

Hecht

n. Recd

277M

# Über die Natur des Sulfammoniums und ein Beitrag zur spektrometrischen Untersuchung eines Gemisches mehrerer lichtabsorbierender Stoffe.

---

**Politechnika Gdańskia**  
**Zakład Ch. mii Nieorganicznej**

Von der

**Königl. Technischen Hochschule zu Danzig**

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

## **Dissertation.**

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Leopold Hecht**  
aus Marienburg W.-Pr.

---

Referent: Professor Dr. O. Ruff.  
Korreferent: Professor Dr. A. Wohl.

---

Tag der Promotion: 31. Mai 1910.

II 38631



Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

B-ka GPG  
D/G-733/57

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

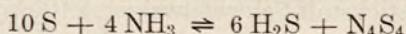


# Über die Natur des „Sulfammoniums“ und ein Beitrag zur spektrometrischen Untersuchung eines Gemisches mehrerer lichtabsorbierender Stoffe.

---

## Einleitung.

Gegenüber den im folgenden allgemeinen Teil angeführten früheren Untersuchungen über das Schwefel-Ammoniak- bzw. Schwefel-Ammoniak-Schwefelwasserstoff-System ließ sich ein Fortschritt und eine Entscheidung der schwebenden Fragen nur noch von einer quantitativen Untersuchung erwarten. Daß der Schwefelwasserstoff mit dem Schwefelstickstoff in dem Verhältnis:



unter Bildung einer Schwefel-Ammoniaklösung reagiere, war nach den Untersuchungen von Ruff und Geisel und den Ermittlungen von Neufeld zwar überaus wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen. Es war ferner nach den bisherigen Untersuchungen sowohl von Moissan, wie auch von Ruff und Geisel nicht zu bezweifeln, daß der Schwefel mit dem Ammoniak unter Bildung neuer Verbindungen reagiere, zweifelhaft war nur die Natur bzw. die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Eine Isolierung der Verbindungen in fester Form war, wenn überhaupt, so doch nur unter sehr großen Schwierigkeiten möglich. Sowohl von Moissan als auch von mir sind in dieser Richtung vergebliche Versuche gemacht worden; beim Verdunsten der Schwefel-Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur bleibt stets nahezu reiner Schwefel zurück und beim Abkühlen scheiden sich auch aus den konzentrierten Lösungen feste Stoffe erst unterhalb der

Schmelztemperatur des Ammoniaks ( $-77,34^{\circ}$ ) ab; die kleinen rubinroten Krystalle zu isolieren, die Moissan aus einer konzentrierten Schwefel-Ammoniaklösung, die er im Cailletetschen Apparat unter 40 Atm. Druck durch Abkühlen auf  $-40^{\circ}$  und darauf folgender geringer Druckverminderung erhielt, schien kaum im Bereiche der Möglichkeit. So blieb denn nur eine Untersuchung der flüssigen Gemische bezw. Lösungen selbst übrig, die nach den hierfür allgemein üblichen Regeln in der Weise durchgeführt werden mußte, daß bestimmte Eigenschaften der Lösung in ihrer zahlenmäßigen Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung verfolgt wurden. Eine derartige Untersuchung und zwar vor allem der Lichtdurchlässigkeit von Lösungen bestimmter Konzentration an Schwefelstickstoff in Ammoniak bei Zugabe von Schwefelwasserstoff in steigendem Betrag, dann aber auch der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen ungesättigter und gesättigter Schwefel-Ammoniaklösungen und der Sättigungsgrenze dieser Lösungen für Schwefel habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Ruff unternommen und gebe im Nachstehenden das Ergebnis dieser Untersuchungen wieder.

Der I. Teil behandelt die Lichtdurchlässigkeit einerseits von Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstofflösungen verschiedener Konzentration in Ammoniak und andererseits von Schwefel-Ammoniaklösungen.

Der II. Teil bringt die Erstarrungs- und Schmelztemperaturen von ungesättigten und gesättigten Schwefel-Ammoniaklösungen und das Zustandsdiagramm des Schwefel-Ammoniaksystems.

Der III. Teil betrifft die Löslichkeit von Schwefel in flüssigem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

## Allgemeines.

Die erste systematische Untersuchung über die auflösende Wirkung des verflüssigten Ammoniakgases auf Schwefel verdanken wir Gore<sup>1)</sup>), der wie die späteren Forscher auf diesem Gebiet Seely<sup>2)</sup>, Franklin und Krauß<sup>3)</sup> und Hugot<sup>4)</sup> die purpurrote Lösung von Schwefel in Ammoniak für eine einfache Lösung von Schwefel in Ammoniak hielt. Franklin und Krauß, angeregt durch die Versuche von Gore, fanden, daß sich der Schwefel in flüssigem Ammoniak in nur geringer Menge mit schmutzig grüner Farbe löse, daß die Lösung beim Abkühlen rot werde, dabei aber eine Ausscheidung irgend welcher Substanz nicht stattfinde. Die Lösung leitete den elektrischen Strom und hinterließ beim Eindampfen eine gelbe Flüssigkeit, die mit Wasser unter Ausscheidung von Schwefel mischbar war.

Hugot gab die Löslichkeit des Schwefels in flüssigem Ammoniak zu 1 g in 3—4 ccm an und beobachtete beim Verdunsten der Lösung das Zurückbleiben gelber Krystalle. Bei seinen Untersuchungen über das Verhalten von Kalium- und Natriumammonium gegenüber verschiedenen Metalloiden machte er die Erfahrung, daß Schwefel bei Zimmertemperatur auch nicht bei einem Druck von 5—6 Atmosphären von gasförmigem Ammoniak angegriffen wird, daß er dagegen in der Kälte, besonders beim Arbeiten unter Druck, leicht löslich ist. — 1 g in 4—5 ccm im Verlaufe von 2 Stunden. —

<sup>1)</sup> Gore, Proceedings of the Roy. Soc. **20**, 441 [1872] und **21**, 140—147 [1873].

<sup>2)</sup> Seely, Chemical-News **22**, 217 [1897].

<sup>3)</sup> Franklin und Krauß, Americ. Chem. Journ. **20**, 820—836 [1898].

<sup>4)</sup> Hugot, Ann. de Chim. et de Phys. **21**, 5—87 [1900].

Die Lösung ist erst hell violett und wird dann dunkler. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum und bei verschiedenen Temperaturen erhielt er nadelförmige Krystalle von stets gleicher Form.

Nach Moissan<sup>1)</sup> ist die durch die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Schwefel erhaltene Flüssigkeit als die Lösung einer chemischen Verbindung von Schwefel und Ammoniak, des sogenannten „Sulfammoniums“ anzusehen. Bezuglich des Verhaltens von Schwefel und seinen verschiedenen Modifikationen gegenüber flüssigem Ammoniak beobachtete Moissan, daß Schwefel in flüssigem Ammoniak bei  $-80^{\circ}$  fast gänzlich farblos wird und erst, wenn er die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, seine Farbe wieder erhält. Werden die verschiedenen Modifikationen mit flüssigem Ammoniak in verschlossenen Röhren behandelt, so beginnt die Einwirkung des Ammoniaks auf unlöslichen Schwefel bei  $-38^{\circ}$ , auf prismatischen bei  $-15,5^{\circ}$  und auf oktaedrischen bei  $-11,5^{\circ}$ . Die Löslichkeit des Schwefels in völlig wasserfreiem, flüssigem Ammoniak gibt Moissan bei  $0^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  bei zugeschmolzenen Röhren bis zu ca. 30 % an. In der Kälte ist die Löslichkeit des Schwefels in flüssigem Ammoniak erheblich größer als in der Wärme. Bei  $-23^{\circ}$  gesättigte Lösungen enthalten seiner Angabe zufolge bis 39 % Schwefel, bei Zimmertemperatur gesättigte ca. 32 %. Seinen Schluß auf das Vorliegen einer chemischen Verbindung in diesen Lösungen stützt Moissan auf folgende Beobachtungen:

1. Die mit den verschiedenen allotropen Modifikationen des Schwefels erhaltenen Lösungen halten sich in verschlossenen Röhren unter ihrem eigenen Dampfdruck unbegrenzt, beim Abkühlen auf eine  $4-5^{\circ}$  unterhalb des Gefrierpunktes des Ammoniaks ( $-75^{\circ}$ ) liegende Temperatur werden sie fest, ohne Schwefel abzuscheiden und ohne die Intensität ihrer Färbung zu ändern.

2. Zwischen  $-75^{\circ}$ , dem Gefrierpunkt des flüssigen Ammoniaks, und  $-11,5^{\circ}$  (an welchem Punkt zuerst die charakteristische Färbung auftritt) wird „Schwefel von flüssigem

<sup>1)</sup> Moissan, Compt. rend. 132, 510-518 [1901].

Ammoniak überhaupt nicht angegriffen, eine Tatsache, die den sonst beobachteten Lösungerscheinungen widerspricht.

3. Erhitzt man eine sehr verdünnte Sulfammoniumlösung, so beginnt sie bei  $+90^\circ$  die Intensität ihrer Färbung zu vermindern und ist bei  $+131^\circ$  (dem kritischen Punkt des Ammoniaks) vollständig farblos; zugleich scheiden sich Schwefelkristalle aus. Beim Abkühlen wird die Lösung bei  $+100^\circ$  wieder violett und hat bei gewöhnlicher Temperatur ihre ursprüngliche purpurrote Färbung. Bei Annahme einer einfachen Lösung wäre es nicht zu erklären, daß sich bei einer Temperaturerhöhung um  $100^\circ$  der feste Körper und das Lösungsmittel von einander scheiden.

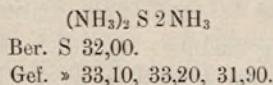
Von Moissan stammen auch noch die folgenden Beobachtungen: „Komprimiert man in einem Caillietetschen Apparat eine Mischung von 80 % gasförmigem Ammoniak und ca. 20 % Stickstoff in Gegenwart von überschüssigem Schwefel, so erhält man bei  $-120^\circ$  und 45 Atm (oder  $-40^\circ$  und 20 Atm.) farnkrautähnliche Krystalle. Kühlst man eine konzentrierte Lösung von Sulfammonium im Caillietetschen Apparat unter 40 Atm. auf  $-40^\circ$  ab, so bilden sich bei geringer Verminderung des Druckes kleine rubinrote Krystalle, die sich im überschüssigen Ammoniak wieder lösen. Die Lösung zeigt Dichroismus, im durchfallenden Licht rot, im reflektierten Licht blauviolett.“

„Eine äußerst verdünnte Lösung, 0,002 g Schwefel in 3,242 g Ammoniak gibt noch eine sehr charakteristische rote Färbung. Die gesättigte Sulfammoniumlösung erstarrt im geschlossenen Rohr beim Abkühlen in einer Mischung von Aceton und fester Kohlensäure bei  $-85^\circ$  zu einer roten Masse ohne Schwefelausscheidung.“

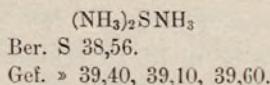
„Äußerst verdünnte Lösungen — 0,002 g Schwefel in 3,242 g flüssigem Ammoniak — geben ein Absorptionsspektrum mit zwei breiten Banden, deren eine sich über gelb und orange, deren andere sich über blau und einen Teil von grün und violett erstreckt. Bei 0,0125 g Schwefel in 3,242 g flüssigem Ammoniak bleibt nur der weniger brechbare Teil von rot und ein Teil des grün sichtbar.“

„Sulfammonium hat die Eigenschaft, sich mit einer je nach der Temperatur schwankenden Menge Mol.-Ammoniak zu verbinden.

Zwischen 0° und + 20°

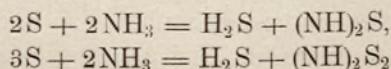


bei — 230



Die Verbindung ist nur bei starkem Druck und niederer Temperatur beständig, bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ist das Sulfammonium vollkommen dissoziiert.“

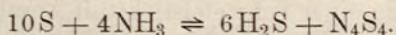
Lebeau und Damoiseau<sup>1)</sup> führen die geringe Bildung von Schwefelwasserstoff, die beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Sulfammonium im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet wird, auf die Gegenwart von Spuren Wasser zurück. Im übrigen stellen sie sich auf den Standpunkt, daß bisher nichts beobachtet sei, was die Schlüsse Moissans betreffs der Existenz des Sulfammoniums als einer Verbindung vom Typ Ammonium erschüttern könne. Mit dieser letzteren Bemerkung nehmen sie auf die von Ruff und Geisel<sup>2)</sup> im Jahre 1905 veröffentlichten Untersuchungen Bezug, welche die Verfasser zu dem Schlusse kommen ließen, daß das Sulfammonium mindestens zwei ihrer Natur nach grundverschiedene Reaktionsprodukte des Schwefels mit Ammoniak (in einfacher Mischung oder in chemischer Verbindung) enthalten müsse und zwar einerseits wohl Schwefelwasserstoff, andererseits eine Schwefelstickstoffverbindung, wie z. B. ein Thiodiimid oder Dithiodiimid, so daß seiner Bildung etwa folgende Gleichungen zugrunde zu legen wären:



<sup>1)</sup> Lebeau und Damoiseau, Compt. rend. **144**, 1422—1424 [1907].

<sup>2)</sup> Ruff und Geisel, Ber. **38**, 2659 [1905].

Es war ihnen gelungen, einerseits im Sulfammonium die Gegenwart von Schwefelwasserstoff und diejenige der oben genannten Schwefelstickstoffverbindungen nachzuweisen, andererseits auch umgekehrt aus diesen Schwefelstickstoffverbindungen und Schwefelwasserstoff das Sulfammonium zu synthetisieren. Die quantitative Prüfung des Verlaufs der Reaktion führte zu der schematischen Gleichung:



Durch Zugabe von Silberjodid zur Sulfammoniumlösung wurde der Schwefelwasserstoff so lange ausgefällt, bis die Blaufärbung der Sulfammoniumlösung eben verschwand; im Filtrat vom Silbersulfid wurde dann die Gegenwart von Schwefelstickstoff nachgewiesen. Daß die Sulfammoniumlösung tatsächlich Schwefelwasserstoff enthielt, wurde durch Abdunsten, Überleiten eines Wasserstoffstromes und Waschen mit Bleinitrat einwandsfrei nachgewiesen. Um den Einfluß der Schwefelammoniumkonzentration auf das durch obige Gleichung charakterisierte Gleichgewicht zu erbringen, lösten Ruff und Geisel Schwefelstickstoff in Ammoniak und leiteten bei  $-35^\circ$  vorsichtig Schwefelwasserstoff ein. Die Lösung wurde dunkler, tiefblau, heller und schließlich gelb. Der Überschuß von Schwefelammonium löste den Schwefel zu Polysulfid. Die Blaufärbung der Lösung führten Ruff und Geisel auf die Gegenwart kolloidal gelösten Schwefels zurück, für den das Schwefelammonium der Solbildner sei. Betreffs des Einflusses der Temperaturänderungen auf das Sulfammonium fanden Ruff und Geisel in Übereinstimmung mit Moissan, daß bei niedriger Temperatur größere Konzentrationsmöglichkeit, bei höherer kleinere vorlag und erklärten diese mit dem Dissoziationsdruck des Schwefelammoniums.

Die letzte mir über das Sulfammonium zur Verfügung stehende Arbeit war eine von Neufeld<sup>1)</sup>), im Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig angefertigte, bis jetzt nicht publizierte Diplom-Arbeit. Verfasser

<sup>1)</sup> Neufeld, Untersuchung des Sulfammoniums. Diplom-Arbeit, Danzig 1908.

---

kam darin auf Grund seiner mehr qualitativen Untersuchungen zu dem Schluß, daß Lösungen von Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak nach Zusatz der genau berechneten Menge Schwefelwasserstoff, im Gegensatz zu der Annahme von Lebeau und Damoiseau, völlig beständig und von Sulfammoniumlösungen in nichts zu unterscheiden sind. Er fand auch die von Ruff und Geisel beobachteten Beziehungen zwischen einer Schwefelstickstoff-Ammoniaklösung, in die Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, und einer Schwefel-Ammoniak(sulfammonium)lösung bestätigt, indem der Schwefelwasserstoff aus einer Schwefelstickstoffammoniaklösung, die rot wie Kaliumbichromatlösung ist, zuerst eine einer einfachen Schwefel-Ammoniaklösung entsprechende macht, und daß erst dann eine weitere Vermehrung des Schwefelwasserstoffgehaltes sowohl in Schwefel-Ammoniak-, wie in Schwefelstickstoff-Ammoniaklösungen offenbar Polysulfide bildet (Braunfärbung); in beiden Fällen führt schließlich die Steigerung des Schwefelwasserstoffgehaltes zur gleichen Endfarbe, hellgrün.

