

**586. Wilhelm Biltz: Über die Sulfide der seltenen Erden.
1. Mitteilung: Über Cersulfide und ihre Existenzgebiete.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Von den Sulfiden der seltenen Erden sind durch die älteren Arbeiten mit Sicherheit nur die vom Sesquisulfidtypus M_2S_3 bekannt geworden. Die Wiederaufnahme der Versuche mit neueren experimentellen und theoretischen Hilfsmitteln hat zur Auffindung und Charakterisierung der schon mehrfach gesuchten Disulfide geführt. Über das bereits von Berzelius vermutete, nunmehr rein erhaltene Cerdisulfid und seine Überführung in Cersesquisulfid wird im Folgenden berichtet. An der Ausführung der Versuche haben sich die HHrn. Dr. O. Weigel und Dr. A. Burger beteiligt, denen ich für ihre Mitarbeit meinen besten Dank ausspreche.

Cersesquisulfid ist nach dem Vorgange von Didier¹⁾ und Sterba²⁾ — Sulfurieren von Cerdioxyd mit Schwefelwasserstoff bei Rotglut — oder nach der Methode von Muthmann und Stützel³⁾ — Erhitzen von Cerosulfat im Schwefelwasserstoffstrom — leicht zugänglich. Allerdings muß ich den Ergänzungen durchaus beipflichten, die die Angaben der zuletzt genannten Autoren durch Sterba gefunden haben: Bei »beginnender Rotglut« erhält man niemals Cersesquisulfid, sondern nur bei voller Rotglut. Auch ist das so erhaltene Sulfid nicht »braunschwarz bis schwarz«, sondern rot und zwar genau, wie Mosander⁴⁾ von seinem Cersulfid angibt, zwischen mennige- und zinnoberrot. Bei Temperaturen, die der beginnenden Rotglut entsprechen oder darunter liegen, gelangt man bei hinreichend langer Sulfurierung zu Cerdisulfid.

Als Ausgangsmaterial diente Cerosulfat, das durch Umkrystallisieren von der den Handelsprodukten manchmal anhaftenden Schwefelsäure befreit und bei 450° entwässert war.

Ber. Ce 49.3, SO_4 50.7.

Gef. » 49.3, » 50.6.

Zur Darstellung des Disulfids wurde das in Porzellanschiffchen eingewogene Sulfat in einem Verbrennungsrohr mit Gasheizung oder bei größeren Mengen im Heräus-Ofen⁵⁾ in einem Strom von trockenem

¹⁾ Compt. rend. **100**, 1461; **101**, 882 [1885].

²⁾ Ann. chim. phys. [8] **2**, 193 [1904].

³⁾ Diese Berichte **32**, 3413 [1899].

⁴⁾ Pogg. Ann. **11**, 412 [1827].

⁵⁾ Sehr bequem ist schon hier der nachstehend für die Bestimmung des Zersetzungspunktes beschriebene Apparat.

Schwefelwasserstoff auf eine pyrometrisch gemessene, langsam bis 580—600° steigende und dort gehaltene Temperatur erhitzt. Die beginnende Reduktion und Sulfurierung macht sich durch Braunfärbung des Präparats alsbald bemerkbar. Von Zeit zu Zeit unterbricht man und kontrolliert den Gang der Reaktion durch Wägung, wobei pyrophorische, noch sauerstoffhaltige Substanz jedesmal völlig abzukühlen und aus der Schwefelwasserstoff-Atmosphäre sofort in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Wägegias überzuführen ist. Das Gewicht sinkt bisweilen zunächst unter den für Bisulfid berechneten Betrag und steigt dann langsam bis zu diesem Endwert. Die Dauer des Versuchs richtet sich natürlich ganz nach der angewandten Substanzmenge. Bei 2—3 g genügt oft schon ein 20-stündiges Erhitzen. Bei 10—20 g zog sich die Reaktion viele Tage hin. Das Ende der Reaktion erkennt man, abgesehen von dem richtigen Gewicht der Probe, daran, daß das Präparat eine sulfatfreie Lösung in Salzsäure gibt; indessen empfiehlt es sich, jedesmal eine vollständige Analyse auszuführen.

