

Onderzoekingen over het moleculairgewicht  
van de zwavel  
volgens de kookpuntmethode,

VAN

**L. ARONSTEIN EN S. H. MEIHUIZEN.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE).**

**Deel VI. N<sup>o</sup>. 3.**

**(Met één plaat.)**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1898.



# Onderzoekingen over het moleculairgewicht van de zwavel volgens de kookpuntsmethode

VAN

**L. ARONSTEIN EN S. H. MEIHUIZEN.**

---

In Maart 1896 verscheen in het American Chemical Journal Vol. 18, n° 3, eene verhandeling over het moleculairgewicht van de zwavel van W. R. ORNDORFF en G. L. TERRASSE. Door deze beide scheikundigen was een uitgebreid experimenteel onderzoek verricht met het doel om door toepassing van de kookpunts- en de vriespuntsmethode het moleculairgewicht van dit element te bepalen bij zeer uiteenlopende temperaturen en in zeer verschillende oplossingen.

Om dienzelfden tijd was de eene van ons bezig met een dergelijk onderzoek, dat echter hem resultaten gegeven had, die afweken van die door ORNDORFF en TERRASSE gepubliceerd. Wij besloten derhalve, te meer daar de resultaten van ORNDORFF en TERRASSE ook afwijken van die verkregen door BECKMANN (Zeitschr. Phys. Chem. 4, p. 266), en evenzoo van die van SAKURAI (Journ. Chem. Society 61, 989), en die van HELFF (Zeitschr. Phys. Chem. 12, 196), het onderzoek voort te zetten en de bepalingen met gebruikmaking van alle voorzorgsmaatregelen te herhalen.

De uitkomsten van dit onderzoek deelen we mede, vooral omdat zij geheel verschillen van de merkwaardigste resultaten van ORNDORFF en TERRASSE: dat nl. het moleculairgewicht van de zwavel bij temperaturen beneden haar smeltpunt door de moleculairformule  $S_9$ , en boven haar smeltpunt door de moleculairformule  $S_8$  moet worden uitgedrukt en dat het moleculairgewicht van de zwavel,

wanneer men zwavelmonochlorid als oplossingsmiddel gebruikt, zou moeten beantwoorden aan de formule  $S_2$ .

Wij meenen er ook in geslaagd te zijn om, al is het niet overal, toch in vele gevallen de oorzaken te hebben gevonden van de afwijkende uitkomsten van ORNDORFF en TERRASSE.

*Het gebruikte toestel.*

We waren begonnen onze bepalingen uit te voeren met het bekende toestel van BECKMANN, waar de kookende vloeistof omgeven is door een dampmantel. We maakten daarmede een reeks van bepalingen en wel met gebruikmaking van zwavelkoolstof als oplossingsmiddel. In de volgende tabellen 1 en 2 en de daarbij behorende graphische voorstellingen, waarbij de procenten zwavel als abscissen en de uit de kookpuntsverhooging berekende moleculairgewichten als ordinaten zijn aangenomen, zijn eenige uitkomsten dezer proeven weergegeven, om als voorbeeld te dienen voor hun onregelmatig verloop en om aan te toonen dat, volgens deze proeven, het moleculairgewicht voor oneindige verdunning afwisselt tusschen de grenzen 270 en 250.

1. Zwavel in zwavelkoolstof. (Kpt. 46,40—46,50 bij 764 mm.).  
Grammen oplossingsmiddel: 32,0.  
Moleculaire verhooging: 23,75.

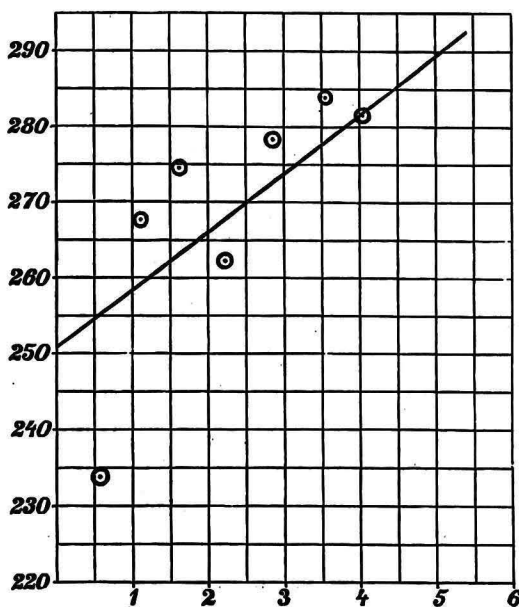


Fig. 1.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend molec. gewicht.
0	—	—
0,5416	0,055	233,9
1,1050	0,098	267,8
1,5956	0,138	274,6
2,2100	0,200	262,4
2,8600	0,244	278,4
3,5280	0,295	284,0
4,0281	0,340	281,4

2. Zwavel in zwavelkoolstof (kpt. 46,40—46,50 bij 764 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 27,25.  
 Moleculaire verhooging: 23,75.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend molecul. gewicht.
0	—	—
1,1126	0,094	281,1
2,1013	0,177	281,1
3,1305	0,273	272,3
4,2260	0,372	269,4
5,3185	0,458	276,3
6,5000	0,554	278,6
7,6267	0,646	280,4
8,6659	0,728	282,7
9,7740	0,814	285,2
10,8710	0,902	286,2

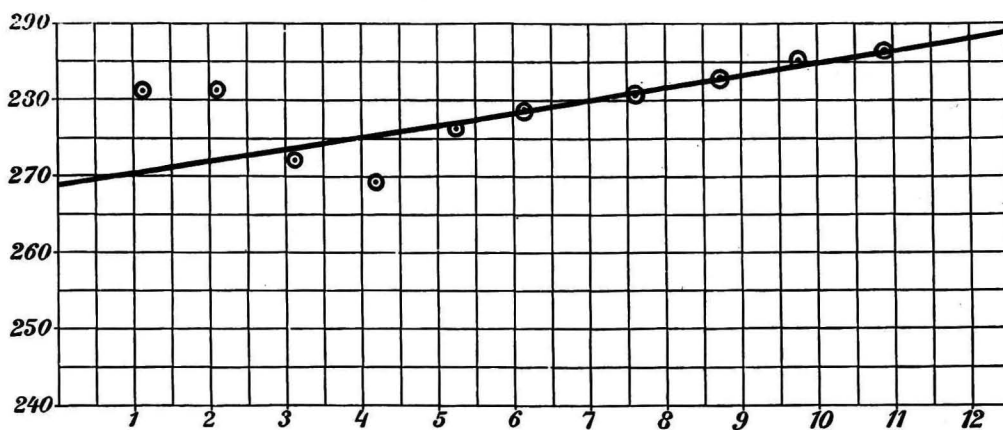


Fig. 2.

Ééne oorzaak voor de onregelmatigheid was dadelijk duidelijk. Wanneer men te doen heeft met eene stof, waarvan het moleculairgewicht zoo hoog is als dat van de zwavel en waarbij dus de kookpuntsverhooging een betrekkelijk gering bedrag heeft, zijn kleine fouten van grooten invloed op het resultaat. Nu was een bron van fouten, waarvan de invloed althans in ons klimaat niet onderschat mag worden, de soms belangrijk afwisselende barometerstand.

Herhaaldelijk werden verschillen in barometerstand bij het begin

en het einde van een reeks waarnemingen van 4 mm. waargenomen, terwijl dikwijls de veranderingen van den barometerstand ook niet gelijkmatig, maar bij afwisseling stijgend en vallend plaats grepen. Een verschil in barometerstand van 4 mm. kwikzilver beantwoordt echter aan een verschil in kookpunt van 0,16 graden, een bedrag dat bij de zwavel althans een grooten invloed hebben kan op het resultaat.

Wij besloten derhalve ons van een tweede BECKMANN, die met het oplossingsmiddel alleen was gevuld, als een controletoeistel te bedienen en telkens den stand van den thermometer in beide toestellen af te lezen en het verschil van die aflezingen als grondslag te gebruiken voor de berekeningen.

Met zwavelkoolstof werden nog twee reeksen van bepalingen op deze wijze gemaakt. Hunne resultaten zijn medegedeeld in tabel 3 en 4 en de daarbij behorende graphische voorstellingen.

3. Zwavel in zwavelkoolstof (kpt. 46,40—46,50 bij 764 mm).  
Grammen oplossingsmiddel: 34,0.  
Moleculaire verhooging: 23,75.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend molecul. gewicht.
0	0,980	4,588	—	—
0,868	1,043	4,580	0,071	290,3
1,748	1,101	4,576	0,133	312,1
2,676	1,156	4,543	0,221	287,6
3,572	1,232	4,532	0,308	275,4
4,363	1,303	4,533	0,378	274,1
5,280	1,375	4,521	0,462	271,4
6,211	1,450	4,517	0,541	272,7
7,092	1,522	4,517	0,613	274,8
7,973	1,592	4,512	0,688	275,2
8,896	1,658	4,505	0,761	277,6
10,623	1,791	4,495	0,904	279,1
12,419	1,930	4,490	1,084	281,4
14,190	2,056	4,482	1,182	285,1
16,026	2,198	4,491	1,315	289,4
17,794	2,318	4,497	1,435	294,5
19,595	2,446	4,487	1,567	297,0
21,373	2,558	4,478	1,688	300,7

4. Zwavel in zwavelkoolstof, (kpt. 46,40—50 bij 764 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 38,28.  
 Moleculaire verhooging: 23,75.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging-	Berekend molecul. gewicht.
0	0,950	4,513	—	—
0,806	1,018	4,508	0,073	262,1
1,600	1,064	4,488	0,139	273,4
2,411	1,130	4,479	0,214	267,5
3,140	1,195	4,478	0,280	266,3
3,957	1,270	4,480	0,353	266,2
5,605	1,407	4,470	0,500	266,2
7,183	1,558	4,478	0,643	265,3
8,780	1,689	4,484	0,768	271,5
10,430	1,823	4,483	0,903	274,4
11,860	1,947	4,497	1,013	278,1
13,470	2,069	4,492	1,140	280,7
15,830	2,238	4,490	1,311	286,8

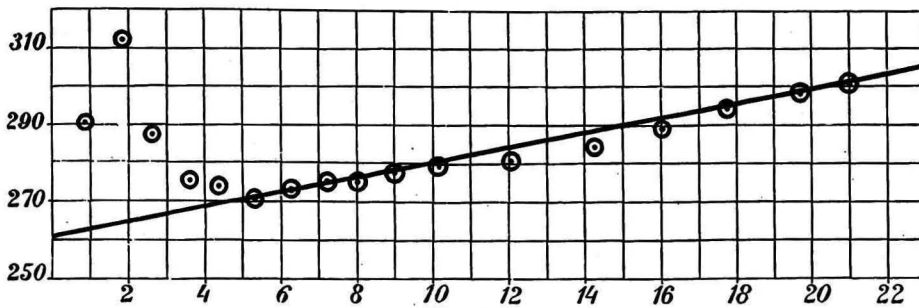


Fig. 3.

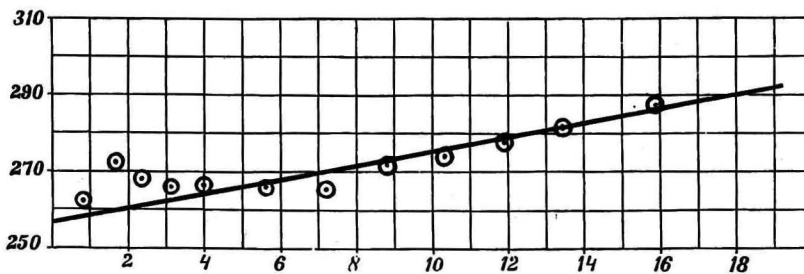


Fig. 4.

Ofschoon beide tabellen en de graphische voorstellingen tot een moleculairgewicht bij oneindige verdunning leiden, dat dicht bij 256 gelegen is, waren de afwijkingen, vooral in het begin bij zeer verdunde oplossingen, toch nog zeer belangrijk. Iets dergelijks vonden wij ook bij de moleculairgewichtsbepalingen van zwavel in benzol, waarvan wij de resultaten niet uitvoerig mededeelen.

Alleen willen wij vermelden, dat niet alleen de uitkomsten van één proef bij verschillende concentraties groote afwijkingen vertoonen, maar dat ook verschillen in het eindresultaat voor het moleculairgewicht bij oneindige verdunning voorkomen (het wisselde af tusschen 240 en 280), waardoor duidelijk werd, dat ook nu nog belangrijke fouten bij de proefnemingen storend moeten hebben gewerkt.

Wij gingen er derhalve toe over gebruik te maken van de door BECKMANN in nieuweren tijd bijzonder aanbevolen methode (*Zeitschr. Phys. Chem.* Band 21 p. 245) om in plaats van een dampmantel een luchtmantel te gebruiken en als vulling van het kooktoestel ons te bedienen van de eveneens door hem aanbevolen platinatetraëders.

Intusschen meenden wij nog een gebrek der toestellen te kunnen verhelpen, dat daarin bestond, dat de in den koeler gecondenseerde vloeistof bij terugvloeiing den thermometer raakte en zoodoende onregelmatigheden kon veroorzaken. Van hetzelfde denkbeeld uitgaande heeft HARRY C. JONES (*American Chemical Journal* Juli 1897) den thermometer door een platinamantel voor den invloed van het terugvloeiende oplossingsmiddel beschut. Wij meenen echter dat door onze reeds in 1896 aan het toestel gebrachte wijzigingen het doel eenvoudiger en goedkooper wordt bereikt.