---

## I. Teil.

**Über die Lichtdurchlässigkeit einerseits von Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstofflösungen verschiedener Konzentration in Ammoniak und andererseits von Schwefel-Ammoniaklösungen.**

Diesem Teil meiner Untersuchung lag die von Ruff und Geisel angeschnittene Frage nach der Art des Zusammenhangs der Schwefel-Ammoniaklösungen mit den Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoff-Ammoniaklösungen zugrunde. Deren Beantwortung mußte auch ohne weiteres die noch fehlenden zahlenmäßigen Belege für die Identität der Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstofflösungen, mit 6 Mol. Schwefelwasserstoff auf 1 Mol. Schwefelstickstoff, mit an Schwefel gleich konzentrierten Schwefel-Ammoniaklösungen liefern. Die Untersuchung war in der Weise beabsichtigt, daß zu einer immer gleichen Menge Schwefelstickstoff und immer gleichen Menge Ammoniak Schwefelwasserstoff in steigendem Betrag hinzugegeben und dann die Lichtdurchlässigkeit der Lösung bestimmt wurde. Es ergaben sich aber hierbei drei erhebliche Schwierigkeiten:

1. zeigte sich in den Vorversuchen, daß das Absorptionsvermögen von Schwefel-Ammoniaklösungen so groß war, daß nur mit außerordentlich verdünnten Lösungen gearbeitet werden konnte — mit Lösungen, die nicht mehr als 3 mg Schwefel bzw. 2 mg Schwefelstickstoff auf 15 ccm flüssigen Ammoniaks enthalten durften. — Diesen geringen Schwefelstickstoffmengen entsprachen ähnlich geringe Schwefelwasserstoffmengen (0,2—4,5 ccm), die abgemessen und restlos in die Schwefelstickstoff-Ammoniaklösungen eingeführt werden mußten.

2. Die Einführung des Schwefelwasserstoffs mußte, da Neufeld schon festgestellt hatte, daß Schwefelstickstoff-

Ammoniaklösungen außerordentlich empfindlich gegen den Luftsauerstoff sind, und nachdem Lebeau wahrscheinlich gemacht hatte, daß auch selbst sehr geringe Mengen Feuchtigkeit ihre Zusammensetzung erheblich ändern können, unter vollkommenem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit vor sich gehen.

3. Die Reaktion des Schwefelstickstoffs mit dem Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff verlief so langsam, daß sich das Gleichgewicht bei den meisten Konzentrationen erst nach ca. 40 Tagen eingestellt hatte. Bei den Lösungen, die noch überschüssigen Schwefelstickstoff enthielten, kam hinzu, daß sich der Schwefelstickstoff, wie schon Ruff und Geisel beobachtet hatten, in einer solchen Lösung allmählich in Schwefel und Stickstoff zersetzt. Die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit mußte also über längere Zeiträume hin ausgeführt werden, und nur solche Lichtdurchlässigkeiten verschiedener Lösungen konnten miteinander verglichen werden, bei denen Konstanz eingetreten war.

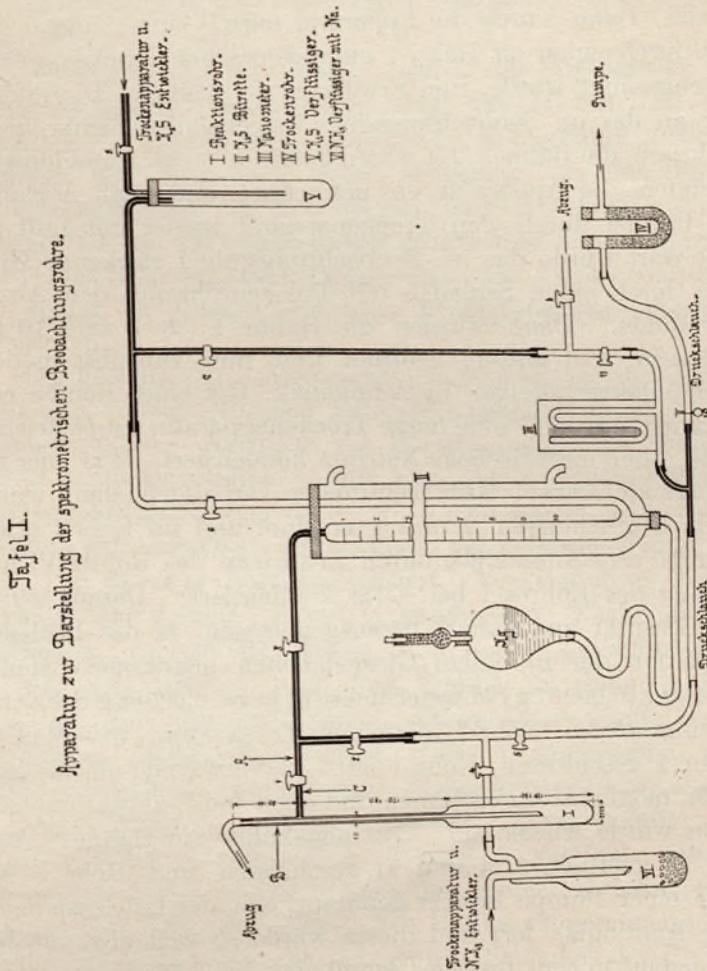
Mit welchen Mitteln und auf welche Weise versucht wurde, diesen sich bietenden Schwierigkeiten zu begegnen, soll durch Beschreibung der hierzu verwandten Apparatur und der sich ergebenden Arbeitsweise im Folgenden dargetan werden.

### Apparatur und Arbeitsweise.

#### Herstellung der zu den spektrometrischen Beobachtungen verwandten Lösungen und Reinheit der Ausgangsstoffe.

Die Rohre, welche die für die spektrometrischen Untersuchungen erforderlichen Lösungen enthielten, besaßen eine Gesamtlänge von 44—46 cm und hatten in ihrem unteren Teil in Höhe von 17—18 cm einen äußeren Durchmesser von 22—23 mm, während ihr oberer Teil in Höhe von 27—28 cm nur einen solchen von 10 mm besaß. An dem oberen Teil befand sich ungefähr in der Höhe von 35—37 cm ein seitlicher Ansatz von Kapillarrohr, an den bei jedem Versuch ein Kapillarhahn angeschmolzen wurde. Der untere Teil des Rohres war bis zu 15 cem kalibriert. Die Arbeitsweise läßt

sich am besten an der Hand der in Tafel I gezeichneten vollständigen Apparatur erläutern (Tafel I). Zunächst wurde das sorgfältig getrocknete Beobachtungsrohr I, nachdem der



Kapillarhahn 1 angeschmolzen war, an das Kapillarrohr der Apparatur bei A angeschmolzen, so daß die ganze Leitung von der Schwefelwasserstoffbürette II bis zum Beobachtungsrohr I nur aus Glas bestand. Es geschah dies deshalb, weil sich bei Verwendung von Druckschlauch als Verbindung beim

nachherigen Überfüllen des Schwefelwasserstoffs Unzulänglichkeiten ergeben hatten, die darin bestanden, daß ein geringer Teil des Schwefelwasserstoffs von dem Druckschlauch bzw. der zum Dichten verwandten Gummilösung absorbiert wurde. Dann wurde die Apparatur mittels eines Luftstromes, der durch einen an Hahn 4 angeschlossenen Trockenapparat durchgesaugt wurde, und erwärmen getrocknet. Die Pumpe war an das im Beobachtungsrohr I steckende Glasrohr angeschlossen, die Hähne 1, 2, 4 waren geöffnet, 3 und 5 geschlossen. Nachdem die Apparatur so getrocknet und nach Abstellen der Pumpe durch den Trockenapparat wieder mit Luft gefüllt war, wurde das im Beobachtungsrohr I steckende Glasrohr durch einen Schlauch mit Trockenrohr mit dem Abzug verbunden. Dann wurden die Hähne 1, 2, 7 und 10 geschlossen, 5, 9 und 11 geöffnet und nun zunächst in dem Ammoniakverflüssiger VI Ammoniak, das einer Bombe entnommen war und eine lange Trockenapparatur durchstrichen hatte, über metallischem Natrium kondensiert. War hier die genügende Anzahl Kubikzentimeter vorhanden, dann wurde Hahn 5 geschlossen, 2 und 1 geöffnet und im Rohr I etwas über 15 ccm Ammoniak durch erwärmen des Rohres VI und Kühlen des Rohres I bei  $-78^{\circ}$  kondensiert. Darauf wurde das Glasrohr aus Rohr I herausgenommen, in das Beobachtungsrohr die in einem Glasgefäßchen abgewogene Menge Substanz (0,00207 g Schwefelstickstoff bzw. 0,00356 g Schwefel) hineingeworfen, Rohr I mit einem Trockenrohr verschlossen, Hahn 1 geschlossen, Rohr I auf  $-33^{\circ}$  erwärmt, um die Luft zuvor möglichst zu entfernen und oben bei B abgeschmolzen. Dann wurde wieder auf  $-78^{\circ}$  abgekühlt, die Hähne 1, 2, 5 und 10 geöffnet, 3, 4 und 11 geschlossen und Rohr I mit Hilfe einer Pumpe luftleer gepumpt; mit der Luft zusammen ging Ammoniak fort und dieses wurde so weit abgedunstet, bis genau 15 ccm flüssiges Ammoniak bei  $-78^{\circ}$  in dem Rohr vorhanden waren; dann wurden die Hähne 1 und 2 geschlossen, Schwefelwasserstoff, wie später beschrieben, in die Bürette II gefüllt und von dort in das Kapillarrohr zwischen Hahn 1, 2 und 3, das als Reservoir für den Schwefelwasserstoff vor dem Überführen in das Rohr I diente, durch Öffnen des Hahnes 3 abgelassen. War dies geschehen, wurde Hahn

3 geschlossen und der Schwefelwasserstoff durch Öffnen von Hahn 1 über dem im Rohr I durch Abkühlen mit flüssiger Luft festgemachten Ammoniak kondensiert. Auf diese Weise wurden durch Einführen genau gemessener Volumina von Schwefelwasserstoff die verschiedenen konzentrierten Lösungen hergestellt.

Nach Schließen von Hahn 1 wurde das Kapillarrohr bei C abgeschmolzen, dann wurde über den oberen Teil des Rohres I ein Kühlmantel mit fester Kohlensäure übergeschoben, das Ammoniak etwas aufgetaut, um den festen Schwefelwasserstoff in dem oberen Rohrteil herunterzulösen und schließlich das Ganze wieder eingefroren. So vorbereitet wurde das Rohr bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, um später zu spektrometrischen Beobachtungen verwandt zu werden.

Die Füllung der Schwefelwasserstoffbürette II mit reinem luft- und wasserstofffreiem Schwefelwasserstoff geschah auf folgende Weise. Nachdem die Bürette bis zu den Hähnen 3 und 6 mit Quecksilber gefüllt war, wurden in dem Schwefelwasserstoffverflüssiger V ca. 2–3 ccm einem Kippschen Apparat entnommener, getrockneter Schwefelwasserstoff mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert. Die Hähne 8, 7 und 9 waren dazu geöffnet, 6 und 11 geschlossen. Nachdem dies geschehen, wurden die Hähne 8, 9 und 5 geschlossen, 7, 10 und 11 geöffnet, und die Pumpe in Gang gesetzt. War ein Teil des verflüssigten Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen verdampft, wurden Hahn 7 geschlossen und Hahn 6 geöffnet, wonach der Schwefelwasserstoff aus V in die Bürette II eintrat. Nachdem diese gefüllt war, wurden Hahn 6 geschlossen, 7 und 9 geöffnet. Durch Öffnen des Hahns 6 und Heben des großen Quecksilberreservoirs, das vor dem Öffnen des Hahns zu geschehen hat, wurde das Quecksilber in dem engen Schenkel der Bürette wieder bis zu dem Hahn 6 in die Höhe gebracht. Dann konnte, nachdem der Hahn 6 geschlossen und der Stand des Quecksilberniveaus in der Bürette abgelesen war, das Überführen des Schwefelwasserstoffs in den Raum zwischen den Hähnen 1, 2, 3 erfolgen. Zur Kontrolle, daß der Schwefelwasserstoff durch das Ammoniak vollständig absorbiert worden war,

wurden vor und nach dem Versuch die Kubikzentimeter, die das Reservoir 1, 2, 3 faßte, gemessen. Sämtliche Schlauchverbindungen der Apparatur waren durch Gummilösung sorgfältig gedichtet.

Der Schwefelstickstoff, durch mehrmaliges Umkristallieren gereinigt, zeigte den dem reinen Schwefelstickstoff zukommenden Schmelzpunkt. Eine Analyse des kristallisierten Schwefels, der stets getrocknet in Pulverform verwandt wurde, ergab einen Reinheitsgrad von 100,00 bzw. 99,94 %.

#### Ausführung der spektrometrischen Beobachtungen.

Die Lichtdurchlässigkeitsbeobachtungen geschahen mit dem von Krüß<sup>1)</sup>, Hamburg, gelieferten Universalspektralapparat, der mit dem Vierordtschen, von Krüß verbesserten Doppelspalt ausgerüstet war; sie wurden so ausgeführt, daß die Beobachtungsrohren in ein innen geschwärztes Messingrohr eingeführt wurden, das vorn und hinten mit einem schmalen Spalt und im Innern mit einer Papierhülse zum festen Sitz der Röhren versehen war; sie wurden in der ein für alle Mal fest aufgestellten Messingröhre in solcher Höhe befestigt, daß die Flüssigkeitsoberfläche im Rohr genau mit der Trennungslinie des Doppelpaltes zusammenfiel. Man erhielt so zwei Spektren übereinander, von denen das eine von dem frei durch den Apparat gegangenen Licht, das andere von dem durch die Flüssigkeit geschwächten stammte. Bei der Messung wurde der freie Spalt so weit verengt, bis Gleichheit in der Helligkeit der jeweils beobachteten Teile des Spektrums eingetreten war. Dadurch, daß der untere Spalt (derjenige der Lösung) stets um 100 Trommelteilstreiche aufgedreht verblieb, las man dann an der Trommel des oberen Spaltes direkt den prozentualen Gehalt des von der Lösung absorbierten Lichtes ab. Der Okularspalt des Apparates hatte bei den Messungen stets dieselbe Weite von 60 Teilstreichen. Um Ungleichheiten in den Ablesungen, hervorgerufen durch event. Verschiedenheiten der Glaswand des Rohres, zu ele-

<sup>1)</sup> Krüß, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. Verlag Voß, Hamburg und Leipzig 1909.

minieren, wurden an jedem Rohr stets 4 Beobachtungen ausgeführt, indem das Rohr nach jedesmaliger Messung um  $90^{\circ}$  gedreht wurde. Als Lichtquelle diente ein Auerbrenner, dessen geringe Schwankungen der Leuchtkraft bei meinen Messungen nicht stören konnten, da stets beide Spektren in gleichem Maße davon betroffen wurden. Auch die während der Beobachtungen um ca.  $3^{\circ}$  schwankende Temperatur hatte auf die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen nachweislich keinen Einfluß.

### Versuchsergebnisse der spektrometrischen Beobachtungen.

Im Folgenden möchte ich nun zunächst einen Überblick über das bei den spektrometrischen Untersuchungen erzielte Resultat geben bezüglich der Farbe der zu den Beobachtungen verwandten Lösungen, bezüglich der absoluten Lichtdurchlässigkeiten und ihrer Änderung mit Konzentration und Zeit, sowie schließlich bezüglich des Vergleichs der Schwefel-Ammoniak- und der Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösungen.

### Die Farbe der Lösungen und die Übereinstimmung der Schwefel-Ammoniak- und der Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösungen.

