1) zum Wägen bereit ist, die Flüssigkeit in der weiteren Kapillare bei einer Marke *e*, in der engeren an deren Ende *b* stehen.

Im vorliegenden Falle konnten aber auf diese Weise wegen

der raschen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes, welche obendrein durch Schwefelausscheidung bei *b* bedeutend gesteigert wurde, keine befriedigend genauen Gewichte ermittelt werden.

Fig. 1.



ca. $\frac{1}{2}$ natürl. Gröfse.

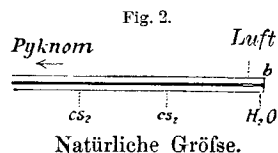
¹ *Chem. News* 47, 52.

² *Pogg. Ann.* (1873) 150, 459; *Journ. pr. Chem.* [2] 16, 396; OSTWALD, *Lehrb. d. allgem. Chem.* 1, 286.

Deshalb verfuhr ich in folgender Weise:

Das verschlossene Kölbchen mit Schwefellösung wurde erst in Eiswasser abgekühlt, dann geöffnet, und das Pyknometer durch Eintauchen des Endes *b* und geeignetes gelindes Saugen am anderen Ende bis etwa zur Marke *c* mit Flüssigkeit gefüllt. — Wurde nun das Pyknometer bis fast an die Winkel der horizontalen Kapillarröhrchen in ein großes Becherglas voll Wasser gehängt, dessen Temperatur durch eine Rührvorrichtung möglichst konstant bei 15° C. gehalten wurde, so erfolgte rasche Ausdehnung. Die Pyknometerflüssigkeit wurde jetzt genau eingestellt nach OSTWALD's Angaben, wenn ihr Schwefelgehalt gering, aber in anderer, folgender Weise, wenn er groß war.

Durch Abtupfen mit Fließpapier bei *b* wurde der Flüssigkeitsfaden in der weiteren Kapillare während der Erwärmung auf 15° an einem Punkte *d* etwa 6 mm über *c* hinaus gehalten, bis die Ausdehnung aufgehört hatte. Dann wurde das Ende *b* etwas gehoben, so daß der Flüssigkeitsfaden sich von dort zurückzog und eine kleine Luftsäule nachdrang. Durch weiteres geschicktes Einziehen eines winzigen Wassertröpfchens (Fig. 2) konnte dann die Öffnung *b* temporär abgeschlossen und jegliche Schwefelkohlenstoffverdunstung verhindert werden, während die Temperatur des Wasserbades zum letzten Male genau auf 15° gebracht wurde. War dies geschehen, so wurde das Wassertröpfchen mit Fließpapier herausgezogen und noch obendrein genügend Schwefelkohlenstoff um dessen inneren Meniskus in der weiten Kapillare genau an die Marke *c* zu bringen.



Bei allen Versuchen wurde nun sofort nach erfolgter genauer Einstellung das Pyknometer herausgehoben, in ein bereitstehendes Becherglas mit ungefähr eiskaltem Alkohol getaucht und zugleich so schief gehalten, daß sich der feinere Flüssigkeitsfaden von *b* etwa bis an den Winkel zurückzog.

Durch die starke Abkühlung im Alkohol erfolgte rasche Kontraktion der Pyknometerflüssigkeit. Sie zog sich daher auch in der weiten Kapillare zurück und ergab in wenigen Augenblicken an der Spitze des Pyknometerballons eine erbsengroße Luftblase.

Während nun behutsam jede störende Bewegung der Pyknometerflüssigkeit vermieden wurde, konnte das am Pyknometer haftende Wasser durch den Alkohol abgespült, und letzterer seinerseits

durch Eintauchen in eiskalten Äther und Abspülen damit entfernt werden. Das Pyknometer und die Flüssigkeit stehen also so wie Fig. 3 es andeutet. — Ohne Änderung dieser Stellung wurden nun die leeren Schenkelteile der Kapillaren, wenn nötig, mit Platindrähten und Papierspiralen ausgeputzt; das Pyknometer wurde sorgfältig herausgehoben, an die Wage getragen, zuweilen mit einer Hand etwas angewärmt, um Thaubeschlag zu vermeiden, zuletzt mit einem Seidenlappen abgewischt, an die Wage gehängt und gewogen.