Tegelijkertijd wenschten we ons toestel bruikbaar te maken voor zulke vloeistoffen, die de kurk aantasten, zooals zwavelmonochlorid, en zijne constructie zoodanig te vereenvoudigen, dat het gemakkelijk in het laboratorium zelf kon worden vervaardigd; en wij gaven verder, het voorbeeld volgende van ORNDORFF en CAMERON (*Zeitschr. Phys. Chem.* 17, p. 637), aan het kooktoestel eene groote lengte, maar nog grooter dan zij, zoodat de thermometer alleen maar met zijn metalen bovenende buiten het toestel uitstak.

Bijgevoegde teekening op de plaat geeft eene afbeelding van het door ons gebruikte toestel. Wij hebben den brander weggelaten. Als luchtmantel bedienden we ons meestal, zooals op de teekening door de letters *a* en *b* is aangegeven, van twee in elkander geschoven glazen cylinders; soms ook, vooral bij de proeven met zwavelmonochlorid, werd slechts van één cylinder gebruik gemaakt en dan de tusschenruimte tusschen cylinder en kookvat met asbestvezels gevuld.



Het kookvat *A* was 520 mm. lang; zijn cilindrisch gedeelte had eene inwendige middellijn van 32 mm. en de aangeblazen bol was 38 mm. wijd. Bij *c* was zijdelings eene buis *E* aangezet op een afstand van ongeveer 200 mm. van den bodem van het toestel.

Deze zijbuis was 450 mm. lang en had eene inwendige middellijn van 15 mm. Zij werd omgeven door een glazen Liebigschen koeler *F*. In het kookvat werd eene glazen cylinder *B* gebracht en met behulp van een kurk *d*, die zoo noodig, om niet door dampen te worden aangetast, van een asbestbekleeding was voorzien, daarin bevestigd. Deze cylinder, die tot beneden het kwikvat van den thermometer in de vloeistof dompelde, was voorzien van eenige uitpulingen, zoowel naar binnen als naar buiten. De uitpulingen naar buiten *e* dienden om den rechten stand van den cylinder in het kookvat te verzekeren. De uitpulingen naar binnen *f* hadden hetzelfde doel voor den thermometer *C*. Deze was met behulp van eene eveneens zoo noodig met eene asbestomhulling voorziene kurk in *B* bevestigd. Buitendien waren in den cylinder op twee plaatsen openingen *g* geblazen, zoodat gemeenschap bestond tusschen de dampruimte in cylinder en kookvat. Het geheele kooktoestel stond op een gewonen ring *h*. Op dien ring werd een koperen ring van een waterbad *i* gelegd en daarop een draadnet van nikkelgaas *k*, dat den bol van het kooktoestel van onderen bedekte. Op dat draadnet van nikkelgaas lag eene van eene ronde opening voorziene asbestplaat *l*, die den bol van het kookvat juist doorliet, terwijl die bol door een klein asbestplaatje *o* werd bedekt. Op de asbestplaat *l* lag een op gelijke wijze van eene opening voorzien stuk koperdraadnet *m* en daarop weer eene asbestplaat *n*. Deze platen dienden tot steun voor de luchtmantels; zij moesten buitendien beletten dat de verbrandingsgassen in den luchtmantel opstegen.

Het inbrengen van de stof in de vloeistof geschiedde met behulp van een platinalepeltje *p*, dat door insmelten aan eene lange glazen buis *q* was bevestigd. Door dit lepeltje in de zijbuis in te voeren kon men de stof tot *c* brengen en door omkeeren van het lepeltje in de vloeistof laten vallen. Op deze wijze kon worden tegengegaan, dat stof in de zijbuis blijft hangen en eerst na eenigen tijd door de terugvloeiende vloeistof in het kooktoestel werd gebracht. Voor het aflezen bedienden we ons van eene loupe. De ervaring heeft ons geleerd dat dit even nauwkeurig en veel sneller kan geschieden, dan wanneer men van een kijker gebruik maakt. Ook het door ORNDORFF en CAMERON aanbevolen elektrische hamertje, om op den thermometer te tikken, achten we eene onnoodige complicatie; een paar tikken met een mes op den metalen kop van

den thermometer onmiddellijk vóór het aflezen doen dezelfde diensten. De thermometer was de bekende Beckmannsche.

Als vulmiddel bedienden wij ons van de door BECKMANN aanbevolen platinatetraëders, waarvan we gewoonlijk 20 gram bezigden, terwijl daarbij gevoegd werden nog 20 gram platina in den vorm van onregelmatige dunne plaatjes.

Bij alle bepalingen is gebruik gemaakt van zwavel, die op het zorgvuldigst gezuiverd was. Alle oplossingsmiddelen werden eveneens aan eene zorgvuldige zuivering onderworpen en werd, wanneer niet iets anders is vermeld, alleen het constant overgaande gedeelte voor de bepalingen gebruikt.

Om de bruikbaarheid van het toestel te beproeven maakten wij eene bepaling van het moleculairgewicht van stilben met toluol als oplossingsmiddel.

De uitkomsten vermeld in tabel 5 en in de bijgevoegde graphische voorstelling zijn alleszins bevredigend.

5. Stilben in toluol, (kpt. 110,3—110.4 bij 756 mm).

Grammen oplossingsmiddel: 42,95.

Moleculaire verhooging: 35.

Totale % stilben.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle-toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	0,518	1,718	—	—
1,045	0,714	1,719	0,195	187,6
1,859	0,869	1,721	0,348	186,9
2,656	1,015	1,723	0,492	189,0
3,855	1,224	1,724	0,700	192,7
5,097	1,448	1,730	0,918	194,3
6,205	1,635	1,731	1,104	196,6
7,537	1,864	1,733	1,331	198,2

Het moleculairgewicht van stilben is = 180.

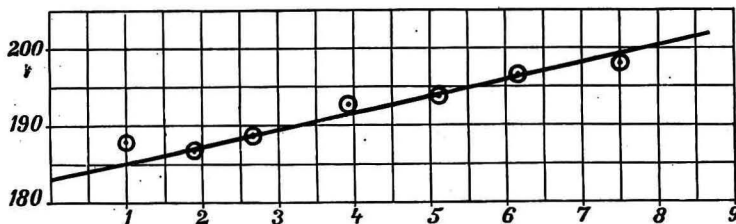


Fig. 5.

Het toestel heeft gedurende den loop van onze onderzoekingen in alle opzichten aan onze verwachtingen beantwoord; alleen willen wij vermelden, dat het langeren tijd duurt, voordat constante aflezingen worden verkregen, dan bij het oude Beckmannsche toestel.

*Zwavel in zwavelkoolstof.*

Met dit toestel, onder gebruik van een controletestel, zijn nieuwe bepalingen gemaakt met eene oplossing van zwavel in zwavelkoolstof. De resultaten daarvan zijn neergelegd in de tabellen 6 en 7 en de daarbij behorende graphische voorstellingen.

De uitkomst is, dat het moleculair gewicht van de zwavel bij oneindige verdunning gelijk 254 en 256 gevonden werd; dus beantwoordende aan de moleculairformule  $S_8$ , en in overeenstemming met de oudere vroeger vermelde onderzoekingen van BECKMANN en SAKURAI. Alleen moeten wij de aandacht vestigen op het feit, dat de bepalingen, gemaakt bij geringe concentratie, een te hoog moleculairgewicht geven; eene opmerking, die ook bij vroegere resultaten met het Beckmannsche toestel kon worden gemaakt.

6. Zwavel in zwavelkoolstof, (kpt. 45,7—45,8 bij 750 mm.).  
Grammen oplossingsmiddel: 63,36.  
Moleculaire verhooging: 23,75.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	0,990	0,530	—	—
0,681	1,050	0,530	0,060	269,4
1,359	1,103	0,527	0,116	278,2
2,011	1,167	0,528	0,179	266,9
2,977	1,260	0,530	0,270	261,8
3,962	1,350	0,530	0,360	261,4
4,968	1,450	0,540	0,450	262,2
5,881	1,523	0,533	0,530	263,5
6,842	1,610	0,534	0,616	263,8
8,181	1,720	0,533	0,727	267,3
10,250	1,884	0,530	0,894	272,2
13,670	2,150	0,530	1,160	279,9

7. Zwavel in zwavelkoolstof, (kpt. 45,7—45,8 bij 750 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 63,4.  
 Moleculaire verhooging: 23,75.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	0,960	0,522	—	—
4,222	1,335	0,533	0,364	275,4
7,257	1,599	0,526	0,635	271,4
10,02	1,820	0,520	0,862	276,1
12,99	2,050	0,517	1,095	281,7
16,03	2,274	0,513	1,323	288,0
19,23	2,490	0,505	1,547	295,2
22,11	2,685	0,500	1,747	300,6
24,55	2,846	0,498	1,910	305,3
26,91	2,993	0,491	2,064	309,6

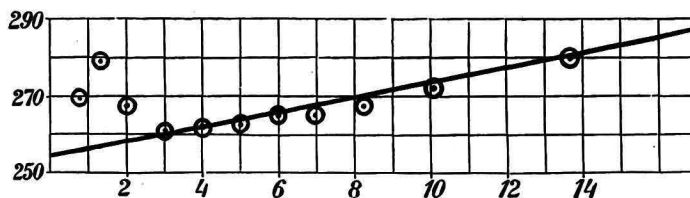


Fig. 6.

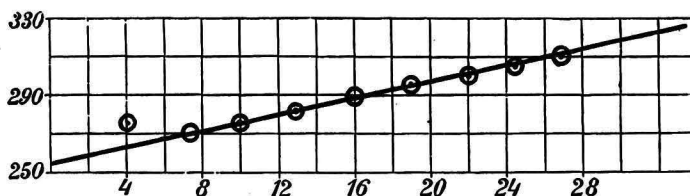


Fig. 7.

Al ligt het voor de hand dat de fouten bij de bepaling van het kookpunt, om welke oorzaak dan ook gemaakt, het zwaarst in het gewicht moeten vallen bij oplossingen van geringe concentratie, zoo was het toch opvallend, dat die afwijkingen steeds in dezelfde richting plaats hadden, dat de kookpuntsverhooging steeds te klein en dus het moleculairgewicht te groot werd gevonden. Wij vermoedden derhalve dat hier eene storing in het spel was en dat die storing misschien daarin bestond, dat niettegenstaande het kook-

toestel gevuld was met 40 gram platina toch nog eene vertraging van het koken van het zuivere oplossingsmiddel en van de weinig geconcentreerde oplossing plaats had, terwijl die vertraging ophield, zooals aan het schuimen van de kookende vloeistof zichtbaar was, wanneer deze eene genoegzame hoeveelheid zwavel opgelost bevatte. Die vertraging kon misschien te voorschijn worden geroepen door de glazen wanden van het toestel en wij stelden derhalve een poging in het werk om haar op te heffen door het aanbrengen van een roerder, die uit dikke platinadraad was vervaardigd en die langs de wanden op en neer kon worden bewogen.

8. Zwavel in zwavelkoolstof, (kpt. 46,3—46,3 bij 766 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 63,71.  
 Moleculaire verhooging: 23,75.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle-toestel.	Temp. verschil.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	1,108	0,721	0,387		
0,742	1,180	0,725	0,455	0,068	259,2
1,458	1,238	0,724	0,514	0,127	272,7
2,456	1,331	0,726	0,605	0,218	267,5
5,731	1,630	0,729	0,901	0,514	264,8
7,325	1,770	0,728	1,042	0,655	265,6
9,805	1,978	0,728	1,250	0,863	269,8
13,510	2,267	0,732	1,535	1,148	279,6
17,140	2,542	0,741	1,801	1,414	287,8

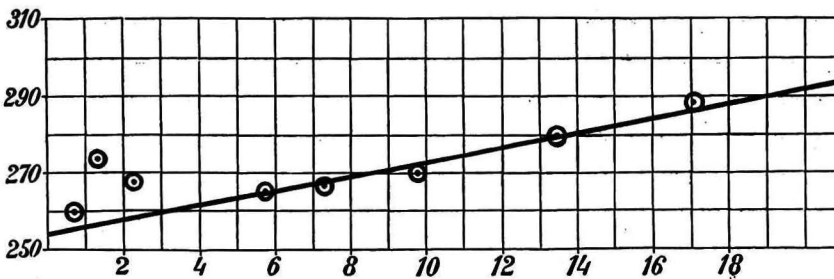


Fig. 8.

