

Dissertation
Herbert Kilian

mlh

Gasdichtemessungen

=====

an

Schwefel und Chlorschwefel.

=====

Der Technischen Hochschule zu Danzig

zur Erlangung der Würde eines Doktor- Ingenieurs

vorgelegte

D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Ing. Herbert Kilian

aus Antonienhütte O/S.

Referent: Prof.Dr.W.Klemm

Korreferent: Prof.Dr.E.Hertel

Tag der Promotion: 11. III 1942.

III 38222

Gasdichtheitsmessungen

an

Schwefel und Chlorschwefel.

Der Technischen Hochschule zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs



D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Ing. Herbert Kliewe

aus Antonienhöhe O/S.

Referent: Prof. Dr. W. Klemm
Korreferent: Prof. Dr. H. Hertel

Tag der Promotion: 14. III 1942.

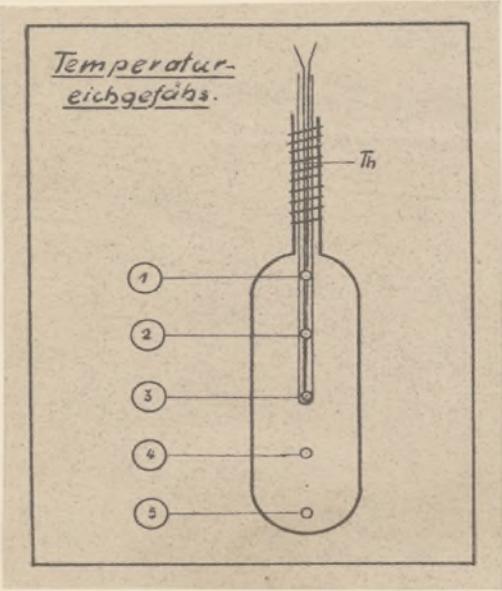
B-ka GPG
D/G-954/57

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr.W. K l e m m , spreche ich besonderen Dank
für die Ermöglichung und stete Förderung bei
der Ausführung meiner Arbeit aus.

Ferner danke ich der I.G.Farbenindustrie
Leverkusen für ihre materielle Unterstützung.

Meinen verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. W. K i e m e r, spreche ich besonders Dank
für die Krugelung und stete Förderung bei
der Ausübung meiner Arbeit aus.

.G. Porzellanwerke
Königsberg i. Pr.



Einleitung und Problemstellung.

A. Die Messanordnung und Eichmessungen mit Hg.

- 1). Die Messanordnung.
- 2). Die Durchführung der Eichmessungen mit Hg.
- 3). Die Auswertung der Messungen, dargelegt am Beispiel des Hg.
- 4). Die Ergebnisse der Quecksilbermessungen.

B. Das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels.

- 1). Bisherige Ergebnisse.
- 2). Die Durchführung der Messungen.
- 3). Beispiel für die Auswertung.
- 4). Die Ergebnisse; Vergleich mit den Messungen von Freuner und Schupp.

C. Das Molekulargewicht von gasförmigem S_2Cl_2 .

- 1). Literaturangaben.
- 2). Die Durchführung der Messungen.
- 3). Die Ergebnisse.
- 4). Kritik der Messergebnisse und Ausblick.

Einleitung und Problemstellung.

Vorliegende Arbeit hatte sich zur Aufgabe die Untersuchung der Gleichgewichte schwefelhaltiger Halogenverbindungen gestellt. Bei der zur Anwendung kommenden stationären Methode der Dampfichtenmessung sollte ein Quarzspiralanometer nach Bodenstein benutzt werden in der Form, wie es z.B. von R.Juza und W.Biltz¹⁾ verwendet wurde. Es war naheliegend, zunächst die Brauchbarkeit der Apparatur durch eine Vergleichsmessung mit Schwefel zu prüfen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmten mit in neuerer Zeit als massgebend angesehenen Messungen von G.Preuner und W.Schupp²⁾ nur mässig überein. Die erhaltenen Werte lagen durchweg höher als die von Preuner gemessenen, obwohl eine Eichung der Apparatur durch Messungen mit Quecksilber zu vernünftigen Ergebnissen geführt hatte. Bevor Dampfichtmessungen an Dischwefeldichlorid gemacht wurden, ist daher eine Neubestimmung der G_gdichte des Schwefels durchgeführt worden.

1) R.Juza und W.Biltz, Z.anorg.allgem.Chem. 190(1930)

163.
2) G.Preuner und W.Schupp, Z.physik.Chem. 68 (1909)129.

A. Die Messanordnung und Eichmessungen mit Quecksilber.

1). Die Messanordnung.

Die in Fig. 1 dargestellte Messanordnung entspricht grundsätzlich der von R. Juza¹⁾ angegebenen. Danach ist eine Quarzbirne (A), deren Volumen bis zur Marke M durch Auswägen mit Wasser festgestellt wurde, über eine elektrisch geheizte Quarzkapillare mit einem Quarzspiralanometer (B) nach Bodenstein verbunden. Das als Nullinstrument gegenüber einem Quecksilbermanometer²⁾ dienende Quarzspiralanometer wurde zur Vermeidung einer Nullpunktverschiebung stets auf gleicher Temperatur ($\sim 750^{\circ}$) gehalten. Das gleiche gilt für die Quarzkapillare. Der an einem Quecksilbermanometer (C) abgelesene Druck wurde stets auf 0° reduziert³⁾. Die Empfindlichkeit des Spiralanometers gestattete die Ablesung von 0,5 mm Druckunterschied (ein Teilstrich der Skala = 0,7 mm Hg). Für die Messungen notwendige Temperaturkonstanz über einen hinreichend grossen Bereich des Ofens wurde nach zahlreichen Versuchen durch besondere Art der Wicklung des Chromnickeldrahtes erreicht. Durch eine besondere

1) R. Juza, l.c.

2) Das Manometer war zweischenkelig und hatte einen Durchmesser von etwa 10 mm, sodass nur für die Temperatur korrigiert werden musste, während eine Berücksichtigung der Kapillardepression nicht erforderlich war.

3) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 68.

A. Die Messordnung und Eichmessungen mit Quecksilber.

1) Die Messordnung.

Die in Fig. 1 dargestellte Messordnung entspricht grundsätzlich der von H. Lüssl¹⁾ angegebenen. Danach ist eine Quarzrinne (A), deren Volumen bis zur Marke N durch Anfügen mit Wasser festgesetzt wurde, über eine elektrisch geleitete Quarzkapillare mit einem Quarzquarzmeter (B) nach Bohnerstein verbunden. Das als Nullinstrument gegenüber einem Quecksilbermanometer²⁾ dienende Quarzquarzmeter wurde zur Vermeidung einer Nullpunktverschiebung stets auf gleicher Temperatur (-75°) gehalten. Das gleiche gilt für die Quarzkapillare. Der an einem Quecksilbermanometer (C) abgelesene Druck wurde stets auf 0 reduziert³⁾. Die Kapillarenhöhe des Spiraalmanometers betrug die Ableitung von 0,5 mm Druckbereich (ein Teilstrich der Skala = 0,7 mm Hg).

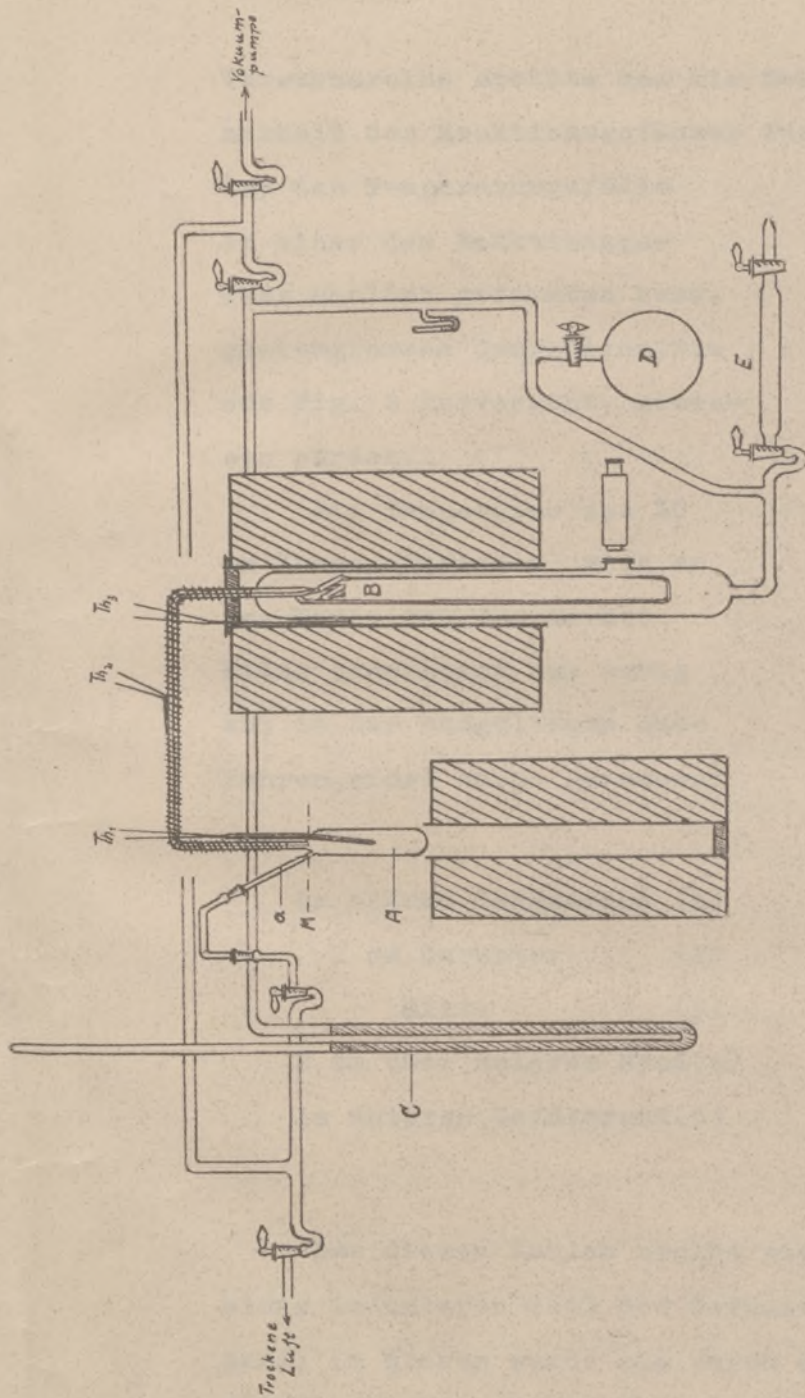
Für die Messungen notwendige Temperaturkonstanten über einen hinreichend grossen Bereich des Olenes wurde nach zahlreichen Versuchen durch besondere Art der Wirkung des Chromsäurekohlensäure erreicht. Durch eine besondere

1) H. Lüssl, l.c.

2) Das Manometer war zweischalenförmig und hatte einen Durchmesser von etwa 10 mm, sodass nur für die Temperatur korrigiert werden musste, während eine Berichtigung der Kapillarspannung nicht erforderlich war.

3) Handel-Bornstein, T. 111. 8. 88.

Fig. 1



Zeichenerklärung.

A	Messgefäß aus Quarz, ~ 50 cm ³
B	Quarzrohr/manometer nach Boesgen's
C	Hg-Manometer mit Glaskeile
D	Druckmessgefäß (Stossum)
E	Luftschleife für Druckausgleich
α	Ringschraub
Th _{1,2,3}	Thermometer

Apparatur
zur
Dampfdichtenmessung.

Versuchsreihe stellte man die Temperaturkonstanz innerhalb des Reaktionsgefässes fest. Zu diesem Zwecke ist das Temperaturgefälle in einer dem Reaktionsgefäss ähnlich geformten bzw. gleichgrossen Quarzbirne, wie aus Fig. 2 hervorgeht, gemessen worden.

Die Temperatur des 10 cm langen Gefässes wich an den Enden von der in der Mitte gemessenen nur wenig ab; in der endgültigen Ausführungsform wurde gemessen:

Fig. 2.

Am oberen Gefässrand (1)	530°	736°	962°
2 cm darunter (2)	527°	736°	967°
Mitte (3)	522°	733°	970°
2 cm über unterem Rand (4)	520°	731°	970°
Am unteren Gefässrand (5)	520°	732°	972°
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	523°	733°	970°

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Temperaturkonstanz im unteren Teil des Gefässes als sehr befriedigend; im oberen wurde sie durch die Heizwicklung der Kapillare etwas beeinflusst. Da die Kapillare auf etwa 750° geheizt wurde, nimmt bei den tieferen Temperaturen

die Temperatur nach oben etwas zu, während sie bei den höchsten etwas abfällt. Der Unterschied dürfte jedoch belanglos sein, da eine höhere Messgenauigkeit als 0,5% nicht angestrebt wurde; das bedeutet, dass bei $530^{\circ} = 800^{\circ}$ abs. die Temperatur nur auf 4° , bei $730^{\circ} = 1000^{\circ}$ abs. nur auf 5° und bei $930^{\circ} = 1200^{\circ}$ abs. nur auf 6° definiert zu sein brauchte. Das ist sicher erfüllt.

Die Temperatur wurde mit Pt-Pt-Rhodiumthermoelementen gemessen, wobei die Messanordnung selbst mit Hilfe der Schmelzpunkte von Cd, Zn, Sb, NaCl und Au in üblicher Weise geeicht wurde.

2). Die Durchführung der Eichmessungen mit Hg.

, Bevor Schwefeldampfdichtemessungen gemacht wurden, wurde die Apparatur durch Messungen mit Quecksilber geeicht. Nach sorgfältigster Reinigung und Ausglühen der Quarzbirne (A) wurde durch den Ansatz (a), vgl. Fig. 1, durch Destillation gereinigtes Quecksilber eingefüllt. Zur Vermeidung einer Fälschung der Einwaage, die mit einer Mikrowaage gemacht wurde, durch verdampfendes Quecksilber befand sich das Gefäß während des Evakuierens und der Nullpunktsbestimmung in einem Kältegemisch. Nachdem in der Apparatur Hochvakuum herrschte, wurde bei der Marke M, bis zu der das Volumen des Verdampfungsgefäßes durch Auswägen mit Wasser von bestimmter Temperatur bestimmt worden war, abgeschmolzen. Nach Festlegung des Nullpunktes konnte

dann die eigentliche Messung beginnen. Da die Einstellung der Ofentemperatur auf einen konstanten Wert ungefähr 4 Stunden in Anspruch nahm, konnte nur alle 5 bis 6 Stunden eine Ablesung gemacht werden, obwohl die Einstellung des Dampfgleichgewichtes fast augenblicklich verläuft. Das Mehr von 1 bis 2 Stunden war nur ein Sicherheitsfaktor. Am Ende einer Messung erfolgte Prüfung auf $p = 0$.

3). Die Auswertung der Messungen, dargelegt am Beispiel des Hg.

Zur Auswertung der Messungen wurden die idealen Gasgesetze zugrunde gelegt. Für die geringen Gasmengen, die sich in der Kapillare und der Spirale befanden, wurden Korrekturen angebracht. Im einzelnen ging man folgendermassen vor: Das Ziel der Rechnung war die Angabe des beobachteten mittleren Molekulargewichts. Dieses wird im folgenden stets angegeben durch die Zahl V , mit der man das Atomgewicht bzw. bei Schwefelchlorid das Formelgewicht S_2Cl_2 multiplizieren muss, um das beobachtete Molekulargewicht zu erhalten.

Dem idealen Gasgesetz $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$ entsprechend ergaben sich zur Berechnung des V -wertes folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} 1). \quad p_{\text{Atm.}} \cdot v_1 &= n \cdot R \cdot T_1 = \frac{p_{\text{mm}} \cdot V_{1\text{ccm}}}{760 \cdot 1000} \\ &= \frac{E' \cdot R \cdot T_1}{\text{Atomgew.} \cdot V} \quad ; \quad E' = E - x \end{aligned}$$

$$V = \frac{R \cdot 760 \cdot 1000}{\text{Atomgew.} \cdot v_1} \cdot \frac{E' \cdot T_1}{p_{\text{mm}}}$$

$$\begin{aligned} \text{konst}_1 &= \frac{R \cdot 760 \cdot 1000}{\text{Atomgew.} \cdot v_1_{\text{ccm}}} \\ &= \frac{0,08207 \cdot 760 \cdot 1000}{200,6 \cdot v_1_{\text{ccm}}} \end{aligned}$$

$$V = \text{konst}_1 \cdot \frac{E' \cdot T_1}{p_{\text{mm}}}$$

 (I)

In Formel (I) bedeuten:

v_1 = Volumen des Verdampfungsgefäßes in ^{ccm} Liter bis zur Marke M (vgl. Fig. 1); ~ 50 ccm.

$p_{\text{Atm.}}$ = gemessener Druck in Atmosphären;

R = Gaskonstante in Liter-Atmosphären;
= 0,08207

E = Einwaage in g

x = Betrag der in der Kapillare u. Spirale befindlichen Substanz in g;

2). Zur Berechnung der an der Einwaage anzubringenden Korrektur x gilt:

$$p_{\text{Atm.}} \cdot v_2 = \frac{x}{\text{Atomgew.} \cdot V} \cdot R \cdot T_2 = \frac{p_{\text{mm}} \cdot v_2_{\text{ccm}}}{760 \cdot 1000}$$

$$V_1 = \frac{R \cdot 760 \cdot 1000}{\text{Atongew.} \cdot v_1} \cdot \frac{E \cdot T_1}{P_{\text{atm}}}$$

$$\text{konst.}_1 = \frac{R \cdot 760 \cdot 1000}{\text{Atongew.} \cdot v_1} = \frac{0,08207 \cdot 760 \cdot 1000}{200,8 \cdot v_1}$$

$$V = \text{konst.}_1 \cdot \frac{E \cdot T_1}{P_{\text{atm}}}$$

(1)

In Formel (1) bedeutet:

v_1 = Volumen des Verdampfungsraumes in Liter
 bis zur Marke N (vgl. Fig. 1); = 20 ccm.
 P_{atm} = gemessener Druck in Atmosphären;
 H = Gaskonstante in Liter-Atmosphären;
 = 0,08207

E = Einwaage in g
 x = Betrag der in der Kapillare u. Spindel
 befindlichen Substanz in g;

2) Zur Berechnung der an der Einwaage anzubringenden
 Korrektur x gilt:

$$P_{\text{atm.}} \cdot v_2 = \frac{x}{\text{Atongew.}} \cdot R \cdot T_2 = \frac{P_{\text{atm.}} \cdot v_2}{760 \cdot 1000}$$

$$x = \frac{v_{2\text{ccm}} \cdot \text{Atomgew.} \cdot V'}{R \cdot 760 \cdot 1000} \cdot \frac{p_{\text{mm}}}{T_2} ;$$

da V' hier gleich 1 gleichgesetzt werden kann,
ist :

$$\text{konst}_2 = \frac{v_{2\text{ccm}} \cdot \text{Atomgew.}}{R \cdot 760 \cdot 1000} = \frac{0,9 \cdot 200,6}{0,08207 \cdot 760 \cdot 1000}$$

$$\boxed{x = \text{konst}_2 \cdot \frac{p_{\text{mm}}}{T_2}} \quad (\text{II})$$

Hierbei bedeuten:

v_2 = Volumen der Kapillare u. Spirale
in Liter;

T_2 = gemittelte Temperatur der Kapillare
u. Spirale;

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgte
dann im einzelnen folgendermassen:

Die abgelesenen Drucke wurden zunächst von der
Zimmertemperatur (t_Z) auf 0° umgerechnet. Es wurde
stets so fein reguliert, dass der Abstand der beiden
Spitzen des Quarzspiralmometers von einander der
gleiche war wie beim Versuchsbeginn bei $p = 0 \text{ mm}^1$).
Die Temperatur wurde durch drei Thermoelemente gemes-

1) Am Schluss jedes Versuches wurde kontrolliert, dass
diese Differenz sich nach dem Abkühlen auf Zimmer-
temperatur wieder genau so einstellte wie vorher.

sen : t_1 im Messgefäss, t_2 an der Kapillare, t_3 an der Spirale. t_2 und t_3 waren für die Berechnung von x erforderlich; man benutzte das Mittel aus t_2 und t_3 . Das Volumen v_1 war vor dem Versuch durch Auswägen bestimmt. In Anbetracht der geringen Ausdehnung des Quarzes wurde für seine Wärmeausdehnung keine Korrektur angebracht. Für die Kompression bei Druckdifferenzen innen und aussen wurde ebenfalls nicht korrigiert. Das Volumen der Quarzkapillare ergab sich aus Länge und Querschnitt zu 0,4 ccm, das der Manometerspirale wurde gasvolumetrisch zu 0,5 ccm bestimmt. v_2 ist damit 0,9 ccm. Somit liess sich zunächst x berechnen. Aus x folgte E' und damit γ .