Das reine Cerdisulfid ist ein undeutlich krystallinisches Pulver von dunkelgelbbrauner Farbe; es ist im Gegensatz zu den unvollständig sulfurierten Halbpräparaten gegen Luft und auch gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. In verdünnter Essigsäure löst es sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell unter Schwefelwasserstoff- und Schwefel-Abscheidung auf; ebenso in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Stärkere Salzsäure (17.7 %) löst schon in der Kälte glatt. Der Schwefel scheidet sich hierbei aber zunächst nicht milchig oder pulvrig ab, sondern anfänglich bleibt die Flüssigkeit nahezu klar; es entstehen Tröpfchen, und deutlicher Geruch nach Wasserstoppersulfid tritt auf; erst nach mehreren Stunden tritt stärkere Trübung und Schwefel-Abscheidung ein.

Zur Analyse wurde die Substanz in einem mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd gefüllten Zersetzungskolben mit verdünnter Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure erwärmt, der entstehende Schwefelwasserstoff in dem Strom des indifferenten Gases in vorgelegte $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung übergetrieben und dort absorbiert. Die Resttitration nach Volhard ergab den Gehalt der Probe an sulfidischem Schwefel. Der im Kolben verbliebene Polysulfidschwefel wurde in einem Platin-Goochtiiegel gesammelt, bei 80° getrocknet, ausgewogen und zur Kontrolle durch Glühen verflüchtigt. Die Differenz ergab den Schwefel; der geringe Rückstand konnte meist vernachlässigt werden. Das Cer wurde aus dem Filtrat vom Polysulfidschwefel mit Ammoniak und Wasserstoppersoxyd oder mit Oxalsäure gefällt und als Oxyd gewogen. Vielfach wurde zur Cerbestimmung auch eine besondere Substanzprobe abgeröstet und geglüht.

Es ergaben 0.3190, 0.1566, 0.4333, 0.1992 g Sbst.:
0.2696, 0.1320, 0.3629, 0.1675 g CeO_2 .

Es verbrauchten 0.2207, 0.1992 g Sbst.:

32.8, 29.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

Es ergaben 0.2085, 0.2059, 0.9140, 0.2207, 0.1992 g Sbst.:

0.0150, 0.0164, 0.0671, 0.0164, 0.0155 g Polysulfidschwefel.

| | | |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------|
| Ce ₂ S ₄ . | Ber. Ce 68.6, | Sulfid-S 23.6, |
| | Gef. » 68.8, 68.5, 68.2, 68.6, | » 23.8, 23.9. |
| | Ber. Polysulfid-S 7.9. | |
| | Gef. » 7.2, 8.0, 7.3. | 7.4, 7.8. |

Was den Vorgang bei der Bildung des Disulfids anlangt, so führt, worauf schon der erwähnte Gang der Gewichtsabnahme während der Darstellung deutet, der Weg wahrscheinlich über ein leichteres Oxy-sulfid; ein anderes Oxysulfid, in dem ein Teil des sulfidischen Schwefels noch durch Sauerstoff ersetzt, aber bereits die endgültige Menge Polysulfidschwefel enthalten ist, erhielten wir mehrfach als Zwischenprodukt von folgender Zusammensetzung:

| | |
|--------------------|----------------|
| Ce 69.7 %, | 69.7 %, |
| Sulfid-S 18.6 » | 18.4 » |
| Polysulfid-S 7.8 » | 8.3 » |
| <u>96.1 %.</u> | <u>96.4 %.</u> |

Das etwa der Formel Ce₂S_{2.5}O.S entsprechende Produkt besitzt das gleiche Gewicht, wie Cerdisulfid, worin die einleitend empfohlene Vorsicht, sich bei der Beurteilung der Reinheit des Disulfids nicht auf das Erreichen des richtigen Gewichts allein zu verlassen, begründet ist.

onstitutiv kann man nicht, wie man im Anfange vermutete, das Cerdisulfid als Analogon des vom vierwertigen Cer abgeleiteten Cerdioxyds auffassen. Es ist vielmehr ein ausgesprochenes Polysulfid und somit zu schreiben Ce₂S₃.S. Hierfür spricht zunächst die erwähnte Bildung von Wasserstoffpersulfid; ferner die Verwandtschaft mit dem ganz entsprechend von Hrn. Dr. Burger bereiteten Disulfid des niemals vierwertigen Lanthans. Das Lanthandisulfid ist von kräftig sattgelber Farbe im Gegensatz zu dem hellgelben Lanthansesquisulfid.