## 8a. Zwavel in zwavelkoolstof.

De in deze tabel vermelde temperaturen zoowel van het eerste als van het controle toestel zijn afgelezen direct na het roeren in het eerste toestel.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Temp. verschil.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	1,100	0,725	0,375	—	—
0,742	1,172	0,725	0,447	0,072	244,8
1,458	1,232	0,720	0,510	0,135	256,5
2,456	1,331	0,726	0,605	0,230	253,5
5,731	1,629	0,728	0,901	0,526	258,8
7,325	1,770	0,729	1,041	0,666	261,2
9,805	1,978	6,728	1,250	0,875	266,1
13,510	2,267	0,732	1,535	1,160	276,7
17,140	2,542	0,741	1,801	1,426	285,4

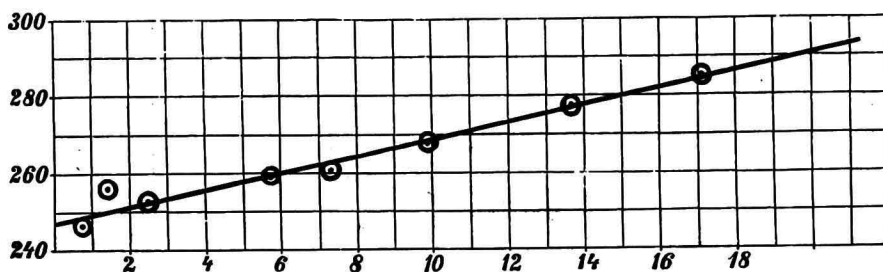


Fig. 8a.

Zooals uit de tabellen 8 en 8a en de daarbij behoorende graphische voorstellingen blijkt, had inderdaad dit roeren het gewenschte gevolg. Het kookpunt daalde bij zuivere zwavelkoolstof, wanneer men roerde, 0,012 graad, terwijl de daling na het inbrengen van de eerste portie zwavel slechts 0,008° bedroeg en in het geheel geene verandering van het kookpunt meer plaats had, zoodra de hoeveelheid zwavel meer dan 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> bedroeg. Deze verschijnselen zijn talrijke malen geconstateerd en telkens werd gevonden, dat gedurende het roeren van de zuivere zwavelkoolstof of de zeer verdunde zwaveloplossing het kookpunt daalde, dat daarentegen, zoodra men met roeren ophield, de thermometer langzaam zijn vroegeren stand terug verkreeg. Dat men hier niet met èene door het

roeren met platina voortgebrachte afkoeling te doen had, bleek vooral daaruit dat geen temperatuursverandering werd waargenomen in eene meer geconcentreerde oplossing. Wij willen hier echter dadelijk opmerken, dat bij toluol, hetwelk niet dezelfde soort storingen toonde, door roeren eene wel is waar zeer geringe, slechts  $0,002$  à  $0,003^\circ$  bedragende kookpuntsverhoging werd voortgebracht. Waaraan deze moet worden toegeschreven kunnen wij niet gissen. Al verdwijnt, wanneer men den invloed van het roeren in rekening brengt, de onregelmatigheid niet geheel en al, zij wordt toch, zooals uit tabel 8a blijkt, tot een veel geringer bedrag teruggebracht.

ORNDORFF en TERRASSE schijnen die moeielijkheden bij hunne onderzoekingen eveneens te hebben ondervonden. Zij trachtten haar uit den weg te gaan, door dadelijk met groote concentraties te beginnen en wel bij hunne eerste bepaling met eene concentratie van  $3,36\%$ , bij hunne tweede van  $4,71\%$  en bij de derde van  $7,50\%$ .

Bij de waarnemingen in tabel 7 neergelegd hebben wij hun voorbeeld gevolgd maar ook daar waren onze resultaten zooals ook bij de overige proeven gemiddeld 32 atoomgewichtseenheden lager. Wij vestigen de aandacht er op dat bij deze proeven eene concentratie bereikt werd van  $26\%$  zwavel en dat tot aan die concentratie toe de lijn, welke de proeven voorstelt, een regelmatig verloop heeft.

#### *Zwavel in benzol.*

Met ons toestel zijn 4 waarnemingen gedaan waarvan de resultaten zijn neergelegd in de tabellen 9, 10, 11 en 12 en de daarbij behorende graphische voorstellingen. Als moleculairgewicht bij oneindige verdunning werden achtereenvolgens verkregen 256, 266, 256 en 246.

9. Zwavel in benzol, (kpt. 78,9—79,0 bij 747 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 43,8.  
 Moleculaire verhooging: 26,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	0,761	1,719	0	—
0,600	0,813	1,700	0,071	225,6
1,700	0,903	1,689	0,172	263,9
2,854	0,999	1,677	0,280	272,1
3,955	1,088	1,666	0,380	277,9
5,128	1,184	1,663	0,479	285,8
6,202	1,272	1,662	0,568	291,5
7,308	1,372	1,670	0,660	295,7
8,413	1,470	1,688	0,740	303,6
9,564	1,569	1,703	0,824	309,9
10,703	1,680	1,732	0,906	315,4
11,865	1,812	1,787	0,983	322,3
13,500	1,945	1,841	1,062	340,1
15,645	1,962	1,859	—	—

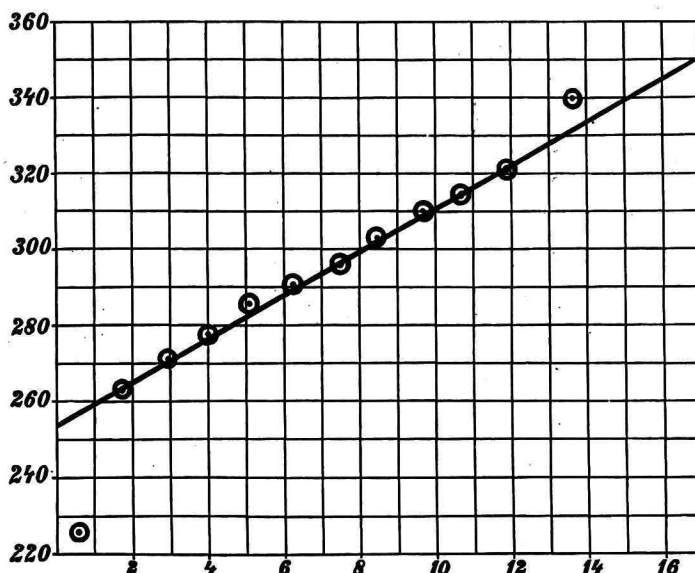


Fig. 9.



10. Zwavel in benzol, (kpt. 78,9— 79,0 bij 747 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 43,8.  
 Moleculaire verhooging: 26,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	1,260	2,240	—	—
1,156	1,360	2,239	0,101	305,6
2,282	1,485	2,248	0,217	280,7
3,408	1,591	2,252	0,319	285,2
5,104	1,746	2,257	0,469	290,6
6,696	1,885	2,262	0,603	296,5
8,571	2,031	2,264	0,747	306,3
10,270	2,153	2,265	0,868	316,0
11,880	2,270	2,272	0,978	324,3
13,530	2,360	2,281	1,059	341,0

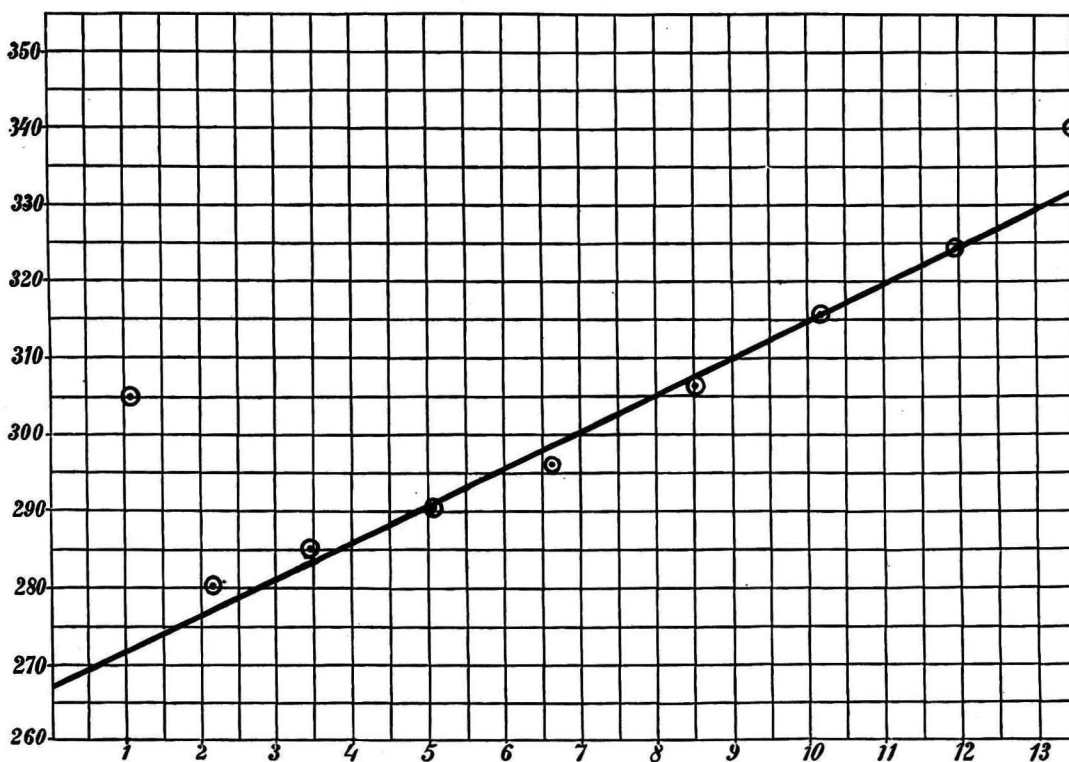


Fig. 10.

11. Zwavel in benzol, (kpt. 78,9—79,0 bij 747 mm.).

Grammen oplossingsmiddel: 43,77.

Moleculaire verhooging: 26,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhoging.	Berekend mol. gewicht.
0	1,603	2,582	—	—
1,187	1,722	2,586	0,115	275,7
2,343	1,841	2,587	0,233	268,5
3,509	1,957	2,593	0,343	273,2
4,814	2,076	2,599	0,456	281,9
6,571	2,231	2,600	0,610	287,6
8,311	2,377	2,607	0,749	296,3
9,921	2,512	2,613	0,878	301,7
11,695	2,600	2,615	0,964	324,0

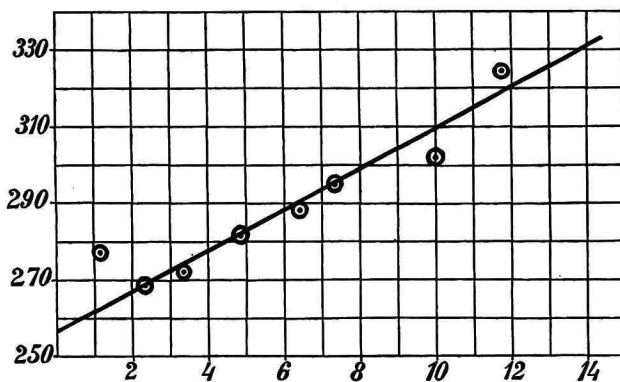


Fig. 11.

12. Zwavel in benzol, (kpt. 78,9—79,0 bij 747 mm.).

Grammen oplossingsmiddel: 44,01.

Moleculaire verhooging: 26,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	1,395	2,417	—	—
0,961	1,499	2,422	0,099	259,2
1,968	1,610	2,427	0,205	256,3
3,395	1,747	2,426	0,343	264,3
4,908	1,893	2,431	0,484	270,7
6,277	2,019	2,437	0,604	277,5
7,674	2,140	2,443	0,719	285,0
9,029	2,250	2,445	0,827	291,5

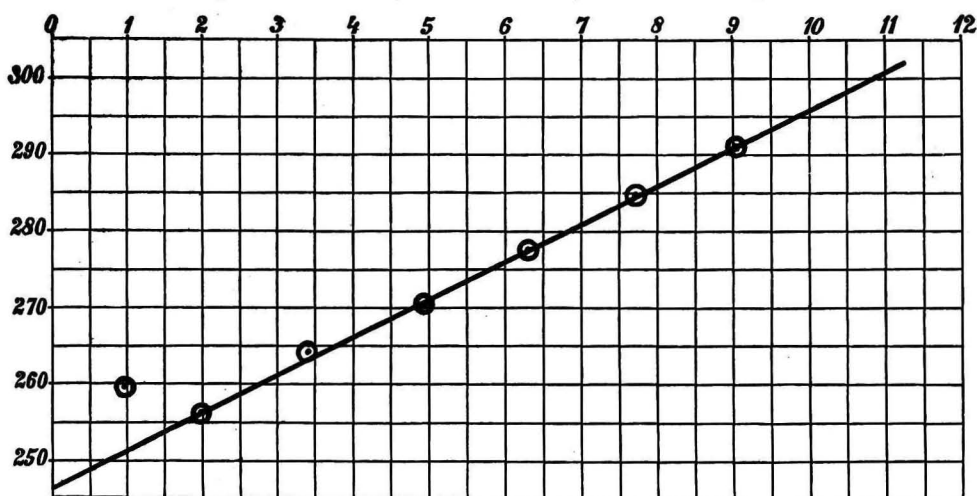


Fig. 12.

Door ORNDORFF en TERRASSE zijn 5 reeksen van waarnemingen gedaan, waarvan de uitkomsten geheel verschillend zijn van de onze. Zooals uit de bijgevoegde graphische voorstellingen I, II, III, IV en V (blz. 187 van hunne verhandeling) vooral duidelijk blijkt, wijken hunne resultaten ook onderling zeer sterk van elkander af. Dat desniettenstaande de einduitkomst van het moleculairgewicht van de zwavel voor oneindige verdunning bij alle proeven overeenstemt met de formule  $S_8$  is wel in hoofdzaak daaraan toe te schrijven, dat de lijnen getrokken worden op eene wijze, die zeker niet van willekeur is vrij te pleiten. Dit

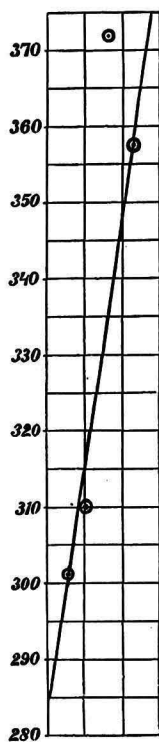


Fig. I.