4). Die Ergebnisse der Quecksilbermessungen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt und in Fig. 3 nochmals nach Temperaturen geordnet verzeichnet. Aus den Tabellen folgt, dass die γ -Werte durchweg sehr nahe bei 1,00 liegen. Sie bestätigen damit noch einmal die schon von I.Dumas¹⁾, E.Mitscherlich²⁾, V.Meyer³⁾, L.Troost⁴⁾, H.Scott⁵⁾ und G.Preuner u. W.Schupp⁶⁾ festgestellte Einatomigkeit des Hg-Dampfes. Dass die Werte eine

-
- 1) I.Dumas, Ann. Chim. Phys. (2) 33, (1826) 337.
 - 2) E.Mitscherlich, Ann. d.Pharm. 11 (1834) 137.
 - 3) V.Meyer, Ber. 12 (1879) 1426.
 - 4) L.Troost, C.R. 95 (1882) 135.
 - 5) H.Scott, Proc.Roy.Soc. of Edgh. 14 (1886) 410.
 - 6) G.Preuner u. W.Schupp, Z.physik.Chem. 68(1909) 129.

Tabelle 1.

Messreihe mit Quecksilber.

$V_1 = 50,6_2$ ccm ; $V_2 = 0,9$ ccm ; $E = 90,8_6$ mg.

t°_1	t°_2	t°_3	t°_Z	$p_{gef.}$	$p_{korr.}$	$\frac{t^{\circ}_2+t^{\circ}_3}{2}$	x	E'	γ
886 ^o	765 ^o	761 ^o	30 ^o	634,0	630,8	763 ^o	1,8 ₀	89,0 ₆	1,00 ₅
966 ^o	750 ^o	757 ^o	28 ^o	675,7	672,5	753 ^o	1,9 ₁	88,9 ₆	1,00 ₇
818 ^o	747 ^o	758 ^o	26 ^o	595,0	592,3	752 ^o	1,6 ₇	89,1 ₉	1,00 ₉
709 ^o	758 ^o	758 ^o	28 ^o	537,3	534,7	758 ^o	1,5 ₀	89,3 ₆	1,00 ₈
532 ^o	758 ^o	758 ^o	29 ^o	440,6	438,4	758 ^o	1,2 ₃	89,6 ₃	1,01 ₁
896 ^o	752 ^o	756 ^o	26 ^o	638,0	635,1	754 ^o	1,7 ₉	89,0 ₇	1,00 ₇
749 ^o	720 ^o	747 ^o	28 ^o	557,0	554,4	733 ^o	1,6 ₀	89,2 ₆	1,01 ₀

Tabelle I.

Messreihe mit Wechselspannung.

$V_1 = 20,6$ com ; $V_2 = 0,9$ com ; $N = 20,6$ cm.

V	N	x	$\frac{V_1 + V_2}{2}$	$V_{\text{eff.}}$	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
1,002	20,6	1,60	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3
1,007	20,6	1,61	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3
1,009	20,6	1,61	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3
1,008	20,6	1,60	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3
1,011	20,6	1,62	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3
1,007	20,6	1,60	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3
1,010	20,6	1,60	10,3	10,3	20,6	0,9	10,3	10,3	10,3

Tabelle 2.

Messreihe mit Quecksilber.

$V_1 = 50,6_2$ ccm ; $V_2 = 0,9$ ccm ; $E = 56,7_1$ mg.

t°_1	t°_2	t°_3	t°_Z	$p_{gef.}$	$p_{korr.}$	$\frac{t^{\circ}_2+t^{\circ}_3}{2}$	x	E'	γ
859°	730°	753°	28°	387,2	385,3	741°	1,1 ₀	55,6 ₁	1,00 ₃
1039°	727°	751°	28°	445,0	444,3	739°	1,2 ₇	55,4 ₄	1,00 ₅
689°	731°	756°	28°	329,3	327,7	743°	0,9 ₃	55,7 ₈	1,00 ₆
515°	747°	753°	27°	269,5	268,2	750°	0,7 ₆	55,9 ₅	1,01 ₀
788°	738°	753°	31°	363,3	359,8	745°	1,0 ₂	55,6 ₉	1,00 ₉

Tabelle 3.

Zusammenstellung der nach Temperaturen
geordneten ν -Werte.

E = 56,7 mg

E = 90,8₆ mg

t°	p_{mm}	ν	t°	p_{mm}	ν
515 ^o	268,2	1,010	532 ^o	438,4	1,011
689 ^o	327,7	1,006	709 ^o	534,7	1,008
788 ^o	359,8	1,009	749 ^o	554,4	1,010
859 ^o	385,3	1,003	818 ^o	592,3	1,009
1039 ^o	444,3	1,005	886 ^o	630,8	1,005
			896 ^o	635,1	1,007
			966 ^o	672,5	1,007

Graphische Darstellung der ν -Werte aus Tabelle 3.

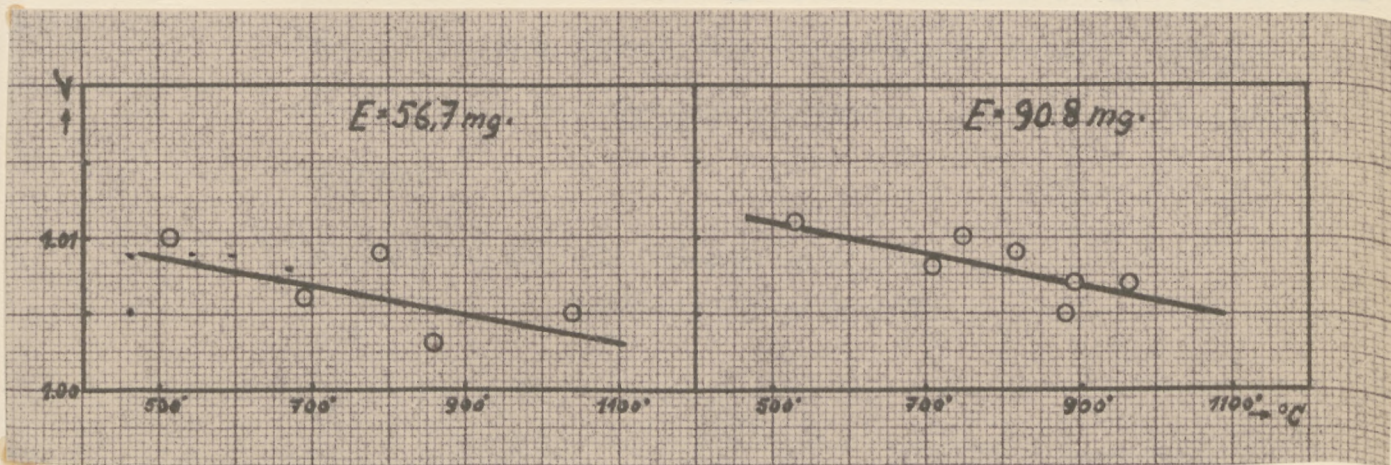


Fig. 3.

Kleinigkeit über 1,00 liegen, überrascht nicht, da beim realen Gas Abweichungen von den Gasgesetzen in diesem Sinne zu erwarten sind. Aus den gemittelten Kurven der Fig. 3 ergeben sich folgende ν -Werte: Bei 500° für 263 mm $\nu = 1,00_8$, für 422 mm $\nu = 1,01_1$, bei 1000° für 431 mm $\nu = 1,00_4$, für 690 mm $\nu = 1,00_6$. Es zeigt sich also, dass die Abweichungen vom idealen Gas, für das $\nu = 1,00$ wäre, mit fallendem Druck und steigender Temperatur abnehmen. Die Grösse der Abweichungen ist ebenfalls von der erwarteten Grössenordnung, da man bei 400° bis 500° , d.h. dicht über dem Siedepunkte, aus Analogiegründen für 1 Atm. Abweichungen von 2 bis 3% erwarten sollte.

Die Messungen ergaben somit nicht nur eine Bestätigung für die Einatomigkeit des Hg-Dampfes, sie zeigen darüber hinaus auch, dass offenbar die Messanordnung keinen systematischen Fehler besitzt. Die Messgenauigkeit dürfte etwa $\pm 0,5\%$ betragen (vgl. dazu auch Fig. 3). Die Anordnung ist demnach besser als die von Preuner und Schupp benutzte; denn diese Autoren fanden:

Versuch 1. Substanzmenge = 0,1041 g
Volumen = 0,1282 l

t°	p_{mm}	ν
300°	149	0,976
400°	174	0,980
450°	187	0,978

Versuch 2. Substanzmenge = 0,0289 g Hg

Volumen = 0,1280 l

t°	p_{mm}	ν
260 ^o	38	0,988
300 ^o	40,5	0,999
408 ^o	47,5	0,998
450 ^o	51,0	1,000

Sie haben nach ihren eigenen Angaben eine Fehlergrenze von etwa 2 1/2% und finden zudem ν -Werte für Hg, die unter 1,00 liegen, was schwer verständlich ist. Ausserdem haben sie Kontrollmessungen bei höheren Temperaturen und höheren Drucken überhaupt nicht angegeben.

1) Abegg's Handbuch der anorg. Chem. IV, 201-202
2) Abegg's Handbuch der anorg. Chem. IV, 180-181
3) Y. Meyer und H. Bilig, Z. phys. Chem., 1 266 (1889).

B. Das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels.

1). Bisherige Ergebnisse.

Darüber, dass Schwefel in Lösung achtatomige Moleküle bildet, lagen bereits mehrere Arbeiten¹⁾ vor, sodass dieses Problem gelöst war. Auch die Frage nach der Molekülgrösse des gasförmigen Schwefels ist bereits frühzeitig in Angriff genommen worden. Die ersten Arbeiten stammen von I.Dumas (1832)²⁾ und E. Mitscherlich²⁾, die nahe dem Siedepunkt Dampfdichten von 6,6 bzw. 6,9 (bezogen auf Luft) fanden; für S_6 berechnet sich 6,58. Bei 1000° fanden Bineau, St. Claire-Deville und L.Troost²⁾ für Schwefeldampf eine Dichte 2,2 bis 2,4 (berechnet $\frac{22}{10}$), was auf eine Molekulargrösse S_2 hindeutet. Diese Ergebnisse zeigten einwandfrei, dass man es im Schwefeldampf mit Dissoziationsvorgängen zu tun hat. Die nach dem Gasverdrängungsverfahren von V.Meyer angestellten Messungen von V.Meyer und H.Biltz³⁾ bestätigen in grossen Zügen die Angaben der vorher genannten Autoren, lassen aber Schlüsse auf den Mechanismus des Dissoziationsvorganges noch nicht zu, da die Methode von V.Meyer zu feineren Untersuchungen von Dissoziations-

1) Abegg's Handbuch der anorg.Chem.IV₁, 201-202

2) Abegg's Handbuch der anorg.Chem.IV₁, 180-181

3) V.Meyer und H.Biltz, Z.phys.Chem. 4 266 (1889).

B. Das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels.

1). Bisherige Ergebnisse.

Darüber, dass Schwefel in Lösung achtsamige Moleküle bildet, liegen bereits mehrere Arbeiten¹⁾ vor, sodass dieses Problem gelöst war. Auch die Frage nach der Molekülgröße des gasförmigen Schwefels ist bereits frühzeitig in Angriff genommen worden. Die ersten Arbeiten stammen von I. Dumas (1832)²⁾ und H. Mitscherlich³⁾, die nahe dem Siedepunkt Dampfdichten von S₂ bzw. S₈ (bezogen auf Luft) fanden; für S₂ berechnet sich 6,58. Bei 1000° fanden Hinne, St. Glaire-Deville und J. Troost⁴⁾ für Schwefeldampf eine Dichte 2,2 bis 2,4 (berechnet), was auf eine Molekülgröße S₂ hindeutet. Diese Ergebnisse zeigen einwandfrei, dass man es im Schwefeldampf mit Dissoziationsvorgängen zu tun hat. Die nach dem verdünnungsgesetz von V. Meyer angestellten Messungen von V. Meyer und H. Biltz⁵⁾ bestätigen in grossen Zügen die Angaben der vorher genannten Autoren, lassen aber Schlüsse auf den Mechanismus des Dissoziationsvorganges noch nicht zu, da die Methode von V. Meyer zu feineren Untersuchungen von Dissoziations-

1) Abegg, a Handb. der anorg. Chem. IV, 201-202
 2) Abegg, a Handb. der anorg. Chem. IV, 180-181
 3) V. Meyer und H. Biltz, Z. phys. Chem. 4 266 (1889).

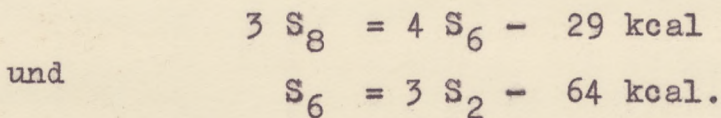
vorgängen grundsätzlich nicht geeignet ist. W.Nernst¹⁾ und H.v.Wartenberg²⁾ zeigten ebenfalls nach der Methode von V.Meyer, dass bei sehr hohen Temperaturen eine Aufspaltung der S_2 -Moleküle in Schwefelatome stattfindet. Bei Temperaturen von ungefähr 2000° fanden diese Autoren für das mittlere Molekulargewicht Werte wie 1,7 bzw. 1,3.

Für eine weitere Klärung der Dissoziationsverhältnisse war es notwendig, Dissoziationsisothermen bei verschiedenen Temperaturen und über einen grossen Druckbereich aufzunehmen. Solche systematische Versuche haben H.Biltz und G.Preuner³⁾ sowie O.Bleier und L.Kohn⁴⁾ durchgeführt. Dabei wurden jedoch im wesentlichen die bisherigen Verfahren beibehalten, so dass diesen Messungen nur beschränkter Wert zukommt. Immerhin wurde von H.Biltz und G.Preuner erkannt, dass es sich nicht um einen einfachen Dissoziationsvorgang $S_8 \rightleftharpoons 4 S_2$ handeln könnte. O.Bleier und L.Kohn machen es sehr wahrscheinlich, dass die Grenze der Molekulargewichte bei niedrigen Temperaturen S_8 ist, wie es auch im gelösten Zustande der Fall ist.

Ein entscheidender Fortschritt wurde durch eine Untersuchung von G.Preuner und W.Schupp⁵⁾ erbracht.

-
- 1) W.Nernst, Z.Elektrochem. 9 (1903) 626.
 - 2) H.v.Wartenberg, Z.anorg.Chem. 50 (1908) 320.
 - 3) H.Biltz u. G.Preuner, Z.physik.Chem. 39 (1901) 3.
 - 4) O.Bleier u. L.Kohn, Mh.Chem. 21 (1900) 575.
 - 5) G.Preuner u. W.Schupp, l.c.