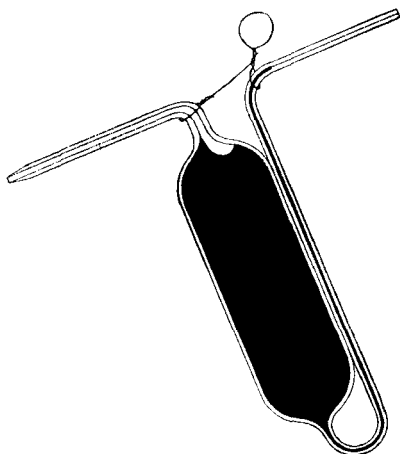


Fig. 3.

Das ganz genaue Gewicht war jetzt leicht durch Schwingungen zu ermitteln. Ein geringer Gewichtsverlust war erst zu bemerken, wenn durch Wiedererwärmung die Luftblase im Pyknometer fast verschwunden war und die Flüssigkeit in die weite Kapillare stieg.

Es ist schon oben erwähnt worden, daß ein gewöhnliches Pyknometer (selbst mit einem eingeschlifften Thermometer und einem aufgeschlifften offenen Hütchen an der seitlichen Kapillare) sich für genaue Arbeit mit Schwefelkohlenstoff, und daher wahrscheinlich auch ähnlichen Flüssigkeiten, nicht eignet. Ich fand ein genaues Wägen nie möglich, weil an den Schliffen wegen der Ausdehnung eine rapide Verdunstung stattfand und dort außerdem beständig Schwefel sich abschied.

Die Rechnungsweise, welche zu den Zahlen führte, die den Tabellen zu Grunde liegen, wird am leichtesten an einem Beispiel zu sehen sein.

Die Rechnungsweise, welche zu den Zahlen führte, die den Tabellen zu Grunde liegen, wird am leichtesten an einem Beispiel zu sehen sein.

Bestimmung des spez. Gewichtes einer CS₂-Lösung, die 20% S enthält

Kölbchen von 41 ccm Inhalt enthält:

28 ccm CS₂ vom angezeigten Gewicht . . . = 34.1369 g

28 ccm verdrängte Luft zu 0.0012 g . . . = 00.0336 g

Gewicht des CS₂ im Vakuum = 34.1705 g

Kölbchen in Eiswasser gestellt und nach Be-

rechnung für 20%ige Lösung dazu ge-

geben in angezeigtem Gewicht Schwefel . = 8.5426 g

Pyknometer +20 %ige S-Lösung bei 15° hat	
angezeigtes Gewicht	=50.40398 g
Pyknometer mit Luft (Zimmertemperatur) . .	=12.6099 g
Angezeigtes Gewicht der 20%igen S-Lösung .	=37.79408 g
Gleiches Volum H ₂ O bei 15° wiegt angezeigt	=27.5361 g
Spez. Gew. unkorrigiert CS ₂ mit 20 % S (15°)	
	$\frac{37.79408}{27.5361} = 1.3725$
Korrektion für Vakuum und H ₂ O von +4° ¹	
$s = \frac{m}{w} - (\delta - \lambda) \frac{m}{w} + \lambda$	
$s = 1.3725 - (0.00205) 1.3725 + 0.0012$	= 1.3709
Spezifisches Gewicht korr. von 20 % S in CS ₂	
bei 15° C. (H ₂ O + 4°)	= 1.3709

Die erste der nachfolgenden Tabellen enthält nur die durch direkte Bestimmungen erhaltenen spezifischen Gewichte von verschiedenen Schwefellösungen von bekanntem Prozentgehalt. Eine graphische Darstellung dieser Zahlen zeigt, daß dieselben ungefähr in eine kontinuierliche, schwachgekrümmte Linie fallen, ein Beweis für annähernde Richtigkeit.

Die zweite Tabelle giebt obendrein noch Zwischenwerte, durch Rechnung ermittelt, für Konzentrationsunterschiede von 0.2 Gewichtsprozenten Schwefel, und mag für allgemein-wissenschaftlichen Gebrauch dienen. Ihre Schwefelzahlen geben die Gewichtsmenge Schwefel in je 100 Gewichtsteilen der Lösung an, also Gewichtsprocente.

Die dritte Tabelle ist für die quantitative Bestimmung von Elementarschwefel in Schwefelerzen und Rohschwefel bestimmt. Sie giebt an, wie viele Teile Schwefel 100 Gewichtsteile reiner Schwefelkohlenstoff lösen, wenn die Lösung bei +15° C. ein bestimmtes spezifisches Gewicht hat, und ist erhalten worden durch Umrechnung aus den ursprünglichen Zahlen in Tabelle I, und Interpolation. — Sie ist genauer, glaube ich, als die Tabelle von MACAGNO.