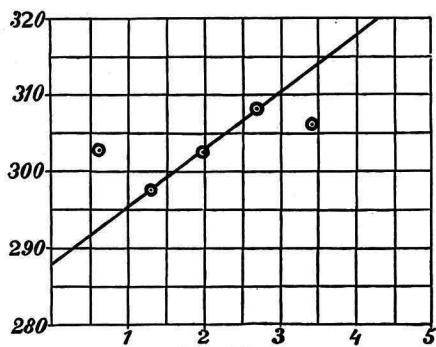


Fig. II.

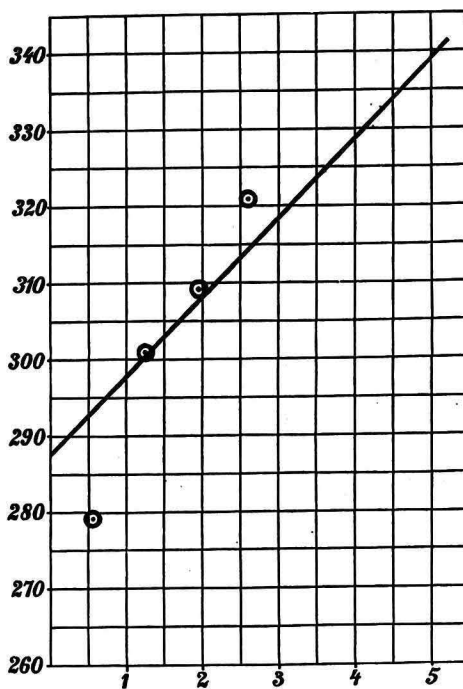


Fig. III.

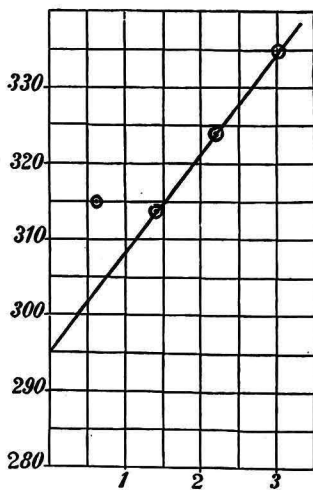


Fig. IV.

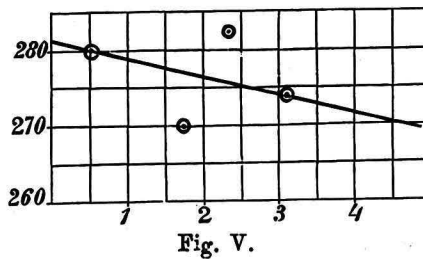


Fig. V.

komt duidelijk voor den dag, wanneer men in plaats van alle 5 waarnemingen in ééne graphische voorstelling te vereenigen, elke reeks van waarnemingen afzonderlijk graphisch voorstelt, zooals als voorbeeld in de bijgevoegde figuren is geschied.

*Zwavel in toluol.*

Met zwavel en toluol werden twee reeksen van waarnemingen gedaan. Zij zijn neergelegd in de tabellen 13 en 14 en de daarbij behorende graphische voorstellingen. De uitkomsten, op zichzelf aan regelmatigheid niets te wenschen overlatende, zijn in zoover bevreedend, als voor het moleculairgewicht bij oneindige verdunning verkregen werd 218 en 228, welke moleculairgewichten eerder voor  $S_7$  dan voor  $S_8$  pleiten.

Ofschoon het kookpunt van toluol gelegen is boven het overgangspunt van de rhombische in monoklinische zwavel en ofschoon, zooals straks zal blijken, met xylol overeenkomstige resultaten werden verkregen, houden wij het toch voor gewaagd, vooral in verband met de resultaten in naphthalin verkregen, hieruit het besluit te trekken, dat die overgang gepaard zou gaan met de vorming van moleculen  $S_7$ .

13. Zwavel in toluol, (kpt. 110,3—110,4 bij 756 mm.)

Grammen oplossingsmiddel: 43,16.

Moleculaire verhooging: 35.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	— 0,046	1,141	—	—
0,394	+ 0,016	1,141	0,062	222,2
0,765	0,061	1,128	0,120	223,0
1,744	0,208	1,127	0,268	227,7
2,666	0,320	1,110	0,397	235,1
3,671	0,429	1,088	0,528	243,3
4,658	0,545	1,089	0,643	253,5
5,600	0,641	1,072	0,756	259,3
6,420	0,721	1,059	0,849	264,7
7,387	0,826	1,055	0,958	269,9
8,898	0,075	1,046	1,116	279,1
11,530	1,225	1,040	1,372	294,1

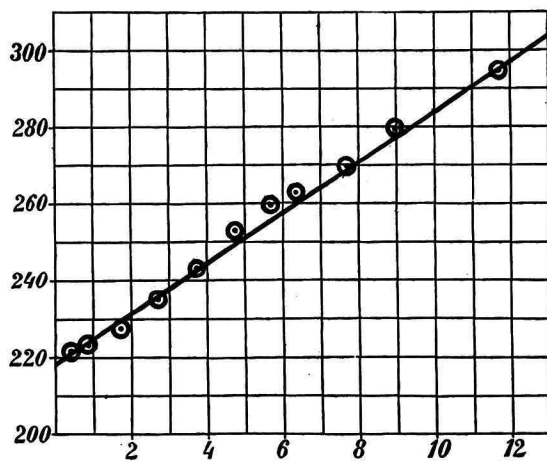


Fig. 13.

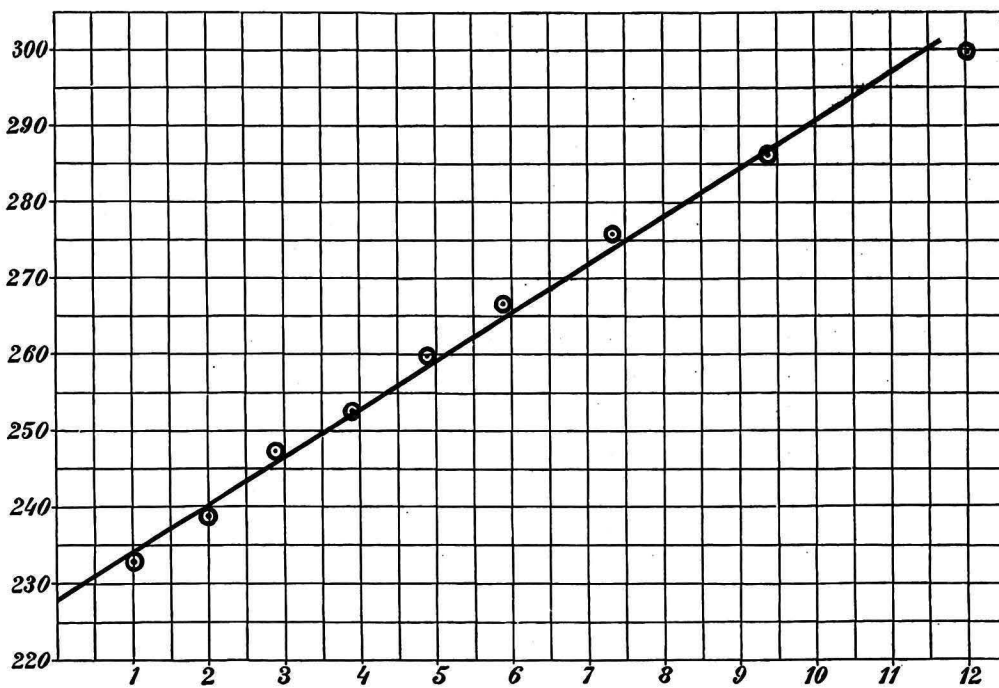


Fig. 14.

14. Zwavel in toluol, (kpt. 111,0—111,2 bij 766 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 43,05.  
 Moleculaire verhooging: 35.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	0,519	1,710	—	—
1,006	0,670	1,710	0,151	233,2
1,947	0,810	1,715	0,286	238,3
2,900	0,934	1,715	0,410	247,5
3,867	1,057	1,713	0,535	253,0
4,848	1,177	1,714	0,654	259,4
5,815	1,289	1,718	0,762	267,1
7,287	1,452	1,719	0,924	273,0
9,362	1,666	1,712	1,145	286,2
12,030	1,925	1,711	1,405	299,7

Geheel afwijkende uitkomsten verkregen ORNDORFF en TERRASSE. Hunne uitkomsten zijn weder zeer onregelmatig en stemmen onderling volstrekt niet overeen. Door hunne lijnen vrij willekeurig te trekken komen zij tot het resultaat dat de zwavel ook bij de kooktemperatuur van toluol, die nog beneden het smeltpunt van zwavel ligt, de moleculairformule  $S_9$  moet hebben. Uit hunne graphische voorstelling (l. c. p. 183) blijkt, vooral wanneer zij in drieën gesplitst wordt, het zeker vreemde verschijnsel, dat de toenemende concentratie bij twee van de drie proeven het omgekeerde gevolg heeft als hetgeen gewoonlijk wordt waargenomen, dat nl. met het klimmen van die concentratie het moleculairgewicht kleiner in plaats van grooter gevonden wordt en de getrokken lijnen dalen in plaats van te klimmen. Had men zooals bij de zwavelkoolstof de oplossingen van geringe concentratie niet in rekening gebracht, dan zou men althans bij twee van de drie waarnemingen een moleculairgewicht verkregen hebben, dat meer overeenkomt met de formule  $S_8$ .

*Zwavel in metaxylol.*

De drie reeksen van waarnemingen, uitgevoerd met eene oplossing van zwavel in metaxylol, zijn medegedeeld in de tabellen 15, 16 en 17 en de daarbij behoorende graphische voorstellingen.

15. Zwavel in metaxylol, (kpt. 139—139,5 bij 762 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 43,03.  
 Moleculaire verhooging: 43,2.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	1,853	1,752	—	—
0,998	2,041	1,762	0,178	237,3
2,041	2,232	1,772	0,359	245,6
3,048	2,412	1,779	0,532	247,5
4,476	2,642	1,803	0,738	262,0
5,880	2,861	1,816	0,944	269,1
8,522	3,230	1,840	1,289	285,6

16. Zwavel in metaxylol, (kpt. 139—139,5 bij 762 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 43,11.  
 Moleculaire verhooging: 43,2.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	2,057	1,932	—	—
0,980	2,226	1,929	0,172	246,2
1,967	2,392	1,930	0,337	252,2
3,009	2,560	1,930	0,505	257,4
4,030	2,719	1,932	0,662	263,0
5,030	2,860	1,932	0,803	270,6
5,985	2,996	1,932	0,939	275,3
7,392	3,187	1,934	1,128	283,1
8,933	3,388	1,935	1,328	290,6
11,360	3,680	1,937	1,618	303,2
14,110	3,993	1,937	1,931	315,7



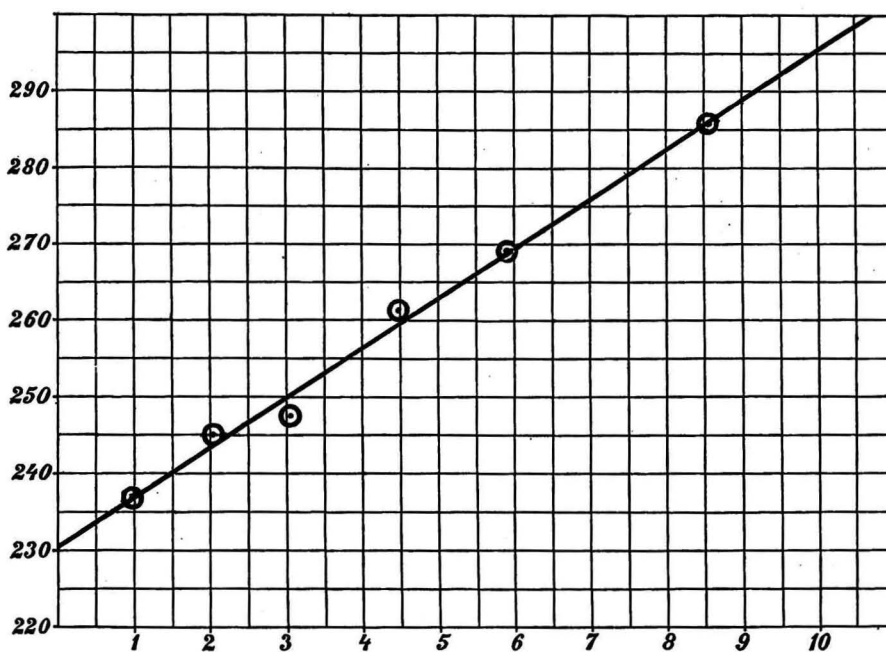


Fig. 15.