Diese Autoren bedienten sich für die Untersuchung der Schwefeldampfdichten erstmalig eines Quarzspiralmometers und damit einer einwandfreien Methode. Preuner und Schupp haben Gasdichten zwischen 300° und 850° gemessen. Die Isothermen führten sie zu dem Ergebnis, dass ein direkter Zerfall von S_8 - in S_2 -Moleküle sicher auszuschliessen ist. Auch die Annahme $S_8 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2$ liess sich nur durch einen Teil der Isothermen belegen. Die erhaltenen Isothermen waren aber mit der Annahme eines Dissoziationsvorganges $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_2$ durchweg zu vereinbaren. Die dabei sich ergebenden Wärmetönungen hatten folgende Werte:



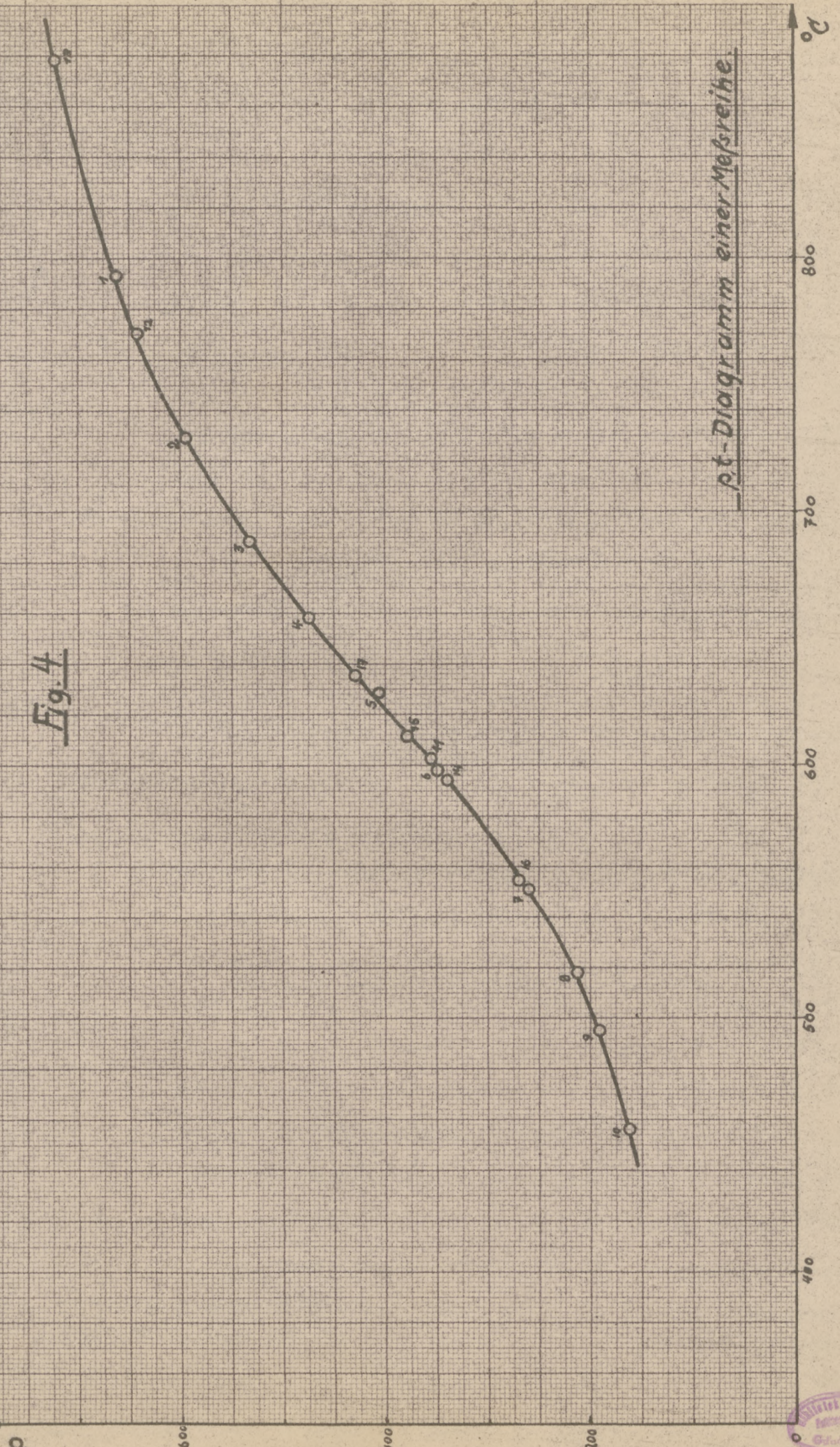
Da keine Zweifel an der Richtigkeit dieses Ergebnisses gehegt wurden, galten die von Preuner erhaltenen Zahlen als Standardwerte und wurden daher vielen modernen Untersuchungen zugrunde gelegt; so z.B. bei der Auswertung der Messungen von W.Biltz über Schwefelgleichgewichte über Sulfiden. Umso erstaunlicher war der Unterschied der Ergebnisse, die hier bei Vergleichsmessungen gefunden wurden, sodass sich die Notwendigkeit einer Neubestimmung der Schwefeldampfdichte ergab.

2). Die Durchführung der Messungen.

Die Messungen zur Bestimmung der Molekulargrösse im gasförmigen Schwefel wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie beim Quecksilber. Zur Verwendung kamen verschiedene Schwefelproben, die mehrfach (sieben bis acht Mal) im Vakuum destilliert waren. Um ein Haftenbleiben beim Einfüllen der eingewogenen Schwefelprobe durch das Ansatzrohr a (siehe Fig. 1) zu vermeiden, kamen kleine kompakte durch mehrmaliges Auffallenlassen auf eine glatte Unterlage von losem Schwefel befreite Schwefelstücke zur Einwaage. Diese wurde in der Grössenordnung von ungefähr 15 -120 mg auf einer Mikrowaage gemacht. Nach dem Evakuieren, währenddessen das Kühlen des Messgefässes diesmal wegfallen konnte, wurde bei Marke M abgeschmolzen, die Nullpunktslage der Manometerzeiger festgestellt und der Ofen über das Gefäss geschoben. Druckablesungen wurden in Zeitabständen von ungefähr 6 Stunden gemacht, wobei wiederum ungefähr 4 Stunden zur Einstellung konstanter Ofentemperatur benötigt wurden. Zur Feststellung einer etwaigen Fremdtension überzeugte man sich bei jeder Messreihe, dass der Druck sowohl am Anfang als auch am Ende der Messung bei auf Zimmertemperatur abgekühltem Messgefäss Null war. Ferner wurden systematische Versuche angestellt, ob die Einstellung der Gleichgewichte etwa so langsam

erfolgt, dass Ungleichgewichte beobachtet wurden. Wie aus dem Kurvenverlauf in Fig. 4 hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Die in verschiedenen grossen Zeitabständen gemachten Ablesungen ergaben bei steigender und fallender Temperatur Werte, die, nachdem bei jeder Einzelmessung der Druck bei konstanter Temperatur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang konstant geblieben war, gut miteinander übereinstimmten. Ausserdem wurden Proben absichtlich einige Tage lang auf 1000° erhitzt, um etwaige Reaktionen des Schwefels mit dem Quarz feststellen zu können. Doch zeigt auch hier der Kurvenverlauf, dass dies nicht zutrifft. Es ergaben sich nach diesem Erhitzen bei tieferen Temperaturen die gleichen Druckwerte wie vorher.

Fig. 4



p-t-Diagramm einer Messreihe



3). Beispiel für die Auswertung.

Zur Berechnung der Atomzahl ν , die ein Molekül unter den jeweiligen Bedingungen im Mittel enthielt, kamen die bereits beim Hg-Versuch angegebenen Formeln zur Anwendung. Etwas komplizierter war in diesem Fall die Berechnung der Korrektur x für die Einwaage. Während bei der Auswertung der Quecksilberversuche die Atomzahl des in der Spirale bzw. Kapillare befindlichen Quecksilberdampfes mit $\nu' = 1$ in die Konstante k_2 mit einbezogen werden konnte, musste beim Schwefel ν' für jeden abgelesenen Druck bzw. jede aus t_2 und t_3 gemittelte Temperatur durch Interpolation aus den von Preuner¹⁾ errechneten Kurven bestimmt werden. Nun liegen allerdings die von Preuner und Schupp gemessenen Molekulargewichte durchweg etwas tiefer als die hier gefundenen; ν' stellt daher nur einen Näherungswert dar. Für die Berechnung der Atomzahl ν ist dies jedoch ohne Bedeutung, da die hierdurch entstehende geringe Unsicherheit bei der Berechnung der kleinen Schwefelmenge x weit unterhalb der sonstigen Fehlergrenze liegt. Von den mit verschiedenen Schwefelproben gemachten Dampfdichtebestimmungen sei wiederum als Beispiel eine Messreihe, deren glatter Verlauf aus dem in Fig. 4 bereits wiedergegebenen Drucktemperaturdiagramm ersichtlich ist, angegeben. Aus oben angeführten Gründen sind die Druckablesungen

3) . Beispiel für die Auswertung.

Zur Berechnung der Atomzahl V , die ein Molekül unter den jeweiligen Bedingungen im Mittel enthält, kamen die bereits beim Hg-Veruch angegebenen Formeln zur Anwendung. Etwas komplizierter war in diesem Fall die Berechnung der Korrektur x für die Hin- und Rück- und bei der Auswertung der Quecksilberversuche die Atomzahl des in der Spirale bzw. Kapillare befindlichen Quecksilberdampfes mit $V = 1$ in die Konstanten K_2 mit einbezogen werden konnte, musste beim Schwefel V für jeden abgelesenen Druck bzw. jede aus t_2 und t_1 gemittelte Temperatur durch Interpolation aus den von Frenner ¹⁾ errechneten Kurven bestimmt werden. Nun liegen allerdings die von Frenner und Schnupp gemessenen Molekulargewichte durchweg etwas tiefer als die hier gefundenen; V stellt daher nur einen Näherungswert dar. Für die Berechnung der Atomzahl V ist dies jedoch ohne Bedeutung, da die hierdurch entstehende geringe Unsicherheit bei der Berechnung der kleinen Schwefelmengen x weit unterhalb der sonstigen Fehlergrenze liegt. Von den mit verschiedenen Schwefelproben gemachten Dampfdruckbestimmungen soll wiederum als Beispiel eine Messreihe, deren glatter Verlauf aus dem in Fig. 4 bereits wiedergegebenen Druck-temperaturdiagramm ersichtlich ist, angegeben. Aus oben angeführten Gründen sind die Druckablesungen

in Tab. 4 nicht kontinuierlich von hohen zu tieferen Temperaturen angegeben worden, sondern so wie sie tatsächlich ausgeführt wurden. Zwischen den Ablesungen Nr.14 bis Nr.17 wurde das Messgefäß einen Tag lang auf ungefähr 1000° erhitzt.

Als Beispiel sei die Auswertung eines einzelnen Versuches besprochen:

Rechenbeispiel zu Ablesung Nr. 1 aus Tab. 4.

Berechnung von x:

$$x = k_2 \cdot \frac{p \cdot \gamma'}{T_2} ; k_2 = \frac{V_{2\text{ccm}} \cdot \text{Atomgew.}}{R \cdot 760 \cdot 1000}$$
$$= \frac{0,9 \cdot 32,06}{0,08207 \cdot 760 \cdot 1000}$$

In dieser Gleichung fehlt zur Berechnung von x nur der Wert für γ' . Zu diesem Zweck wurden zunächst die γ -Werte für den Druck $p = 663,5$ aus den Isothermen von Preuner und Schupp¹⁾ zusammengestellt:

p	$\gamma_{450^{\circ}}$	$\gamma_{500^{\circ}}$	$\gamma_{550^{\circ}}$	$\gamma_{600^{\circ}}$	$\gamma_{650^{\circ}}$	$\gamma_{850^{\circ}}$
663,5	6,63	6,05	5,20	4,03	2,80	1,99

1) G.Preuner u. W.Schupp, Z.f.phys.Chem. 68 145-146 (1909).

Durch Interpolation ergibt sich ν für die Temperatur $\bar{t} = 745^{\circ}$ zu 2,1₁.

Es gilt somit:

$$x = \frac{0,9 \cdot 32,06}{0,08207 \cdot 760 \cdot 1000} \cdot \frac{663,5 \cdot 2,1_1}{1018}$$

$$x = 0,6_4 \text{ mg}$$

=====

ν berechnet sich dann nach Formel I Seite 7 zu 2,1₇.

4). Die Ergebnisse; Vergleich mit den Messungen von Preuner und Schupp.

Für die weitere Auswertung der Messungen war es erwünscht, die ν -Werte für runde Temperaturen, z.B. 600° , 700° usw. zu kennen, um so die ν -p - Isothermen zeichnen zu können und somit Anschluss an die Untersuchungen von Preuner und Schupp zu erhalten. Dazu ergaben sich zwei Wege:

1). Man trug die ν -Werte einer Messreihe gegen die Temperatur auf und entnahm der Kurve den ν -Wert für die gewünschte Temperatur. Der p - t - Kurve konnte man den dazugehörigen Druck entnehmen. Tab. 4 gibt ein Beispiel für eine Versuchsreihe; es ist dieselbe, für die in Abb. 4 die p - t - Kurve gezeichnet ist.

2). Man konnte aber auch die ν -Werte aus der

Tabelle 4.

Versuchsprotokoll zur Dampfdichtebestimmung von Schwefel.

$V_1 = 48,7_0$ ccm ; $V_2 = 0,9$ ccm ; $E = 34,5_0$ mg.

Nr.	t°_1	t°_2	t°_3	t°_Z	$p_{\text{gef.}}$	$p_{\text{korr.}}$	$\frac{t^{\circ}_2+t^{\circ}_3}{2}$	γ'	x	E'	ν
1	793 ^o	740 ^o	750 ^o	27 ^o	666,0	663,5	745 ^o	2,1 ₁	0,6 ₄	33,8 ₆	2,1 ₇
2	729 ^o	745 ^o	748 ^o	26 ^o	597,5	594,8	747 ^o	2,0 ₉	0,5 ₆	33,9 ₄	2,2 ₈
3	688 ^o	729 ^o	744 ^o	28 ^o	536,0	533,4	737 ^o	2,0 ₈	0,5 ₁	33,9 ₉	2,4 ₄
4	658 ^o	732 ^o	749 ^o	27 ^o	477,2	475,0	741 ^o	2,0 ₆	0,4 ₅	34,0 ₅	2,6 ₆
5	630 ^o	737 ^o	744 ^o	28 ^o	411,5	409,5	741 ^o	2,0 ₅	0,3 ₈	34,1 ₂	3,0 ₀
6	598 ^o	764 ^o	755 ^o	28 ^o	351,0	349,3	750 ^o	2,0 ₂	0,3 ₂	34,1 ₈	3,4 ₀
7	551 ^o	730 ^o	743 ^o	29 ^o	262,0	260,7	737 ^o	2,0 ₂	0,2 ₄	34,2 ₆	4,3 ₂
8	518 ^o	710 ^o	739 ^o	26 ^o	214,0	213,1	725 ^o	2,0 ₀	0,2 ₀	24,3 ₀	5,0 ₈
9	495 ^o	739 ^o	749 ^o	26 ^o	192,2	191,3	744 ^o	1,9 ₈	0,1 ₇	34,3 ₃	5,5 ₀
10	456 ^o	719 ^o	735 ^o	27 ^o	163,2	162,5	727 ^o	1,9 ₉	0,1 ₅	34,3 ₅	6,1 ₅
11	602 ^o	729 ^o	743 ^o	26 ^o	357,3	355,7	736 ^o	2,0 ₅	0,3 ₃	34,1 ₇	3,3 ₅
12	770 ^o	735 ^o	749 ^o	25 ^o	645,5	642,7	742 ^o	2,1 ₂	0,6 ₂	33,8 ₈	2,1 ₉
13	878 ^o	730 ^o	741 ^o	27 ^o	727,0	723,6	736 ^o	2,1 ₈	0,7 ₂	33,7 ₈	2,1 ₅
14	594 ^o	748 ^o	755 ^o	28 ^o	342,8	341,1	752 ^o	2,0 ₃	0,3 ₁	34,1 ₇	3,4 ₇
+ 15	611 ^o	780 ^o	763 ^o	25 ^o	381,3	379,7	772 ^o	2,0 ₀	0,3 ₄	34,1 ₆	3,1 ₇
+ 16	554 ^o	748 ^o	764 ^o	24 ^o	271,0	269,9	756 ^o	2,0 ₈	0,2 ₄	34,2 ₆	4,1 ₉
+ 17	635 ^o	729 ^o	742 ^o	27 ^o	431,0	429,0	736 ^o	2,0 ₈	0,4 ₁	34,0 ₉	2,8 ₈

+ - zwischendurch 1 Tag lang auf ungefähr 1000^o erhitzt.

p - t - Kurve direkt berechnen, da die Temperaturen in der Kapillare und Messspirale nur sehr wenig variierten. Man konnte daher zur Berechnung von x eine mittlere Temperatur annehmen, um nun mit dem für die betreffende Temperatur auf der p - t - Kurve interpolierten p-Werte den ν -Wert in der beschriebenen Weise gleich für die für die Isotherme erwünschte Temperatur berechnen. 2) stellt somit nur eine Kontrolle für 1) dar.

Wir überzeugten uns in einigen Fällen, dass die auf beide Rechnungarten erhaltenen Werte in einigen zehntel Prozent übereinstimmten. Dem folgenden ist nur die Berechnung nach 1) zugrunde gelegt.

Aus den so errechneten ν -Werten und den dazugehörigen Drucken und Temperaturen wurden die Druckwerte und Molekulargrößen für 450° , 500° , 550° , 600° 800° und 850° interpoliert. Die erhaltenen Werte sind in der Tab. 5 zusammengestellt und in Abb. 5 wiedergegeben. In der Abb. sind die jeweils zusammengehörigen Punkte einer Messreihe durch dünngestrichelte Linien bezeichnet. Dabei ist die Grösse der Kreise so gewählt, dass sie einer Fehlergrenze von $\pm 1\%$ entspricht. Die von Preuner und Schupp gefundenen Werte sind durch Kreuze, die von ihnen berechneten Isothermen durch gestrichelte Linien angegeben.

Tabelle 5.

Tabelle 1. Interpolierte ν -Werte bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν
450°		500°		550°		600°		650°		700°		750°		800°		850°	
71	5.77	94	4.71	131	3.55	176	2.85	222	2.39	251	2.17	271	2.09	290	2.06	306	2.05
162	6.15	133	4.93	178	3.90	245	3.04	316	2.48	368	2.24	403	2.13	429	2.09	454	2.07
170	6.42	197	5.40	209	4.22	285	3.26	370	2.65	444	2.32	493	2.21	529	2.15	561	2.11
223	6.44	208	5.61	261	4.34	353	3.39	460	2.74	555	2.39	624	2.23	671	2.17	708	2.14
304	6.64	245	5.62	267	4.57	360	3.59	484	2.86	600	2.42	672	2.25	726	2.17	771	2.15
398	6.71	269	5.82	315	4.68	423	3.68	563	2.92	717	2.46	680	2.23	733	2.17		
497	6.81	365	5.98	336	4.91	460	3.88	605	3.05	756	2.56						
507	6.86	467	6.13	458	5.08	589	4.14	762	3.42								
		568	6.35	461	5.11	604	4.16	786	3.26								
		584	6.36	580	5.20	752	4.33										
				684	5.54												
				700	5.47												

Fig. 5.

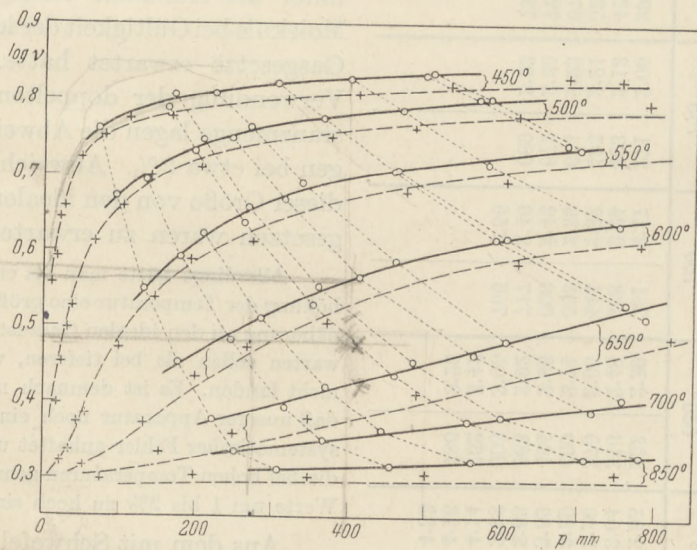


Abb. 1. ν -Werte für gasförmigen Schwefel.

+ PREUNER und SCHUPP. o Hier gefunden.