0.2410 g Sbst. ergaben 0.3401 g La₂(SO₄)₃ und verbrauchten 35.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃; 0.2217 g Sbst. ergaben 0.0173 g Polysulfid-S.

| | |
|--|--------------------|
| Ber. für La ₂ S ₃ .S | Gef. |
| 68.4 % | La 69.2 %, |
| 23.7 » | Sulfid-S 23.6 » |
| 7.9 » | Polysulfid-S 7.8 » |
| | <u>100.6 %.</u> |

Bei der Zersetzung mit 17-prozentiger Salzsäure liefert Lanthan-disulfid ebenfalls Wasserstoffpersulfid. Näheres über jene Verbindung wird später mitgeteilt werden.

Cersesquisulfid erhielten wir entweder nach Muthmann und Stützel, wenn in einer Porzellanröhre Cersulfat im Schwefelwasserstoffstrom auf 750—800° erhitzt wurde, oder durch Erhitzen von Cerdisulfid unter den gleichen Bedingungen. Die Beschaffenheit des Präparats war in jedem Falle die gleiche: ein undeutlich krystallinisches, mennige- bis zinnoberrotes Pulver, das mit verdünnten Säuren ohne wesentliche Schwefel-Abscheidung eine sulfatfreie Lösung ergab:

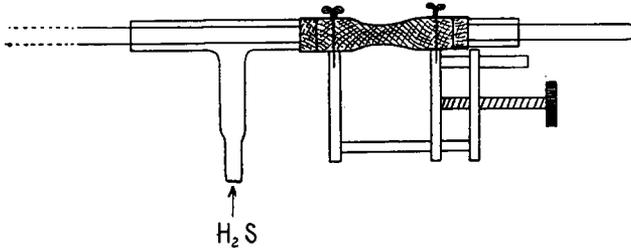
Es ergaben 0.1751, 0.6492, 0.2166 g Sbst.:
0.1602, 0.5962, 0.1979 » CeO_2 .

Es verbrauchten 0.1667 g Sbst. 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .
 Ce_2S_3 . Ber Ce 74.4, S 25.6.
Gef. » 74.5, 74.8, 74.4, » 25.1.

Die Entschwefelung des Cerdisulfids zu Cersesquisulfid führt zu einem vollständigen heterogenen Gleichgewicht, das von Hrn. Dr. Burger und mir gemessen worden ist. Ferner wurde das weitere Verhalten des Sesquisulfids bis zum Schmelzen ermittelt. Man erhitzte in einem langsamen Schwefelwasserstoffstrom die eingewogene Sulfidmenge bei bestimmter Temperatur zu jedesmal konstantem Gewicht und erhielt so ein Diagramm, Temperatur: Gewichtsabnahme, aus dem der Zersetzungspunkt abgelesen werden kann.

Für Temperaturen bis 1200° bedienten wir uns des Heräus-Ofens. Ein 70 cm langes, außen und innen unglasiertes, gasdichtes Porzellanrohr von 2 cm innerem und 2.7 cm äußerem Durchmesser war an seinem vorderen Ende mit einer Zuleitung für Schwefelwasserstoff und einer Führung für einen Stab versehen, vermittelst dessen ein Schiffchen von unglasiertem Porzellan mit der Substanz aus dem äußeren, gekühlten Teil in die erhitzte Mitte des Porzellanrohres geschoben und wieder herausgezogen werden konnte. Der Stab bestand in seinem äußeren Teile aus Glas; hieran war vermittelst eines eingeschmolzenen dicken Stückes Platindraht ein Stück einer Pyrometerrohr-capillare angesetzt, die an ihrem Ende einen starken, zum Haken umgebogenen Platindraht trug. Der in den Erhitzungsraum hineinreichende Teil bestand also aus feuerfestem Material, der äußere, die Führung passierende, aus gasdichtem Glas. Die Einrichtung der Führung wird aus der nebenstehenden Skizze klar. Ein kurzes Dreiwegstück aus Glasrohr ist durch einen Gummischlauch mit einem kurzen Glasrohrstück so verbunden, daß zwischen beiden ca. 11 mm Gummischlauch bleibt. Der Glasstab der Zugvorrichtung paßt gerade bequem durch das Dreiwegstück, den Schlauch und das Glasrohrstück, ohne daß natürlich ein gasdichter Verschluß geboten wird; ein solcher wird erreicht, wenn das Gummischlauchstück mit einem etwas vergrößerten Schraubenquetschhahn gespannt wird, der, wie die Figur zeigt, in seinem festen und beweglichen Teile durch angelötete Ligaturdrähte einerseits mit dem Dreiwegstück, andererseits mit dem Glasrohrstück fest verbunden ist. Öffnet man den Quetschhahn, so wird der Schlauch gespannt und der

Glasstab gasdicht festgehalten. Entspannt man den Schlauch, so ist die Schiebevorrichtung beweglich.