Was zunächst die Farbe der Lösungen der Durchsicht betrifft, so löst sich der Schwefelstickstoff in einer Menge von 0,00202 0,00207 g im geschlossenen Rohr in 15 cem flüssigem Ammoniak bei Steigerung der Temperatur von  $-78^{\circ}$  bis Zimmertemperatur zuerst mit gelber Farbe, die bei geringer Schwefelwasserstoffkonzentration erst am nächsten Tage, bei größerer schon am selben Tage in grün übergeht. Während bei geringer Schwefelwasserstoffkonzentration die Farbe dann mit steigendem Schwefelwasserstoffgehalt, wie Tabelle II es wiedergibt, über grün und blaugrün zu rot und blau-violetten Lösungen führt, ändert sich die Farbe bei größerer Schwefelwasserstoffkonzentration über blaugrün mit verschieden stark violetten Tönen in hellgrün und hellgrünlich (Tabelle II).

Tabelle 2.  
Farbe der Schwefel-Ammoniaklösungen.

| Rohr<br>Nr. | $N_4S_4$<br>g | $NH_3$<br>cem | $H_2S$<br>cem | Mole<br>$N_4S_4 : H_2S$ | Farbe der Lösungen $t = 18^\circ$<br>bei Tageslicht | Farbe der Lösungen $t = 18^\circ$<br>bei Gaslicht | Alter d.<br>Röhren |
|-------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|---|---|--------------------|
| 9           | 0,00207       | 15            | —             | —                       | hellgelb  | hellgelb  | 6 Tg.              |
| »           | »             | »             | —             | —                       | hellblauviolett                                     | rot   | 143 »              |
| 4           | 0,00202       | »             | 0,20          | 1 : 0,81                | dunkelrot-violett                                   | dunkelrot-violett                                 | 148 »              |
| 7           | 0,00206       | »             | 0,45          | 1 : 1,8                 | blaugrün  | blaugrün  | 14 St.             |
| »           | »             | »             | »             | »                       | blauviolett   | blauviolett                                       | 2 Tg.              |
| »           | »             | »             | »             | »                       | »   | »   | 8 »                |
| »           | »             | »             | »             | »                       | dunkelgrün  | blaugrün  | 141 »              |
| 17          | 0,00207       | »             | 1,00          | 1 : 3,96                | blaugrün  | »   | 3 St.              |
| »           | »             | »             | »             | »                       | »   | »   | 129 Tg.            |
| 19          | 0,00207       | »             | 1,22          | 1 : 4,84                | dunkelgrün  | dunkelblau-grün                                   | 126 »              |
| 3           | 0,00207       | »             | 1,30          | 1 : 5,15                | blauviolett mit schwachem roten Ton                 | blauviolett mit schwachem roten Ton               | 16 St.             |
| »           | »             | »             | »             | »                       | schwach viol.                                       | schwach viol.                                     | 111 Tg.            |
| »           | »             | »             | »             | »                       | blaugrün mit schwach violett. Ton                   | blaugrün mit schwach violett. Ton                 | 150 »              |
| 6           | 0,00207       | »             | 1,50          | 1 : 5,95                | »   | blaugrün  | 1 »                |
| »           | »             | »             | »             | »                       | dunkelgrün  | dunkelblau-grün                                   | 152 »              |
| 30          | 0,00207       | »             | 1,54          | 1 : 6,11                | »   | »   | 105 »              |
| 34          | 0,00206       | »             | 1,52          | »                       | »   | »   | 95 »               |
| 20          | 0,00206       | »             | 1,63          | 1 : 6,52                | »   | »   | 125 »              |
| 41          | 0,00207       | »             | 1,64          | 1 : 6,5                 | »   | »   | 72 »               |
| 29          | »             | »             | 1,69          | 1 : 6,7                 | »   | »   | 106 »              |
| 28          | »             | »             | 1,76          | 1 : 6,9                 | »   | »   | 109 »              |
| 31          | 0,00206       | »             | 1,8           | 1 : 7,2                 | »   | »   | 105 »              |
| 22          | »             | »             | 1,89          | 1 : 7,56                | »   | »   | 121 »              |
| 35          | 0,00205       | »             | 2,01          | 1 : 8,07                | »   | sehr blaugrün                                     | 95 »               |
| 15          | 0,00207       | »             | 2,10          | 1 : 8,33                | sehr dunkel-grün                                    | blaugrün  | 132 »              |
| 24          | »             | »             | 2,15          | 1 : 8,53                | dunkelgrün  | dunkelgrün  | 120 »              |
| 2           | 0,00204       | »             | 2,25          | 1 : 9,07                | blaugrün  | blaugrün  | 3 St.              |
| »           | »             | »             | »             | »                       | grün  | grün  | 19 Tg.             |
| »           | »             | »             | »             | »                       | dunkelgrün  | dunkelgrün  | 154 »              |
| 16          | 0,00204       | »             | 2,40          | 1 : 9,67                | hellgrün  | hellgrün  | 132 »              |
| 14          | »             | »             | 2,60          | 1 : 10,48               | grün  | grün  | 15 St.             |
| »           | »             | »             | »             | »                       | hellgrün  | hellgrün  | 132 Tg.            |
| 39          | 0,00206       | »             | 2,61          | 1 : 10,44               | »   | »   | 76 »               |
| 26          | 0,00207       | »             | 2,75          | 1 : 10,91               | »   | »   | 118 »              |
| 1           | 0,00206       | »             | 3,05          | 1 : 12,2                | »   | »   | 154 »              |
| 23          | 0,00207       | »             | 3,58          | 1 : 14,2                | hellgrün  | hellgrün  | 120 »              |
| 18          | »             | »             | 4,10          | 1 : 16,27               | hellgrün  | hellgrün  | 128 »              |
| 33          | 0,00206       | »             | 4,23          | 1 : 16,92               | hellgrün  | hellgrün  | 98 »               |
| 40          | »             | »             | 4,50          | 1 : 18,00               | hellgrün  | hellgrün  | 73 »               |

| Rohr<br>Nr. | S<br>g  | NH <sub>3</sub><br>cem | H <sub>2</sub> S<br>cem | Mole<br>S : H <sub>2</sub> S | Farbe der Lösung |                                  | Alter d.<br>Röhren<br>Tage |
|-------------|---------|------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------|----------------------------------|----------------------------|
|             |         |                        |                         |                              | bei Tageslicht   | bei Gaslicht                     |                            |
| 11          | 0,00354 | 15                     | —                       | —                            | blaugrün         | blaugrün                         | 2                          |
| »           | »       | »                      | —                       | —                            | »                | blaugrün mit schwachem roten Ton | 3                          |
| »           | »       | »                      | —                       | —                            | dunkelgrün       | dunkelblau-grün                  | 137                        |
| 12          | »       | »                      | 0,70                    | 1:8,8                        | »                | »                                | 4                          |
| »           | »       | »                      | »                       | »                            | »                | dunkelgrün                       | 135                        |
| 27          | 0,00357 | »                      | 1,27                    | 1:11,1                       | hellgrün         | hellgrün                         | 119                        |

Die Röhren, die an Stelle von Schwefelstickstoff Schwefel als gelösten Körper enthielten, zeigten ohne Zusatz von Schwefelwasserstoff nach 2 Tagen eine blaugrüne Farbe, der sich nach 3 Tagen ein schwacher rotvioletter Ton beimischte, um nach 150 Tagen noch vorherrschend dunkel blaugrün zu erscheinen. Steigende Mengen Schwefelwasserstoff bewirkten auch hier eine Änderung der Farbe über dunkelgrün nach hellgrün. Die Schwefel-Ammoniakröhren mit hohem Schwefelgehalt, wie sie z. B. zur Bestimmung der Erstarrungstemperaturen verwandt wurden, zeigten sämtlich äußerst intensive tiefrote-violette Farbtöne. Die Beobachtungen beziehen sich auf durchfallendes Licht und sind, wie auch die Tabelle II angibt, sowohl bei Tages- als auch bei Gaslicht gemacht. Es zeigte sich dabei, daß das Grün verschiedener Röhren, das bei Tageslicht absolut rein erschien, sich bei der Beobachtung im Gaslicht durch Hinzutreten roter und violetter Töne in vorherrschend blaugrün verwandelte. Wie aus der Tabelle weiter ersichtlich, zeigten das Schwefel-Ammoniakrohr ohne Schwefelwasserstoff und das Schwefelstickstoff-Ammoniakrohr mit Schwefelwasserstoff, indem sich Schwefelstickstoff zu Schwefelwasserstoff verhielt wie 1:5,95, ebenso wie auch die Schwefel-Ammoniak-Schwefelwasserstoffrohre 1:8,8 und 1:11,1 mit den entsprechenden Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstoffröhren 1:9,07 und 1:10,91 bezüglich der Farben: dunkelblaugrün, dunkelgrün, hellgrün absolute Identität, die dann später auch durch spektrometrische Beobachtungen bezüglich der Bandenbreite und Lichtdurchlässigkeit bestätigt gefunden wurde. Die von Ruff



und Geisel aufgestellte Behauptung, daß man aus Schwefelstickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff die Sulfammoniumlösung synthetisieren könne, wurde somit auch auf spektrometrischem Wege bewiesen.

Die Lichtdurchlässigkeit der einzelnen Schwefel-Ammoniaklösungen, ihre Änderung mit Konzentration und Zeit und die Übereinstimmung der Schwefel-Ammoniak- und der Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösung.

Breite der Absorptionsbanden und ihre Änderung mit der Konzentration und Zeit.

Tafel III und Tabelle IV geben das Resultat meiner Messungen bezüglich der Breite der Absorptionsbanden; sie können trotz der großen Schwierigkeit, die Ränder der Absorptionsbanden genau festzustellen, und trotz der Extrapolation der Meßresultate auf den 40. Tag, wie sie weiter unten ausgeführt ist, doch insofern ziemliche Genauigkeit beanspruchen, als ihre Änderung mit der Konzentration der Änderung der in Tafel VI gezeichneten Lichtdurchlässigkeiten für bestimmte Wellenlängen völlig parallel geht. Als Abscisse habe ich in Tafel III die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, als Ordinate die Schwefelwasserstoffkonzentration, als Zahlmoleküle Schwefelwasserstoff auf ein Mol. Schwefelstickstoff, aufgetragen.

Wir finden durchgehend bei sämtlichen Schwefelammoniakröhren im Spektrum zwei Banden, von denen die erste sich über einen kleinen Teil von rot bezw. orange, das ganze gelb und einen Teil von grün erstreckt, während die zweite das violett ganz oder teilweise verdeckt. Das Schwefelammoniakrohr mit dem sogenannten Sulfammonium zeigt ein Absorptionsband über einen Teil des orange, das ganze gelb und einen Teil des grün von der Wellenlänge 5714—6803 und ein zweites Band im violett beginnend bei 4454. Die rechte Seite des sich im violett befindenden Bandes ließ sich bei sämtlichen Röhren nicht mehr ermitteln. Charakteristisch ist noch die äußerst geringe Absorption einer Schwefelstickstoff-Ammoniaklösung, wie sie sich in der Tabelle IV durch

das schmale Absorptionsband in gelb von 6080—6114  $\lambda$  kennzeichnet. In Tabelle IV sei noch besonders auf die mit S näher bezeichneten Daten für die Röhren mit Zusatz von reinem Schwefel an Stelle von Schwefelstickstoff hingewiesen. Während das Schwefelstickstoffrohr mit der Konzentration 1:5.95 die Wellenlängen 6803, 5686 und 4519 als Bandenränder aufweist, zeigt das sogenannte Sulfammoniumrohr

Tafel III.

Bandenbreite der Absorptionsspektren. [extrapoliert auf den 40. Tag]

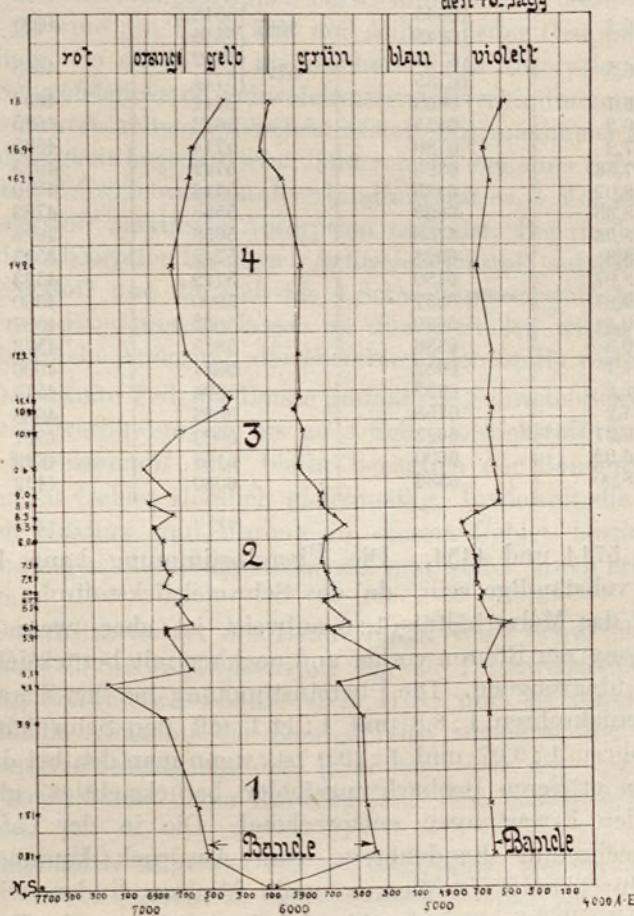


Tabelle IV.

Bandenbreite der Absorptionsspektren (extrapoliert auf den 40. Tag).

| Konzentration<br>$N_4S_4 : H_2S$ | Beginn der<br>Bande I, Å—E | Ende der<br>Bande I | Beginn der<br>Bande II |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|
| reiner $N_4S_4$                  | 6114                       | 6080                | —                      |
| 1 : 0,81                         | 6533                       | 5382                | 4567                   |
| 1,8                              | 6600                       | 5442                | 4600                   |
| 3,96                             | 6825                       | 5466                | 4600                   |
| 4,84                             | 7218                       | 5630                | 4607                   |
| 5,1                              | 6645                       | 5228                | 4641                   |
| 5,95                             | 6803                       | 5686                | 4519                   |
| $S + NH_3$                       | 6803                       | 5714                | 4454                   |
| 6,1                              | { 6645<br>6645             | 5567 { 5518<br>5616 | 4600                   |
| 6,5                              | { 6735<br>6735             | 5728 { 5742<br>5714 | 4668                   |
| 6,7                              | 6668                       | 5644                | 4654                   |
| 6,9                              | 6825                       | 5672                | 4695                   |
| 7,2                              | 6780                       | 5714                | 4695                   |
| 7,56                             | 6825                       | 5742                | 4695                   |
| 8,07                             | 6825                       | 5714                | 4750                   |
| 8,33                             | 6899                       | 5588                | 4793                   |
| 8,53                             | 6758                       | 5658                | 4688                   |
| S 8,8                            | 6928                       | 5742                | 4533                   |
| 9,07                             | 6780                       | 5742                | 4533                   |
| 9,67                             | 6957                       | 5900                | 4560                   |
| 10,44                            | 6690                       | 5863                | 4587                   |
| 10,9                             | 6386                       | 5925                | 4573                   |
| S 11,1                           | 6352                       | 5894                | 4600                   |
| 12,2                             | 6659                       | 5894                | 4573                   |
| 14,2                             | 6758                       | 5863                | 4668                   |
| 16,27                            | 6623                       | 6003                | 4587                   |
| 16,92                            | 6600                       | 6148                | 4623                   |
| 18,00                            | 6386                       | 6080                | 4492                   |

6803, 5714 und 4454. Die Übereinstimmung kann keine ganz vollständige sein, da das Schwefelstickstoffrohr nicht genau das Molverhältnis 1 : 6 aufweist, ist aber, wenn man den Gang der Röhren vorher und nachher mit berücksichtigt, völlig überzeugend. Die Übereinstimmung bei den Schwefel-Ammoniakrohren 1 : 8,8 und 1 : 11,1 mit den Schwefelstickstoffrohren 1 : 9,07 und 1 : 10,9 ist, wenn man den bei diesen Rohren größeren Beobachtungsfehler berücksichtigt, ebenfalls den Erwartungen entsprechend. Die in der Tafel III als wechselnde Bandenbreite zum Ausdruck kommenden Lichtdurchlässigkeits-Maxima und -Minima finden wir in Tafel VI, die die Lichtdurchlässigkeitsänderungen der Röhren

mit steigendem Schwefelwasserstoffgehalt gibt, in ausgesprochendstem Maße wieder.