Aus der Abb. ergibt sich folgendes:

- 1). Sowohl bei der Messung von Preuner als auch bei den eigenen streuen die Werte etwas stärker, als man es nach den Fehlerquellen der Methode erwartet hätte. Da die angestellten systematischen Versuche gemessene Ungleichgewichte, Fremdtensionen und Reaktion des Schwefels mit dem Quarz auch bei hohen Temperaturen ausschliessen, kann eine Erklärung dafür noch nicht gegeben werden. Fehlerhafte Einwaagen (Mikrowaage!) kommen auch nicht in Frage. Es könnte sich evtl. um Kondensationserscheinungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit des Quarzgefässes handeln.
- 2). Die hier gemessenen Molekulargewichte liegen durchweg höher als die von Preuner und Schupp gefundenen. Dies kommt trotz der Streuungen besonders deutlich bei mittleren und höheren Temperaturen zum Ausdruck; während bei den tieferen Temperaturen die Übereinstimmung besser ist. Der Grund für diese unterschiedlichen Ergebnisse ist aus der Preuner'schen Arbeit nur schwer zu ersehen. Ein kleiner systematischer Fehler wird jedoch den Autoren insofern unterlaufen sein, als sie, wie S. 13 u.14 bereits besprochen, bei Eichmessungen mit Quecksilber nur über einen verhältnismässig kleinen Bereich (Drucke zwischen 38 und 187 mm und Temperaturen zwischen 260° und 450°) gemessen und dabei

γ -Werte erhalten haben, die durchweg kleiner als 1 (bis zu $2\frac{1}{2}\%$) sind. Danach wäre die Differenz von 3 bis 4% bei den von Preuner und Schupp und den hier gefundenen γ -Werten bei 450° durch einen systematischen Fehler, wie er nach den Eichmessungen dieser Autoren wahrscheinlich ist, erklärbar. Anders liegen allerdings die Verhältnisse bei höheren Temperaturen. Die Abweichungen sind hier wesentlich höher und betragen z.B. bei 650° mehr als 10%. Wie aus eigenen Eichmessungen (S. 12) hervorgeht, besitzt die hier benutzte Apparatur keinen systematischen Fehler, sodass irgendwelche Zweifel an der Richtigkeit der Ergebnisse nicht vorhanden sind. Trotzdem sei von einer thermodynamischen Auswertung der eigenen Isothermen vorläufig noch abgesehen, da beabsichtigt ist, die Verhältnisse bei der Dissoziation des Schwefeldampfes noch durch andere Methoden (magnetische Messungen, Absorptionsspektren) zu untersuchen.

C. Das Molekulargewicht von gasförmigem S_2Cl_2 .

1). Literaturangaben.

Die zu untersuchende Schwefelchlorverbindung stellt eine hellgelbe Flüssigkeit von erstickendem Geruch dar, besitzt nach Angaben u.a. von Thorpe¹⁾ eine Dichte bei 0° bezogen auf Wasser von 4° von rund 1,7, siedet bei Atmosphärendruck bei 137,6° C und hat nach Ruff und Fischer²⁾ einen Schmelzpunkt von -80° C. Die Formel des Dischwefeldichlorids S_2Cl_2 im gelösten Zustand ist durch zahlreiche Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung vollkommen gesichert.³⁾ Über die Verhältnisse im Gaszustande liegen nur ältere Bestimmungen von I.Dumas⁴⁾ und R.F. Marchand⁵⁾ vor. I.Dumas findet ohne Temperaturangabe eine Gasdichte (bezogen auf Luft = 1) von 4,70 bis 4,75, R.F.Marchand bei 166° von 4,77. Dies entspricht sehr gut der Formel S_2Cl_2 , für die sich bei Annahme der Gültigkeit der idealen Gasgesetze 4,66 berechnet. Die gefundene Abweichung entspricht etwa dem, was man für die Abweichung vom idealen Gas zu erwarten hat.

1) F.E.Thorpe, J.chem.Soc. 37,141,(1880).

2) O.Ruff u. G.Fischer, Ber.Dt.chem.Ges.36, 418(1903).

3) Abegg's Handbuch d.anorg.Chem. IV, 1.Abtlg.1.Hälfte

4) I.Dumas, Ann.d.chem.et Phys. 2 ,49,204(1832):²⁹¹

5) R.F.Marchand, J.f.prakt.Chem. 22, 507 (1881).

Diesen älteren Bestimmungen stehen nun aber neuere Beobachtungen von L.Aronstein und S.A.Meihuizen¹⁾ sowie von A.H.W.Aten²⁾ gegenüber, bei denen aus dem Verhalten beim Sieden geschlossen wird, dass S_2Cl_2 beim Siedepunkt bereits zumindestens 1 bis 2% zerfallen ist. Diese Annahme ist mit den Dampfdichtebestimmungen eben gerade noch zu vereinen; man muss dann aber etwa 3 bis 4% Abweichung vom idealen Gasgesetz annehmen.

Bei höheren Temperaturen liegen bisher Messungen nicht vor; nach den zuletzt genannten Arbeiten ist hier mit einer erheblichen Dissoziation zu rechnen.

2). Die Durchführung der Messungen.

Die Untersuchung erfolgte mit der gleichen Apparatur, die bereits bei der Untersuchung der Molekulargrösse des dampfförmigen Schwefels benutzt und mit Quecksilber auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden war³⁾. Natürlich war das Vorgehen im Einzelnen für die Messungen an S_2Cl_2 zu variieren.

Zunächst kam es darauf an, gewogene Proben definierter Zusammensetzung in die Messapparatur zu bringen. Die Darstellung der zu untersuchenden Schwe-

1) L.Aronstein u. S.A.Meihuizen, Verh.K.Akad.Wet. Amsterdam 6, 3,3 (1898).

2) A.H.W.Aten, Z.phys.Chem. 54, 55 (1905).

3) W.Klemm u. H.Kilian, Z.phys.Chem. 49, 279-283 (1941).

felchlorverbindung erfolgte, wie sie bei H.Biltz¹⁾ beschrieben ist.

Danach wird über reinen geschmolzenen Schwefel bei ungefähr 200 bis 250° C ein trockener Chlorstrom geleitet. Das dabei übergehende, fast dunkelrote Destillat wird nach Beendigung des Überleitens von Chlor in den Kolben zurückgekippt, mit einem Schwefelüberschuss versehen und sorgfältigst fraktioniert. Nach nur geringem, rötlich gefärbtem Vorlauf wird eine hellgelbe - zwischen 137° und 138° übergehende - Flüssigkeit aufgefangen. Die Fraktionierung unter Atmosphärendruck erfolgt zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeit in einer Schliffapparatur. Ein Chlorcalciumrohr verhindert ein Rückdiffundieren von Luftfeuchtigkeit in die Auffang- bzw. Umfüllapparatur. Diese in Fig.6. wiedergegebene Apparatur war ganz aus Quarz, um einwandfreiere Werte bei der Rückwägung der gesprengten Ampullen nach dem Ausglühen zu erhalten. Ausser einem grösseren Vorratsgefäss war eine Reihe kleiner Quarzampullen (d) mit ganz dünnwandigen Verbindungskapillaren am Schliffhülsen angesetzt. Einige weitere Ansätze (c), bestehend aus etwas grösseren Ampullen, die ebenfalls auf der einen Seite durch ganz dünnwandige Quarzröhrchen mit der Apparatur direkt verbunden waren, waren für die Aufnahme der Analysenproben bestimmt. Der Gang der Füllung der Ampullen war folgender: Zunächst wurde die reine Fraktion in das Vorrats-

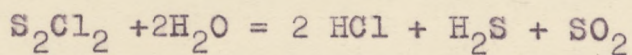
1) H.Biltz u.W.Biltz, Übungsbeisp.a.d.unorg.Experimenttalchemie, 3.u.4.Aufl. S.70 (1920).

gefäß eindestilliert und die Apparatur durch eine Schliffkappe geschlossen. Gedichtet wurden die Schliffe mit der Flüssigkeit selbst. Danach wurde das Präparat bei gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossener Apparatur in die Analysenröhrchen eingekippt, was natürlich einige Übung erforderte. Durch vorsichtiges Ansaugen und Nachströmenlassen von trockener Luft durch den Ansatz (b), an dem während des Eindestillierens und Umfüllens ein Chlorcalciumrohr vorgeschaltet war, konnte man erreichen, dass sich das Präparat in die Analysenkölbchen (c) füllte und der Kapillarhals völlig frei blieb. So konnte ohne Gefahr für die Zusammensetzung des Präparates mit einer ganz kleinen Knallgasflamme abgeschmolzen werden. Die Proben wurden dann analysiert.

Analysenmethode: Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius in einem Bombenrohr gemacht; dabei musste beim Öffnen des Bombenrohres sorgfältigst darauf geachtet werden, dass keine Splitter zu der zertrümmerten Ampulle innerhalb des Rohres fielen. Eine Kontrolle hierzu war leicht durch nochmaliges scharfes Ausglühen der Ampullenreste über der Bunsenflamme zu erreichen. Verschmolzen Splitter untereinander oder mit dem Tiegel, so war die Einwaage zu verwerfen. Andernfalls wurde der Schwefel als Bariumsulfat gefällt und ausgewogen.

Die Bestimmung des Chlors geschah folgendermassen:
Eine Ampulle mit ungefähr 100 mg S_2Cl_2 wurde in
einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen unter
Wasser zertrümmert, die Wassermenge auf 200 bis 250 ccm
erhöht und das ganze bei geschlossenem Kolben auf
einer Heizplatte von 30° bis 40° einige Tage lang sich
selbst überlassen. Zwischendurch wurde des öfteren
die Lösung gut durchgeschüttelt, um ein schnelleres
Koagulieren des sich ausscheidenden kolloidalen
Schwefels zu erreichen. Auf dem Boden sich absetzen-
de Schwefelkügelchen wurden mit einem Glasstab zer-
drückt, um eingeschlossenes S_2Cl_2 ebenfalls umzu-
setzen. Nach 4 bis 5 Tagen war die Hydrolyse und
Koagulation des Schwefels zum grössten Teil beendet.
filtrat
Das noch schwach getrübte Filtrat wurde schwach al-
kalisch gemacht, und der restliche kolloidale Schwe-
fel mit H_2O_2 bei 70° bis 80° oxydiert. Nach Ansäuern
kam das Chlor als Silberchlorid zur Fällung und Aus-
waage.

Wichtig für den Hydrolysenvorgang bzw. eine voll-
ständige Umsetzung, die primär nach folgender Gleichung



vorsichgeht, ist eine genügend grosse Menge von Was-
ser. Genauere Angaben über die Umsetzung¹⁾ des S_2Cl_2
mit Wasser machen B. Neumann und E. Fuchs in einer
neueren Arbeit.

Das so analysierte Dischwefeldichlorid ergab manchmal
zu kleine Schwefelwerte. Die fehlende Menge von eini-

1) B. Neumann u. E. Fuchs, Z. angew. Chem. 38, 277 (1925).

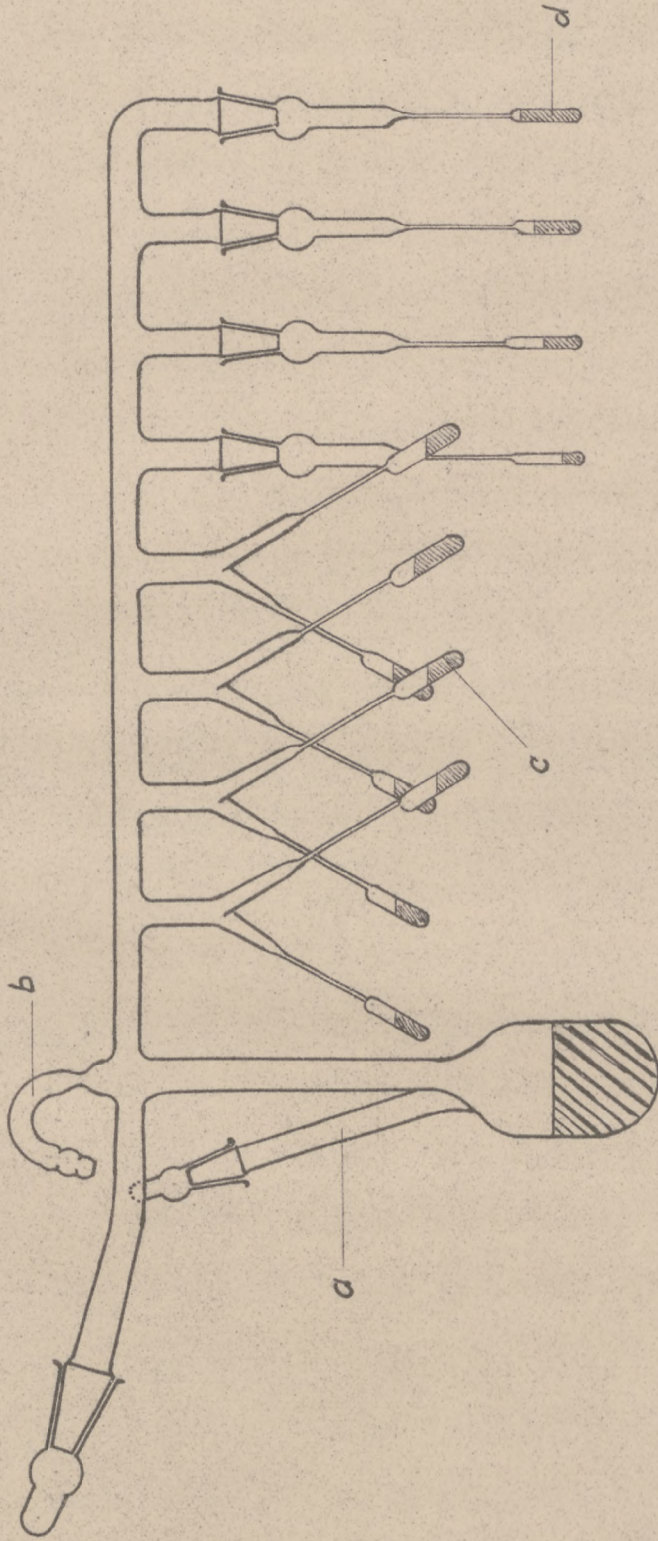
gen zehntel Prozent Schwefel wurde dann durch den Ansatz (a) am Vorratsgefäß, dessen Volumen bekannt und durch Teilstriche festgelegt war, hinzugegeben und aufgelöst. Daraufhin wurde nochmals analysiert.

Nachdem auf diese Weise erreicht war, dass das Präparat genau der theoretischen Zusammensetzung entsprach, kippte man sehr vorsichtig die Präparate in die Ansatzgefäße mit den Messampullen (d) . Dabei musste man versuchen, die Mengen so zu dosieren, dass man die für die Messung erwünschte Anzahl Milligramm erhielt (10 bis 100 mg).

Durch Wägung der Ampulle und des Restes der Hülse mit dem Ansatz konnte man die Einwaage entnehmen, da Hülse plus Ampulle vorher gewogen worden waren. Berücksichtigt wurde dabei, dass nach einer Reihe von Testversuchen beim Abschmelzen des Quarzes ein Gewichtsverlust von 0,2 mg eintrat.

Die so vorbereiteten Ampullen wurden in die Messbirne mit dem Quarzspiralmanometer gebracht und längere Zeit mit der Quecksilberpumpe evakuiert, um alle Feuchtigkeit an den Wänden usw. zu vertreiben. Durch Abfächeln mit der freien Flamme wurden die letzten Spuren von Feuchtigkeit vertrieben. Dann wurde im Hochvakuum abgeschmolzen und auf Dichtigkeit geprüft. Es schloss sich ein erstes Erhitzen an,

Fig. 6.



Abfüllapparat für S_2Cl_2 .

Zeichenerklärung.

a	Ansatz zum S-Nachfüllen.
b	Ansatz zum Ansaugen.
c	Analysenproben.
d	Messproben.

das den Zweck hatte, die Ampullen durch den Dampfdruck der eingeschlossenen Substanz zu zertrümmern. Dies erfolgte je nach der Einwaage und der Dicke der Quarzampullen zwischen 400° und 500° . Bei den ersten Versuchen, bei denen die Ampullen noch etwas stark gemacht waren, wurde dabei regelmässig ein Teil der Quarzapparatur zertrümmert. Als man später gelernt hatte, die Quarzampullen dünner zu machen, glückte es in etwa 70 bis 80% der Fälle, die Zertrümmerung ohne Schädigung der Quarzapparatur durchzuführen. Damit konnten die eigentlichen Messungen beginnen. Die Aufnahme der Drucke erfolgte gewöhnlich so, dass erst einmal bis zu der jeweils höchsten Temperatur erhitzt wurde, d.h. also bis zu der Temperatur, bei der etwa eine Atmosphäre Druck vorhanden war. Da diese Temperatur, wie sich später zeigte, für die Beurteilung der Messergebnisse offensichtlich von Bedeutung ist, ist bei der Angabe der Ergebnisse bei jedem Punkt die höchste Temperatur angegeben, der das Präparat vorher in der Quarzapparatur ausgesetzt war.

3). Die Ergebnisse.

Aus den erhaltenen, für die Ausdehnung des Quecksilbers korrigierten Drucken wurde, ebenso wie bei den Schwefelmessungen selbst, die Druck-Temperaturkurve aufgestellt, daraus die Drucke für runde Temperaturen (150° , 200° , 250° usw.) interpoliert und

nun nach Anbringung der erforderlichen Korrektur für das Kapillarvolumen¹⁾ die γ -Werte ausgerechnet.

$\gamma = 1$ bedeutet dabei, dass das gefundene Molekulargewicht der Formel S_2Cl_2 entspricht. $\gamma = 0,5$ würde einer vollständigen Dissoziation in $S_2 + Cl_2$ entsprechen.

Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen ergibt sich folgendes:

1). Die Messungen schwanken sehr viel stärker, als es der Genauigkeit der Messmethode entspricht. Ganz heraus fällt eine Messreihe 8 bei niedrigen Temperaturen.

2). Besonders starke Streuungen zeigen sich ferner bei kleinen Drucken.

3). Besonders auffallend ist schliesslich:

- a) dass die Kurven zwischen 300° und 600° Wendepunkte zeigen, d.h., dass sich beim Übergang von hohen Drucken zu niedrigen ein Gebiet findet, in dem die γ -Werte nahezu konstant sind;
- b) dass sich die γ -Werte zwischen 750° und 1000° praktisch überhaupt nicht mehr ändern.

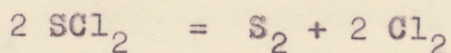
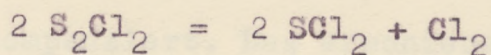
1) Für die Korrektur brauchte man die γ -Werte für die Kapillartemperatur ($\sim 750^\circ$). Diese wurden den unkorrigierten Werten bei 750° entnommen, die für diesen Zweck völlig genügten.

4). Kritik der Messergebnisse und Ausblick.

Zur Deutung der Versuche:

1). Befriedigend ist, dass sich bei hohen Drucken (mit Ausnahme der Messung 8) bei Temperaturen zwischen 150° und 250° ein ν -Wert ganz dicht über 1,0 findet. Das steht in Übereinstimmung von Dumas und Marchand. Nach diesen Messungen kann eine nennenswerte Dissoziation beim Siedepunkt (vgl. S.30) noch nicht vorhanden sein; denn dann müsste sie bei 250° schon recht deutlich in Erscheinung treten.