Figur 1 ($1/2$ natürl. Größe).

Das hintere Ende des Porzellanrohres trug die Schwefelwasserstoff-Ableitung und das Pyrometerrohr, das in der Mitte des Ofens unmittelbar neben dem Substanzschiffchen endete. Zu Beginn einer Versuchsreihe befand sich das Schiffchen in dem gekühlten Teil des Rohres; der Apparat wurde mit Schwefelwasserstoff gefüllt, das Rohr auf die gewünschte Temperatur gebracht und das Schiffchen eingeführt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Schiffchen in den vorderen Teil des Rohres gebracht, dort abgekühlt, dann gewogen und wieder nach vorherigem Verweilen im gekühlten Teile des Rohres in die eventuell inzwischen auf die neue Temperatur eingestellte Rohrmitte eingeführt. So ist es möglich, eine Reihe von Bestimmungen hinter einander vorzunehmen, ohne den Ofen jedesmal abkühlen zu lassen oder das heiße Schiffchen an die Luft zu bringen. Um das Schiffchen nicht beim Herausziehen durch Schwefel, der sich im kälteren Teile des Rohres ansammelte, zu verschmutzen, wurde es in ein zweites größeres Schiffchen eingesetzt oder mit einem kurzen Rohrstück aus Magnesia umgeben.

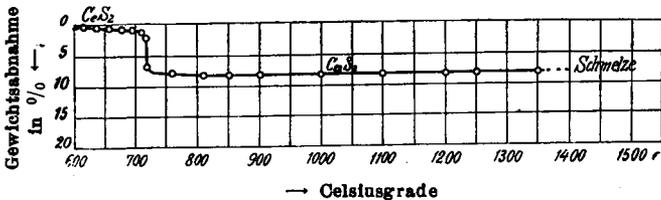
Für Temperaturen von 1200° und darüber wurde ein ähnlicher, nur kleinerer Apparat mit einem Rohr aus Marquardtscher Masse verwendet, das in einem Kohlewiderstandsofen erhitzt wurde. Die Temperatur wurde hier, wie ich dies an anderer Stelle beschrieben habe¹⁾, durch ein an der vorderen Rohröffnung angebrachtes Fenster mit dem Wannerschen Pyrometer beobachtet. Die dem Pyrometer zugewandte Stirnfläche des Schiffchens wurde mit Molybdänsulfid geschwärzt. Da unglasiertes Porzellan im Schwefelwasserstoffstrom von höherer Temperatur sein Gewicht verändert, ist es nötig, die hierfür zu verwendenden Schiffchen vorher mehrfach unter diesen Bedingungen auszuglühen und die Zusammensetzung des Endproduktes jeder Versuchsreihe durch Analyse zu kontrollieren.

Bei Temperaturen, bei denen keine oder eine ganz geringfügige Schwefelabgabe erfolgte, genügte eine halbstündige Versuchsdauer, um die Gewichtskonstanz zu zeigen oder zu erreichen; innerhalb des Zersetzungsgebietes mußte man, da der Schwefel nur äußerst langsam entweicht, bei Verwendung von $0.2-0.3$ g Substanz 2–5 Stunden erhitzen.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 59, 273 [1908].

Von den zahlreichen Bestimmungen verschiedener, unter sich gut übereinstimmender Reihen sind die folgenden, auch in der Kurve verwerteten Beispiele ausgewählt.

| t° | Gewichtsabnahme von CeS_2 in % | t° | Gewichtsabnahme von CeS_2 in % |
|-------------|---|-------------|---|
| 615 | 0.3 | 814 | 7.9 |
| 634 | 0.35 | 851 | 8.0 |
| 653 | 0.8 | 900 | 7.9 |
| 674 | 0.6 | 1000 | 7.9 |
| 696 | 1.0 | 1100 | 8.0 |
| 709 | 1.4 | 1200 | 7.9 |
| 717 | 2.4 | 1250 | 7.6 |
| 723 | 6.5 | 1350 | 7.9 |
| 761 | 7.6 | | |



Figur 2.