Tafel III läßt erkennen, daß das Absorptionsband zwischen rot und grün im ganzen untersuchten Gebiet das gelb fast völlig verdeckt; es lassen sich an ihr, unter Berücksichtigung der Schwierigkeit, die Ränder der Bande genau festzustellen, in großen Zügen nach Breite und Lage wenigstens 4 verschiedene Bestandteile erkennen und jedem dieser würden, wenn die Bandenbreite und -lage für bestimmte Verbindungen charakteristisch ist (was hier angenommen werden soll) bestimmte Verbindungsgruppen bzw. mindestens Verbindungs-paare (je eine am Ende und am Anfang jeder Gruppe) entsprechen. So sehen wir im Abschnitt 1 das Absorptionsband der Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoffverbindungen, das einerseits vom reinen Schwefelstickstoff mit maximaler Lichtdurchlässigkeit begrenzt wird, andererseits bei einer Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoffverbindung mit ca. 5 Mol. Schwefelwasserstoff maximale Absorption aufweist. Der rasche Anstieg der Absorption bis etwa 1 Schwefelstickstoff auf 1 Schwefelwasserstoff und die sich bis 4 Schwefelwasserstoff gleichbleibende Bandenbreite lassen an diesen Stellen wieder eine grundsätzliche Änderung der absorbierenden Stoffe vermuten.

Der zweite Teil der Bande umfaßt die Schwefel-Schwefelwasserstoffverbindungen bis zu 1 Schwefelstickstoff auf 8,3 Schwefelwasserstoff und bleibt bezüglich der Bandenbreite im ganzen Gebiet ziemlich gleichmäßig. Inwieweit die zahlreichen Maxima und Minima in diesem Gebiet bestimmte Verbindungen charakterisieren, soll erst weiter unten erörtert werden.

Das dritte Gebiet der Bande reicht von 1 Schwefelstickstoff auf 8,3 Schwefelwasserstoff bis zu 1 Schwefelstickstoff auf 10,9 Schwefelwasserstoff, d. h.  $H_2S_3$  und ist durch die allmäßliche Abnahme der Bandenbreite zunächst mit einer Bandenverschiebung aus dem grün nach dem gelb hin und dann auch durch einen Rückzug aus dem orange gekennzeichnet.

Schließlich folgt der vierte Bandenteil, welcher ohne irgend welche plötzlichen Bandenverschiebungen seine maximale Breite etwa dort erreicht, wo auch die Verbindung

$\text{H}_2\text{S}_2$  in maximaler Menge vorhanden sein müßte; dahinter zeigen die Lösungen gleichmäßige weitere Aufhellung, indem sich ihre Größe derjenigen einer reinen Schwefelammoniumlösung immer mehr nähert, die unter den hier gewählten Versuchsbedingungen überhaupt keine Absorption mehr erkennen läßt.

Bezüglich der Änderung des Absorptionsbandes mit zunehmendem Alter der Röhren ergab sich verschiedentlich die auffallende Tatsache, daß die Lichtdurchlässigkeit im rot ständig in Abnahme begriffen war oder doch wenigstens Konstanz zeigte, obwohl der linksseitige Rand der Bande immer weiter nach rechts aus dem rot fortrückte.

#### Die Lichtdurchlässigkeit einzelner Schwefel-Ammoniakrohre für bestimmte Wellenlängen und ihre Änderung mit der Zeit.

Die Lichtdurchlässigkeit aller Lösungen wurde für 6 verschiedenen Wellenlängen (4690, 4795, 5050, 5250, 6900, 7240) durch direkte Beobachtung mit dem Auge an bestimmter Stelle im Spektrum festgestellt und in Skalenteilen des Spektralapparates die zugehörigen Stellen notiert. Zur Eichung der Skala diente mir das Sonnenspektrum und die Spektren von Wasserstoff, Lithium-, Kalium-, Natrium-, Rubidium-, Cäsium-, Baryum-, Strontium-, Kadmium- und Zinksalzen.

Die Messungen wurden von Zeit zu Zeit wiederholt, da sich bald herausstellte, daß die Lichtdurchlässigkeit einiger Röhren nur sehr langsam konstant wurde. Es ergaben sich dabei Änderungen der Lichtdurchlässigkeit, wie sie in Tafel V mit den Figuren 1–8 veranschaulicht sind (Tafel V). Als Abszisse ist stets die Zeit, als Ordinate die Lichtdurchlässigkeit in Prozenten aufgetragen. Die Lichtdurchlässigkeiten bedeuten den durch die Schwefel-Ammoniaklösungen prozentual durchgelassenen Teil des auf die Röhren aufgefallenen Lichtes. Ich habe einige der Kurven, in welchen ich die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der Zeit für verschiedene Röhren zum Ausdruck brachte, in den Figuren 1–8 der Tafel V zusammengestellt.

### Tafel V.

Figure 1:3.96

### Universitäts-Zeitkurven.

Figure II 165

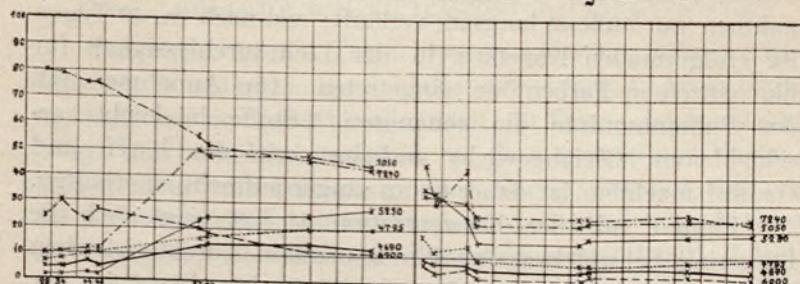


Figure III 1:8.33

Digitized by Vaidika

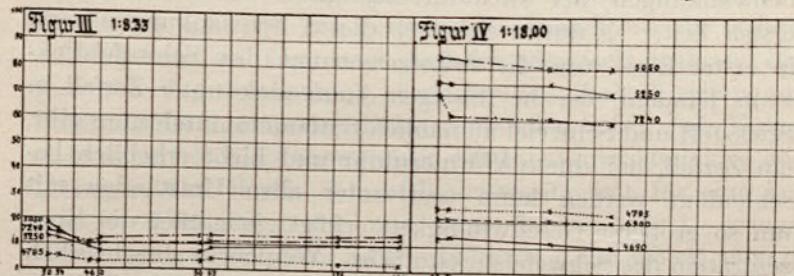


Figure 1-5.95

Figure VI. St. N.Y. - New York State Geological Survey

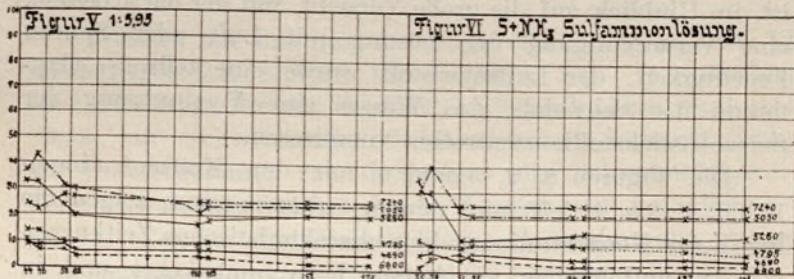
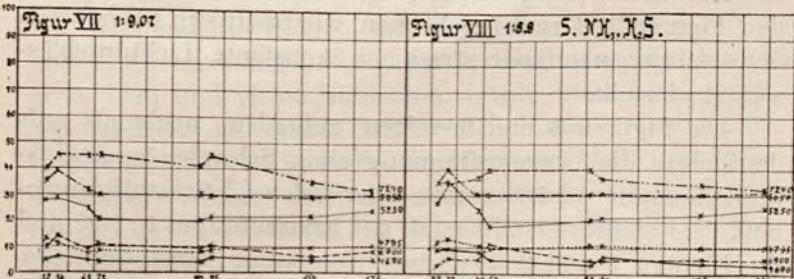


Figure VII 1:9.07

Volume VIII 1995 5 NY 25



Figur 1 zeigt, wie aber auch sämtliche andere Figuren, daß die Reaktion zwischen Schwefelstickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff entgegen den früher aufgestellten Annahmen nur äußerst langsam verläuft; erst nach ca. 40 Tagen ist einigermaßen Konstanz in der Lichtdurchlässigkeit für die einzelnen Farbtöne eingetreten. Die Annahme, daß das Sulfammonium die genannten 3 Stoffe in leicht verschiebbarem Gleichgewicht enthalte, wie sie Ruff und Geisel machten, ist daher kaum länger aufrecht zu erhalten.

Figur 1 mit der Konzentration 1:3,96 zeigt auch die für geringe Schwefelwasserstoffkonzentration charakteristischen Schwankungen der Lichtdurchlässigkeit besonders in der ersten Zeit. Es dürfte sich bei diesen Schwankungen wohl in erster Linie um die Selbstzersetzung des Schwefelstickstoffs handeln, der in flüssigen Ammoniak unter Zerfall in Stickstoff und Schwefel allmählich Sulfammoniumlösung gibt, ein Zerfall, der durch Wärmezufuhr und Licht erheblich beschleunigt werden kann und unter allen Umständen mit um so größerer Geschwindigkeit erfolgt, je größer die Konzentration des Schwefelstickstoffs ist. Weniger wahrscheinlich ist, im Hinblick auf die große Vorsicht, mit der ich arbeitete, eine Verunreinigung der Lösung mit Luft oder Spuren Feuchtigkeit: der Luftsauerstoff würde eine teilweise Oxydation des Schwefels, das Wasser eine Verringerung der Schwefelstickstoffkonzentration veranlassen.

Die Figuren 8, 2, 5 und 6 mit den Konzentrationen 1:8,8, 1:6,5, 1:5,95 und reinem Sulfammonium zeigen die für dieses Konzentrationsgebiet charakteristischen Zeitkurven mit An- und Abstieg am Anfang bzw. umgekehrt und in den Figuren 3, 4 und 7 sieht man, wie rasch sich bei höheren Schwefelwasserstoffkonzentrationen konstante Lichtdurchlässigkeit einstellt.

Die Figuren 5 und 6 zeigen außerdem: nochmals aufs deutlichste die Übereinstimmung einer Schwefel-Ammoniak-(Sulfammonium)-Lösung mit einer Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösung der Konzentration 1:5,95 und die Figuren 7 und 8 die Übereinstimmung einer Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösung 1:9,07 mit einer Schwefel-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösung 1:8,8.

Die Lichtdurchlässigkeit sämtlicher Schwefel-Ammoniakröhren für bestimmte Wellenlängen und ihre Änderung mit steigender Konzentration.

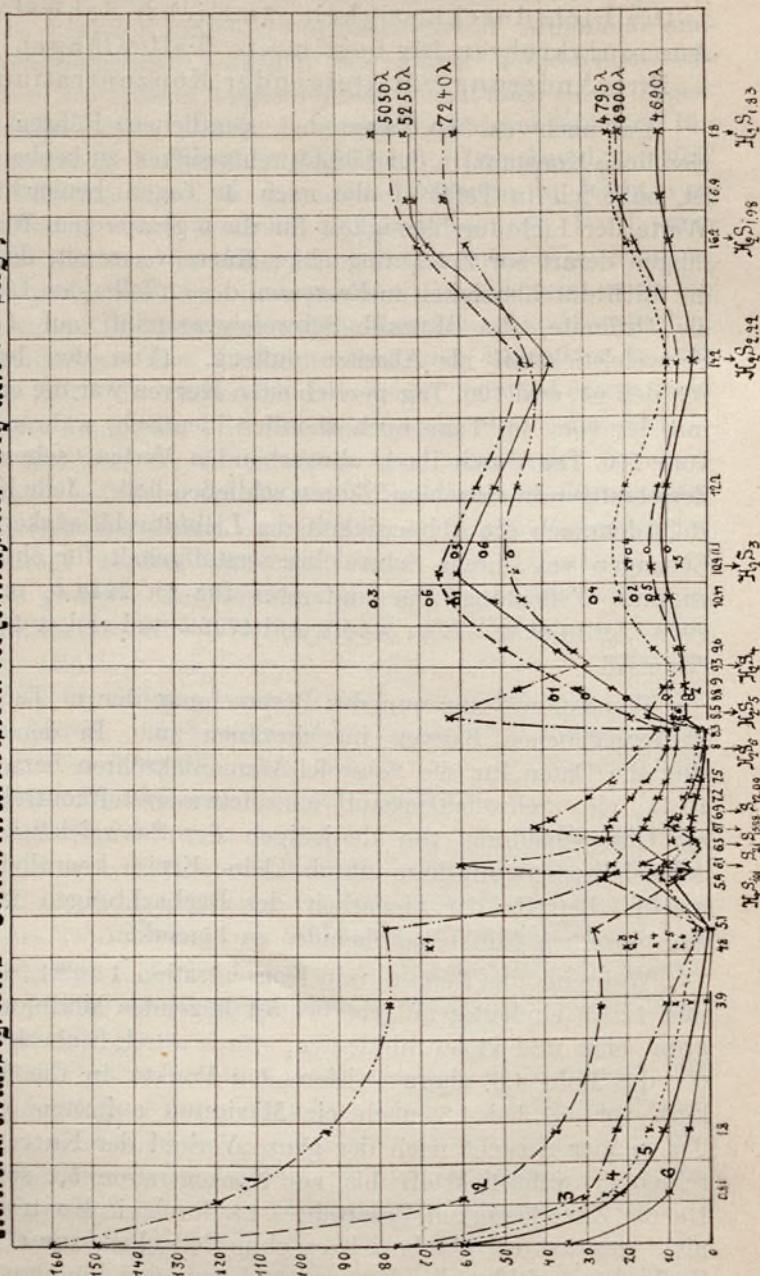
Da nach ca. 40 Tagen bei sämtlichen Röhren eine ziemliche Konstanz in der Lichtdurchlässigkeit zu beobachten ist, habe ich in Tafel VI alle nach 40 Tagen beobachteten Werte der Lichtdurchlässigkeit für die 6 gemessenen Wellenlängen derart zur Zeichnung einer Kurve verwandt, daß ich die Lichtdurchlässigkeit in Prozenten des auffallenden Lichtes als Ordinate, die Molzahl Schwefelwasserstoff auf 1 Mol. Schwefelstickstoff als Abszisse auftrug. (Von den beiden für den 65. und 100. Tag gezeichneten Kurven war die erstere mit der vom 40. Tage noch ziemlich identisch, während die vom 100. Tag durch ihren abweichenden Verlauf schon auf Zersetzung in einzelnen Röhren schließen ließ.) Jede Kurve stellt demnach die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit der Lösungen von ihrem Schwefelwasserstoffgehalt für eine bestimmte Wellenlänge dar und zwar für rot  $7240 \text{ \AA}$ , orange  $6900 \text{ \AA}$ , grün  $5250 \text{ \AA}$ , blau  $5050 \text{ \AA}$  und violett  $4795 \text{ \AA}$  und  $4690 \text{ \AA}$ . (Tafel VI.)