2). Es ist ferner der Erwartung entsprechend, dass die Dampfdichten bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken allmählich kleiner werden. Falls die Wendepunkte in der Kurve reell sind, könnte man darauf schliessen, dass die Dissoziation stufenweise vor sich geht. Z.B. wäre möglich:



Man überzeugt sich leicht, dass man für solche stufenweise Reaktionen dann Wendepunkte in den ν -Kurven erhält, wenn die Dissoziationskonstanten für diese beiden Reaktionen sich stark unterscheiden.

3). Es bestehen jedoch Bedenken, ob diese Deutung richtig ist; denn dann sollte man auf jeden Fall erwarten, dass die Dampfdichten bei hohen Temperaturen

4). Kritik der Messergebnisse und Ausblick:

Zur Deutung der Versuche:

1). Befriedigend ist, dass sich bei hohen Drucken (mit Annahme der Messung 3) bei Temperaturen zwischen 150° und 250° ein v-Wert ganz dicht über 1,0 findet. Das steht im Übereinstimmung von Linas und Maschard. Nach diesen Messungen kann eine nennenswerte Dissoziation beim Siedepunkt (vgl. S. 30) noch nicht vorhanden sein; denn dann müsste sie bei 250° schon recht deutlich in Erscheinung treten.

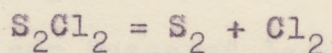
2). Es ist ferner der Erwartung entsprechend, dass die Dampfdrücke bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken allmählich kleiner werden. Falls die Wendepunkte in der Kurve weiß sind, könnte man daraus schließen, dass die Dissoziation stufenweise vor sich geht. S.H. wäre möglich:



Man übersetzt sich leicht, dass man für solche stufenweise Reaktionen dann Wendepunkte in den v-Kurven erhält, wenn die Dissoziationskonstanten für diese beiden Reaktionen sich stark unterscheiden.

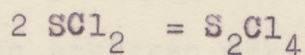
3). Es bestehen jedoch Bedenken, ob diese Deutung richtig ist; denn dann sollte man auf jeden Fall erwarten, dass die Dampfdrücke bei hohen Temperaturen

schliesslich auf ν -Werte von 0,5 abfallen, entsprechend der Bruttogleichung:



Das ist jedoch, wie schon betont, nicht der Fall. Der Grenzwert, der in unseren Messungen tatsächlich erscheint, nämlich $\nu = 0,6$, ist mit einem einfachen Schema nicht zu erklären.

Nun wäre es allerdings denkbar, dass bei hohen Temperaturen noch eine dritte Gleichung eine Rolle spielt, z.B.



Wenn die Bildung von S_2Cl_4 endotherm ist, wäre es denkbar, dass mit steigender Temperatur die Dissoziation von SCl_2 (gemäss Gleichung 2) und eine endotherm verlaufende Assoziation von SCl_2 zu S_2Cl_4 sich ungefähr kompensiert. Das erschiene aber doch sehr merkwürdig.

4). Ferner besteht noch eine weitere auffällige Tatsache: Bei niedrigen Temperaturen und kleinen Drucken streuen die ν -Werte besonders auffällig und liegen offensichtlich zu hoch. Diese Unstimmigkeit ist durch eine endotherme Bildung von S_2Cl_4 nicht zu erklären.

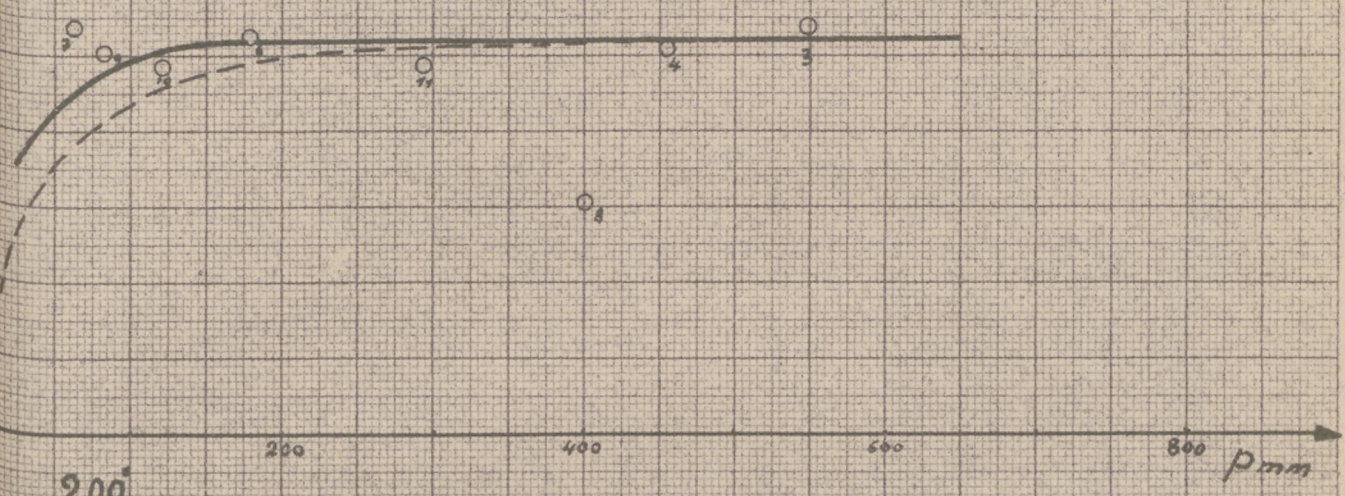
Zur Erklärung der unter 4) genannten Erscheinung

könnte man die Annahme machen, dass die Dissoziation von S_2Cl_2 nach Gleichung 1) ein sehr langsam verlaufender Vorgang ist und dass er bei Temperaturen bis 300° mit einer äusserst langsamen Geschwindigkeit erfolgt, sodass die bei den Messungen beobachtete Druckkonstanz nur vorgetäuscht ist. Dazu kommt, dass diese Messungen sowieso nicht sehr sicher sind, weil die Einwaagen sehr klein waren (ungefähr 10 mg).

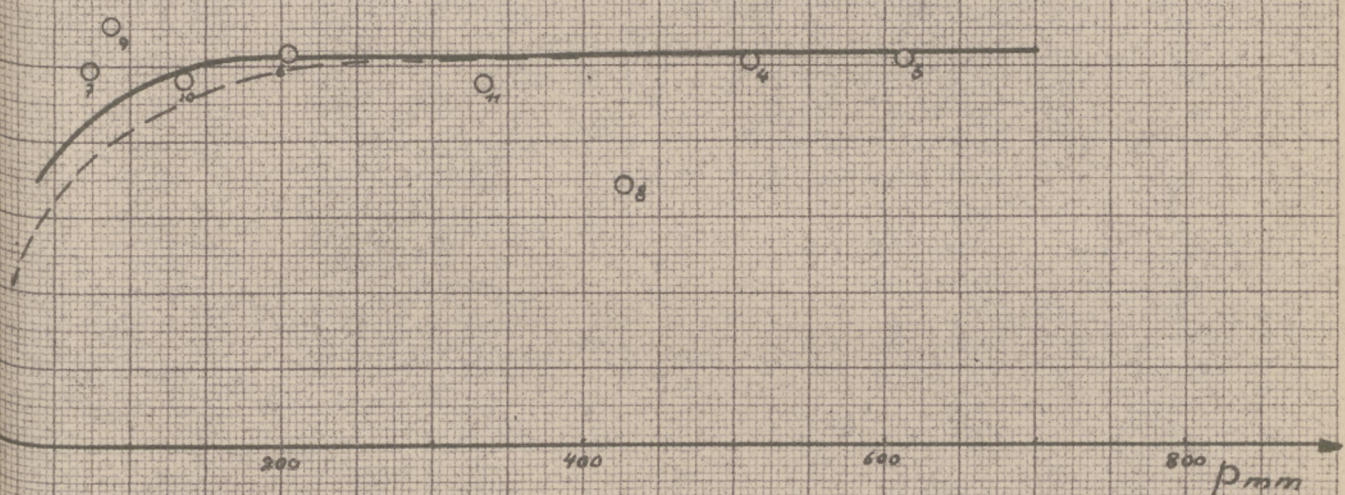
Wahrscheinlicher erscheint jedoch eine Annahme, die sowohl das Fehlen eines weiteren Abfalls der ν -Werte bei hohen Temperaturen (vgl. 3) sowie die Abweichungen bei niedrigen Drucken und niedrigen Temperaturen erklären würden, nämlich die, dass bei hohen Temperaturen (etwa oberhalb 800°) Reaktionen zwischen S_2Cl_2 und dem Quarz erfolgen. Vielleicht liefern diese Reaktionen irgendwelche Produkte eines verhältnismässig hohen Molekulargewichts. Für diese Annahme spricht, dass fast alle Präparate, die auffällig hohe ν -Werte haben, vorher verhältnismässig hoher Temperatur im Quarzgefäss ausgesetzt waren. Nimmt man diese Annahme als richtig an, so würden die richtigen ν -Werte etwa so verlaufen, wie sie in den Zeichnungen 1 bis 6 gestrichelt eingezeichnet und wie sie in Zeichnung 7 noch einmal zusammengefasst sind. Ich halte diese Deutung der Versuchsergebnisse für die zur Zeit wahrscheinliche.

Isothermen von S_2Cl_2 .

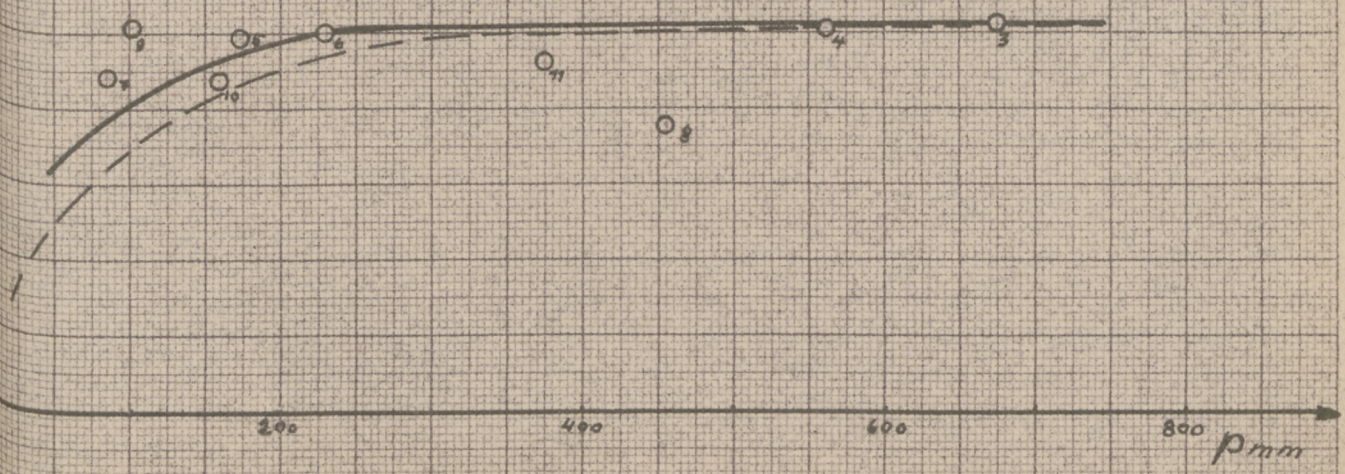
150°



200°



250°



1

Diary of ...