Die Zersetzungstemperatur von Cerdisulfid ist nicht ganz scharf, sondern liegt innerhalb eines Intervalles von etwa 710—730°. Der Grund hierfür wird in dem thermochemischen Abschnitte erörtert werden. Wir wählen den aus der Kurve abzulesenden Mittelwert 720°. Parallel der Gewichtsabnahme im Zersetzungsintervall geht der Farbumschlag von gelbbraun zu rot. Zwischen 900° und 1000° wird die Farbe mehr violettrot, zwischen 1000° und 1350° mehr und mehr grau bis schwarz; gleichzeitig sintert das Pulver, und sein Volumen schwindet auf ca. $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen.

Zwischen 1400° und 1500° schmilzt das Ceresquisulfid, wie die direkte Beobachtung kleiner Substanzproben im Stickstoffstrom nach einem an anderen Sulfiden dafür bewährten Verfahren¹⁾ und die in präparativem Maßstabe vorgenommenen Heizversuche übereinstimmend ergaben. Das Schmelzprodukt sieht in kompaktem Zustande meist schwarz, in gepulvertem dunkelrot aus; es ist nicht rein, da das Sulfid beim Schmelzen mit dem Gefäßmaterial reagiert. Eine vollständige Analyse ergab z. B.:

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **59**, 273 [1908].

| | |
|---|-----------|
| Ce | 65.0 0/0 |
| S | 19.5 » |
| SiO ₂ | 7.3 » |
| Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ | 8.4 » |
| | 100.2 0/0 |

Ce : S = 1 : 1.31.

Das Schmelzen verläuft somit unter Zersetzung des Sulfids; doch kann aus der Analyse der stark verunreinigten Materialien ein Schluß auf die Existenz niederer Sulfide nicht gezogen werden.

Cersesquisulfid ist in einer reinen Wasserstoff-Atmosphäre bei Rotglut stabil und scheint auch bei höheren Temperaturen im Wasserstoff- oder Stickstoffstromen beständig zu sein. Die Versuche sind difficil, weil unter diesen Bedingungen die kleinsten Mengen von Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff zu dem schon von Sterba aus Cerdioxid und Schwefelwasserstoff erhaltenen orangegelben, an der Luft grün werdenden Oxydsulfid Ce₂O₂S führen.

Zur Charakterisierung der Zersetzungstemperatur von 720° als Gleichgewichtstemperatur blieb noch der Nachweis der Umkehrbarkeit des Vorganges unterhalb dieser Temperatur übrig. Ein bei 745° erhaltenes rotes Cersesquisulfid vermochte selbst bei 30-stündigem Verweilen in einem Schwefelwasserstoffstrom von 615° keinen Schwefel aufzunehmen. Ebenso wenig ist es möglich, durch Schmelzen mit freiem Schwefel oder, wie Sterba fand, selbst durch Erhitzen mit Schwefel unter Druck das Polysulfid zu regenerieren. Diese Irreversibilität ist indessen nur scheinbar und auf die geringe Geschwindigkeit zurückzuführen, mit der das lange Zeit höherer Temperatur ausgesetzte Präparat reagiert. Ein durch Entschwefeln im Wasserstoffstromen bei niedrigerer Temperatur bereitetes, fein verteiltes Cersesquisulfid ist zu weitgehender Wiederaufnahme des entzogenen Schwefels innerhalb bequemer Zeiträume fähig. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, wie bei dem Gleichgewichte zwischen Mn₂O₃ und Mn₃O₄¹⁾. In 4 Stunden verloren 0.3755 g CeS₂ bei 400° im Wasserstoffstromen 7.1 %; 0.9598 g 7.7 % (ber. 7.9 %). Das dunkelbraun gewordene Präparat nahm in 3 bzw. 12 Stunden 4.8 bzw. 4.2 % Schwefel wieder auf, der sich nach der Analyse als Polysulfidschwefel erwies. Gleichzeitig färbte sich die Substanz wieder gelbbraun. Hierdurch ist, wenn auch nicht die Wiederherstellung der gesamten Disulfidmenge abgewartet wurde, die Umkehrbarkeit gezeigt und damit die Anwendung der Gesetze des heterogenen Gleichgewichtes ermöglicht.