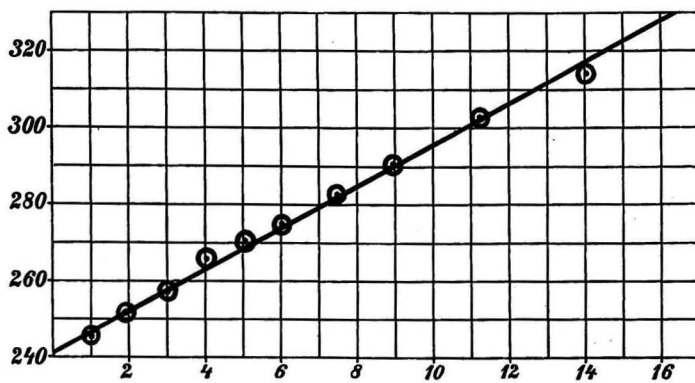


Fig. 16.

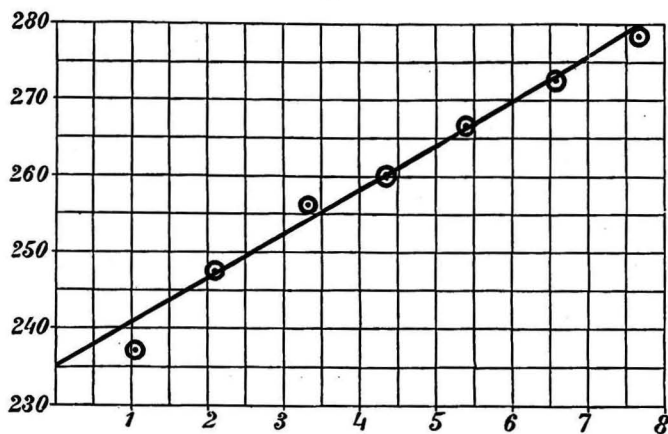


Fig. 17.

17. Zwavel in metaxylool, (kpt. 139—139,5 bij 762 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 43,35.  
 Moleculaire verhooging: 43,2.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	2,582	2,495	—	—
1,088	2,782	2,497	0,198	237,3
2,162	2,962	2,498	0,377	247,7
3,241	3,131	2,498	0,546	256,4
4,303	3,300	2,498	0,715	260,0
5,389	3,458	2,498	0,873	266,7
6,541	3,621	2,499	1,035	273,0
7,625	3,770	2,500	1,183	278,4

Zoals hieruit blijkt hadden de bepalingen een regelmatig verloop en waren de uitkomsten voor oneindige verdunning 231, 235 en 242, dus liggende tusschen hetgeen de formules  $S_7$  en  $S_8$  eischen. Het mag echter niet onvermeld blijven dat bij het koken van zwavel in xylol eene al is het ook zeer geringe ontwikkeling van zwavelwaterstof plaats heeft. Een loodacetaatpapiertje, aan het uiteinde van den koeler gehouden, werd na eenige minuten lichtbruin gekleurd. Wij gelooven echter niet dat deze inwerking een merkbaar storenden invloed op de bepalingen heeft uitgeoefend.

De heeren ORNDORFF en TERRASSE komen door hunne bepalingen tot het besluit dat het moleculairgewicht van de zwavel in oplossing in metaxylool bij oneindige verdunning beantwoordt aan de formule  $S_8$ .

Zij achten dit belangrijk, omdat het kookpunt van het xylol boven het smeltpunt van de zwavel is gelegen en zij meenen te mogen besluiten dat er een essentieel verschil bestaat tusschen de moleculen van vaste zwavel, waaraan de formule  $S_9$  en de moleculen van gesmolten zwavel, waaraan de formule  $S_8$  toekomen moet.

Vergelijkt men hunne graphische voorstellingen van deze waarnemingen (l. c. p. 194) met de vroeger vermelde, dan valt het op, dat hier in plaats van rechte lijnen kromme worden getrokken. Had men ook hier zoals bij de zwavelkoolstof slechts gelet op

de uitkomsten verkregen bij hogere concentratie, dan zou het eindresultaat ook bij xylol de formule  $S_9$  geweest zijn.

*Zwavel in naphthalin.*

Met een oplossing van zwavel in naphthalin zijn drie reeksen van waarnemingen gedaan, waarvan de resultaten zijn medegedeeld in de tabellen 18, 19 en 20 en de daarbij behorende graphische voorstellingen. Voor het moleculairgewicht van zwavel bij oneindige verdunning verkrijgt men dan de waarden 237,5; 251,5 en 252,5. Wij moeten echter opmerken dat zwavel op naphthalin sterker inwerkt dan op xylol, merkbaar aan de meer duidelijke reactie op lood-acetaatpapier. De inwerking achten we echter niet zoo krachtig dat zij een grooten invloed op de resultaten heeft kunnen uitoefenen. Ook door ORNDORFF en TERRASSE zijn drie reeksen van waarnemingen gedaan met ditzelfde oplossingsmiddel, waaruit door hen werden afgeleid de moleculairgewichten voor oneindige verdunning 262, 252 en 256,5. Dat echter ook hierbij de graphische voorstelling, nu weder met rechte lijnen, aan willekeur doet denken, leert een blik op pag. 191 van hunne verhandeling.

18. Zwavel in naphthalin, (kpt. 214—214,5 bij 772 mm.).  
Grammen oplossingsmiddel: 47,39.  
Moleculaire verhooging: 60,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	4,013	2,207	—	—
1,005	4,258	2,208	0,244	252,4
2,028	4,513	2,209	0,498	247,2
2,997	4,737	2,210	0,721	252,3
3,906	4,942	2,210	0,926	256,0
4,720	5,116	2,211	1,099	260,7
6,015	5,395	2,212	1,377	265,1

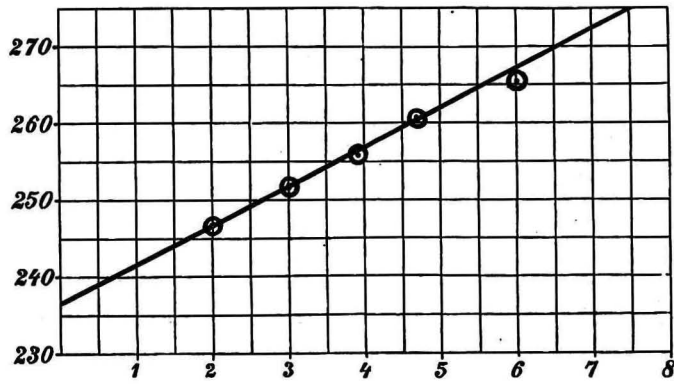


Fig. 18.

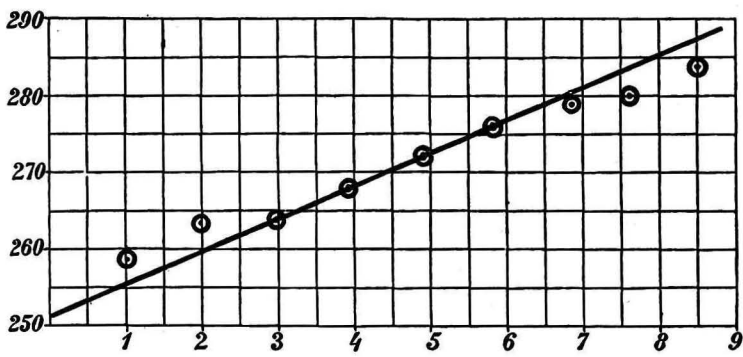


Fig. 19.

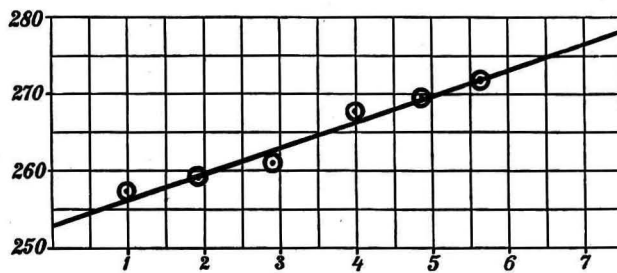


Fig. 20.

19. Zwavel in naphthalin, (kpt. 214—214,5 bij 772 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 49,67.  
 Moleculaire verhooging: 60,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	3,631	2,280	—	—
1,022	3,870	2,279	0,240	258,5
1,981	4,086	2,278	0,457	263,2
2,960	4,309	2,277	0,681	263,9
3,893	4,509	2,277	0,881	268,2
4,873	4,719	2,280	1,088	271,9
5,775	4,902	2,282	1,269	276,2
6,733	5,105	2,283	1,471	278,0
7,666	5,293	2,282	1,660	280,3
8,499	5,451	2,280	1,820	283,5

20. Zwavel in naphthalin, (kpt. 214—214,5 bij 772 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 53,47.  
 Moleculaire verhooging: 60,7.

Totale % zwavel.	Temp. Eerste toestel.	Temp. Controle- toestel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	3,936	3,520	—	—
0,973	4,166	2,521	0,229	257,8
1,908	4,390	2,527	0,447	259,1
2,892	4,619	2,531	0,672	260,7
3,952	4,854	2,536	0,902	265,9
4,878	5,052	2,538	1,098	269,7
5,658	5,223	2,546	1,261	272,4

Ofschoon het gemiddelde van onze waarnemingen iets beneden het gemiddelde van de waarnemingen van ORNDORFF en TERRASSE

ligt, gelooven wij echter ook uit onze proeven het besluit te mogen trekken dat het moleculairgewicht van de zwavel bij het kookpunt van naphthalin aan  $S_8$  beantwoordt.

*Zwavel in phenol.*

ORNDORFF en TERRASSE, die met dit oplossingsmiddel evenals wij twee reeksen van waarnemingen hebben gedaan, vermelden dat bij lang koken van die oplossing slechts een kleine spoor zwavelwaterstof wordt ontwikkeld en dat dit oplossingsmiddel wegens het langzame aangroeien van het moleculairgewicht bij toenemende concentratie bijzonder geschikt is voor de bepaling van het moleculairgewicht. Onze ervaringen stemmen zooals uit de tabellen 21 en 22 en de daarbij behorende graphische voorstellingen blijkt daarmede niet overeen. Het verloop der lijnen in beide reeksen van waarnemingen toont tusschen deze weinig overeenstemming, hetgeen ons niet verwonderde, daar gedurende het koken eene zwavelwaterstofontwikkeling plaats had, die we in vergelijking met die, bij xylol en naphthalin opgemerkt, sterk moeten noemen. Aan de verkregen waarden voor oneindige verdunning 213 en 194 meenen wij derhalve ook geen beteekenis te mogen hechten. De verkregen eindresultaten van ORNDORFF en TERRASSE stemmen daarentegen voortreffelijk overeen met hetgeen door de formule  $S_8$  wordt vereischt.

21. Zwavel in phenol, (kpt.  $180^\circ$ — $180,3$  bij  $781,5$  mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 53,12.  
 Moleculaire verhooging: 30,4.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,910	0,124	223,1
1,752	0,241	220,9
2,544	0,354	218,4
3,383	0,467	220,2
4,201	0,569	224,4
5,168	0,682	230,4
6,163	0,810	231,3

22. Zwavel in phenol, (kpt. 180,0—180,3 bij 781,5 mm.).  
 Grammen oplossingsmiddel: 51,87.  
 Moleculaire verhooging: 30,4.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,949	0,153	188,5
1,900	0,278	207,7
2,847	0,399	216,9
3,811	0,521	222,3
4,724	0,633	226,9
5,692	0,752	230,1
6,608	0,857	234,4
7,527	0,974	234,9

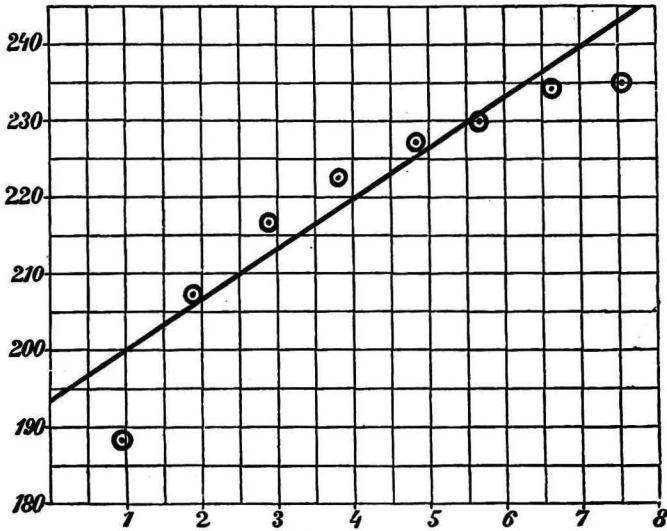


Fig. 21.

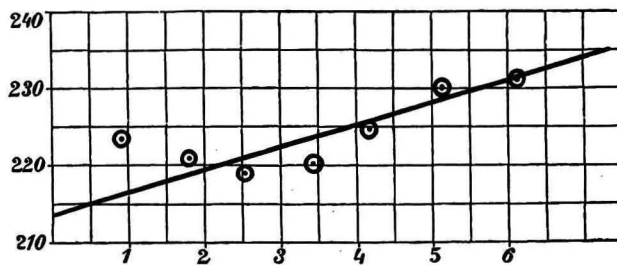


Fig. 22.