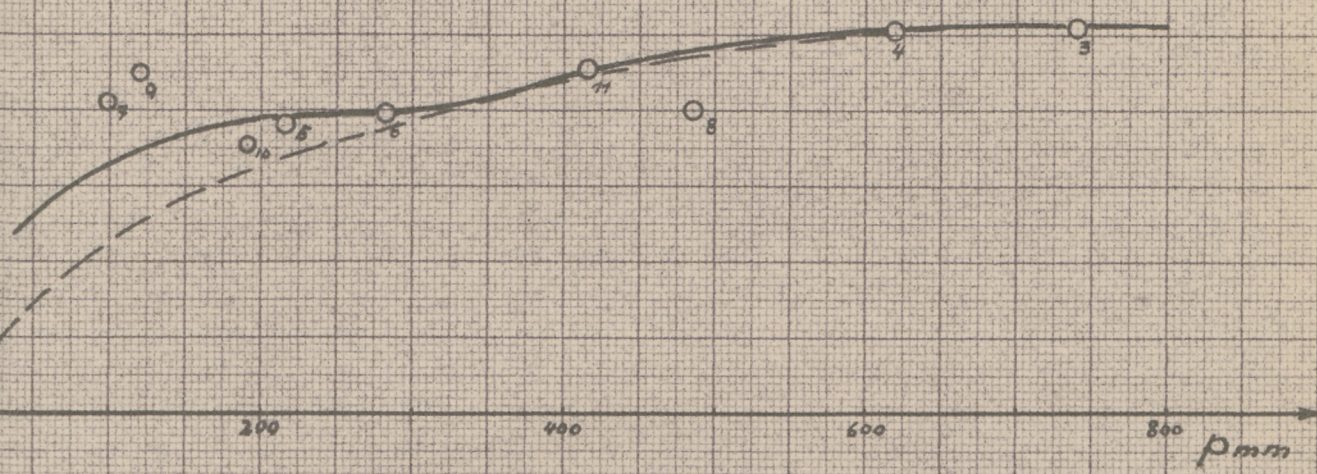
321

322

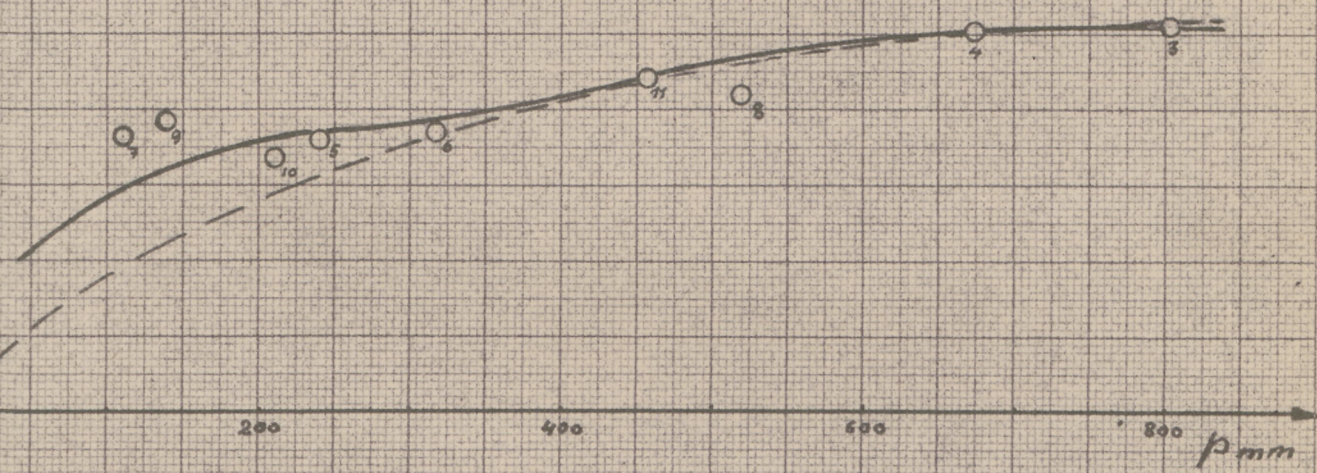
323

Isothermen von S_2Cl_2

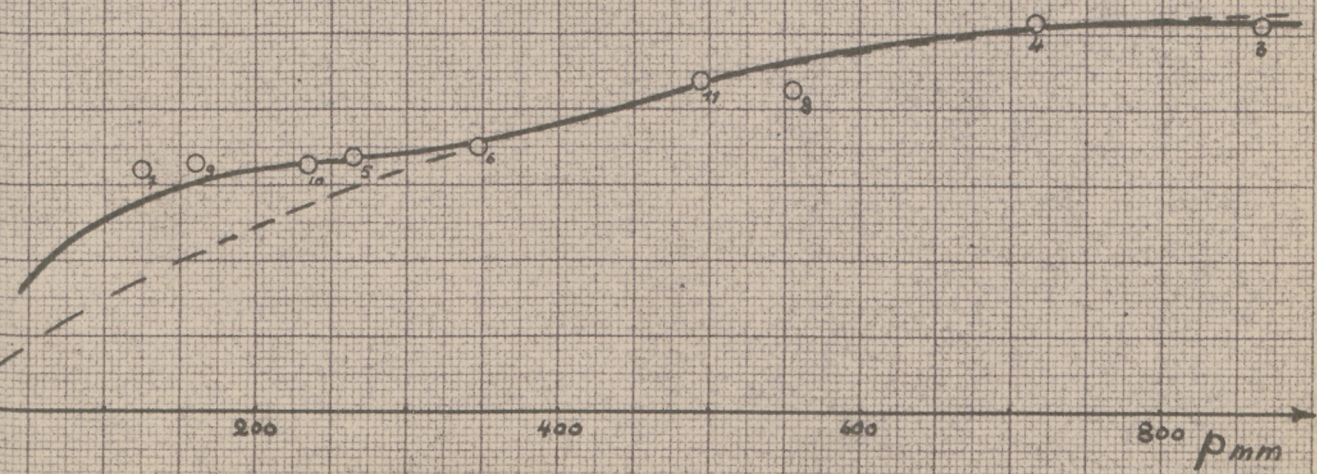
300°

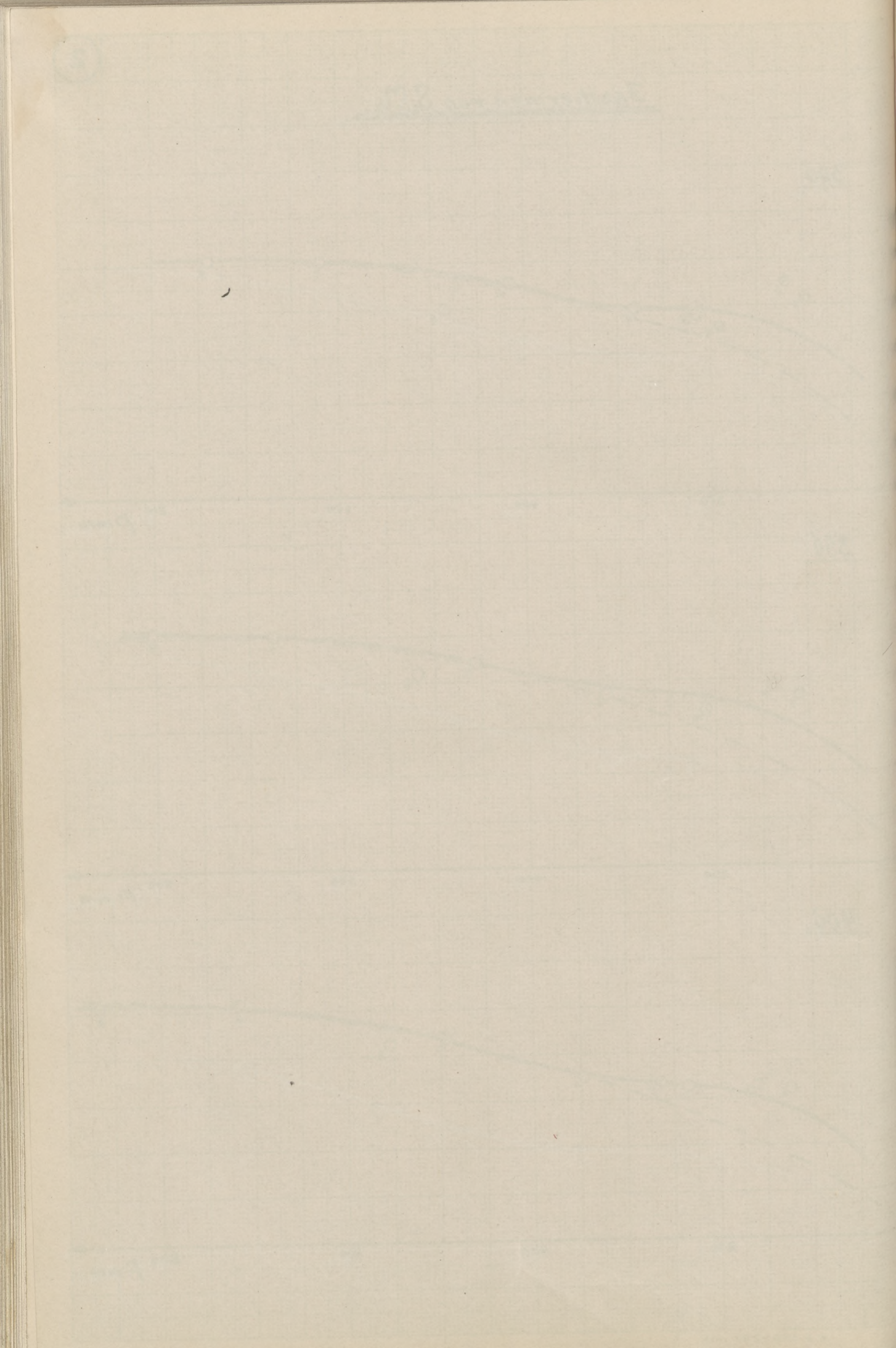


350°



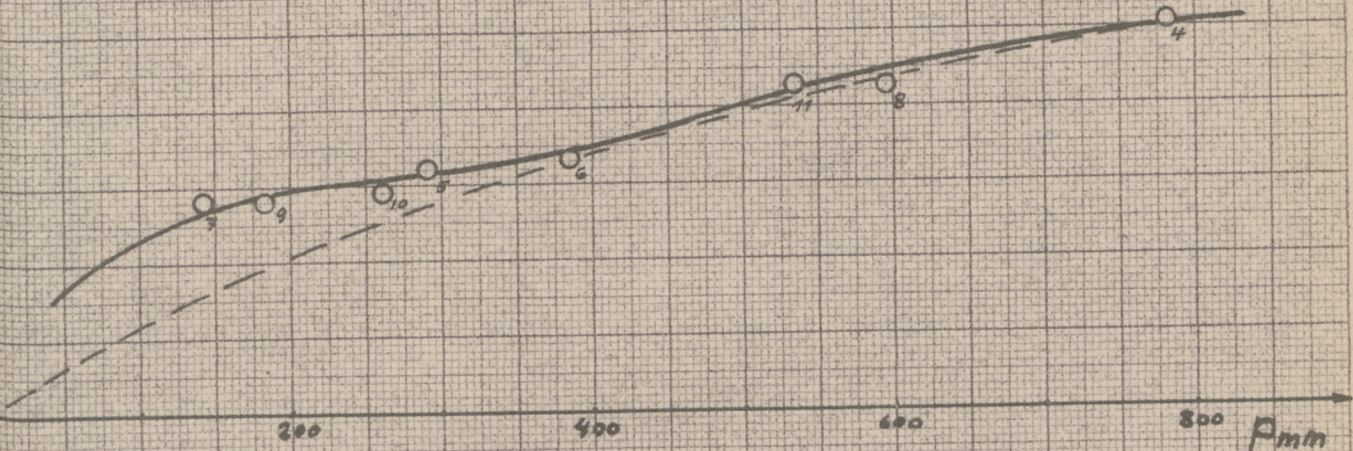
400°



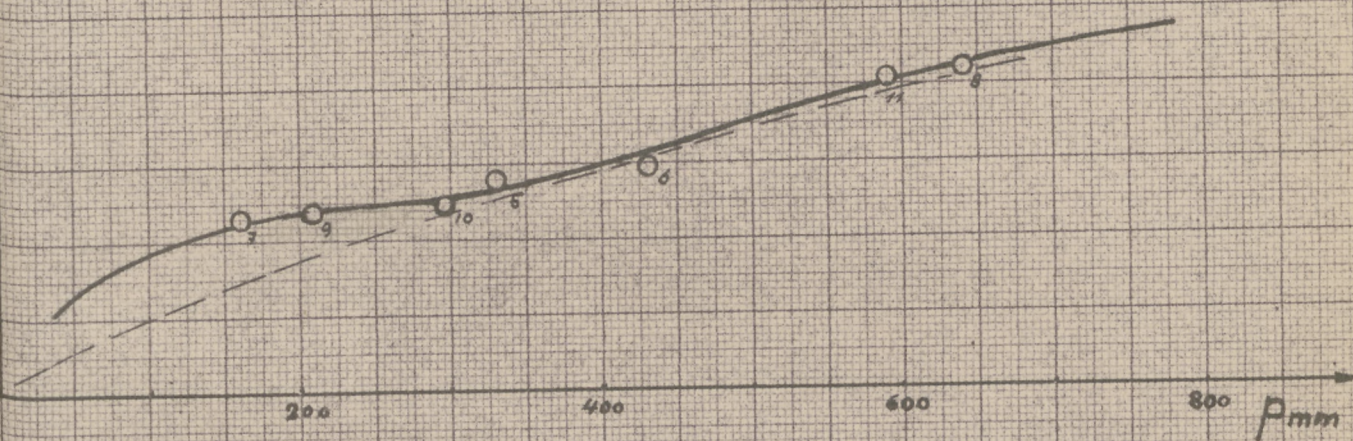


Isothermen von S₂Cl₂

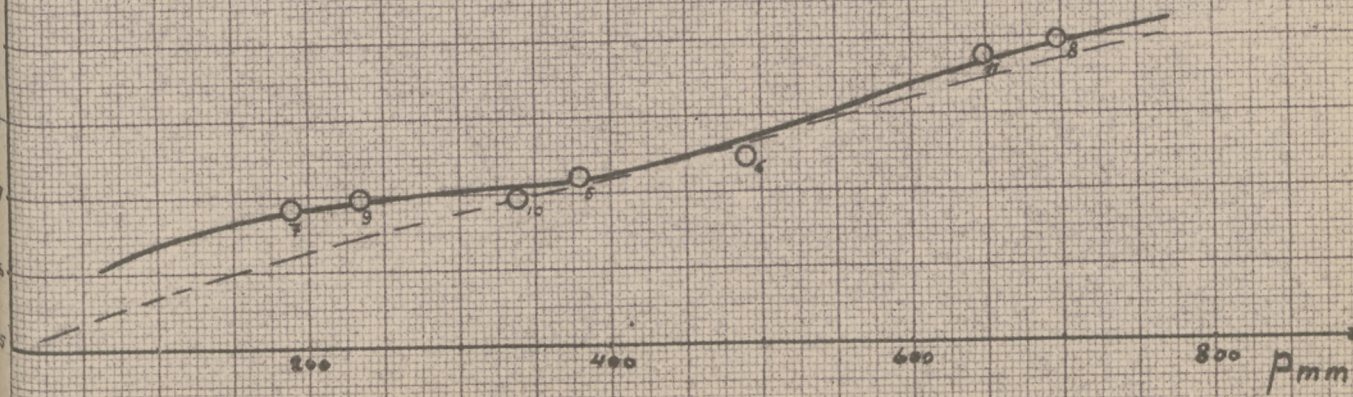
450°



500°

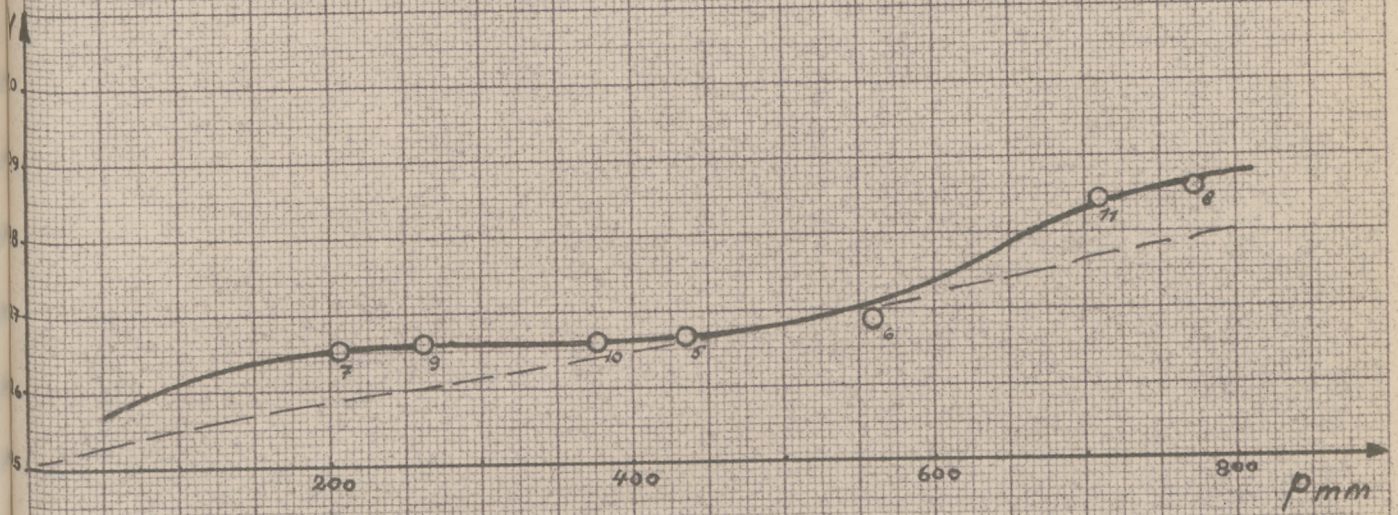


550°

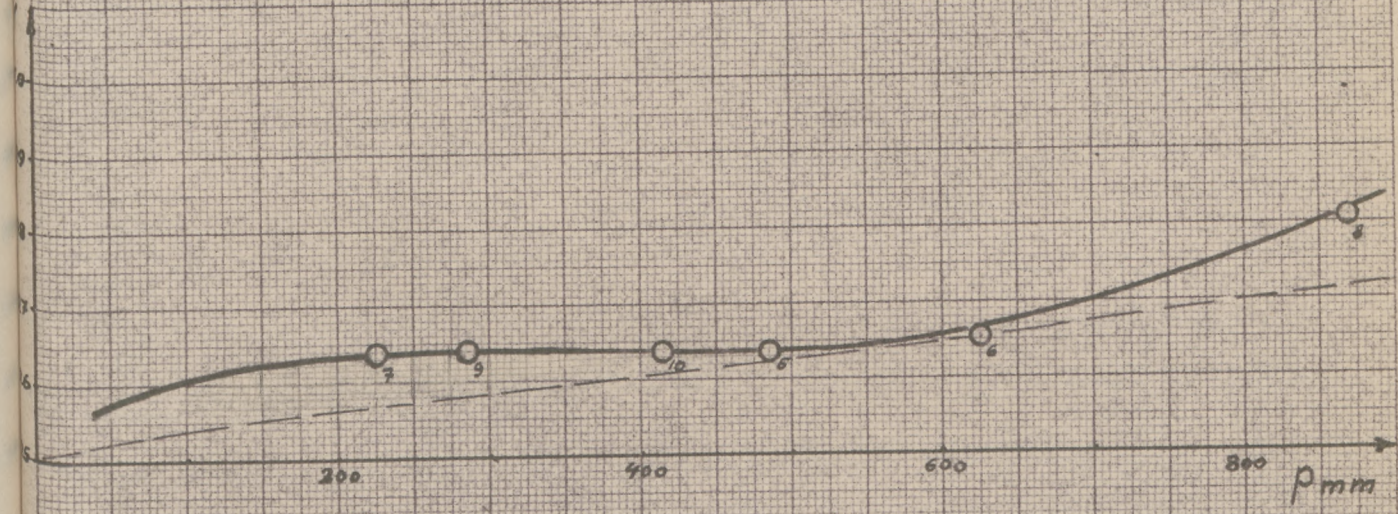


Isothermen von S₂Cl₂

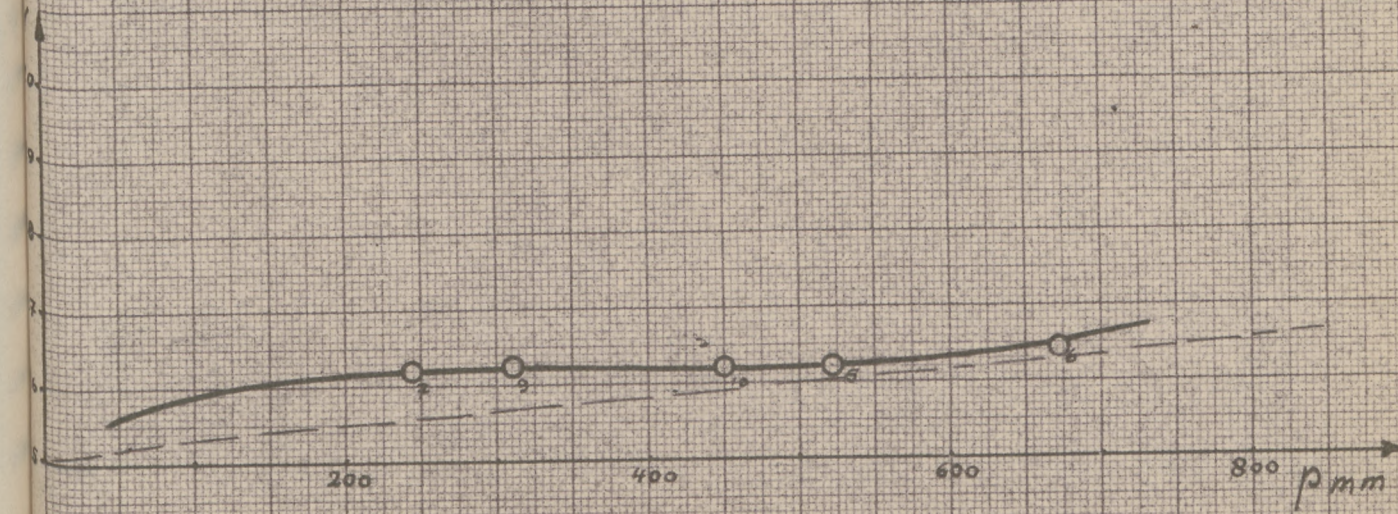