¹⁾ Vergl. R. J. Meyer und K. Rötgers, Ztschr. für anorgan. Chem. 57, 104 [1908].

Nach dem Nernstschen Wärmethorem¹⁾ gilt für heterogene Gleichgewichte die Näherungsgleichung:

$$\log p = -\frac{Q}{4.57 T} + 1.75 \log T + C.$$

Hierin bedeutet p den Gleichgewichtsdruck der abdissoziierenden gasförmigen Substanz in Atmosphären; Q die Dissoziationswärme in kleinen Calorien; T die absolute Dissoziationstemperatur und C die für den abdissoziierenden Stoff charakteristische chemische Konstante. C kann hier, wie in den meisten Fällen, gleich 3 gesetzt werden. Ist Q für Cerdisulfid bekannt, so gestattet die Gleichung somit die Berechnung der Tensionskurve. Ferner kann man, da dank der Messungen Preuners²⁾ die Partialdrucke des freien Schwefels in Schwefelwasserstoff verschiedener Temperatur bekannt sind, die Dissoziationstemperatur in Schwefelwasserstoff berechnen und dadurch den Vergleich mit den Versuchsergebnissen gewinnen.

Die Dissociationswärme wurde als Summe einerseits der Verdampfungswärme des Schwefels, andererseits der Differenz der Lösungswärmen von Ceresquisulfid und Cerdisulfid bestimmt. Zur Messung der Lösungswärmen wurden die Sulfide in einem Ostwald-Nernstschen³⁾ Calorimeter durch Salzsäure der Dichte 1.088 (17.7 %) zersetzt. Die spezifische Wärme einer solchen Salzsäure ergibt sich aus den bekannten⁴⁾ Werten durch eine kleine Extrapolation zu 0.733. In Anwendung kamen jedesmal 450—460 g. Die Substanz befand sich in einer dünnwandigen Glaskugel, die mit einem Glasgriff zur Einleitung der Reaktion zertrümmert wurde. Die Auflösung erfolgte jedesmal fast momentan. Zur Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung wurde die in Rechnung zu ziehende Temperaturerhöhung aus den abgelesenen Werten nach der graphischen Methode ermittelt.

Cerdisulfid, CeS_2 , 204.4. Zimmertemperatur 16°.

| Substanz g | Temperatur- Erhöhung | Wasser- wert | Lösungs- wärme |
|---------------|-------------------------|-----------------|-------------------|
| 0.8384 | 0.372° | 356.4 | 32 300 cal. |
| 0.7611 | 0.342° | 355.6 | 32 600 » |
| 0.8302 | 0.367° | 363.0 | 32 800 » |
| 0.7931 | 0.353° | 355.6 | 32 400 » |
| 0.7270 | 0.325° | 355.6 | 32 500 » |
| Mittel | | | 32 500 cal. |

¹⁾ Nachrichten der Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-Phys. Kl. 1906 Heft 1. Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry. London 1907.

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 55, 279 [1907].

³⁾ Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl., S. 592 [1907].

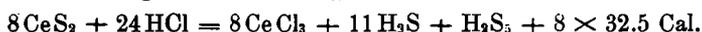
⁴⁾ Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen. 3. Aufl., S. 398 [1905].

Cersesquisulfid, $\text{CeS}_{1.5}$, 188.3.

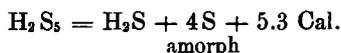
| | | | |
|--------|--------|-------|-------------------|
| 0.6492 | 0.361° | 355.8 | 37300 cal. |
| 0.7815 | 0.442° | 356.4 | 38000 » |
| 0.7008 | 0.401° | 355.6 | 38300 » |
| 0.6265 | 0.351° | 355.6 | 37500 » |
| | | | Mittel 37800 cal. |

Das braune, durch Entschwefeln von Cerdisulfid im Wasserstoffstrome bei 400° erhaltene Cersesquisulfid lieferte die etwas höhere Lösungswärme 39500.