Door ORNDORFF en TERRASSE zijn ook waarnemingen met phenetol gedaan en daarbij eveneens resultaten verkregen, die ook voor dit oplossingsmiddel met het kookpunt 168,3 aan de moleculairformule  $S_8$  goed beantwoorden. Daar echter bij voorloopige proeven bleek dat phenetol met zwavel krachtig zwavelwaterstof ontwikkelde, hebben wij van proefnemingen met dit oplossingsmiddel afgezien. Ons zoeken naar andere oplossingsmiddelen, met een kookpunt tusschen dat van xylol en naphthalin en hooger dan naphthalin gelegen, hadden een ongunstigen uitslag. De talrijke door ons onderzochte organische verbindingen uit zeer verschillende klassen ontwikkelden alle met zwavel zooveel zwavelwaterstof, dat ze onbruikbaar bleeken.

#### *Zwavel in zwavelmonochlorid.*

Het merkwaardigste resultaat van de onderzoekingen van ORNDORFF en TERRASSE is zeker, dat het zwavelmolecule in zwavelmonochloridoplossing bij het kookpunt van die oplossing zoodanig wordt gedissocieerd, dat zijne formule door  $S_2$  moet worden uitgedrukt.

De beide onderzoekers vestigen de aandacht op de moeielijkheden, die het werken met dit oplossingsmiddel aanbiedt en op bronnen van fouten, daarin gelegen, dat kurk en caoutchouk evenals waterdamp door zwavelmonochlorid worden aangetast en er dus voortdurend gevaar bestaat voor de verontreiniging van het zwavelmonochlorid door die ontledingsproducten.

Wij gelooven met ons toestel deze moeielijkheden te hebben overwonnen. De kurken waren reeds door den grooten afstand van de kokende vloeistof beter beschut tegen de dampen, terwijl de asbestbekleding die beschutting zoo volledig maakte, dat nooit door ons een aantasting van de kurk is waargenomen. Caoutchoukverbindingen werden bij ons toestel niet gebruikt en tegen de inwerking van den waterdamp der lucht was gewaakt door het einde der zijbuis te verbinden met eene chloorcalciumbuis, die slechts voor oogenblikken verwijderd werd, wanneer nieuwe stof in het toestel moest worden gebracht. De koeler werkte verder zoo krachtig, dat zelfs bij langdurig koken niet eens de reuk van zwavelmonochlorid was waar te nemen. Van het aangrijpen der slijmvliezen van oogen en neus, waarover de heeren ORNDORFF en TERRASSE klagen, was nog minder sprake.

Gedurende het gefractioneerde distilleeren werd door ons de opmerking gemaakt, die later nader zal worden besproken, dat het



ondoenlijk was een volkomen constant kookpunt te verkrijgen. Het gelukte ons echter voor onze proeven voldoende hoeveelheden te verkrijgen, die bij 760 mm. tusschen 135,8 en 136,2 overgingen en deze werden voor onze eerste onderzoeken gebruikt.

Wij vonden het noodig om te beginnen met de beproeving van de geschiktheid van de vloeistof voor zulke bepalingen, en gebruikten hiervoor dezelfde stof, het triphenylmethan, die ook ORNDORFF en TERRASSE voor hetzelfde doel had gediend. Bij de uitvoering deed zich al dadelijk de moeielijkheid voor, dat het oplossingsmiddel in zuiveren staat niet constant kookte. Ofschoon ook afwijkingen in tegenovergestelden zin voorkwamen, was over het algemeen op te merken, dat op den duur het kookpunt des te meer steeg, hoe langer er gekookt was. Als voorbeeld voor de talrijke ervaringen in dat opzicht gemaakt, dient de volgende tabel, waarin in de eerste kolom de tijd is opgegeven van de waarneming, in de tweede kolom het kookpunt van het zwavelmonochlorid, in de derde kolom het kookpunt van toluol in een tweede toestel, dat diende om den invloed van den wisselenden barometerstand na te gaan en in de vierde kolom de verschillen tusschen die twee thermometerstanden, die bij een constant kokende vloeistof constant hadden moeten zijn. Zooals men ziet klimmen de verschillen, ofschoon volstrekt niet regelmatig, van  $-0,735$  tot  $+0,541$  gedurende den  $3\frac{1}{2}$  uren durenden waarnemingstijd.

12 u. 9'	0,960	1,695	— 0,735
12 u. 10'	0,960	1,697	— 0,737
12 u. 18'	0,900	1,697	— 0,797
12 u. 20'	0,972	1,697	— 0,725
1 u. 56'	1,450	1,697	— 0,247
2 u. 2'	1,600	1,697	— 0,097
2 u. 30'	1,875	1,694	+ 0,181
2 u. 40'	1,962	1,695	+ 0,267
2 u. 42'	1,990	1,693	+ 0,297
2 u. 47'	1,960	1,695	0,265
2 u. 49'	1,989	1,695	0,294
2 u. 54'	2,048	1,697	0,351
3 u. 0'	2,110	1,690	0,414
3 u. 2'	2,152	1,696	0,456
3 u. 8'	2,071	1,696	0,375
3 u. 10'	2,085	1,696	0,389
3 u. 12'	2,130	1,696	0,434
3 u. 17'	2,258	1,696	0,562

3 u. 19'	2,256	1,696	0,557
3 u. 23'	2,172	1,699	0,473
3 u. 25'	2,212	1,700	0,512
3 u. 29'	2,220	1,700	0,520
3 u. 31'	2,233	1,700	0,533
3 u. 33'	2,247	1,700	0,547
3 u. 34'	2,260	1,700	0,560
3 u. 35'	2,237	1,700	0,537
3 u. 36'	2,241	1,700	0,541

Bij eene dergelijke vloeistof kan men slechts dan eenigszins vertrouwbare cijfers verkrijgen, wanneer men den waarnemingstijd zoo kort mogelijk laat duren. Deze ook door ORNDORFF EN TERRASSE aanbevolen wijze van werken hebben wij gevolgd en daarbij de de resultaten verkregen, die in tabel 23 zijn medegedeeld.

De resultaten waren nu bij triphenylmethan zoo afwijkend van die, welke het moleculairgewicht 244 deed verwachten, dat een nader onderzoek naar de oorzaken van dit verschijnsel noodig bleek. Wij vermoedden reeds dadelijk dat de oorzaak moest worden gezocht in eene inwerking van  $S_2 Cl_2$  op triphenylmethan.

### 23. Triphenylmethan in zwavelmonochlorid.

Grammen oplossingsmiddel: 84,34.

Moleculaire verhooging: 52,8.

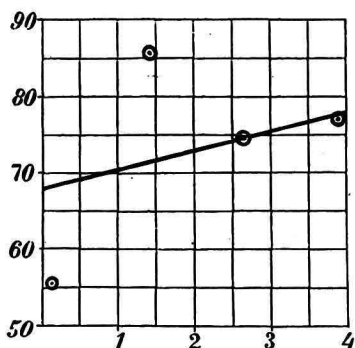


Fig. 23.

Totale % Triphenylmethan.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,146	0,140	55,05
1,395	0,857	85,92
2,667	1,887	74,63
3,881	2,663	76,94

Deze inwerking moest blijken, wanneer het triphenylmethan uit de oplossing teruggewonnen werd. Voor dit doel werd het grootste gedeelte van het zwavelmonochlorid afgedistilleerd en de terug-

blijvende geconcentreerde oplossing gegoten in eene verdunde oplossing van soda. De zich afscheidende stof onderscheidde zich zoowel door zijn uitwendig aanzien als ook doordat zij niet meer in kookend water smolt van het triphenylmethan. Door herhaaldelijk omkristalliseeren uit alcohol konden daaruit kristallen verkregen worden, die het smeltpunt 160,5 hadden. Daar dit het smeltpunt is van triphenylcarbinol, zoo was door de inwerking van het  $S_2 Cl_2$  op triphenylmethan het triphenylmethanchlorid ontstaan, dat zooals bekend door koken met water en ook door behandeling met verdunde sodaoplossing in triphenylcarbinol wordt omgezet. Waarom door ORNDORFF en TERRASSE juiste cijfers werden verkregen en zij blijkbaar dergelijke inwerking niet hebben opgemerkt, weten we natuurlijk niet.

Niettegenstaande deze uitkomsten niet bemoedigend waren voor het gebruik van zwavelmonochlorid als oplossingsmiddel voor de moleculairgewichtsbepaling van de zwavel, zijn wij er toch toe overgegaan deze door ORNDORFF en TERRASSE uitgevoerde onderzoekingen te herhalen, vooral daar het zoo dadelijk niet in te zien was, hoe eene scheikundige inwerking van zwavelmonochlorid op zwavel zou kunnen plaats hebben. De uitkomsten dezer bepalingen zijn neergelegd in de tabellen 24, 25, 26, 27, 28 en 29.

Het moleculairgewicht van de zwavel bij oneindige verdunning leverde ons, zooals uit de graphische voorstellingen blijkt, resultaten op, die nog merkwaardiger waren dan die van ORNDORFF en TERRASSE. In de opgegeven volgorde verkregen wij toch 22,5; 15; 8; 20; 147,7 en 14.

24. Zwavel in zwavelmonochlorid, (kpt. 135,8—136,2 bij 760 mm.)  
Grammen oplossingsmiddel: 83,16.  
Moleculaire verhooging: 52,8.

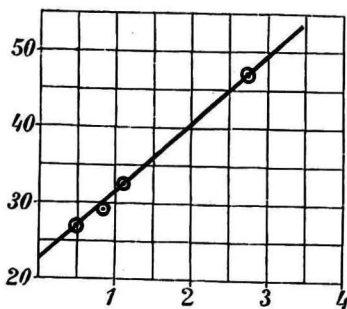


Fig. 24.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,527	1,058	26,31
0,818	1,462	29,55
1,104	1,786	32,63
2,755	3,093	47,03

25. Zwavel in zwavelmonochlorid, (kpt. 135,8—136,2 bij 760 mm.)  
 Grammen oplossingsmiddel: 83,71.  
 Moleculaire verhooging: 52,8.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,185	0,670	14,57
0,415	1,250	17,51
0,652	1,630	21,11
0,863	1,945	23,47
2,074	3,065	35,78
2,779	3,515	41,80

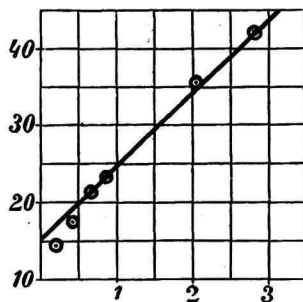


Fig. 25.

26. Zwavel in zwavelmonochlorid.  
 Grammen oplossingsmiddel: 83,59.  
 Moleculaire verhooging: 52,8.

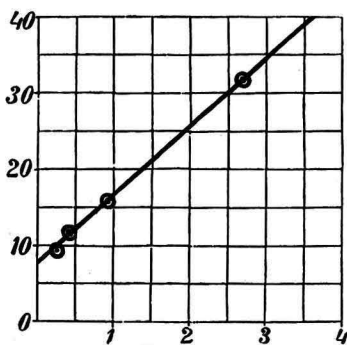


Fig. 26.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,238	1,340	9,37
0,464	2,181	11,23
0,921	3,171	15,34
3,185	5,257	31,99

27. Zwavel in zwavelmonochlorid.  
 Grammen oplossingsmiddel: 83,67.  
 Moleculaire verhooging: 52,8.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,258	0,558	24,42
1,219	1,700	37,88

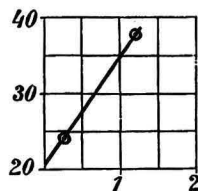


Fig. 27.

28. Zwavel in zwavelmonochlorid.  
 Grammen oplossingsmiddel: 83,96.  
 Moleculaire verhooging: 52,8.

Toegev. o/o zwavel.	Temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.	Gemiddeld mol. gewicht.
4,264	—	—	147,7
1,155	0,587	103,9	
1,208	0,540	118,2	
1,683	0,848	137,1	
1,611	0,585	145,5	
1,594	0,528	159,4	
1,456	0,472	162,8	
3,313	0,955	183,1	
1,588	0,488	171,8	

Hierbij dient nog te worden opgemerkt dat bij de waarnemingen, die in tabel 28 zijn vermeld, de weg is gevolgd door ORNDORFF en TERRASSE opgegeven, door eerst zwavel in zwavelmonochlorid op te lossen en zonder inachtneming van de reeds opgeloste zwavel hieruit het moleculairgewicht af te leiden, terwijl in tabel 29 diezelfde resultaten zijn medegedeeld onder gebruikmaking van de resultaten van tabel 25.

De kookpuntsverhoging voor de aanvankelijk toegevoegde zwavel was uit tabel 25 door extrapoleeren gevonden.