600°

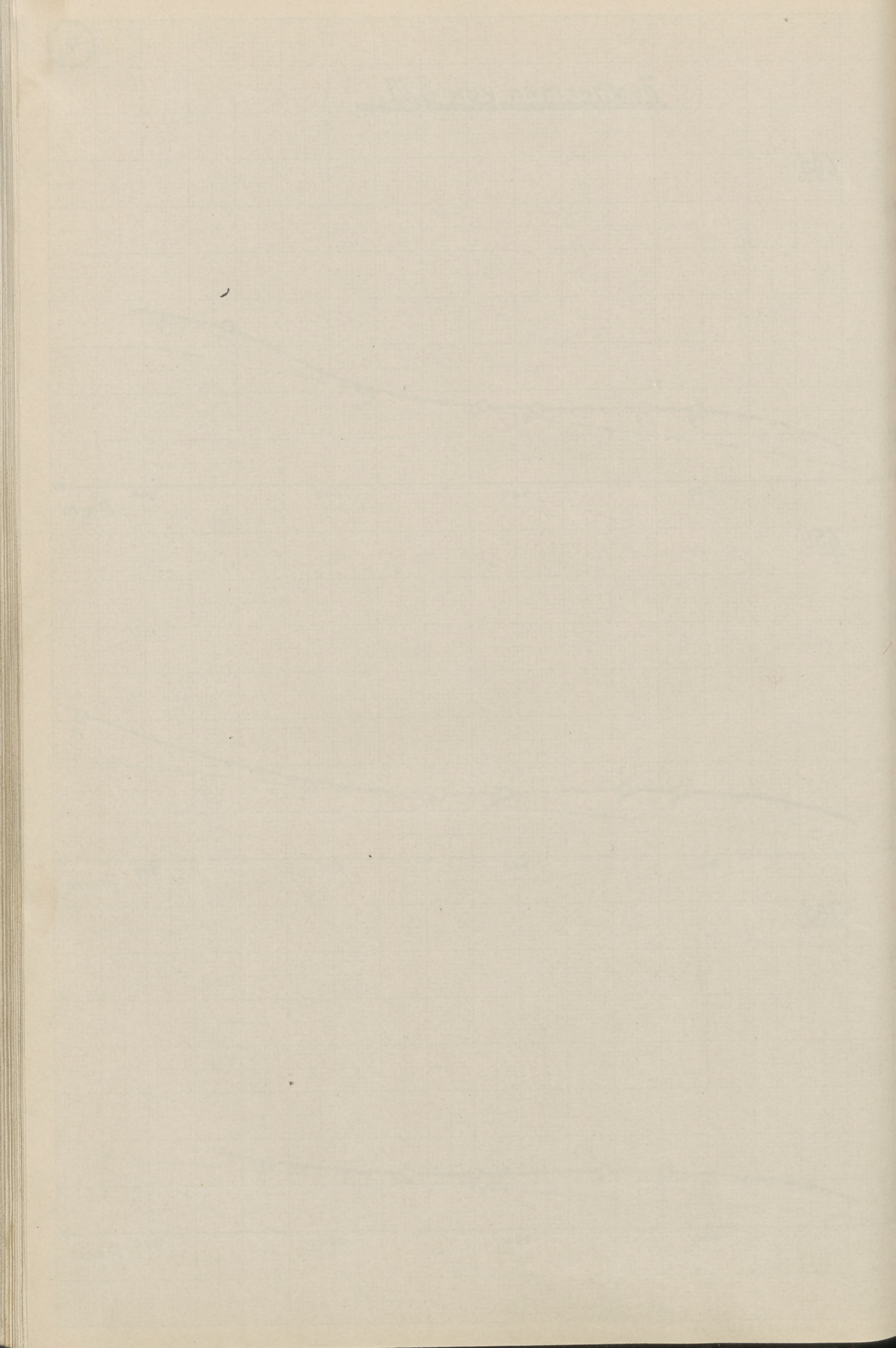


650°



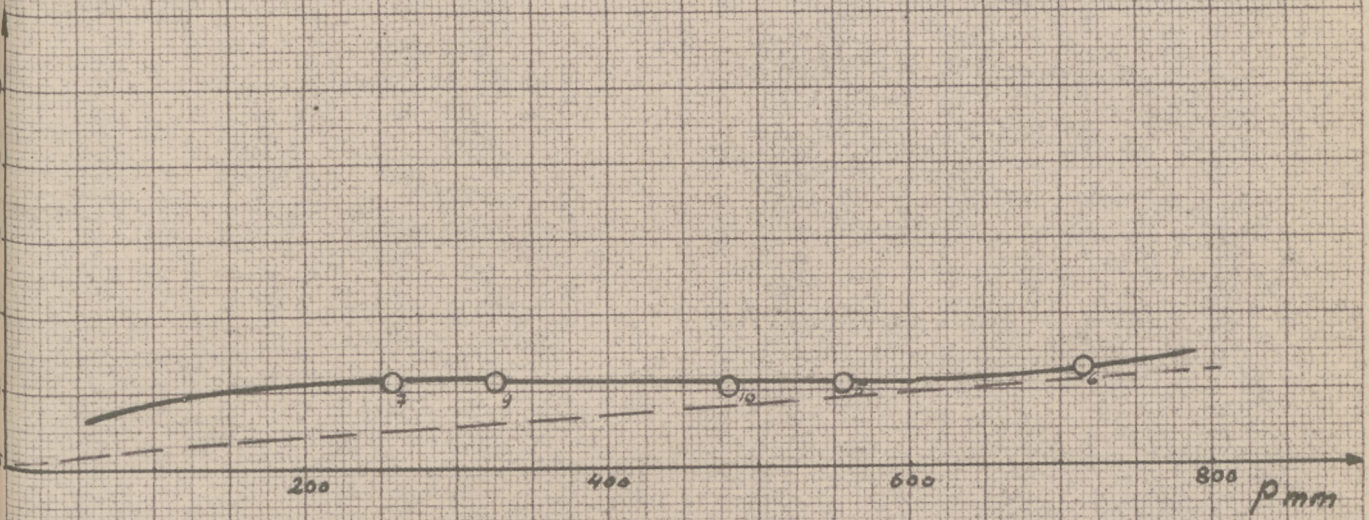
700°



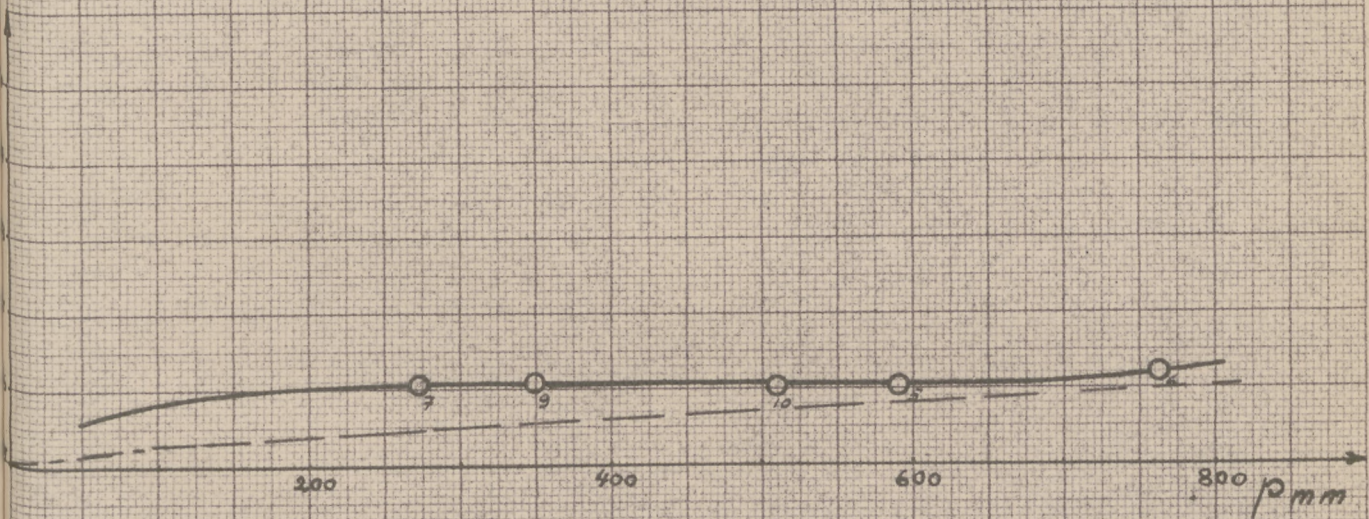


Isothermen von S_2Cl_2 :

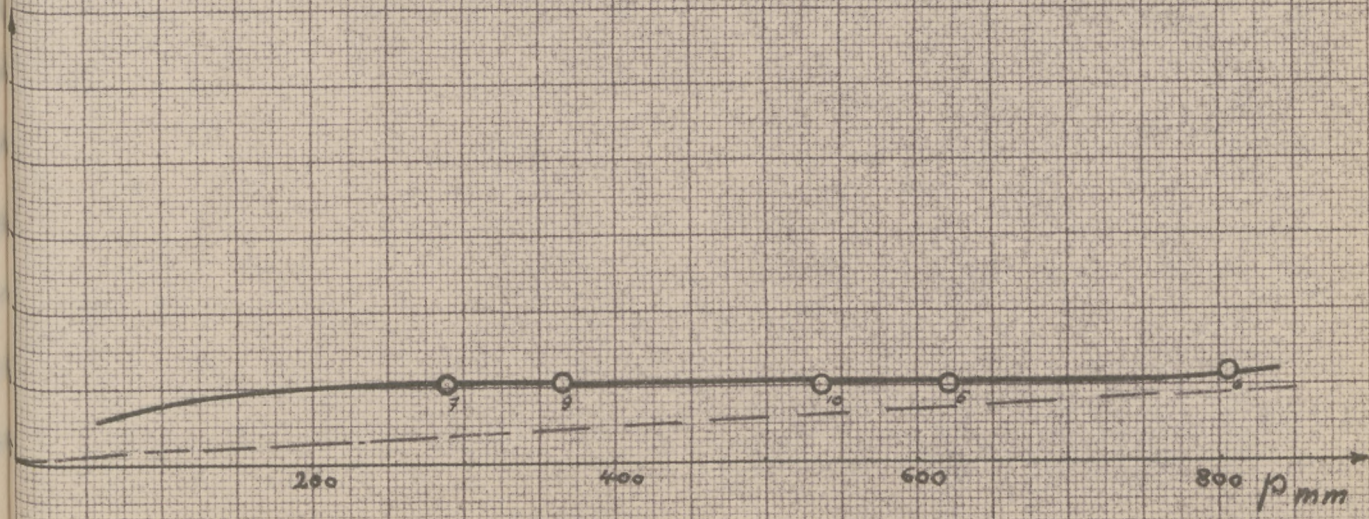
750°

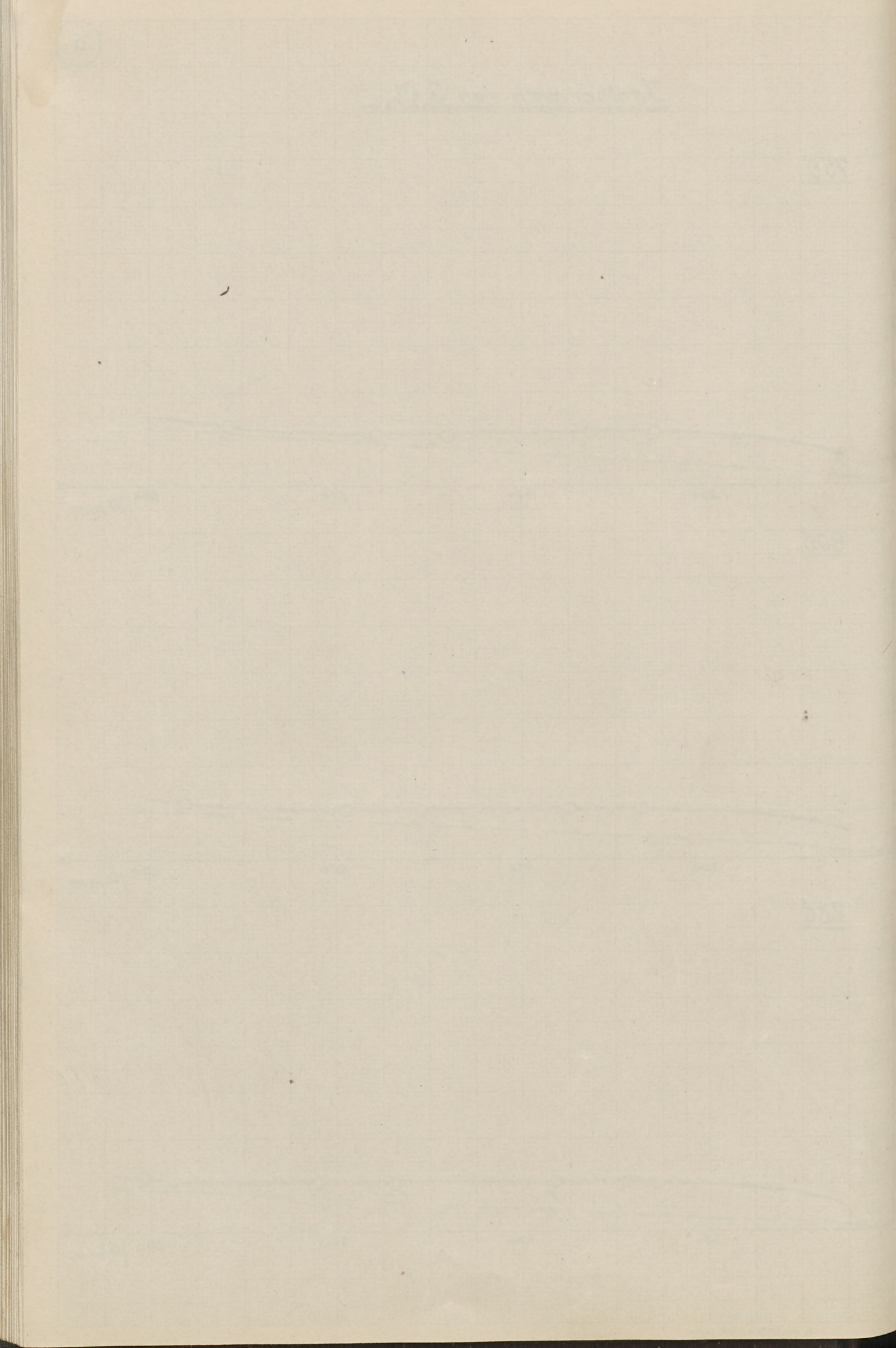


800°



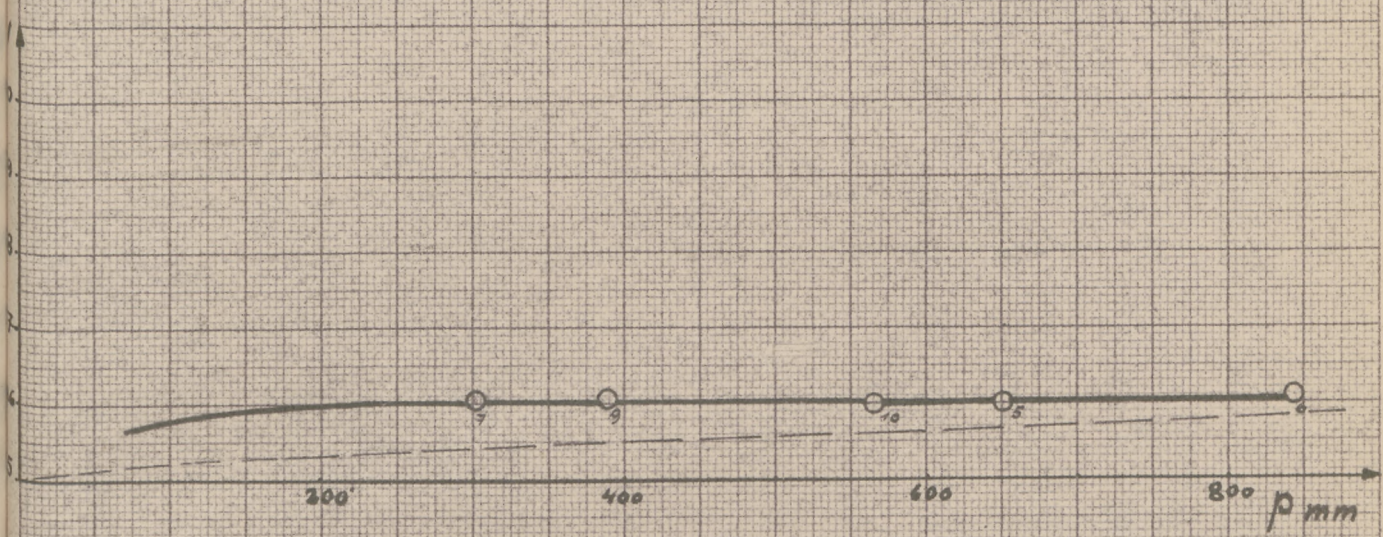
850°



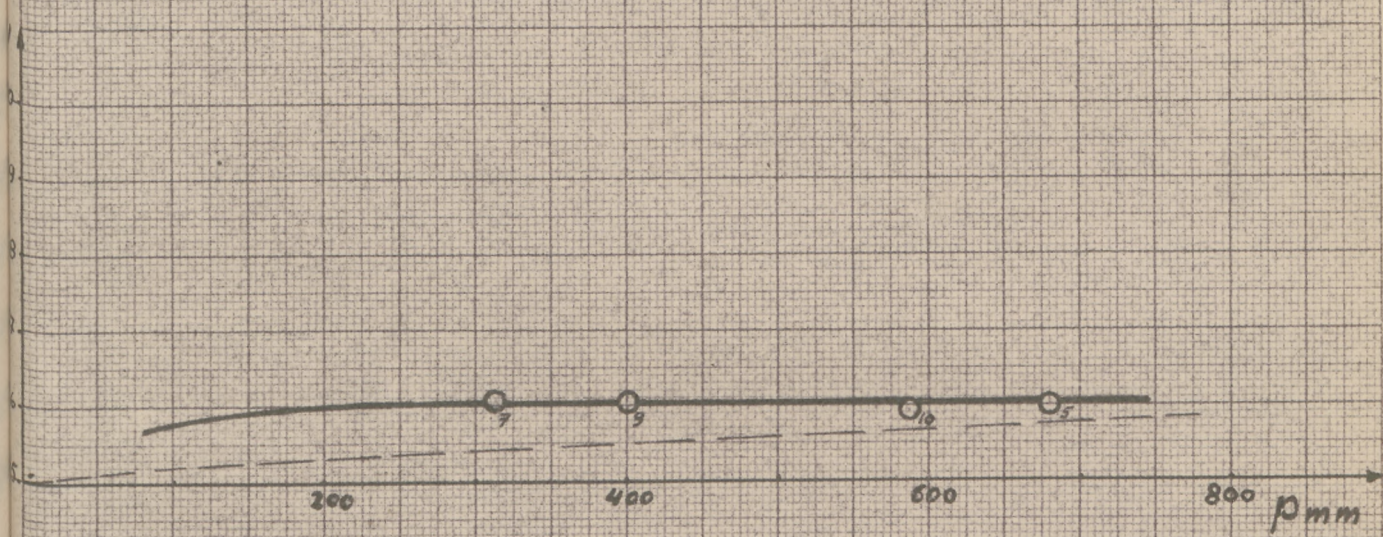


Isothermen von S₂Cl₂

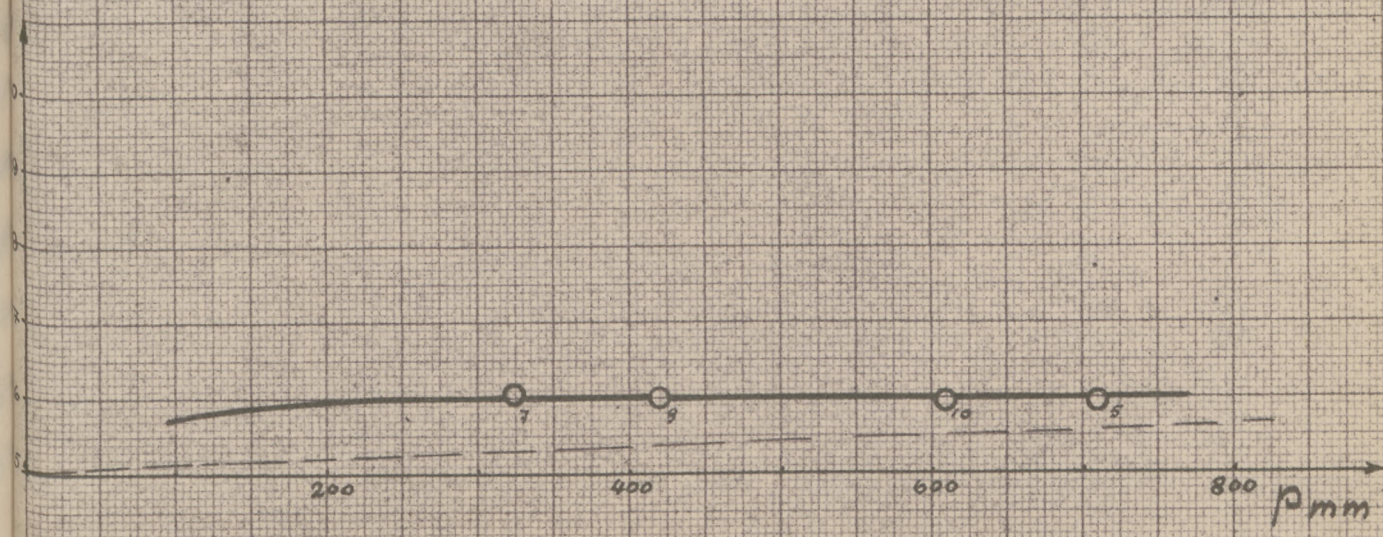
900°



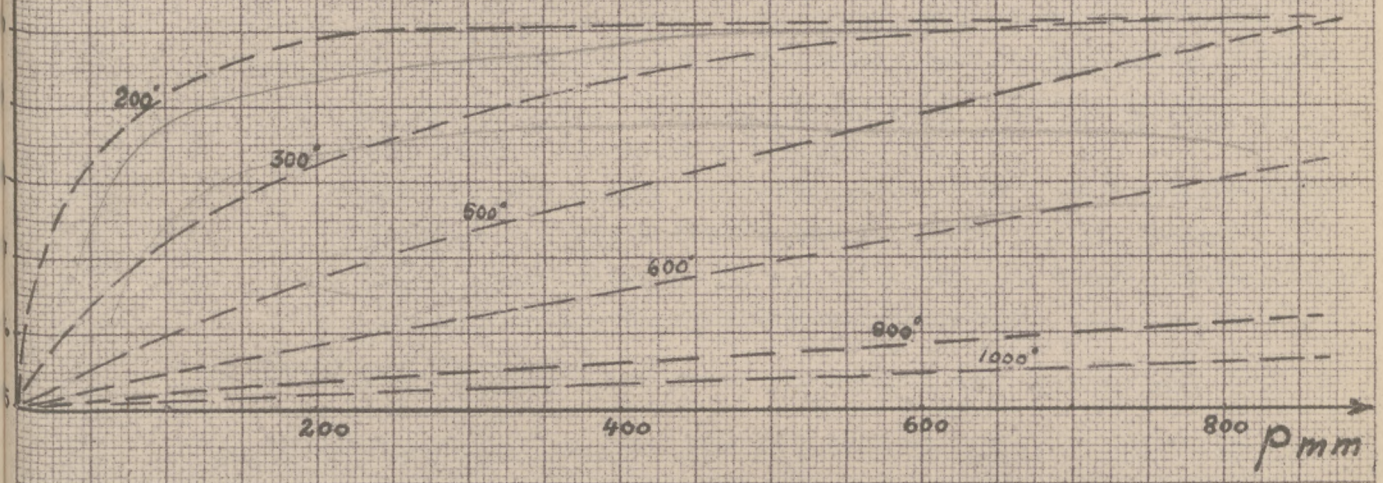
950°



1000°



Zusammenstellung der wahrscheinlichen Isothermen.