Wenden wir uns nun der Besprechung der in Tafel VI wiedergegebenen Kurven im einzelnen zu. In derselben sind die Daten für die Schwefel-Ammoniakröhren bzw. bei 10,44 ein Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoffkontrollrohr zur Unterscheidung von denjenigen der Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoffröhren durch kleine Kreise kenntlich gemacht. Betreffs der Sicherheit der Beobachtungen ist zu den einzelnen Punkten Folgendes zu bemerken:

Während die Röhren mit Konzentration 1 : 0,81, 1 : 1,8 und 1 : 3,9 eindeutig auf ein bei 5,1 liegendes Minimum im grün, blau und violett hindeuten, würde durch Einbeziehung der das Rohr 4,8 charakterisierenden Punkte in die Kurve kurz vor 5,1 bei 4,8 noch ein Maximum auftreten, gegen das meiner Ansicht nach der ganze Verlauf der Kurve vom reinen Schwefelstickstoff bis zur Konzentration 5,1 spricht. Da die Zuverlässigkeit des Rohres 4,8 durch ein Kontrollrohr nicht gestützt ist, glaube ich es ohne Bedenken, zumal auch Beobachtungsfehler die Abnormität begründen könnten, aus

טאל**ט**

Ueber die Wirkung der lösungsmittel auf die Konzentration des Urins. [extra publiziert auf den 40. Tag.]



der Kurve fortlassen zu dürfen. Das Minimum im rot bei 6 ist durch die beiden Rohre, das Schwefelstickstoffrohr 1:5,95 und das Schwefel-(Sulfammonium)rohr, die vollkommene Übereinstimmung ihrer Lichtdurchlässigkeit zeigen, unbedingt sicher; ebenso ist das Maximum bei 6,1 und das Minimum bei 6,5 durch die Übereinstimmung je zweier zur Kontrolle ausgeführter Beobachtungsrohre sichergestellt. Das Minimum bei 8,3 ergibt sich ohne weiteres aus dem Verlauf der Kurve zwischen 6,7 und 8,3, die andererseits dann auch wieder ein Maximum bei 6,7 sicherstellt. Das bei 9,3 liegende Minimum ist durch Verlängerung der von 8,5 und 9 und andererseits 10,9, 10,4 und 9,6 abwärts laufenden Kurven konstruiert, wobei das Rohr 1:9 durch ein Schwefelrohr 1:8,8, das Rohr 1:10,44 durch ein Kontrollrohr 1:10,48 und das Rohr 1:10,9 durch ein Schwefelrohr 1:11,1 als zuverlässig gestützt wird. Das Maximum bei 10,9 und das Minimum bei 14,2 ergeben sich durch den vorhergehenden und folgenden Verlauf der sie bildenden Kurven.

Auch in dieser Tafel lassen sich, wie bei der Bandenbreite, deutlich verschiedene Kurvenzüge auseinanderhalten. Erstens der Kurvenzug, dem die Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoffverbindungen zugrunde liegen, bis ca. 1 Schwefelstickstoff + 5 Schwefelwasserstoff, dann der Zug der Sulfammoniumderivate, der mit dem beim reinen Sulfammonium für 7240  $\lambda$  und 6900  $\lambda$  ausgesprochenen Minimum beginnt, das den durch das Zustandsdiagramm später bestätigten Hinweis des Vorliegens einer bestimmten Verbindung im reinen Sulfammonium erbringt; der Zug erreicht sein Minimum für alle Wellenlängen bei 1 Schwefelstickstoff + 8,3 Schwefelwasserstoff. Dann folgt der Kurvenzug der Polysulfide  $H_2S_5$  bis  $H_2S_2$  und schließlich das Kurvenende.

#### Diskussion der in Tafel VI erhaltenen Kurvenwerte.

Um nun die beobachteten Werte zur Beantwortung der wichtigsten dieser Arbeit zugrunde liegenden Fragen nach der Natur der zwischen Schwefelstickstoff und Schwefelwasserstoff auftretenden Verbindungen verwerten zu können, muß zunächst untersucht werden, in welcher Weise sich in

einem derartigen Kurvenzug, wie ihn Tafel VI veranschaulicht, neue Verbindungen zu erkennen geben werden. Des weiteren muß dann untersucht werden, ob die Zahl der vorhandenen Maxima oder Minima mit der Zahl der gegenwärtigen Verbindungen in irgend welchem Zusammenhang steht und endlich auch, ob die Lage dieser Maxima oder Minima Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindungen selbst gestattet. Ich folge in der Diskussion dieser Fragen im Nachstehenden folgenden Überlegungen, die von Hrn. Prof. Dr. Ruff angeregt wurden und den Inhalt einer späteren Publikation von Ruff bilden sollen.

Bezüglich der Lichtdurchlässigkeit eines gefärbten Stoffes ist zu bemerken, daß die Lichtdurchlässigkeit nach dem Beerschen Gesetz mit seiner Konzentration durch die Beziehung  $\frac{J}{J_0} = \alpha^{xd}$  zusammenhängt, in welcher  $\frac{J}{J_0}$  das Verhältnis der Menge des durchgelassenen Lichtes zu derjenigen des auffallenden Lichtes ( $J_0$ ) darstellt.  $x$  bezeichnet die Konzentration des gefärbten Stoffes und  $d$  die Schichtdicke. Die Beziehung vereinfacht sich für den bei mir vorliegenden Fall zu  $\frac{J}{J_0} = \alpha^x$ , da wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, mit stets gleicher Schichtdicke gearbeitet wurde. Die Diskussion der Frage, ob sich bei einer Mischung zweier absorbierender, chemisch nicht auf einander wirkender Stoffe das Absorptionsspektrum der einzelnen Stoffe ändere, ist noch nicht endgültig entschieden. Legen wir aber der Diskussion der Versuchsergebnisse die ziemlich allgemein verbreitete Ansicht zugrunde, daß das charakteristische Absorptionsvermögen eines Stoffes in Gegenwart eines oder mehrerer gleichfalls absorbierender, mit dem ersten chemisch nicht reagierender Stoffe nicht geändert werde, so ist die Entscheidung, in welcher Weise die Lichtdurchlässigkeit eines Gemisches mehrerer absorbierender Stoffe mit der Lichtdurchlässigkeit und Konzentration des einzelnen Stoffes im Gemische zusammenhängt, mathematischer Diskussion zugänglich.

Für den Fall des Vorliegens eines Gemisches zweier lichtabsorbierender, chemisch nicht auf einander wirkender Stoffe A und B, deren Absorptionsspektren unabhängig von

einander sind, und von denen der eine A in den anderen B oder umgekehrt übergeht, entsprechend dem Schema  $A \rightleftharpoons B$ , gilt bezüglich der Lichtdurchlässigkeit und ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der beiden einzelnen Stoffe die Gleichung

$$1) \frac{J}{J_0} = \alpha^x \beta^{1-x} = e^{x \log \alpha + (1-x) \log \beta} = e^{x (\log \alpha - \log \beta) + \log \beta}.$$

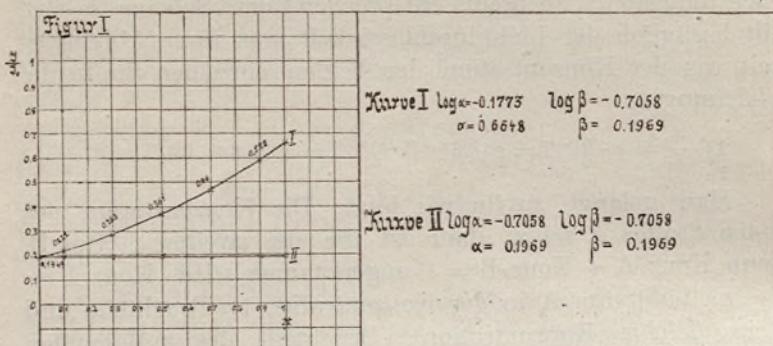
Man gelangt zu ihr wie folgt: Die Konzentration des ersten Stoffes A sei  $x$ , dann ist die des zweiten Stoffes B, wenn  $\text{Konz. A} + \text{Konz. B} = 1$  angenommen wird,  $\text{Konz. B} = 1 - x$ . Läßt nun A in der Konzentration  $1 \alpha$  Bruchteile und B in gleicher Konzentration  $\beta$  Bruchteile des auffallenden Lichtes durch, so lassen beide Verbindungen zusammen nach dem Beerschen Gesetz  $\alpha^x \beta^{1-x}$  Bruchteile des auffallenden Lichtes durch. Ist die Intensität des auffallenden Lichtes  $J_0$  und die des austretenden Lichtes  $J$ , dann werden also  $\frac{J}{J_0}$  Bruchteile des auffallenden Lichtes durchgelassen und es gilt obige Gleichung.

Da die Exponentialfunktion mit steigendem Argument stets zunimmt, so wird auch die obige Gleichung entsprechende Kurve, wenn die  $\text{Konz. A} + \text{Konz. B}$  konstant = 1 gehalten wird, für eine bestimmte Wellenlänge mit steigender Konzentration von A kein Maximum oder Minimum aufweisen (Tafel VII).

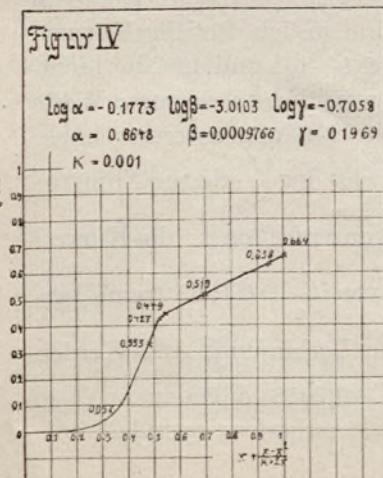
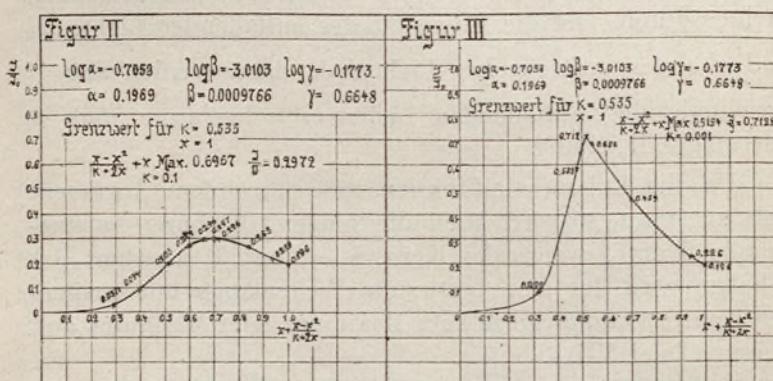
Ich habe die der Gleichung 1) entsprechende Kurve in Figur 1 (Tafel VII) gezeichnet, indem ich für die Konzentration  $x$  verschiedene Werte von 0,1—1,0 und für die Lichtdurchlässigkeiten von A und B verschiedene negative Werte  $\log \alpha = -0,1773$  und  $\log \beta = -0,7058$  angenommen habe; ich habe dabei als Ordinate statt des  $\log \frac{J}{J_0}$  dessen Numerus  $\frac{J}{J_0}$  gesetzt und als Abszisse die Konzentration  $x$ ; die Kurve I zeigt einen allmählichen Anstieg von  $\frac{J}{J_0} = 0,1969$  (reine Verbindung B) bis  $\frac{J}{J_0} = 0,6648$  (reine Verbindung A). Werden  $\log \alpha$  und  $\log \beta$  beide gleich  $-0,7058$  angenommen, so ergibt sich Kurve II als horizontal verlaufene gerade Linie.

## Tafel VII

Kombinationskurven der Lichtdurchlässigkeit für ein Gemisch zweier absorbierender Stoffe.

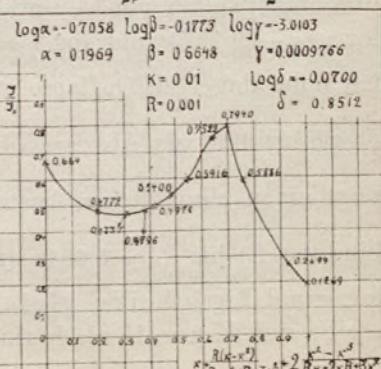


Kombinationskurven der Lichtdurchlässigkeit für ein Gemisch dreier absorbierender Stoffe.



Kombinationskurve der Lichtdurchlässigkeit für ein Gemisch von vier absorbierenden Stoffen.

Figur V



Denkt man sich in einem Fall wie z. B. bei dem meinen immer nur eine Verbindung aus der anderen hervorgehend, so würden die einzelnen je zwei Verbindungen verbindenden Kurvenzüge sich im Maximum oder Minimum aneinanderschließen. Hieran würde auch nichts geändert werden, wenn statt 1 Mol. des einen Stoffes 2, 3, 4 oder mehr Mol. des einen Stoffes in den anderen übergehen. Maxima oder Minima in einem Kurvenzug wie dem meinen wären in diesem Fall also nicht bloß sichere Kennzeichen für das Vorhandensein eines neuen Stoffes, sondern ihrer Lage nach auch bestimmt durch die Zusammensetzung dieses Stoffes.

Liegt an Stelle eines Gemisches zweier lichtabsorbierender Stoffe ein solches von drei Stoffen vor, von denen zwei in einen anderen übergehen oder umgekehrt, entsprechend dem Schema  $A + B \rightleftharpoons C$ , so gelten folgende Be trachtungen.

Zwischen den drei Stoffen A, B und C werde die Beziehung angenommen  $A + B \rightleftharpoons C$ . Für die Konzentration gelte: Konz. A + Konz. B + 2 Konz. C = 1 und für den Fall eingetretenen Gleichgewichtes  $\frac{\text{Konz. A} \cdot \text{Konz. B}}{\text{Konz. C}} = k$ . Die Bruchteile des auffallenden Lichtes, welche von jeder der drei Verbindungen bei der Konzentration 1 durchgelassen werden, seien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ . Die Konzentration von A werde = x genommen; dann ist die Konzentration von

$$B = 1 - x - 2 \text{ Konz. C}.$$

Es gilt aber auch Konz. B =  $\frac{k \cdot \text{Konz. C}}{x}$  und daher  $1 - x - 2 \text{ Konz. C} = \frac{k \cdot \text{Konz. C}}{x}$ , woraus Konz. C =  $\frac{x - x^2}{k + 2x}$  und Konz. B =  $\frac{k(1-x)}{k+2x}$ . Für die Lichtdurchlässigkeit des Gemisches der drei Verbindungen ergibt sich dann entsprechend Gleichung 1)

$$2) \frac{J}{J_0} = \alpha^x \cdot \beta^{\frac{k(1-x)}{k+2x}} \cdot \gamma^{\frac{x-x^2}{k+2x}} \text{ oder}$$

$$3) \log \frac{J}{J_0} = x \log \alpha + \frac{k(1-x)}{k+2x} \log \beta + \frac{x-x^2}{k+2x} \log \gamma,$$

$$4) \log \frac{J}{J_0} = \frac{1}{k+2x} (2x^2 \log \alpha - x^2 \log \gamma + kx \log \alpha - kx \log \beta + x \log \gamma + k \log \beta) \text{ und}$$

$$5) \log \frac{J}{J_0} = \frac{1}{k+2x} (px^2 + qx + r),$$

wenn in Gleichung 4)

$$6) p = 2 \log \alpha - \log \gamma,$$

$$7) q = k \log \alpha - k \log \beta + \log \gamma,$$

$$8) r = k \log \beta \text{ gesetzt werden.}$$

Die Ableitung von 5) nach x ergibt:

$$\frac{d \frac{J}{J_0}}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{px^2 + qx + r}{k+2x} \right)$$

und hieraus für das Maximum oder Minimum

$$9) 0 = \frac{2px^2 + 2kpx + kq - 2r}{(k+2x)^2} \text{ sowie}$$

$$x = -\frac{k}{2} \pm \sqrt{\frac{pk^2 - 2kq + 4r}{4p}}$$

bezw. wenn die Werte von 6), 7) und 8) wieder eingesetzt werden:

$$10) x = -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2 + 2k}{4} \cdot \frac{2 \log \beta - \log \gamma}{2 \log \alpha - \log \gamma}} \\ = -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2 + 2k}{4} \cdot \sqrt{\frac{2 \log \beta - \log \gamma}{2 \log \alpha - \log \gamma}}}.$$

Ein Maximum oder Minimum der Lichtdurchlässigkeit wäre also an der Stelle zu erwarten, an der das x der Gleichung 3) den Wert des x in 10) annimmt.

Abhängigkeit des Wertes von x im Maximum von der Größe k:

Die Lichtdurchlässigkeiten seien konstant für die Einheitskonzentrationen der drei Stoffe. Es wird dann im Maximum

$$11) x = -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2 + 2k}{4} \cdot K}, \text{ worin } K = \sqrt{\frac{2 \log \beta - \log \gamma}{2 \log \alpha - \log \gamma}}.$$

k findet seine Begrenzung in  $x=0$  und  $x=1$ .