## 29. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Grammen oplossingsmiddel: 83,96.

Molculaire verhooging: 52,8.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
4,264	4,057	55,50
5,419	4,644	61,61
6,627	5,184	67,50
8,310	5,832	75,24
9,921	6,417	81,64
11,520	6,945	87,55
12,970	7,417	92,33
16,280	8,372	102,7
17,870	8,860	106,5

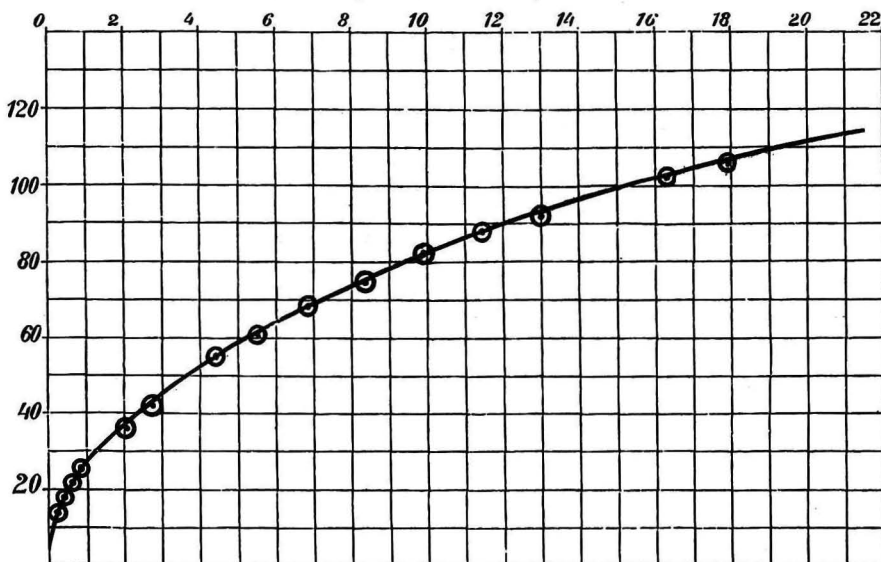


Fig. 29.

De heeren ORNDORFF en TERRASSE berekenen hunne resultaten op geheel afwijkende wijze door telkens bij toevoeging van eene nieuwe portie zwavel aan de oplossing eene concentratie toe te kennen als ware de voorafgaande hoeveelheid zwavel er niet aan toegevoegd en de telkens verkregen kookpuntsverhooging te gebruiken voor de berekening van het moleculairgewicht van de zwavel, daarbij aannemende dat de moleculaire kookpuntsverhooging voor het zwavel opgelost bevattend zwavelmonochlorid door die opgeloste zwavel niet wordt gewijzigd. Zij nemen dan verder het gemiddelde

uit al de berekende moleculairgewichten en komen zoo tot het moleculairgewicht 62.

Alleen bij die reeks van waarnemingen, waar zij vooraf 13,3588 gram zwavel in 210,37 gram  $S_2 Cl_2$  (l. c. p. 201) hebben opgelost, voordat zij hunne bepalingen van het moleculairgewicht in die vloeistof beginnen en waar zij, op dezelfde wijze berekend, tot een gemiddeld moleculairgewicht 140 komen, meenen zij, wegens het snel aangroeien van het moleculairgewicht met de toenemende concentratie, als de ware waarde te moeten beschouwen het moleculairgewicht bij oneindige verdunning, waarvoor zij het getal 55 verkrijgen. Op welke wijze zij tot dit getal komen wordt ons niet nader duidelijk gemaakt.

In de volgende tabellen 30, 31, 32, 33 en 34 zijn de resultaten van onze proefnemingen op gelijke wijze omgerekend, ofschoon wij deze wijze van moleculairgewichts-bepaling onjuist vinden.

30. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Onze resultaten van tabel 24 berekend volgens de wijze, zooals door ORNDORFF en TERRASSE is geschied.

Toegev. % zwavel.	Temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.	Gemiddeld mol. gewicht.
0	—	—	
0,527	1,058	26,31	44,4
0,291	0,404	38,04	
0,286	0,324	46,57	
1,651	1,307	66,70	

31. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Onze resultaten van tabel 25 berekend volgens de wijze, zooals door ORNDORFF en TERRASSE is geschied.

Toegev. % zwavel.	Temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.	Gemiddeld mol. gewicht.
0	—	—	
0,185	0,670	14,57	40,6
0,230	0,580	20,91	
0,237	0,380	32,95	
0,211	0,315	35,36	
1,211	1,120	57,10	
0,705	0,450	82,70	

## 32. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Onze resultaten van tabel 26 berekend volgens de wijze, zooals door ORNDORFF en TERRASSE is geschied.

Toegev. % zwavel.	Temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.	Gemiddeld mol. gewicht.
0	—	—	
0,238	1,340	9,37	26,3
0,226	0,841	14,18	
0,458	0,990	24,41	
2,264	2,086	57,30	

## 33. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Onze resultaten van tabel 27 berekend volgens de wijze, zooals door ORNDORFF en TERRASSE is geschied.

Toegev. % zwavel.	Temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.	Gemiddeld mol. gewicht.
0	—	—	
0,258	0,558	24,41	34,43
0,961	1,142	44,45	

Omgekeerd hebben wij de resultaten van ORNDORFF en TERRASSE in de tabellen 34, 35 en 36 berekend en graphisch voorgesteld op de naar ons inzien alleen juiste wijze; het was ons echter onmogelijk de tabel op p. 201 van hunne verhandeling op dezelfde wijze te berekenen, daar deze geen gegevens daarvoor bevatte. Dat de uitkomsten voor oneindige verdunning 59, 48 en 46 ook niet met het aangenomen moleculairgewicht 62 overeenstemmen was te voorzien.



34. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Resultaten van ORNDORFF en TERRASSE omgerekend volgens de gewone methode.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0,2248	0,200	59,35
0,7359	0,675	57,56

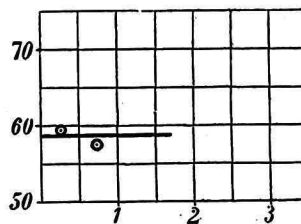


Fig. 34.

35. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Resultaten van ORNDORFF en TERRASSE omgerekend volgens de gewone methode.

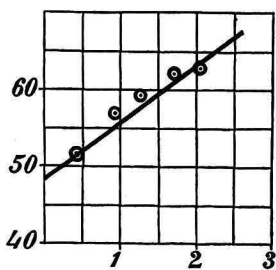


Fig. 35.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0,4433	0,455	51,44
0,8578	0,795	56,97
1,2828	1,140	59,42
1,6799	1,430	62,03
2,0140	1,681	63,26

36. Zwavel in zwavelmonochlorid.

Resultaten van ORNDORFF en TERRASSE omgerekend volgens de gewone methode.

Totale % zwavel.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0,4866	0,504	50,98
0,9007	0,881	53,98
1,3554	1,250	57,25
1,7393	1,533	59,89
2,1350	1,827	61,84

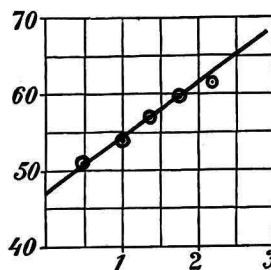


Fig. 36

Er bleef ons nu nog over de oorzaken na te gaan, waardoor zwavelmonochlorid onbruikbaar wordt als oplossingsmiddel voor kookpuntsbepalingen.

Wanneer er een scheikundige inwerking van zwavelmonochlorid op zwavel plaats had, dan zou dit kunnen geschieden door de vorming van verbindingen  $S_3 Cl_2$ ,  $S_4 Cl_2$  enz. op dergelijke wijze als men aanneemt, dat de verbindingen  $K_2 S$ ,  $K_2 S_2$ ,  $K_2 S_3$ ,  $K_2 S_4$  en  $K_2 S_5$  bestaan.

Het was echter ook mogelijk dat  $S_2 Cl_2$  bij zijn kookpunt niet geheel bestendig maar gedeeltelijk gedissocieerd was. Deze laatste veronderstelling scheen uitgesloten door de dampdichtheidsbepalingen van  $S_2 Cl_2$  gemaakt door MARCHAND (Journ. für Prakt. Chem. van ERDMANN en MARCHAND Band 22 p. 507) en DUMAS (Annales de Chem. et de Phys. Tom 49 p. 205). Deze onderzoekers vonden 4,77 en 4,70; 4,72 en 4,76 en wel werd door MARCHAND de bepaling bij  $166^\circ$  en door DUMAS bij eene niet opgegeven temperatuur verricht. De theoretische dampdichtheid bedraagt 4,67.

Dat de gevonden dampdichtheid, bepaald bij eene temperatuur, althans bij MARCHAND, zoo weinig boven het kookpunt gelegen iets grooter was dan de berekende, behoefde geen verwondering te wekken. Toen wij de oorspronkelijke verhandeling van DUMAS ter hand namen, trokken echter de volgende zinsneden onze aandacht: „La densité de sa vapeur est égale à 4,70; c'est le résultat le plus faible qu'on ait observé. Deux expériences ont donné 4,72 et 4,75; mais, en général, il retient quelques traces de soufre qui tendent à élever la densité de sa vapeur et qui deviennent sensibles, obligé comme on l'est d'en évaporer d'assez grandes quantités pour expulser l'air des ballons.”

Die zwavel kon onder de veronderstelling dat men van zuivere stof was uitgegaan, hetgeen uit de medegedeelde analyse blijkt, slechts ontstaan zijn door eene ontleding, die wel is waar ook door vochtigheid kon zijn voortgebracht. Wij zullen later gelegenheid hebben op dat verschijnsel terug te komen.

Had er echter eene dissociatie plaats gehad in vrij chloor en een polysulfide van chloor, hetzij dat door de formule  $S_3 Cl_2$ ,  $S_4 Cl_2$  of  $S_5 Cl_2$  zou moeten worden uitgedrukt, dan ging deze niet gepaard met eene verandering van het aantal moleculen en moest zij dus voor de dampdichtheid het normale getal opleveren. Wij zochten derhalve naar middelen om de dissociatie, die ook wegens het niet constante kookpunt ons waarschijnlijk geworden was, op andere wijze aan te toonen. Nu had reeds bij het fractioneeren van het  $S_2 Cl_2$  het feit onze aandacht getrokken, dat telkens bij het

hernieuwd distilleeren, van welke fractie dan ook, de eerst overgaande fracties donker gekleurd waren, terwijl de laatste in de retort gebleven aandeelen een lichtgele kleur hadden. Daar verder het feit bekend is dat zwavelmonochlorid door een overmaat van chloor donker, door een overmaat van zwavel lichtgeel gekleurd wordt, vonden wij in deze verschijnselen aanleiding, om door een onderzoek naar de samenstelling van de fracties, verkregen bij de gefractioneerde distillatie, eene plaats hebbende dissociatie te constateeren.

Wij begonnen met ongeveer 3,5 KG. chloorzwavel, die wij zelf hadden bereid, te fractioneeren.

De vloeistof begon bij 118° te koken; er werden de volgende fracties verkregen:

fractie	I kpt.	118 —135,6	680 gram.
	II „	135,6—136,5	1000 „
	III „	136,5—137,5	983 „
	IV „	137,5—138,5	450 „

Het residu, dat boven 138,5 kookte, bedroeg 305 gram. De barometerstand gedurende het fractioneeren wisselde af tusschen 762,4 en 762,8 mm.

Het residu werd bewaard en het overige opnieuw gefractioneerd. Wij verkregen:

fractie	I kpt.	tot 135,6	840 gram.
	II „	135,6—136,5	247 „
	III „	136,5—137,5	1123 „
	IV „	137,5—138,5	575 „

en een boven 138,5 kokend residu van ongeveer 300 gram. De barometerstand was 765,7 mm. De derde fractioneering zonder het residu gaf:

fractie	I kpt.	tot 135,5	710 gram.
	II „	135,5—136,5	176 „
	III „	136,6—137,5	373 „
	IV „	137,5—138,5	244 „

Het residu boven 138,5 overgaande bedroeg 315 gram. Door

een verzuim is de barometerstand gedurende deze distillatie niet opgenomen.

Bij de vierde keer fractioneeren van de voorgaande vloeistof zonder het residu verkregen wij:

fractie I kpt.	tot 135,5	825 gram.
II „	135,5—136,5	289 „
III „	136,5—137,5	1010 „
IV „	137,5—138,5	194 „

Het residu boven 138,5 kokende bedroeg 180 gram; de barometerstand was 758,8.

Bij de 5<sup>de</sup> keer fractioneeren begon de vloeistof reeds bij 80 graden over te gaan. Wij verkregen:

fractie I kpt.	80—135,5	762 gram.
II „	135,5—136,5	225 „
III „	136,5—137,5	829 „
IV „	137,5—138,5	259 „

Het residu boven 138,5 overgaande bedroeg 163 gram. De verschillende fracties van deze laatste distillatie zijn geanalyseerd.

De methode door MARCHAND, l. c. aangegeven, om de hoeveelheid zwavel te bepalen met behulp van koud rookend salpeterzuur, gaf ons onvoldoende resultaten. Eveneens was het niet mogelijk chloorbepalingen met voldoende zekerheid te maken, wanneer men het zwavelmonochlorid met verdunde sodaoplossing samenbracht en in de verkregen vloeistof, die naast chloornatrium, zwaveligzuurnatrium en zwavelnatrium bevatte, het chloorgehalte met zilvernitraat bepaalde, daar de scheidingsmethoden te omslachtig bleken.

Wij gebruikten derhalve de methode van CARIUS om het zwavelmonochlorid met behulp van salpeterzuur in toegesmolten buizen te behandelen en in de verkregen vloeistof de zwavel als bariumsulfaat en het chloor als chloorzilver tot weging te brengen. Bij de eerste analyses zijn chloor en zwavel in dezelfde buis bepaald; later echter vonden wij het doelmatiger die bepalingen in twee verschillende buizen uit te voeren, omdat het dan mogelijk was, het salpeterzuur voor de zwavelzuurbepaling en ook voor de bepaling van het chloorgehalte door uitdampen te verwijderen.