¹ KOHLRAUSCH, *Leitfaden der prakt. Physik* (1880), S. 44.

Tabelle I.
Direkte Bestimmungen.

% S	Spez. Gew.	% S	Spez. Gew.
0	1.2708	12	1.3297
2	1.2802	14	1.3399
4	1.2901	16	1.3502
6	1.2998	18	1.3604
8	1.3096	20	1.3709
10	1.3195		

Tabelle II.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit entsprechenden Prozentgehalten der Lösungen an Schwefel bei +15° C. (bezogen auf Wasser von +4° C.).

100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S
1.2708	0.0	1.2736	0.6	1.2764	1.2
1.2717	0.2	1.2745	0.8	1.2774	1.4
1.2727	0.4	1.2755	1.0	1.2783	1.6
1.2792	1.8	1.3096	8.0	1.3409	14.2
1.2802	2.0	1.3105	8.2	1.3419	14.4
1.2812	2.2	1.3115	8.4	1.3430	14.6
1.2822	2.4	1.3125	8.6	1.3440	14.8
1.2832	2.6	1.3135	8.8	1.3450	15.0
1.2842	2.8	1.3145	9.0	1.3460	15.2
1.2852	3.0	1.3155	9.2	1.3471	15.4
1.2862	3.2	1.3165	9.4	1.3481	15.6
1.2872	3.4	1.3175	9.6	1.3491	15.8
1.2882	3.6	1.3185	9.8	1.3502	16.0
1.2892	3.8	1.3195	10.0	1.3512	16.2
1.2901	4.0	1.3205	10.2	1.3522	16.4
1.2911	4.2	1.3215	10.4	1.3532	16.6
1.2921	4.4	1.3226	10.6	1.3543	16.8
1.2930	4.6	1.3236	10.8	1.3553	17.0
1.2940	4.8	1.3246	11.0	1.3563	17.2
1.2949	5.0	1.3256	11.2	1.3573	17.4
1.2959	5.2	1.3266	11.4	1.3584	17.6
1.2969	5.4	1.3277	11.6	1.3594	17.8
1.2978	5.6	1.3287	11.8	1.3604	18.0
1.2988	5.8	1.3297	12.0	1.3615	18.2
1.2998	6.0	1.3307	12.2	1.3625	18.4
1.3008	6.2	1.3317	12.4	1.3635	18.6
1.3017	6.4	1.3328	12.6	1.3646	18.8

100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S	100 Gew.-Tle. Lösung Spez. Gew.	Gewicht % S
1.3027	6.6	1.3338	12.8	1.3656	19.0
1.3037	6.8	1.3348	13.0	1.3667	19.2
1.3047	7.0	1.3358	13.2	1.3677	19.4
1.3056	7.2	1.3368	13.4	1.3688	19.6
1.3066	7.4	1.3379	13.6	1.3698	19.8
1.3076	7.6	1.3389	13.8	1.3709	20.0
1.3086	7.8	1.3399	14.0		

Tabelle III.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtsteilen von reinem Schwefelkohlenstoff gelöst werden bei $+15^{\circ}\text{C.}$ (bezogen auf Wasser von $+4^{\circ}\text{C.}$).

Spez. Gew.	(CS ₂ 100) S	Spez. Gew.	(CS ₂ 100) S	Spez. Gew.	(CS ₂ 100) S
1.2708	0.0	1.2736	0.6	1.2763	1.2
1.2717	0.2	1.2745	0.8	1.2772	1.4
1.2726	0.4	1.2754	1.0	1.2782	1.6
1.2791	1.8	1.3133	9.6	1.3441	17.4
1.2800	2.0	1.3142	9.8	1.3448	17.6
1.2809	2.2	1.3150	10.0	1.3456	17.8
1.2819	2.4	1.3158	10.2	1.3463	18.0
1.2828	2.6	1.3166	10.4	1.3470	18.2
1.2838	2.8	1.3174	10.6	1.3478	18.4
1.2847	3.0	1.3182	10.8	1.3485	18.6
1.2856	3.2	1.3190	11.0	1.3492	18.8
1.2866	3.4	1.3199	11.2	1.3500	19.0
1.2875	3.6	1.3207	11.4	1.3507	19.2
1.2885	3.8	1.3215	11.6	1.3514	19.4
1.2894	4.0	1.3223	11.8	1.3521	19.6
1.2903	4.2	1.3231	12.0	1.3529	19.8
1.2912	4.4	1.3239	12.2	1.3536	20.0
1.2920	4.6	1.3247	12.4	1.3543	20.2
1.2929	4.8	1.3255	12.6	1.3550	20.4
1.2938	5.0	1.3263	12.8	1.3557	20.6
1.2947	5.2	1.3271	13.0	1.3564	20.8
1.2956	5.4	1.3279	13.2	1.3571	21.0
1.2964	5.6	1.3287	13.4	1.3577	21.2
1.2973	5.8	1.3295	13.6	1.3584	21.4
1.2982	6.0	1.3303	13.8	1.3591	21.6
1.2990	6.2	1.3311	14.0	1.3598	21.8
1.2999	6.4	1.3319	14.2	1.3605	22.0