Für  $x=1$  wird

$$12) k = \frac{2}{K^2 - 1} = \frac{2}{\left( \frac{2 \log \beta - \log \gamma}{2 \log \alpha - \log \gamma} \right)^2 - 1},$$

denn es ist

$$1 = -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2 + 2k}{4}} \cdot K, \quad K^2 = \frac{(k+2)^2}{k(k+2)} = \frac{k+2}{k},$$

woraus Gleichung 12) sich ergibt.

Für  $x = 0$  wird

$$13) \quad k_1 = 0 \text{ oder}$$

$$14) \quad k_2 = \frac{2}{\frac{1}{K^2} - 1} = \frac{2}{\left(\frac{2 \log \alpha - \log \gamma}{2 \log \beta - \log \gamma}\right) - 1}.$$

Zwischen den Werten von Gleichung 12) bis 14) kann  $k$  jeden beliebigen Wert annehmen und je nach dem gewählten Wert von  $k$  wird auch das Maximum zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  an beliebiger Stelle liegen können.

Ich habe in den Figuren 2, 3 und 4 der Tafel VII durch Einsetzung verschiedener Lichtdurchlässigkeiten und Konstanten einige mögliche Kurvenformen für obige Gleichung 3) zusammengestellt. Für die Konzentration  $x$  sind Werte von 0,1—1,0 gesetzt, für  $\log \alpha$ ,  $\log \beta$  und  $\log \gamma$  verschiedene negative Werte und für  $k$  0,1 bzw. 0,001. Als Ordinate ist statt des  $\log \frac{J}{J_0}$  wieder dessen Numerus  $\frac{J}{J_0}$  gesetzt und als Abszisse statt der Konzentration  $x$  allein die Konzentration  $x + \frac{x - x^2}{k + 2x}$  (entsprechend Konz. A + Konz. C).

Für Kurve 2 mit dem flachen Maximum bei 0,7 wurden die Lichtdurchlässigkeiten  $\log \alpha = -0,7058$ ,  $\log \beta = -3,0103$  und  $\log \gamma = -0,1773$  und die Konstante  $k = 0,1$  gewählt. Wird wie in Kurve 3 bei gleichen Lichtdurchlässigkeiten die Konstante auf 0,001 verkleinert, so verschiebt sich das bedeutend steilere Maximum nach 0,54, d. h., wie auch in den theoretischen Überlegungen mathematisch abgeleitet, das Maximum liegt um so näher bei Konz. A + Konz. C = 0,5, je kleiner die Gleichgewichtskonstante ist bzw. je mehr sich der Stoff A mit dem Stoff B zur Verbindung C umsetzt und je näher der Quotient der Lichtdurchlässigkeiten

$$K^2 = \frac{2 \log \beta - \log \gamma}{2 \log \alpha - \log \gamma}$$

bei 1 liegt.

Aus dem Maximalwert von  $x$  wurde die Maximalkonzentration  $x + \frac{x - x^2}{k + 2x}$  und die sich daraus ergebende maximale Lichtdurchlässigkeit  $\frac{J}{J_0}$  berechnet und in die Kurven als Höchstpunkte eingetragen. Der Grenzwert für  $k$  ist für beide Kurven natürlich identisch mit 0,535.

Wird der aus Gleichung 12) sich ergebende Grenzwert von  $k$  nach der einen oder anderen Seite hin überschritten, wie sich durch die Zeichnung der Kurve 4 in Tafel VII ergibt, wo  $\log \alpha = -0,1773$ ,  $\log \beta = -3,0103$  und  $\log \gamma = -0,7058$  und  $k = 0,001$  gewählt sind, so beobachtet man für die Gesamtdurchlässigkeit des Gemisches solange eine Diskontinuität, als diese Verbindung in meßbaren Mengen und mit hinreichend verschiedener Lichtdurchlässigkeit vorhanden ist. Überhaupt ist darauf zu achten, daß die Lichtdurchlässigkeiten der einzelnen Stoffe möglichst von einander verschieden sind, da sonst die charakteristischen Eigenheiten der Kurven nicht genügend in die Erscheinung treten.

Für ein Gemisch zweier lichtabsorbierender Stoffe, die zusammen nach dem Schema  $A + B \rightleftharpoons C$  eine lichtabsorbierende Verbindung bilden, wird sich also bei gleichmäßiger Änderung ihrer relativen Mengen und bei bestimmter Konzentration für eine bestimmte Wellenlänge ein Maximum oder Minimum zeigen. Das Vorhandensein eines solchen ausgezeichneten Punktes erlaubt dann mit Sicherheit einen Rückschluß auf die Gegenwart eines dritten Stoffes neben den beiden ersten bzw. die Bildung einer Verbindung, während umgekehrt aus dem Fehlen eines solchen Maximums oder Minimums ein Rückschluß auf das Fehlen einer solchen Verbindung nicht möglich ist. Die Lage dieses Maximums oder Minimums erlaubt ohne nähere Kenntnis von der Lichtdurchlässigkeit der Ausgangsstoffe und der Konstanten ihres Gleichgewichts mit der Verbindung, keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindung.

Die obige Diskussion gilt nur für den Fall der rein bimolekularen Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C$ ; reagieren statt 1 Mol. 2 Mol. von A, so erhalten wir durch Differentiation der Gleichung

$$\log \frac{J}{J_0} = x \log \alpha + \frac{k(1-2x)}{3x^2+k} \log \beta + \frac{x^2(1-2x)}{3x^2+k} \log \gamma$$

eine Gleichung vierten Grades für  $x$ , der so wenig übersichtliche Wurzelausdrücke zugrunde liegen, daß deren Diskussion bezüglich der Werte von  $x$  für die erwartenden Maxima oder Minima nicht zum Ziele führt. Es wäre nun natürlich auch der Fall denkbar, daß statt zweier neuer Stoffe drei aus dem ersten hervorgingen oder daß zwei der bereits gebildeten sich zu einem oder zwei neuen umsetzen würden, deren Mengen im chemischen Gleichgewicht ständen. Es ließe sich in ähnlicher Weise wie für drei Stoffe auch die Gleichung der Absorptionskurve für vier Stoffe entwickeln.

Es mögen die Beziehungen gelten:  $A + B \rightleftharpoons C$  und  $A + C \rightleftharpoons D$ .

Die Konzentrationen werden so angenommen, daß

$$\text{Konz. } A + \text{Konz. } B + 2 \text{Konz. } C + 3 \text{Konz. } D = 1$$

ist. Auch werden für den Fall eingetretenen Gleichgewichts

$$\frac{\text{Konz. } A \cdot \text{Konz. } B}{\text{Konz. } C} = k \text{ und } \frac{\text{Konz. } A \cdot \text{Konz. } C}{\text{Konz. } D} = R$$

gesetzt, und endlich seien die Lichtdurchlässigkeiten der 4 Einzelstoffe in der Konzentration 1  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ .

Man nimmt

1) Konz.  $A = x$ , dann ist Konz.  $B = 1 - x - 2 \text{Konz. } C - 3 \text{Konz. } D$ .

Konz.  $D$  ist aber  $\frac{x \cdot \text{Konz. } C}{R}$  und Konz.  $B = \frac{\text{Konz. } C \cdot k}{x}$ , daher auch  $\frac{\text{Konz. } C \cdot k}{x} = 1 - x - 2 \text{Konz. } C - 3 \frac{x \cdot \text{Konz. } C}{R}$ , woraus

$$2) \text{Konz. } C = \frac{R(x - x^2)}{Rk + 2xR + 3x^2} \text{ und}$$

$$3) \text{Konz. } B = \frac{kR(1 - x)}{Rk + 2xR + 3x^2} \text{ und}$$

$$4) \text{Konz. } D = \frac{x^2 - x^3}{Rk + 2xR + 3x^2} \text{ und somit}$$

$$5) \log \frac{J}{J_0} = x \log \alpha + \frac{Rk(1 - x)}{Rk + 2xR + 3x^2} \log \beta + \frac{R(x - x^2)}{Rk + 2xR + 3x^2} \log \gamma + \frac{x^2 - x^3}{Rk + 2xR + 3x^2} \log \delta.$$

Da die Differentiation der Gleichung ebenfalls zu einer Gleichung vierten Grades für  $x$  führt, habe ich es aus oben angeführten Gründen vorgezogen, auch für diese Gleichung durch Einsetzung möglichst verschiedener Lichtdurchlässigkeiten für  $\log \alpha = -0,7058$ ,  $\log \beta = -0,1773$ ,  $\log \gamma = -3,0103$  und  $\log \delta = -0,0700$  und der Konstanten  $k = 0,01$  und  $R = 0,001$  eine der vielen möglichen Kurvenformen zu zeichnen, indem als Ordinate wieder der Numerus  $\frac{J}{J_0}$  einge-  
tragen ist und als Abszisse die Konzentration  $x + \frac{R(x - x^2)}{Rk + 2xR + 3x^2}$   
 $+ 2 \frac{x^2 - x^3}{Rk + 2xR + 3x^2}$  (entsprechend Konz. A + Konz. C +  
2 Konz. D).

Die Kurve ergibt, wie Figur 5 in Tafel VII zeigt und wie sich schon der Kleinheit der gewählten Konstanten wegen erwarten läßt, das Auftreten nur eines Maximums und eines Minimums. Wie sich die Verhältnisse ändern, wenn die Umsetzung der Stoffe A und B zu C und von A und C zu D eine weniger vollständige ist, bezw. wenn die Konstanten  $k$  und  $R$  größere Werte annehmen, läßt sich danach ohne weiteres nicht voraussagen. Soviel aber ist jedenfalls zu behaupten, daß ausgesprochene Maxima oder Minima der geringen Mengen der auftretenden Verbindungen wegen kaum mehr zu beobachten sein werden; es sei denn, daß ganz enorm verschiedene Werte der Lichtdurchlässigkeit bei den Verbindungen vorliegen würden. Ob im letzteren Falle neben den den beiden Verbindungen entsprechenden ausgezeichneten Punkten noch weitere solche Punkte auftreten, muß erst noch eine weitere Untersuchung obiger Gleichung zeigen.

Die Betrachtungen für ein Gemisch von 4 Stoffen dürften an dieser Stelle um so eher entbehrlich sein, als sie wesentlich Neues nicht bringen und weil bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelstickstoff die gleichzeitige Gegenwart von mehr als drei Verbindungen kaum anzunehmen, jedenfalls nicht bekannt ist.

Die Überlegungen für ein Gemisch zweier bezw. dreier lichtabsorbierender Stoffe dagegen lassen sich ohne weiteres auf den in dieser Arbeit vorliegenden Fall übertragen, bei

dem es sich darum handelt, daß ein Stoff (Schwefelstickstoff) sich in seiner Lösung unter der Wirkung eines zweiten (Schwefelwasserstoff) in einen oder mehrere Stoffe umwandelt, etwa entsprechend den beiden Schemata  $A \rightleftharpoons B$  und  $C \rightleftharpoons A + B$ ; denn es wurde stets von ein und derselben Menge Schwefelstickstoff ausgegangen, und die Zugabe des Schwefelwasserstoffs konnte die Konzentration des Schwefelstickstoffs bzw. der daraus entstehenden Verbindungen nur in ähnlichem Betrag vermindern, wie die der neuen Verbindung vermehrten. Außerdem müßten, wenn unter der Wirkung des Schwefelwasserstoffs aus einem vorhandenen einer oder mehrere neue Stoffe entstanden, diese unter sich und mit dem Ausgangsstoff stets im Gleichgewicht sein, so daß man also die Summe der Konzentrationen der einzelnen vorhandenen Verbindungen in grober Annäherung stets als gleich betrachten könnte. Der bei den Versuchen zur Verwendung gekommene Schwefelwasserstoff kann bei diesen Betrachtungen unberücksichtigt bleiben, da nach der meinen Beobachtungen zugrunde gelegten Zeit derselbe zur Bildung der neuen Verbindungen fast vollständig verbraucht sein muß und das Absorptionsvermögen von reinem Schwefelwasserstoff in flüssigem Ammoniak unter den gewählten Versuchsbedingungen so gut wie null ist. Nach den oben angeführten Darlegungen für ein Gemisch zweier bzw. dreier lichtabsorbierender Stoffe ist es also überaus wahrscheinlich, daß jedem der in der Kurve auf Tafel VI beobachteten Maxima oder Minima eine Verbindung entspricht, deren Zusammensetzung jedenfalls beim ausgesprochenen Maximum oder Minimum ungefähr gleich derjenigen der Kurwerte ist.

Es würde daraus die Bildung etwa nachstehender Verbindungen folgen: Zweifelhaft wären die Verbindungen bei etwa  $N_4S_4 \cdot 1H_2S$  und  $N_4S_4 \cdot 4H_2S$ , sicher dagegen diejenigen bei  $N_4S_4$  ca.  $5,1H_2S$ , dann eine Schwefel-Ammoniakverbindung, die dem sogenannten Sulfammonium entspricht, 4 Verbindungen zwischen dieser Schwefel-Ammoniakverbindung und  $H_2S_5$ , schließlich die Ammoniumsalze etwa folgender Schwefelwasserstoffe:  $H_2S_5$ ,  $H_2S_4$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_2$ .

Das Vorhandensein der Verbindungen  $H_2S_5$ ,  $H_2S_4$ ,  $H_2S_3$ ,  $H_2S_{2.22}$  hat auch im Anschluß an die von Küster und Heberlein<sup>1)</sup> angestellten Beobachtungen über die Alkalipolysulfide sehr große Wahrscheinlichkeit für sich, da kein Grund einzusehen ist, warum die in wäßriger Lösung beobachteten Bildungserscheinungen der Polysulfide nicht auch in flüssigem Ammoniak vorliegen sollten. Die Annahme, daß diese Polysulfide sich alle untereinander im Gleichgewicht befinden (Küster nimmt an, daß in den Polysulfidlösungen sehr verwickelte Gleichgewichtsverhältnisse herrschen und daß die Lösung niemals nur eine ganz bestimmte Verbindung enthalte), erklärt dann auch die nicht exakte Übereinstimmung der bei  $H_2S_3$  und  $H_2S_{2.22}$  auftretenden flachen Maxima und Minima mit den den Verbindungen entsprechenden Konzentrationen. Der Verlauf der in Tafel VI gezeichneten Kurve mit den steilen und flachen An- und Abstiegen entspricht durchaus dem, der in den Figuren der Tafel VII auf Grund theoretischer Ableitungen sich ergeben hat.

---

<sup>1)</sup> Küster und Heberlein, Ztschr. f. anorg. Chem. **43**, 53 [1905] und **44**, 431 [1905].

## II. Teil.

### Die Erstarrungs- und Schmelztemperaturen von ungesättigten und gesättigten Schwefel-Ammoniaklösungen und das Zustandsdiagramm des Schwefel-Ammoniaksystems.

Der durch die spektrometrischen Untersuchungen erbrachte Hinweis auf das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung im reinen Sulfammonium fand in den Erstarrungs- und Schmelztemperaturen von Schwefelammoniaklösungen mit steigendem Schwefelgehalt und dem danach gezeichneten Zustandsdiagramm eine weitere Stütze. Es ergaben sich bei der Herstellung der für die Erstarrungstemperaturen erforderlichen Schwefel-Ammoniakröhren insfern Schwierigkeiten, als der Schwefel von flüssigem Ammoniak bei niedriger Temperatur nicht angegriffen wird; der Schwefel wurde daher erst bei Zimmertemperatur im geschlossenen Rohr gelöst, bevor das Rohr zur Bestimmung der Erstarrungstemperaturen verwandt werden konnte. Da nun aber bei Zimmertemperatur nur ca. 25% Schwefel in flüssigem Ammoniak löslich sind (die Angaben des Prozentgehaltes der Lösungen beziehen sich durchweg auf Lösungsmittel + gelöster Stoff: gelösten Stoff), war es erforderlich, die höher konzentrierten und gesättigten Lösungen durch ein allmähliches Abdestillieren von Ammoniak aus einer 25-prozentigen Lösung herzustellen.