	Gevonden. % Chloor.	Gevonden. % Zwavel.
fractie I.	58,48	40,96
	58,62	41,15
gemiddeld	58,55	41,06
II.	53,21	46,40
	53,30	47,03
gemiddeld	53,26	46,72
III.	53,05	46,92
	52,94	46,36
gemiddeld	53,00	46,64
IV.	52,85	47,34
	52,81	47,52
gemiddeld	52,83	47,43
residu	46,45	54,67 <sup>1)</sup>
	46,75	52,95
gemiddeld	46,60	53,81

Daar zuiver  $S_2 Cl_2$  bevatten moet 52,59 % chloor en 47,41 % zwavel, bleek alleen de tusschen 137,5 en 138,5 overgaande vloeistof, dus de vierde fractie, zuiver zwavelmonochlorid te zijn; terwijl de fractie I een veel te groote hoeveelheid chloor en ook de fracties II en III nog meer chloor bevatten, dan aan de samenstelling  $S_2 Cl_2$  beantwoordt.

Nu werd de IV<sup>de</sup> fractie nog eens gefractioneerd en bij het fractioneeren de volgende resultaten verkregen:

fractie IV <sub>(1)</sub>	kpt. 130,0—135	(ongeveer 20 gram).
„ IV <sub>(2)</sub>	„ 135 —137,8	200 gram.
„ IV <sub>(3)</sub>	„ 138 —138,3	circa 15 gram.

Hiervan werd geanalyseerd fr. IV<sub>(1)</sub>.

	Gevonden % Chloor.	Gevonden % Zwavel.
fractie IV <sub>(1)</sub>	54,09	46,35
	54,48	45,65
Gemiddeld	54,24	46,00

<sup>1)</sup> Waarschijnlijk door niet behoorlijk verwijderen van salpeterzuur te hoog uitvallen.

Het residu van fractie IV werd verder gedistilleerd totdat slechts eene kleine hoeveelheid vloeistof in het kolfje overbleef, waaruit bij het afkoelen vrije zwavel kristalliseerde. Hierdoor was het bewijs geleverd dat zwavelmonochlorid, volgens de analyse beantwoordende aan de formule  $S_2 Cl_2$ , bij het distilleeren gescheiden werd in een product, dat meer chloor bevatte dan  $S_2 Cl_2$  en in een residu, dat vrije zwavel bij het koud worden liet uitkristalliseeren. Daar uit de voorgaande proeven gebleken was dat geen enkele van de fracties, die waren overgegaan, eene overmaat van zwavel bevatte, trachtten wij ons eene nieuwe hoeveelheid volkomen zuiver dus geen vrij chloor bevattend zwavelmonochlorid te bereiden, om met behulp daarvan opnieuw eene moleculairgewichtsbe-paling van het triphenylmethan te maken, daar het mogelijk geweest was dat het reeds in de chloorzwavel opgelost vrij chloor de oorzaak van het chloreeren van het triphenylmethan was geweest. Voor dit doel werd in 500 gram chloorzwavel veel zwavel opgelost en deze oplossing opnieuw gefractioneerd. Wij ving en drie fracties op:

fractie I	kpt.	135—139
„ II	„	139—140
„ III	„	140—142,5

In de kolf bleef eene verzadigde oplossing, die zwavel begon af te scheiden. Fractie III werd geanalyseerd; er werden alleen zwavelbepalingen van gemaakt. Zij gaven 46, 57 en 46, 50 0/0 zwavel; dus niettegenstaande de groote overmaat van zwavel in de oorspronkelijke vloeistof 1 0/0 zwavel te weinig.

Wij trachtten ons nu eene genoegzame hoeveelheid zwavelmonochlorid te bereiden door de distillatie van zwavelmonochlorid, dat veel zwavel opgelost bevatte, in het vacuum (23 mm. druk) te doen plaats hebben. Doch ook hier werden de eerste fracties bruin gekleurd en eerst de 5<sup>de</sup> en 6<sup>de</sup> fractie fraai geel. Eene analyse van deze fractie gaf een gehalte van 47,23 0/0 zwavel, dus nage-noeg de aan het zuivere  $S_2 Cl_2$  toekomende waarde.

Wij herhaalden hiermede de moleculairgewichtsbe-paling van tri-phenylmethan; de uitslag van deze proefnemingen is vermeld in tabel 37, zooals men ziet met resultaten, die aan de vroegere analoog waren. Ook het onderzoek van het triphenylmethan, dat voor deze proeven gediend had, op dezelfde wijze als vroeger be-schreven geschied, toonde aan dat het in het chloride was veran-

derd geweest, daar het ons gelukte daaruit het carbinol met het juiste smeltpunt te bereiden.

37. Triphenylmethan in zwavelmonochlorid.

Grammen oplossingsmiddel: 76,61.

Moleculaire verhooging: 52,8.

De analyse van het gebruikte zwavelmonochlorid gaf 47,23  
% zwavel.

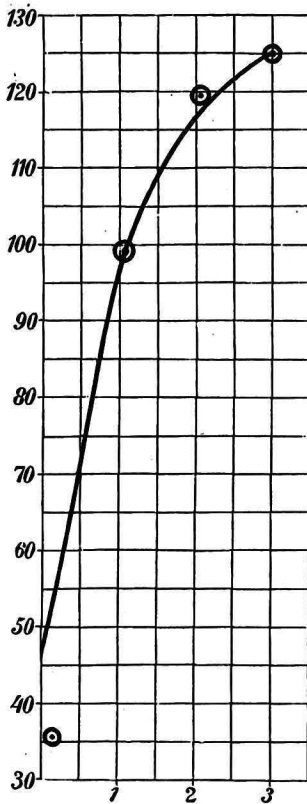


Fig. 37.

Totale % triphenylmethan.	Totale temp. verhooging.	Berekend mol. gewicht.
0	—	—
0,140	0,205	36,01
1,059	0,567	98,57
2,082	0,920	119,5
2,998	1,265	125,1

Wanneer het nu ook bewezen was dat  $S_2 Cl_2$  bij het kookpunt geen bestendig lichaam is en dat één van zijne dissociatieproducten chloor is, zoo was de aard van het andere dissociatieproduct, of dit nl. vrije zwavel was, die dan natuurlijk bij die temperatuur niet dampvormig maar vloeibaar moest zijn, of dat het bestond uit eene vluchtige en meer zwavel dan  $S_2 Cl_2$  bevattende chloorverbinding, niet uitgemaakt. Waarschijnlijk was het laatste niet, daar het nooit gelukt was in het distillaat producten te verkrijgen, die meer zwavel bevatten dan  $S_2 Cl_2$ . Toch zijn er door ons pogingen in

het werk gesteld om dergelijke verbindingen, wanneer ze aanwezig waren, te isoleren.

Wij trachtten eerst eene verbinding  $S_4 Cl_2$  synthetisch te bereiden. In 135 gram zuivere chloorzwavel werden 54 gram zwavel gebracht en die zwavel door verwarming in een waterbad op ongeveer  $50^\circ$  opgelost. Bij het afkoelen kristalliseerde uit de gele oplossing direct zwavel uit en de overgebleven vloeistof gaf in een koudmakend mengsel geplaatst niets dan zwavelkristallen. Deze proef werd nu herhaald, terwijl de oplossing aan een terugvloei-coeler tot koken werd gebracht. Het was opvallend dat hierbij eene sterke kleursverandering plaats had en wel van geel tot donkerrood. Bij afkoeling werd de kleur weer lichter maar bleef toch belangrijk donkerder dan de oplossing, die bij 50 graden was bereid geworden. Toen zij de gewone temperatuur bereikt had en in tegenstelling met de bij 50 graden verkregen oplossing geen vrijwillig uitkristalliseeren van zwavel plaats had, werd zoowel rhombische als ook monoklinische zwavel in de vloeistof geworpen, maar ook hierdoor werd geen uitkristalliseeren van zwavel bewerkstelligd. Eerst na langen tijd (24 uren) staan kristalliseerde ook uit deze vloeistof gewone zwavel.

Daar het mogelijk was dat wij te doen hadden met eene scheikundige verbinding, die bestendig was bij de kooktemperatuur van het zwavelmonochlorid, echter bij lagere temperatuur onbestendig, hebben wij nog eene poging in het werk gesteld om ook deze hypothese te toetsen. Wij hadden met zwavel verzadigd zwavelmonochlorid in het vacuum gedistilleerd en van de verschillende fracties analyses gemaakt. De eerste fracties bevatten te veel chloor en later ging zwavelmonochlorid over van de juiste samenstelling en ook de laatste fractie, die overging, terwijl de thermometer in de vloeistof tot  $165^\circ$  gestegen was, bevatte geen overmaat van zwavel. Bij het afkoelen van de distilleerkolf werd de geheele massa vast en bestond uit zwavel nog doortrokken met wat zwavelmonochlorid. Hierdoor was aangetoond dat zwavelverbindingen van de chloor, die meer zwavel bevatten dan het  $S_2 Cl_2$ , wanneer zij bestonden, in het vacuum bij eene temperatuur van 165 graden niet overdistilleerden.

Steunende op de uitkomsten van deze proef werd nog de volgende proef uitgevoerd. Wij distilleerden zuiver zwavelmonochlorid in het vacuum. Bij een druk van 24 mm. was de kooktemperatuur ongeveer  $47^\circ$ . De dampen werden nu geleid door eene U-buis, die in een luchtbad op 165 graden was verhit.

Had nu dissociatie plaats van  $S_2 Cl_2$  in een polysulfide van de



chloor en in chloor, dan had zich dit polysulfide, als niet vluchtig bij die temperatuur, in de U-buis moeten condenseeren.

Zulke condensatie werd niet waargenomen; echter ook niet de afscheiding van zwavel. Waarschijnlijk was de snelheid, waarmede de dampen de U-buis passeerden, te groot, zoodat zij de temperatuur van het luchtbad niet hadden aangenomen.

Ten slotte hebben wij ook nog onder gewonen druk zwavelmonochlorid aan distillatie onderworpen. Die distillatie werd uitgevoerd in een zwavelzuurbad, dat ten slotte de temperatuur van 180 graden had aangenomen. De verhitting werd nog een uur lang voortgezet, nadat de laatste druppel over was gegaan. In het kolfje bleef eene kleine hoeveelheid vloeistof terug, die geanalyseerd werd.

Ofschoon de analyse een zwavelgehalte van 63,88 % gaf dat met het zwavelgehalte van de verbinding  $S_4 Cl_2$ , die 64,3 % zwavel moest bevatten, merkwaardig goed overeenstemt, gelooven wij toch niet, aan dit resultaat de beteekenis te moeten hechten dat daarmede het bestaan eener verbinding  $S_4 Cl_2$  is aangetoond, te meer niet, daar bij eene herhaling der proef, waarbij eene droge luchtstroom door de distilleerende vloeistof werd geleid, wel is waar ook eene vloeistof achter bleef, die echter bij het koud worden na eenig staan zwavel deed uitkristalliseeren in zulke hoeveelheid, dat aan eene verbinding  $S_4 Cl_2$  niet meer te denken viel.

Wij gelooven derhalve dat  $S_2 Cl_2$  dissocieert bij de kooktemperatuur in vrij chloor en vrije zwavel. Met het oog op het reeds door DUMAS opgemerkte verschijnsel, dat zwavel wordt afgescheiden bij dampdichtheidsbepalingen, hebben wij van eene herhaling van deze voorloopig afgezien.

De voornaamste resultaten van bovenstaande proeven resumeeren we in het kort.

1). Er is geen verschil met zekerheid geconstateerd tusschen het moleculairgewicht beneden het overgangspunt van de rhombische in monoklinische zwavel en boven het overgangspunt.

Aan de omstandigheid dat de bepalingen van het moleculairgewicht in toluol met de formule  $S_7$  overeenstemmen en dat die in xylol waarden hebben opgeleverd die tusschen  $S_7$  en  $S_8$  ingelezen zijn, wenschen wij voorshands geen te groote beteekenis te hechten, te meer niet, daar de bepalingen in naphtalin weder cijfers gegeven hebben, die beter met het moleculairgewicht  $S_8$  overeenkomen. Wij vermoeden dat hier chemische oorzaken in het spel zijn, die wij later zullen trachten op te sporen.

2). Nog veel minder kon een verschil geconstateerd worden

tusschen het moleculairgewicht van de zwavel beneden en boven haar smeltpunt, daar de bepalingen in toluol beneden dat smeltpunt met de bepalingen in xylol boven dat smeltpunt vrij goed overeenstemmen.

3). Het moleculairgewicht bepaald in zwavelkoolstof en benzol steint goed overeen met dat, door de formule  $S_8$  geëischt en beantwoordt niet zooals ORNDORFF en TERRASSE meenen gevonden te hebben aan de formule  $S_9$ .

4). Zwavelmonochlorid is eene vloeistof, die bij haar kookpunt gedeeltelijk is gedissocieerd en derhalve voor moleculairgewichtsbe-palingen geheel ongeschikt is. De door ORNDORFF en TERRASSE gevonden waarde 64 voor het moleculairgewicht van de zwavel is onjuist. Met zekerheid kon als een van de dissociatieproducten chloor worden aangewezen, het andere is hoogst waarschijnlijk zwavel. Het ontstaan van polysulfiden van de chloor is niet gebleken.

*Chemisch laboratorium der Polytechnische School.*

*Delft, Maart 1898.*

---

(30 Juli 1898).

L. ARONSTEIN en S. H. MEIUIZEN. Moleculairgewicht van de zwavel.