[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

,

✓

Ausblick.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass die bisherigen Messergebnisse noch keinen Anspruch auf eine endgültige Lösung des gestellten Problems bieten. Der weitere Weg, der beschritten werden muss, ist jetzt aber klar vorgezeichnet.

1). Es muss durch präparative Versuche festgestellt werden, bei welchen Temperaturen der Angriff von S_2Cl_2 auf den Quarz beginnt.

2). Es müssen neue Versuchsreihen mit S_2Cl_2 angesetzt werden, bei denen die Temperatur des beginnenden Angriffs auf den Quarz in keiner Phase überschritten wird.

3). Wenn so die Kurven für S_2Cl_2 selbst sicher festliegen, muss durch Studium der Einflüsse einer Änderung des Verhältnisses Schwefel zu Chlor versucht werden, in die Dissoziationsvorgänge näheren Einblick zu bekommen; d.h. es müssen Messungen mit Chlorüberschuss etwa bis zur Zusammensetzung S_2Cl_4 auf der einen Seite und Schwefelüberschuss bis etwa zur Zusammensetzung S_4Cl auf der andern Seite durchgeführt werden.

4). Es sollte versucht werden, festzustellen, welche Änderungen sich in der Lichtabsorption im Zusammenhang mit den Dissoziationsvorgängen ergeben.

5). Ferner verspreche ich mir besondere Einblicke davon, wenn man auch die Dissoziation von S_2Br_2 unter-

Ausführung.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass die bis-
herigen Messergebnisse noch keinen Anspruch auf eine
endgültige Lösung des gestellten Problems bieten. Der
weitere Weg, der beschritten werden muss, ist jetzt
aber klar vorgezeichnet.

1). Es muss durch präparative Versuche festgestellt
werden, bei welchen Temperaturen der Angriff von $S_2O_8^{2-}$
auf den Quarz beginnt.

2). Es müssen neue Versuchsergebnisse mit $S_2O_8^{2-}$ ange-
stellt werden, bei denen die Temperatur des beginnenden
Angriffs auf den Quarz in keiner Phase überschritten
wird.

3). Wenn so die Kurven für $S_2O_8^{2-}$ selbst schon
festliegen, muss durch Studien der Einflüsse einer
Änderung des Verhältnisses Schwefel zu Chlor versucht
werden, in die Dissoziationsvorgänge näheren Einblick
zu bekommen; d. h. es müssen Messungen mit Chlorüber-
schuss etwa bis zur Zusammensetzung SO_2 auf der einen
Seite und Schwefelüberschuss bis etwa zur Zusammen-
setzung S_4O_6 auf der andern Seite durchgeführt werden.

4). Es sollte versucht werden, festzustellen,
welche Änderungen sich in der Nucleation im Zu-
sammenhang mit den Dissoziationsvorgängen ergeben.

5). Ferner verspreche ich mir besondere scheinliche
Erfolge, wenn man auch die Dissoziation von S_2Br_2 unter-

sucht sowie das System Schwefel/Jod, da wohl in diesem System die Dissoziation viel leichter erfolgen wird, sodass man sich bei der Untersuchung auf niedrige Temperaturen beschränken kann, bei denen die Einwirkung auf dem Quarz nicht zu befürchten ist.

sucht sowie das System Schwefel, da wohl in die-
sem System die Dissoziation viel leichter erfolgen
wird, sodass man sich bei der Untersuchung auf niedri-
ge Temperaturen beschränken kann, bei denen die Ein-
wirkung auf den Quarz nicht zu betrachten ist.

Forts. von Tabelle 5.

Tabelle 6.

Interpolierte ν -Werte bei verschiedenen Drucken u. Temperaturen

für S_2Cl_2 .

p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν
150°		200°		250°		300°		350°		400°	
63	1,05	74	1,00	86	0,95	98	0,92	112	0,87	126	0,83
83	1,01	88	1,06	102	1,02	119	0,96	139	0,89	160	0,84
122	0,99	137	0,99	159	0,94	192	0,86	212	0,84	232	0,83
180	1,04	205	1,02	174	1,00	216	0,89	240	0,87	264	0,85
296	0,99	334	0,98	231	1,00	282	0,90	318	0,87	349	0,86
402	0,81	426	0,85	374	0,97	414	0,96	456	0,95	495	0,94
455	1,01	510	1,00	454	0,88	485	0,91	518	0,92	555	0,93
531	1,04	612	1,00	565	1,00	618	1,00	674	1,00	718	1,01
				675	1,01	739	1,01	803	1,01	867	1,01

p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν	p	ν
450°		500°		550°		600°		650°		700°	
143	0,79	165	0,73	187	0,68	207	0,66	525	0,64	243	0,62
183	0,78	208	0,73	234	0,70	261	0,66	285	0,64	308	0,62
260	0,79	296	0,75	338	0,70	378	0,66	415	0,63	449	0,62
290	0,83	328	0,78	378	0,72	436	0,67	484	0,63	522	0,62
385	0,83	431	0,79	488	0,74	560	0,69	626	0,65	672	0,64
536	0,93	587	0,91	649	0,88	712	0,85	868	0,81		
594	0,93	640	0,92	698	0,90	772	0,87				
782	1,00										

Forts.n.S.

Fortsetzung Tabelle 6.

1750°		800°		850°		900°		950°		1000°	
P	V	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
258	0,62	273	0,61	288	0,60	303	0,60	314	0,60	326	0,60
328	0,61	347	0,60	366	0,60	384	0,60	403	0,60	419	0,60
481	0,60	510	0,60	537	0,59	564	0,59	588	0,59	611	0,59
556	0,61	589	0,60	621	0,60	651	0,60	681	0,59	715	0,59
775	0,62	785	0,64	806	0,61	845	0,61				

L e b e n s l a u f .

Ich, Herbert Johannes K i l i a n, bin am 24. Juli 1913 in Paulsdorf Kr. Kattowitz als Sohn des verst. Konrad Kilian und seiner Ehefrau Helene geb. Urbanek geboren. Nach dreijähriger Vorschulzeit besuchte ich das Deutsche Privatgymnasium (Mathematisch-naturwissenschaftlich) in Antonienhütte und bestand im Februar 1932 als Externist in Kattowitz die Reifeprüfung. Nach einjähriger Studienzeit an der Universität in Krakau ging ich im W.S. 1933 nach Danzig, um Chemie zu studieren. In den Semesterferien 1934 machte ich mit Genehmigung des Reichsarbeitsdienstes das Arbeitslager in Insterburg (Opr.) mit. Mein Vorexamen bestand ich im April 1936. Die Prüfung zum Hauptdiplom legte ich im August 1938 ab. Vom 1.6. bis 31.12.1938 war ich als wissenschaftlicher Arbeiter am Städt. Gaswerk, Danzig, tätig. Nach einem Abkommen mit der I.G. Farbenindustrie Leverkusen nahm ich am 1.1.1939 mein Studium am Anorganisch-chemischen Institut der T.H. Danzig zwecks Erlangung der Würde eines Dr.-Ing. wieder auf. Nach längeren Vorversuchen zu meiner Arbeit, zahlreichen anderen Untersuchungen sowie einem Monat Landdienst konnte ich im Januar 1940 mit der eigentlichen Doktor-Arbeit beginnen.



L e b e n s l a u f .

Ich, Herbert Johannes K i l i a n, bin am
 24. Juli 1913 in Pahladorf Kr. Kattowitz als Sohn
 des verst. Konrad Kilian und seiner Ehefrau Helene
 geb. Urbanek geboren. Nach dreijähriger Vorschul-
 zeit besuchte ich das Deutsche Privatgymnasium (Mathe-
 matisch-naturwissenschaftlich) in Antonienhöhe
 und bestand im Februar 1932 als Externer in Kattowitz
 die Reifeprüfung. Nach einjähriger Studienstufe an
 der Universität in Krakau ging ich im W.S. 1932/33 nach
 Danzig, um Chemie zu studieren. In den Semester-
 Ferien 1934 machte ich mit Genehmigung des Reichsar-
 beitsdienstes das Arbeitslager in Insterburg (Opr.)
 mit. Mein Vorwissen bestand ich im April 1936. Die
 Prüfung zum Hauptdiplom legte ich im August 1938 ab.
 Vom 1.6. bis 31.12.1938 war ich als wissenschaftlicher
 Arbeiter am Städt.Geswerk, Danzig, tätig. Nach einem
 Abkommen mit der I.G. Farbenindustrie Leverkusen nahm
 ich am 1.1.1939 mein Studium am Anorganisch-chemischen
 Institut der F.H. Danzig zwecks Erlangung der Würde
 eines Dr.-Ing. wieder auf. Nach längeren Vorversuchen
 zu meiner Arbeit, zahlreichen anderen Untersuchungen
 sowie einem Monat Landdienst konnte ich im Januar 1940
 mit der eigentlichen Doktor-Arbeit beginnen.



E i d e s s t a t t l i c h e V e r s i c h e r u n g .

Ich, der Unterzeichnete, Dipl.-Ing. Herbert K i l i a n, versichere hiermit an Eides statt, dass ich die von mir als Dissertation eingereichte Arbeit selbst angefertigt und keine unerlaubten Mittel benutzt habe.

D a n z i g , den 15. Januar 1942

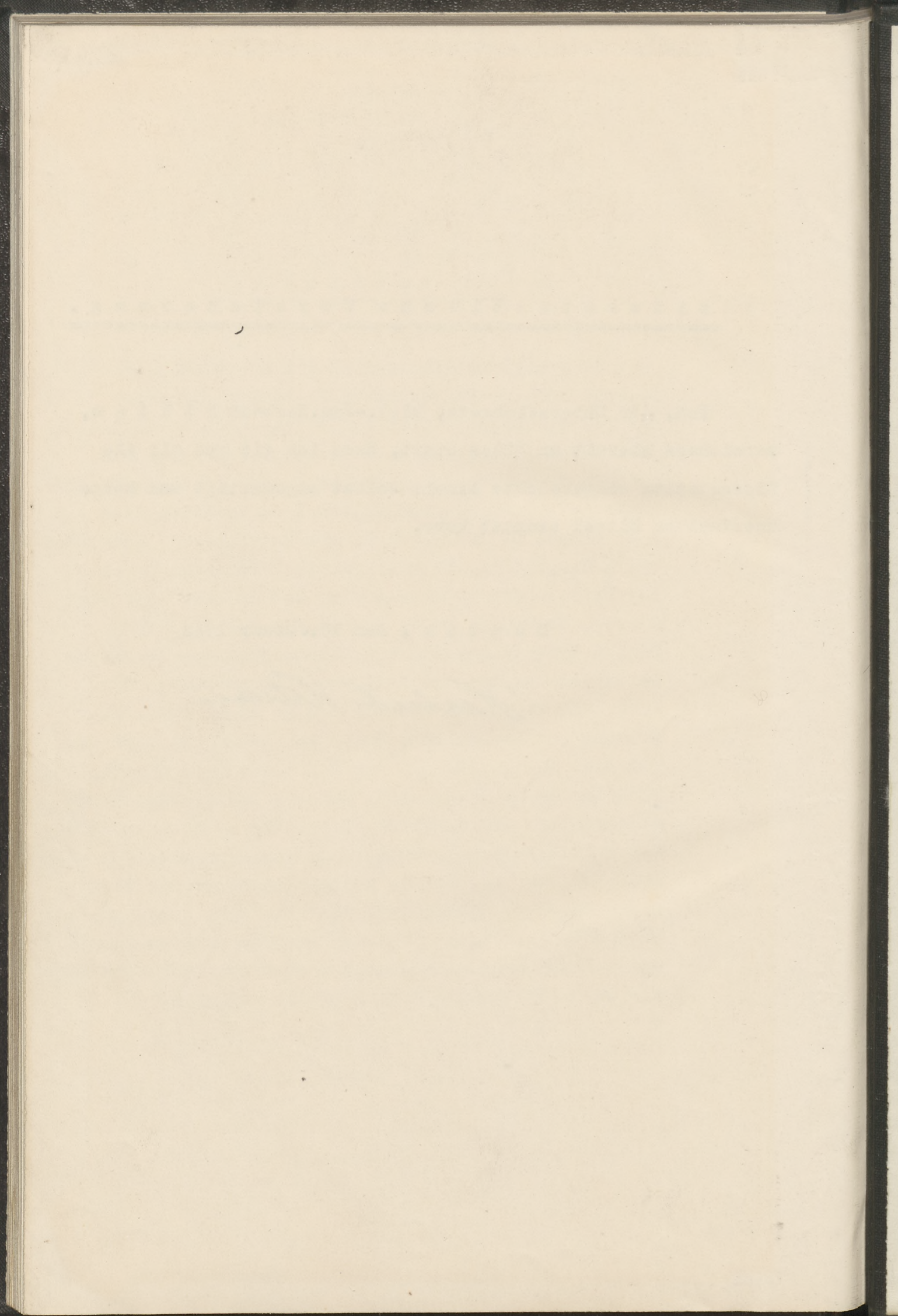
Herbert Kilian

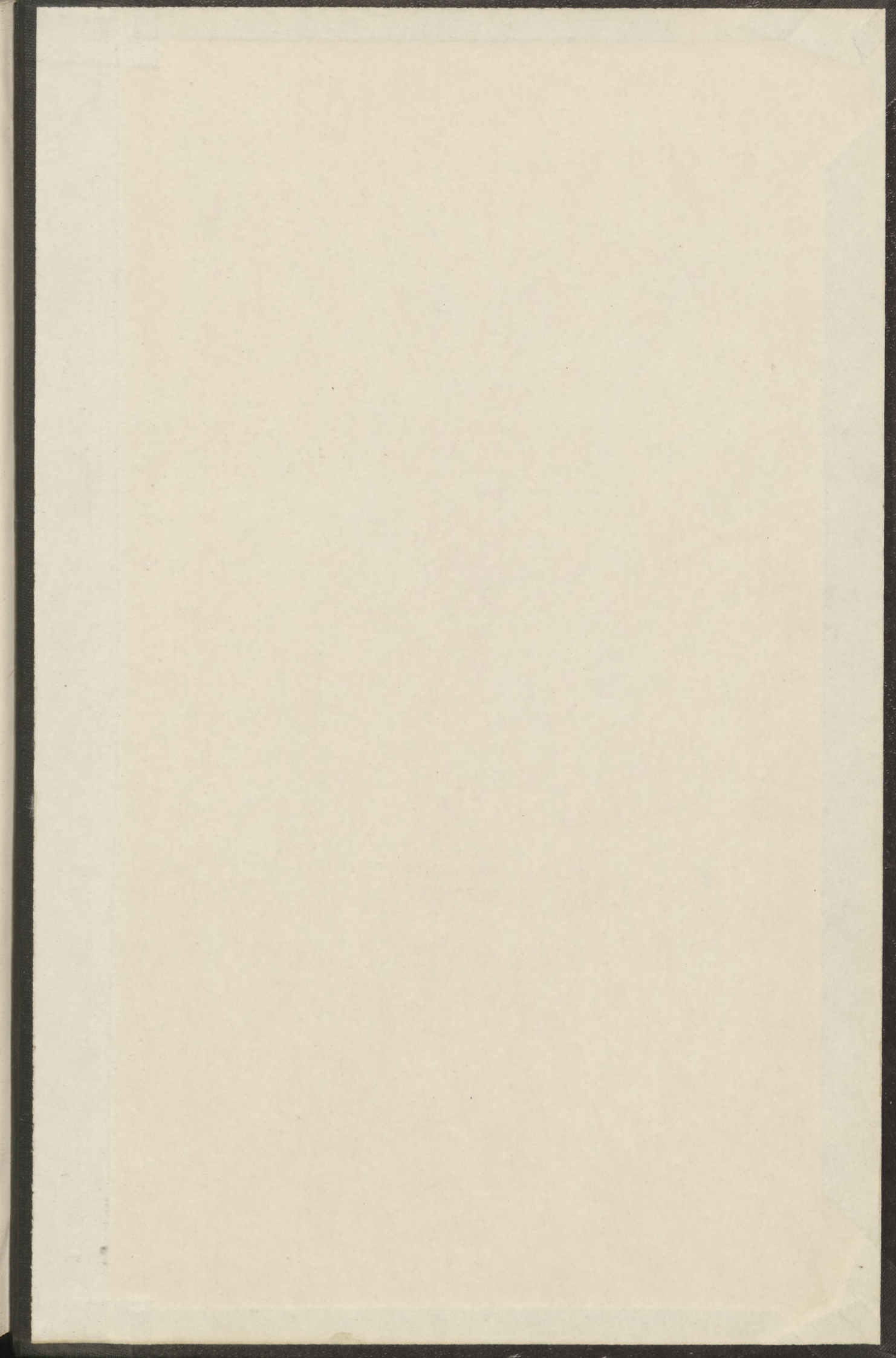
Bildsastatische Versicherung.

Ich, der Untersicherte, Dipl.-Ing. Herbert K i i i a n,
versichere hiermit an Bildes statt, dass ich die von mir als
Dissertation eingereichte Arbeit selbst angefertigt und keine
unerlaubten Mittel benutzt habe.

D a n k e, den 15. Januar 1942

Herbert K i i i a n





BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38222

Politechniki Gdańskiej