Spez. Gew.	(CS ₂ 100) S	Spez. Gew.	(CS ₂ 100) S	Spez. Gew.	(CS ₂ 100) S
1.3007	6.6	1.3326	14.4	1.3612	22.2
1.3016	6.8	1.3334	14.6	1.3619	22.4
1.3024	7.0	1.3342	14.8	1.3626	22.6
1.3032	7.2	1.3350	15.0	1.3633	22.8
1.3041	7.4	1.3357	15.2	1.3640	23.0
1.3050	7.6	1.3365	15.4	1.3646	23.2
1.3058	7.8	1.3373	15.6	1.3653	23.4
1.3066	8.0	1.3380	15.8	1.3660	23.6
1.3074	8.2	1.3388	16.0	1.3667	23.8
1.3083	8.4	1.3396	16.2	1.3674	24.0
1.3091	8.6	1.3403	16.4	1.3681	24.2
1.3100	8.8	1.3411	16.6	1.3688	24.4
1.3108	9.0	1.3418	16.8	1.3695	24.6
1.3116	9.2	1.3426	17.0	1.3702	24.8
1.3125	9.4	1.3433	17.2	1.3709	25.0

Zur Abrechnung auf + 15° C. von spezifischen Gewichten, welche bei einer höheren Temperatur als + 15° C. beobachtet worden sind, diene die Formel:

$$\text{Spez. Gew.}_{15^{\circ}} = \text{Spez. Gew.}_{t^{\circ}} \times \frac{1 + at + bt^2 + \dots}{1 + a \times 15 + b \times 15^2 + \dots}$$

Darin ist

t = die Versuchstemperatur,
 $a = 0.0011398$,
 $b = 0.000001370$.

Die Faktoren a und b sind von PIERRE abgeleitet für Temperaturen zwischen -34° C. und +60° C., und sind den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN¹ entnommen. Wenn es auf grofse Genauigkeit nicht ankommt, können die Produkte bt^2 und $b \times 15^2$ vernachlässigt werden.

Die allgemeine Formel, welche MACAGNO zur Reduktion empfiehlt,

$$S_{15^{\circ}} = S_{t^{\circ}} + 0.0014 (t^{\circ} - 15^{\circ})$$

ist prinzipiell nicht richtig, was man schon daran erkennen kann, dafs die Korrektur durch Addition wirkt, also die jeweilig verschiedene Konzentration der ihr Volumen verändernden Flüssigkeit gar nicht in Betracht zieht.

Um mit Hilfe von Tabelle III den in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel von Erzen, Rohschwefel und ähnlichem Material zu bestimmen, schüttele man eine genau gewogene Probe der gepul-

¹ S. 109, Schwefelkohlenstoff.

verten Substanz in einer gut verschlossenen Flasche mit wenigstens der vierfachen, ebenfalls genau hineingewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff, und bestimme von einer klaren Probe bei bekannter Temperatur ($+15^{\circ}$ C. und höher) das spezifische Gewicht.

Nachdem dies, wenn nötig, mit Hilfe oben gegebener Formel auf $+15^{\circ}$ reduziert worden ist, ergibt sich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Elementarschwefel — wie schon eingangs erwähnt — nach der Formel:

$$\text{worin} \quad \% S = \frac{a \times b}{c},$$

a = die Gewichtsmenge S, welche 100 Teile CS_2 lösen (nach der Tabelle),

b = Gewicht des zum Ausschütteln angewandten CS_2 ,

c = Gewicht der Substanz.

Zum Schlusse möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. G. LUNGE, für die mir bei Ausführung dieser Arbeit freundlichst erteilten Ratschläge, sowie Herrn Prof. H. F. WEBER vom Physikalischen Institut des Polytechnikums, für eine richtige Formel zur Abrechnung beobachteter spezifischer Gewichte auf $+15^{\circ}$ C., meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1897.