#### Apparatur und Arbeitsweise.

##### Herstellung der zu den Erstarrungs- und Schmelzpunktbestimmungen verwandten Lösungen.

Die Herstellung der 3,01—24,18-prozentigen Lösungen, mit Ausnahme der 21,78-prozentigen Lösung, wurde in Filterstieleßröhren ausgeführt. In deren unterem Teil wurden

jedesmal 10 ccm über Natrium getrocknetes Ammoniak kondensiert; dann wurde getrocknete Watte als Filter in deren kugelige Erweiterung in der Mitte getan und eine abgewogene Menge Schwefel aus einem Wägeröhrchen auf das Wattefilter geschüttet; nachdem das Rohr mit einem Trockenrohr verschlossen worden war, wurde es am offenen Ende zu einer Kapillare ausgezogen, dann luftleer gepumpt und während des Ganges der Pumpe abgeschmolzen. Nun wurde das Rohr umgedreht, so daß das flüssige Ammoniak zum Schwefel durchlaufen konnte und die Lösung des Schwefels durch zeitweises Schütteln bewirkt. War dies geschehen, so wurde das Rohr zurückgedreht, dessen unterer Teil gut gekühlt ( $-78\%$ ) und nachdem die Lösung durch das Filter durchgelaufen war, das Rohr nach dem Absprengen unterhalb der Wattekugel zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur benutzt.

Die höher als 24-prozentigen Lösungen wurden so hergestellt, daß unter Verwendung einer genau abgewogenen Schwefelmenge zunächst ein ca. 20-prozentiges Rohr bei Zimmertemperatur bereitet wurde, aus dem dann, wie schon erwähnt, durch ein allmähliches Abdestillieren bekannter Mengen Ammoniak die verschiedenen höher konzentrierten Lösungen sich ergaben. Das Abdestillieren des Ammoniaks wurde mit Hilfe eines Stickstoffstromes, der über glühende Kupferspäne und durch eine Trockenapparatur von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxydröhren geleitet worden war und dann in die Ammoniaklösung eintrat, bei einer Temperatur von ca.  $-30^{\circ}$  vorgenommen; das abdunstende Ammoniak wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und als Platin zur Wägung gebracht. Die Analysen ergaben im einzelnen folgende abdestillierte Mengen Ammoniak:

|      |          |         |             |                        |
|------|----------|---------|-------------|------------------------|
| I.   | 4,4214 g | entspr. | 1,2732 g Pt | (in 50 ccm vom Liter). |
| II.  | 1,6388 » | »       | 0,4719 » »  | (» 50 » » » ).         |
| III. | 1,8786 » | »       | 0,5410 » »  | (» 50 » » » ).         |
| IV.  | 1,8301 » | »       | 0,5270 » »  | (» 50 » » » ).         |
| V.   | 4,3644 » | »       | 0,6284 » »  | (» 25 » » » ).         |

14,1333 g  $\text{NH}_3$ .

Demnach enthielt das Rohr bei der ersten Beobachtung, die damit gemacht wurde, 14,1333 g Ammoniak und 3,9365 g Schwefel, entsprach also der Zusammensetzung von 21,78%. Durch Abdestillieren des Ammoniaks um die Beträge I und II wurden dann die Konzentrationen 28,84 und 32,77 erreicht, während eine weitere Abnahme um den Betrag III schon das Eintreten einer gesättigten Lösung bewirkte, das durch Abscheidung von Schwefel aus den Lösungen auch schon äußerlich kenntlich war.

#### Ausführung der Erstarrungs- und Schmelzpunktsbestimmungen.

Zum Zwecke der Bestimmung der Erstarrungs- und Schmelztemperaturen wurden die Röhren zunächst mit einem doppelten Glasmantel versehen, um die Abkühlungsgeschwindigkeit zu verlangsamen, sodann wurde in das Rohr ein elektromagnetischer Rührer gebracht, durch den hindurch das Thermoelement mitten in der Lösung steckte. Da das feste Ammoniak bei der Erstarrung nach oben stieg, und damit keine Unterkühlungen auftraten, war ein konstantes Durchführen der Lösungen erforderlich. Wurde nicht gerührt und befand sich das Thermoelement nicht in der Mitte der Schmelze, so konnten einheitliche Erstarrungstemperaturen nicht beobachtet werden. Es ergab z. B. das 16,99-prozentige Rohr, falls gerührt wurde und das Thermoelement sich in der Mitte befand, die Erstarrungstemperatur von  $-79,15^{\circ}$ , während  $-77,34^{\circ}$ ,  $-78,65^{\circ}$  und  $-79,15^{\circ}$  beobachtet wurden, wenn nicht gerührt und das Thermoelement nach jedem Versuch etwas weiter von oben nach unten in der Lösung bewegt wurde.

Da sich die Entmischung bei der Aufnahme der Schmelzkurven infolge des erschwerteren Durchführens der teilweise geschmolzenen Masse nicht vollkommen verhindern ließ, habe ich auf ihre Aufnahme verzichtet und mich in vorstehender Arbeit nur auf diejenige der Erstarrungskurven beschränkt. Die Erstarrung wurde durch Eintauchen der Röhren mit ihrem Mantel bis zu bestimmter Tiefe in ein Bad von flüssiger Luft bewirkt, dessen Niveau dauernd konstant gehalten wurde.

Die Lösungen, die zur Messung kamen, enthielten an Schwefel  $3,01\%$ ,  $7,40\%$ ,  $10,00\%$ ,  $12,16\%$ ,  $16,27\%$ ,  $16,99\%$ ,  $19,51\%$ ,  $21,78\%$ ,  $24,18\%$ ,  $28,84\%$ ,  $32,77\%$  und Schwefel im Überschuß. Die Temperaturmessungen geschahen mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft nach Verlauf von halber zu halber Minute mit dem Lindeckschen Kompensationsapparat<sup>1)</sup> gemessen wurde. Eine Beobachtung irgend welcher bestimmter Krystallformen der sich ausscheidenden festen Phasen war der äußerst intensiven violetten Farbe der Lösungen wegen unmöglich.

#### Versuchsergebnisse der Erstarrungs- und Schmelzpunktsbestimmungen und Diskussion der erhaltenen Werte.

Tabelle VIII gibt die beobachteten Werte für die Erstarrungstemperaturen. Bei den beiden letzten an Schwefel gesättigten Lösungen schwankte der Erstarrungspunkt bei den einzelnen Beobachtungen zwischen  $-84,06^\circ$  und  $-85,41^\circ$ ; er ist mit  $-84,39^\circ$  als Mittel dieser beiden Beobachtungen nachher in Tafel IX eingetragen.

In dieser Tafel, deren Kurve die Abhängigkeit der Erstarrungstemperaturen von dem Schwefelgehalt der Lösungen darstellt, ist der steigende Prozentgehalt der Lösungen an Schwefel als Abszisse, die Erstarrungstemperatur als Ordinate aufgetragen: Wir beobachten mit steigendem Schwefelgehalt eine langsame Abnahme des Erstarrungspunktes von  $-77,34^\circ$  (reines Ammoniak) bis  $-79,62^\circ$  bei  $16,27\%$ , dann einen langsamem Anstieg bis  $-78,34^\circ$  bei  $24,18\%$  und schließlich wieder einen ziemlich rapiden Abfall bis  $-84,39^\circ$ . Außer diesen die beginnende Krystallisation anzeigenenden Punkten treten dann noch bei dem  $10$ -,  $12,16$ -,  $16,27$ -,  $16,99$ -,  $19,51$ -,  $21,78$ - und  $24,18$ -prozentigen Rohr ausgesprochene Haltepunkte bei einer Temperatur von  $-80,03^\circ$  auf, die von  $10$ — $16,27\%$  eine Zunahme, von  $16,27$ — $24,18\%$  wieder eine Abnahme in ihrer Dauer (ca.  $2$ ,  $3\frac{1}{2}$  und  $2$  Minuten) auf-

<sup>1)</sup> Ztschr. für Instrumentenkunde Oktober 1900.

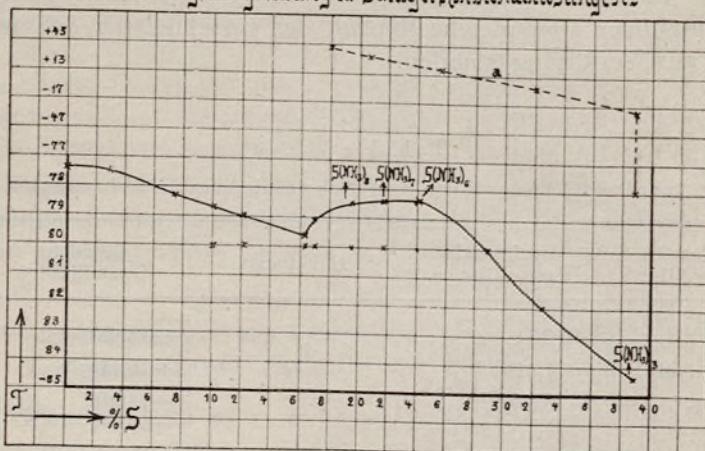
weisen. Eine genaue Bestimmung der Zeitdauer, während der sich die Temperatur der Schmelze konstant hielt, war nicht zu ermitteln, da nicht absolut gleiche Abkühlungsbedingungen und gleiche Mengen der verschiedenen Schmelzen zur Verfügung standen.

Tabelle VIII.

Erstarrungstemperaturen von Schwefel-Ammoniaklösungen.

| Prozent<br>S + NH <sub>3</sub> : S                                   | Beginnende<br>Krystallisation | Haltepunkt     | Beendete<br>Krystallisation |
|--|-------------------------------|----------------|-----------------------------|
| NH <sub>3</sub>  | —77,34°                       | —              | —78,68°                     |
| 3,01   | —77,41°                       | —              | —78,14°                     |
| 7,40   | —78,3°} —78,3°                | —              | —79,9°} —80,0°              |
| 10   | —78,68°} —78,68°              | —80,0°} —80,0° | —80,03°} —80,11°            |
| 12,16  | —78,81°} —79,08°              | —80,0°} —80,0° | —80,0°} —80,0°              |
| 16,27  | —79,75°} —79,49°              | —80,0°} —80,0° | —81,2°} —81,2°              |
| 16,99  | —79,22°} —79,08°              | —80,0°} —80,0° | —80,29°} —80,29°            |
| 19,51  | —78,28°} —78,68°              | —80,0°} —80,0° | —80,0°} —80,0°              |
| 21,78  | —78,41°} —78,41°              | —80,0°} —80,0° | —80,0°} —80,0°              |
| 24,18  | —78,68°} —78,14°              | —80,0°} —80,0° | —80,0°} —80,0°              |
| 28,84  | —80,03°} —80,16°              | —80,09°        | —                           |
| 32,77  | —81,91°} —82,18°              | —82,04°        | —                           |
| 38,85<br>gesättigte Lö-<br>sung mit aus-<br>geschiedenem<br>Schwefel | —84,06°<br>—85,41°            | —84,39°        | —                           |
| gesättigte Lö-<br>sung mit aus-<br>geschiedenem<br>Schwefel          | —84,06°                       |                |                             |

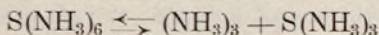
Tafel IX.  
Erstarrungsdiaogramm für Schwefel-Ammoniaklösungen.



Es ist aus der Kurve ohne weiteres ersichtlich, daß bei ca. 16% das Eutektikum zwischen reinem Ammoniak und einer Schwefel-Ammoniakverbindung liegt, deren Vorhandensein durch das flache Maximum zwischen 19 und 25% angedeutet wird. Der flache Verlauf der Kurve im Maximum zwischen 19 und 25% läßt auch den Schluß zu, daß die hier liegende Schwefel-Ammoniakverbindung stark dissoziiert sein muß, wobei freilich nicht entschieden werden kann, welcher Art die Dissoziationsprodukte sind; trotzdem ist ein Schluß auf die Zusammensetzung der das Maximum bedingenden Schwefel-Ammoniakverbindungen  $S(NH_3)_x$  (wo  $x$  den Wert 6 bis 8 haben kann) wohl möglich. Da nur ein einziger Haltepunkt auftritt und dieser der eutektischen Temperatur von  $-80,03^\circ$  entspricht, und da sich das Eutektikum auch bis zu 24,18% S, dem eigentlichen Maximum, verfolgen läßt, hinter dem die Kurve sofort wieder steil abfällt, so muß die Zusammensetzung der das Eutektikum mit dem Ammoniak bildenden Verbindung etwa bei dieser Konzentration liegen.

Die Verbindung  $S(NH_3)_6$  würde 23,88% S enthalten, eine andere Verbindung, welche Schwefel und Ammoniak

im stöchiometrischen Verhältnis enthielte, ist in der Nähe von 24% S nicht möglich. Nimmt man aber das Vorhandensein dieser Verbindung an, dann muß auch das Auftreten eines Haltepunktes bei  $-80,03^{\circ}$ , wenn dieser auch in ganz geringem Maße vorhanden ist, seine Erklärung finden. Sie dürfte in der etwa dem Schema:



entsprechenden Dissoziation der Verbindung zu suchen sein, sofern man annimmt, daß dieselbe bei der Erstarrungstemperatur der Verbindung zwar noch zu geringem Betrag vorhanden ist, bis  $-80,03^{\circ}$  aber praktisch vollständig zurückgeht.

Noch eine zweite Verbindung der Zusammensetzung  $S(NH_3)_3$  wäre neben  $S(NH_3)_6$  nach der in Tafel IX gezeichneten Kurve möglich, sofern diese mit der ersten eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bildet und sofern deren Lösungsvermögen für Schwefel so gering ist, daß deren Erstarrungstemperatur mit der Temperatur ihres Eutektikums mit Schwefel praktisch zusammenfällt.

Daß die letzte Annahme durchaus ihre Berechtigung hat, indem eine Lösung der Zusammensetzung  $S(NH_3)_3$  innerhalb eines sehr weiten Temperaturgebietes praktisch keinen weiteren Schwefel mehr aufzunehmen vermag, soll nun im letzten Teil dieser Arbeit gezeigt werden.

### III. Teil.

#### Die Löslichkeit von Schwefel in flüssigem Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

##### Apparatur und Arbeitsweise.

###### Herstellung der zu den Löslichkeitsbestimmungen verwandten Lösungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in den schon von Ruff und Geisel benutzten kleinen Filtrierschiebröhren ausgeführt, die eine Länge von ca. 16 cm und eine Weite von 8—9 mm besaßen. Nachdem in den unteren Teil des Rohres ein Überschuß von Schwefel gefüllt war, wurde auf denselben über Natrium gut getrocknetes Ammoniak kondensiert (ca. 2—3 ccm), dann mit getrockneter Watte die Kugel des Filterröhrehens angefüllt, das Rohr mit einem Trockenrohr versehen und am offenen Ende zu einer Kapillare ausgezogen. Sodann wurde es völlig luftleer gepumpt und während des Ganges der Pumpe die Kapillare abgeschmolzen. Das so bereitete Rohr wurde darauf in ein mit einem Thermoregulator versehenes Bad von gewünschter konstanter Temperatur gebracht und durch einen Heißluftmotor in auf- und abgehender Bewegung 3—4 Tage geschüttelt. Das Rohr, das sich stets in seiner ganzen Länge in dem Bade befand, wurde, nachdem die Sättigung eingetreten war, mit einer Zange gefaßt, in dem Bade umgedreht, und so in ein Stativ gespannt, um das Durchlaufen der an Schwefel gesättigten Lösung aus dem einen Teil des Filterrohres in den anderen durch das Wattefilter hindurch zu ermöglichen, was bei einigem Klopfen des Rohres im Laufe von 24 Stunden stets der Fall war. Das bei  $-78^{\circ}$  bereitete Rohr wurde, nachdem es einige Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, in ein

Bad von  $-34^{\circ}$  gebracht; dann wurde es nochmals geöffnet, am offenen Ende zu einer Kapillare ausgezogen und nun in einem Alkohol-Kohlensäurebad von  $-78^{\circ}$  durch Auspumpen von ungefähr  $\frac{1}{3}$  seines Volumens Ammoniak befreit; alsdann wurde während des Ganges der Pumpe die Kapillare abgeschmolzen. Nachdem der ganze Zylinder, in dem sich das Rohr befand, mit diesem Alkohol-Kohlensäurebrei angefüllt war, wurde das Rohr ca. 3–4 Stunden darin belassen und nach dieser Zeit zum Ablaufen der gesättigten Lösung umgedreht. Die Analyse wurde angesetzt, sobald ein hierzu hinreichender Teil der Flüssigkeit durchgelaufen war.

#### Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Sämtliche Röhren wurden nach dem Ablaufen in ihrem Bad mit einer Zange gefaßt, so schnell in flüssige Luft getaucht, daß oben und unten alles gleichzeitig erstarnte und eine Destillation von Ammoniak von einem Teil des Rohres zum anderen nicht stattfinden konnte, einige Minuten in der flüssigen Luft belassen, dann mittels einer Zange herausgetan und der Teil des Rohres, in dem sich die Lösung befand, dicht an der Kugel angeritzt, aufgesprengt und schnell in einen Apparat getan, der ein Zuleitungsrohr für Wasserstoff und ein Ableitungsrohr für das verdunstende Ammoniak besaß.

Das Ableitungsrohr war mit 3 Stockschen Vorlagen verbunden, die mit verdünnter Salzsäure beschickt waren, und einer Vorlage, in der sich Bleinitratlösung befand. In dem ein zu schnelles Abdunsten des Ammoniaks durch Kühlen mit Alkohol-Kohlensäure vermieden wurde, leitete ich während des Ganges der Operation einen trocknen Wasserstoffstrom durch das Röhrchen hindurch und erhitzte zum Schluß den Apparat so lange auf  $100^{\circ}$ , bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftrat, was nach ca. 2–4 Stunden der Fall war.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde derselbe einerseits zusammen mit der getrockneten Apparatur gewogen, dann in Schwefelkohlenstoff gelöst und aus der Differenz bestimmt, andererseits wurde auch die Schwefelkohlenstofflösung nochmals eingedampft und der Schwefel zur Kontrolle gewogen. Das Ammoniak bestimmte ich als  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  bzw. als Pt.

Der Schwefelwasserstoff wurde als Bleisulfid gefällt, in Salzsäure gelöst und als Bleisulfat gewichtsanalytisch bestimmt.

### Versuchsergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen.

Die Resultate der Versuche gibt Kurve a in Tafel IX. Während Moissan die Löslichkeit von Schwefel zwischen 0° und + 20° zu 32 – 33 % angibt (gefundene Werte 33,10, 33,20, 31,90), also der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_3$  (ber. 32 %) entsprechend, fand ich bei

|         |         |
|---------|---------|
| 0°      | 32,11 % |
| + 16,4° | 25,52 » |
| + 30°   | 20,60 » |
| + 40°   | 17,96 » |

Analysen (ausgeführt in 50 cem von 1000 cem Lösung):

± 0°.

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| I. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,8126 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,3586 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,2422 \text{ »}$                     | $\text{NH}_3 = 1,2456 \text{ »}$ |
| $S = 0,5705 \text{ »}$                               | $S = 0,5705 \text{ »}$           |
| $31,47\%$  | $31,41\%$                        |

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,8118 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,3575 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,2410 \text{ »}$                  | $\text{NH}_3 = 1,2418 \text{ »}$ |
| $S = 0,5694 \text{ »}$                            | $S = 0,5694 \text{ »}$           |
| $31,45\%$   | $31,43\%$                        |

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| II. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6181 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,2727 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 0,9448 \text{ »}$                      | $\text{NH}_3 = 0,9470 \text{ »}$ |
| $S = 0,4610 \text{ »}$                                | $S = 0,4610 \text{ »}$           |
| $32,79\%$   | $32,74\%$                        |

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6170 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,2717 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 0,9430 \text{ »}$                  | $\text{NH}_3 = 0,9436 \text{ »}$ |
| $S = 0,4610 \text{ »}$                            | $S = 0,4610 \text{ »}$           |
| $32,83\%$   | $32,81\%$                        |
| $31,44\% + 32,78\% : 2 = 32,11\%$                 |                                  |

+ 16,4°.

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| I. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6738 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,2956 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,0300 \text{ »}$                     | $\text{NH}_3 = 1,0264 \text{ »}$ |
| $S = 0,3536 \text{ »}$                               | $S = 0,3536 \text{ »}$           |
| $25,55\%$  | $25,61\%$                        |

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6748 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,2960 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,0314 \text{ »}$                  | $\text{NH}_3 = 1,0278 \text{ »}$ |
| $S = 0,3521 \text{ »}$                            | $S = 0,3521 \text{ »}$           |
| $25,44\%$   | $25,51\%$                        |
| $25,61\% + 25,44\% : 2 = 25,52\%$                 |                                  |

+ 30°.

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| I. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,4674 \text{ g}$  | $\text{Pt} = 0,2068 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 0,7144 \text{ »}$                      | $\text{NH}_3 = 0,7182 \text{ »}$ |
| $S = 0,1786 \text{ »}$                                | $S = 0,1786 \text{ »}$           |
| $20,00\%_0$   | $19,91\%_0$                      |
| II. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6662 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,2960 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,0162 \text{ »}$                      | $\text{NH}_3 = 1,0280 \text{ »}$ |
| $S = 0,2771 \text{ »}$                                | $S = 0,2771 \text{ »}$           |
| $21,42\%_0$   | $21,23\%_0$                      |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6670 \text{ g}$     | $\text{Pt} = 0,2986 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,0194 \text{ »}$                      | $\text{NH}_3 = 1,0368 \text{ »}$ |
| $S = 0,2768 \text{ »}$                                | $S = 0,2768 \text{ »}$           |
| $21,35\%_0$   | $21,09\%_0$                      |
| $21,25\%_0 + 19,95\%_0 : 2 = 20,60\%_0$               |                                  |

+ 40°.

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| I. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6616 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,2920 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,0110 \text{ »}$                     | $\text{NH}_3 = 1,0140 \text{ »}$ |
| $S = 0,2219 \text{ »}$                               | $S = 0,2219 \text{ »}$           |
| $17,99\%_0$  | $17,95\%_0$                      |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,6605 \text{ g}$    | $\text{Pt} = 0,2910 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,0096 \text{ »}$                     | $\text{NH}_3 = 1,0106 \text{ »}$ |
| $S = 0,2216 \text{ »}$                               | $S = 0,2216 \text{ »}$           |
| $17,95\%_0$  | $17,94\%_0$                      |
| $17,99\%_0 + 17,94\%_0 : 2 = 17,96\%_0$              |                                  |

Unterhalb 0° gibt Moissan für -23° eine Löslichkeit von 39% an (gefundene Werte 39,40, 39,10, 39,00) entsprechend der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{SNH}_3$  (berechnet 38,5%), einen Wert, den ich durch Feststellung der Löslichkeit bei -78° ergänzte und der das übereinstimmende Resultat von 39,02% ergab (gefundene Werte 39,94, 38,10).

- 78°.

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| I. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,2015 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,0885 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 0,3080 \text{ »}$                     | $\text{NH}_3 = 0,3074 \text{ »}$ |
| $S = 0,1896 \text{ »}$                               | $S = 0,1896 \text{ »}$           |
| $38,12\%_0$  | $38,16\%_0$                      |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = 0,2019 \text{ »}$    | $\text{Pt} = 0,0890 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 0,3102 \text{ »}$                     | $\text{NH}_3 = 0,3090 \text{ »}$ |
| $S = 0,1906 \text{ »}$                               | $S = 0,1906 \text{ »}$           |
| $38,05\%_0$  | $38,15\%_0$                      |

|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| II. $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6 = 0,7423 \text{ g}$ | $\text{Pt} = 0,3264 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,1346 \text{ »}$                       | $\text{NH}_3 = 1,1334 \text{ »}$ |
| $\text{S} = 0,7515 \text{ »}$                          | $\text{S} = 0,7515 \text{ »}$    |
| $39,84\%$  | $39,86\%$                        |
| $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6 = 0,7413 \text{ g}$     | $\text{Pt} = 0,3239 \text{ g}$   |
| $\text{NH}_3 = 1,1330 \text{ »}$                       | $\text{NH}_3 = 1,1248 \text{ »}$ |
| $\text{S} = 0,7515 \text{ »}$                          | $\text{S} = 0,7515 \text{ »}$    |
| $39,87\%$  | $40,05\%$                        |
| $39,94\% + 38,10\% : 2 = 39,02\%$                      |                                  |

Die Angaben des Prozentgehaltes der Lösungen, die durchweg eine schöne rotblaue Farbe aufwiesen, beziehen sich auch hier auf Lösungsmittel + gelöster Stoff zum gelösten Stoff.

Wie aus der Kurve a in Tafel IX ersichtlich ist, nimmt die Löslichkeit des Schwefels mit steigender Temperatur in auffälliger Weise ab. Mit sinkender Temperatur erreicht man schon bei  $-23^{\circ}$  eine Grenze der Löslichkeit mit  $39\%$ , eine Erscheinung, die den Schluß auf das Vorliegen einer chemischen Verbindung  $\text{S}(\text{NH}_3)_3$  (ber.  $38,5\%$ ) solcher Zusammensetzung wohl berechtigt erscheinen läßt.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff beim Lösen von Schwefel in flüssigem Ammoniak und darauf folgendem Abdunsten, die von Ruff und Geisel nachgewiesen, von Lebeau aber nur auf das Vorhandensein von Spuren Feuchtigkeit zurückgeführt wurde, habe ich, trotzdem unter größtmöglichem Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit gearbeitet wurde, gleichfalls beobachtet und quantitativ bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß während des Abdunstens von der Temperatur der flüssigen Luft bis zur Zimmertemperatur bei gleichzeitigem Durchleiten eines getrockneten Wasserstoffstromes die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht zu beobachten war, derselbe vielmehr erst auftrat, nachdem ca.  $1/4$  Stunde bis auf  $100^{\circ}$  erwärmt worden war. Die Lebeauschen Angaben sind insofern mit den meinen nicht vergleichbar, da Lebeau ausschließlich im Vakuum gearbeitet hat. Die Mengen Schwefelwasserstoff, die während eines 3—4-stündigen Erwärmens auftraten und die mit Bleinitrat als Bleisulfid gefällt und dann als Bleisulfat analytisch bestimmt wurden, waren nur äußerst geringe. Der Betrag an

Bleisulfat schwankte in den einzelnen Fällen von 0,0360 g bei  $-78^{\circ}$  bis 0,0702 g bei  $+40^{\circ}$  und zeigte im übrigen den in folgender Tabelle angegebenen Verlauf:

|                 |                  |          |        |        |
|-----------------|------------------|----------|--------|--------|
| $-78^{\circ}$   | $\text{Pb SO}_4$ | : 0,0360 | 0,0260 | 0,0320 |
| $+0^{\circ}$    | $\text{»}$       | : 0,0862 | 0,0342 |        |
| $+16,4^{\circ}$ | $\text{»}$       | : 0,0204 |        |        |
| $+30^{\circ}$   | $\text{»}$       | : 0,0485 | 0,0439 |        |
| $+40^{\circ}$   | $\text{»}$       | : 0,0702 |        |        |

Es tritt demnach bei einer Temperaturerhöhung von  $-78^{\circ}$  bis  $+40^{\circ}$  eine Zunahme des sich bildenden  $\text{PbSO}_4$  um ca. 0,04 g = 0,004 g S ein. Wenn auch nur in geriniger Menge, so ist doch immerhin die Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Reaktion zwischen Schwefel und flüssigem Ammoniak nachgewiesen und darf auf keinen Fall ganz vernachlässigt werden. Trotzdem zeigen die geringen Mengen und die früheren Beobachtungen bezüglich des langsamen Einstellens von Schwefel-Ammoniaklösungen, daß das von Ruff und Geisel angenommene Gleichgewicht nur eine ganz unbedeutende Rolle spielen kann und für das Zustandsdiagramm des Schwefel-Ammoniaksystems jedenfalls belanglos ist.

Der bei dem Abdunsten des flüssigen Ammoniaks hinterbleibende Rückstand zeigte während und auch nach dem Abdunsten eine rotgelbe Farbe, die sich erst nach längerem Erhitzen in die gelbe Farbe des reinen Schwefels umwandelt.

### Zusammenfassung.

Zum Schluß sollen die wichtigsten Resultate vorstehender Arbeit nochmals kurz zusammengestellt werden.

1. Die Farben von Schwefel- bzw. Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösungen geringer Konzentration ändern sich mit steigendem Schwefelwasserstoffgehalt von rotviolett über blaugrün zu hellgrünlich.

2. Durch die spektrometrisch festgestellte Identität der Schwefel-Ammoniak- mit den Schwefelstickstoff-Ammoniak-Schwefelwasserstofflösungen wurde die Synthese der sogenannten Sulfammoniumlösung aus Schwefelstickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff bewiesen.

3. Sämtliche Schwefel- und Schwefelstickstoff-Ammoniaklösungen zeigen ein Absorptionsband über einen Teil des rot bzw. orange, das ganze gelb und einen Teil von grün und eine zweite Absorption im violett.

4. Die bei den spektrometrischen Untersuchungen beobachteten Maxima und Minima der Lichtdurchlässigkeit bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefel- bzw. Schwefelstickstoff-Ammoniaklösungen machen die Gegenwart mindestens etwa folgender Verbindungen in der Lösung wahrscheinlich:

$\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 5,1\text{H}_2\text{S}$ , eine Schwefel-Ammoniakverbindung, die dem sogenannten Sulfammonium entspricht, 4 Verbindungen zwischen dieser Schwefel-Ammoniakverbindung und den Ammoniumsalzen der Schwefelwasserstoffe  $\text{H}_2\text{S}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_2$ .

5. Bei der Sulfammoniumlösung bewirkt die geringste Änderung der Schwefelwasserstoffkonzentration außerordentliche Änderungen in der Lichtdurchlässigkeit und Zusammensetzung der Verbindungen.

6. Die Reaktion zwischen Schwefelstickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff spielt sich nur äußerst langsam ab und ist erst nach ca. 40 Tagen beendet.

7. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Abdunsten einer Schwefel-Ammoniaklösung wurde nachgewiesen; dessen Menge wurde durch quantitative Analyse als äußerst klein bestimmt.

8. Das ursprünglich angenommene Gleichgewicht von Schwefelstickstoff und Schwefelwasserstoff in flüssigem Ammoniak besteht nur zu einem sehr geringen Betrag, der Schwefel ist darin zum größten Teil in Verbindung mit dem Ammoniak vorhanden.

9. Die Erstarrungskurve der Schwefel-Ammoniaklösungen weist auf eine noch bei  $-78,34^{\circ}$  (ihrem Erstarrungspunkte) teilweise dissoziierte Verbindung  $S(NH_3)_6$  mit  $23,88\%$  S in dem Sulfammonium hin, die mit dem Ammoniak ein Eutektikum bildet; das Eutektikum enthält  $16\%$  Schwefel.

10. Die Löslichkeit von Schwefel in flüssigem Ammoniak nimmt mit steigender Temperatur ab und erreicht bei  $-23^{\circ}$  eine Grenze, die mit  $39\%$  bis  $-78^{\circ}$  konstant bleibt. Diese Konstanz der Löslichkeit innerhalb eines weiten Temperaturgebietes weist auf das Vorliegen einer Verbindung  $S(NH_3)_3$  mit  $38,5\%$  S hin, die sich dem  $S(NH_3)_6$  mit  $23,88\%$  S als zweite Verbindung im Sulfammonium anreicht.

---

Vorstehende Arbeit wurde im Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königlich Technischen Hochschule zu Danzig ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet

Herrn Prof. Dr. Otto Ruff

für die Überweisung der Arbeit und jederzeit gewährte liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.



II 38631

Politechniki Gdańskie

### Lebenslauf.

Am 23. März 1885 wurde ich, Richard Leopold Hecht, zu Marienburg W.-Pr. als Sohn des Regierungsrats Hecht und seiner Gattin Elise geb. Friesel geboren. Ich besuchte in Marienburg vier Klassen der Volksschule und hierauf das Königl. Gymnasium, an dem ich im Jahre 1904 das Reifezeugnis erwarb. Nach achtsemestrigem Studium an der Königl. Technischen Hochschule zu Danzig erhielt ich im Jahre 1908 den Grad eines Diplom-Ingenieurs. Nach Ausführung vorliegender Arbeit legte ich am 25. Mai 1910 die mündliche Prüfung zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs ab.