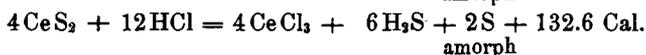
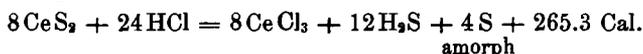
Cerdisulfid bildet zunächst nicht Schwefel, sondern Wasserstoffpersulfid. Die gemessene Lösungswärme betrifft also die Gleichung:



Nach Sabatier¹⁾ ist:



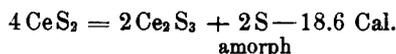
Es folgt also:



Subtrahiert man hiervon:



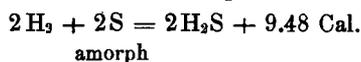
so erhält man



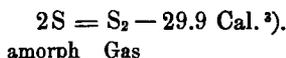
Die Verdampfungswärme des amorphen Schwefels berechnet sich aus der von Preuner ermittelten Dissoziationswärme des Schwefelwasserstoffs:



und der von Thomsen²⁾ gemessenen Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs aus Wasserstoff und amorphem Schwefel:



Die Addition beider Gleichungen ergibt:

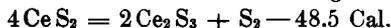


¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 22, 82 [1881].

²⁾ Thermochemische Untersuchungen II, 63 [1882].

³⁾ Diese Verdampfungswärme kommt dem Personischen Werte 23.2 Cal. näher, als die mit Hilfe der Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs aus rhombischem Schwefel berechnete Zahl 34.0 Cal. Ob sich die von Thomsen gefundenen großen Differenzen zwischen der Bildungswärme des Schwefel-

Als Dissoziationswärme des Cerdisulfids bei Abscheidung eines Mols gasförmigen Schwefels der Formel S_2 folgt also schließlich:



Der bei der Zersetzungstemperatur 720° ($T = 993^\circ$) herrschende Schwefelpartialdruck ergibt sich ebenfalls aus den Preunerschen Werten. Unter Zugrundelegung der Wärmeentwicklung von 39400 cal. berechnet sich zunächst aus der van't Hoff'schen Gleichung die Gleichgewichtskonstante $k_{993} = 7.0 \cdot 10^{-1}$. Hiernach folgt aus dem Massenwirkungsgesetze: $k = \frac{1}{RT} \frac{p^3}{(P - \frac{3}{2}p)^2}$, in welchem P den Atmosphärendruck von 71 cm^1) bedeutet, p, der Partialdruck des Wasserstoffs gleich 3.3 cm Hg , der des Schwefels also $1.65 \text{ cm Hg} = 0.0217$ Atmosphären.

Nunmehr sind alle Daten zur Auswertung der Nernst'schen Gleichung bekannt, und es ergibt sich aus

$$\log 0.0217 = -\frac{48500}{4.57T} + 1.75 \log T + 3.$$

$T = 1066^\circ$. Die thermochemisch berechnete Zersetzungstemperatur in Celsiusgraden ist somit 793° , während der gefundene Wert 720° betrug, womit die Anwendbarkeit des Nernst'schen Theorems auf dieses Sulfidgleichgewicht erwiesen ist.

Für $p = 1$ wird $t = 985^\circ$; oberhalb dieser Temperatur würde sich also Cerdisulfid unter Schwefeldampf von gewöhnlichem Druck zersetzen.

Zeichnet man die nach Nernst aus unseren Daten berechnete Tensionskurve des Cerdisulfids (Tension als Ordinate, Temperatur als Abszisse) und die nach Preuner berechnete Dissoziationskurve des Schwefelwasserstoffs (Partialdruck des Schwefels als Ordinate, Temperatur als Abszisse), so sieht man, daß die Kurven sich in dem beiden gemeinsamen Punkte, $t = 793^\circ$, unter einem ziemlich spitzen Winkel schneiden. Ein kleiner Unterschied in der Schwefeltension führt also aus dem Beständigkeitsgebiet des Stoffes in das seiner Unbeständigkeit und umgekehrt. Dies ist nicht der Fall, wenn ähnliche Zersetzungspunkte bei konstantem Atmosphärendruck bestimmt werden, und erklärt somit, daß statt eines scharfen Punktes ein breiteres Zersetzungsintervall gefunden wurde.

wasserstoffs aus rhombischem und amorphem Schwefel lediglich auf die Energieunterschiede beider Modifikationen zurückführen lassen, ist bezweifelt worden. Jedenfalls sind diese Unterschiede, wie auch die jüngsten Messungen von Wigand, Ztschr. für phys. Chem. 63, 273 [1908], zeigen, ziemlich groß.

1) Mittel für Clausthal; die Einsetzung des normalen Barometerstandes ändert nur wenig.