

Da nun aber die Summe der Anionen gleich sein muss der Summe der Kationen, so folgt:

$$([H^+] + [D^'])^2 = K_i \text{ oder } [H^+] + [D^'] = \sqrt{K_i}.$$

Ohne Mühe lassen sich hieraus die Absolutwerte für $[H^+]$ und $[D^']$ berechnen. Es ergibt sich für $[H^+] = 0,564 \times 10^{-7}$ und für $[D^'] = 0,111 \times 10^{-7}$. Wie wir schon oben sahen, ergibt demnach die Dissoziation des Wassers HOD 5,08mal mehr H^+ -Ionen als D^+ -Ionen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

91. Synthese des Schwefelwasserstoffs

von Daniel Porret.

(15. V. 36.)

Einleitung.

Die Synthese des Schwefelwasserstoffs aus seinen Elementen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die ersten stammen von *Hautefeuille*¹⁾ und von *Pélabon*²⁾, von denen der letztere glaubte, dass die Reaktion zu einem falschen Gleichgewicht führe. Später hat *Bodenstein*³⁾ gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, und *Norrish* und *Rideal*⁴⁾ erklären die beobachtete Anomalie mit der Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs in geschmolzenem Schwefel.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, welche *Bodenstein* angestellt hat, sind meist mit gesättigtem Schwefeldampf ausgeführt worden, zum Teil mit ungesättigtem, dessen Konzentration während der Versuche abnahm. Alle ergaben, dass die Geschwindigkeit der ersten Potenz des Wasserstoffdruckes proportional ist, und die letzteren, dass der Schwefel ungefähr mit der Quadratwurzel aus seiner Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Die Arbeit von *Norrish* und *Rideal* hat im wesentlichen das Verhältnis von Wandreaktion zur Reaktion in der Gasmasse zum Gegenstand, ebenso wie die beiden nach Abschluss meiner Untersuchung erschienenen Mitteilungen von *Aynsley*, *Pearson* und *Robinson*⁵⁾, und die in diesen Arbeiten gemachten Beobachtungen sind ganz wohl in Einklang mit der Arbeit von *Bodenstein*.

¹⁾ C. r. **64**, 610 (1867).

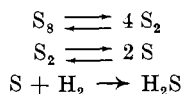
⁴⁾ Soc. **1935**, 58.

²⁾ C. r. **124**, 686 (1897).

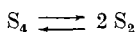
⁵⁾ Soc. **1935**, 351.

³⁾ Z. physikal. Ch. **29**, 315 (1899).

Die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefels proportional ist, hat niemals eine befriedigende Erklärung gefunden. Der von *Bodenstein* vorgeschlagene und von *Norrish* und *Rideal* später angenommene Mechanismus:



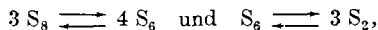
macht Annahmen über die Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefels erforderlich, die heute nicht mehr aufrecht erhalten werden können. Auch die von *Aynsley*, *Pearson* und *Robinson*, nach der die Quadratwurzel auf das Gleichgewicht:



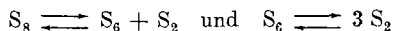
zurückzuführen ist, ist nicht haltbar.

Um zu einer Lösung des Problems zu kommen muss man offenbar die Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei den Temperaturen und Drucken kennen, bei denen die Versuche ausgeführt sind.

Hierüber gibt die Arbeit von *Preuner* und *Schupp*¹⁾ genügend genau Auskunft. Nach diesen Autoren enthält der Schwefeldampf zwischen 250° und 800° und in einem sehr grossen Druckbereich (10 bis 800 mm) nur Molekeln S_8 , S_6 und S_2 . Beiläufig sei gesagt, dass *Preuner*, der seine Verteilung auf die folgenden Gleichungen stützte:



mit Hilfe des Schemas:



zum gleichen Schluss gekommen wäre, was viel verständlicher wäre.

Die *Preuner*'schen Tabellen zeigen nun, dass bei 350°, der Temperatur, in deren Nähe alle Messungen der Geschwindigkeit gemacht worden sind, und im ganzen verwendeten Druckbereich die S_2 -Konzentration zufällig sehr nahe proportional der Quadratwurzel aus der totalen Schwefelmenge ist, wenn man diese in g oder in g-Atomen ausdrückt, wie es *Bodenstein* getan hat.

Das geht gut aus der folgenden Tabelle 1 hervor, in welcher die Daten der *Preuner*'schen Arbeit entnommen sind.

Diese natürlich nur für dieses Gebiet von Druck und Temperatur zufällig und befriedigend gültige Beziehung legt die Vermutung nahe, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die S_2 -Konzentration bestimmt ist. Um diese Annahme zu prüfen, war es nötig, zunächst die Messungen von *Bodenstein* im Temperaturgebiet um 300° zu erweitern, dann aber vor allem Messungen auszuführen bei Temperaturen, bei welchen die S_2 -Konzentration nicht mehr proportional der Quadratwurzel aus der Schwefelkonzentration ist.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **68**, 129 (1910).

Tabelle 1.

Gesamt	P in mm			ΣS	$\frac{\sqrt{P_s}}{P_{s_2}}$
	S ₈	S ₆	S ₂		
10	3,5	6,0	0,5	65	16,1
20	8,0	11,0	0,6	131	19,1
30	13,0	16,5	0,7	204	20,4
40	18,5	20,5	0,8	273	20,7
50	24,0	25,0	0,9	344	20,6
60	29,5	29,5	1,0	415	20,4
70	35,0	34,0	1,1	486	20,0
80	40,5	38,0	1,2	556	19,7
90	46,5	42,0	1,3	637	19,4
100	52,5	46,0	1,4	699	18,9
130	71,0	57,6	1,5	919	20,2

Die nach einem statischen Verfahren ausgeführten Messungen von *Bodenstein* habe ich bei 307° und 343° wiederholt, um den Temperaturkoeffizienten festzustellen, für welchen widersprechende Daten vorliegen, und auch, um den geringen Abweichungen nachzugehen, welche in diesen Messungen bei höhern Wasserstoffdrucken sich gezeigt haben. Dann habe ich für die Messungen bei 450° und 500°, weil die Reaktion bei diesen Temperaturen sehr rasch verläuft, eine Strömungsmethode anwenden müssen.

Experimenteller Teil.

I. Das statische Verfahren.

Wir haben eine grössere Zahl Röhrchen aus Hartglas (sog. Kaninchen) von ca. 40 cm³ Inhalt, die oben ein kurzes Stück weites Rohr von 5 mm Durchmesser, unten einen Kapillaransatz hatten, vorbereitet. In jedes Rohr führte man eine bestimmte, genau abgewogene ($\pm 0,0001$ g) Menge Schwefel in Form von kleinen Kristallen ein. Die untere Kapillare wurde zugeschmolzen und das weite Ende über eine Kapillare an ein horizontales Rohr angesetzt, so dass die nebeneinander hängenden Kaninchen zur Temperaturkonstanz in eine wassergefüllte Wanne eintauchen konnten.

Nun wurden diese Kaninchen zunächst mit der Quecksilberpumpe evakuiert und sodann mit Wasserstoff beschickt, der — elektrolytisch dargestellt — über ein Palladiumasbest-Rohr und zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, in einem Gasometer (ebenfalls über konzentrierter Schwefelsäure) aufgefangen worden war. Der Druck des Wasserstoffs konnte durch ein Quecksilber-Manometer bestimmt werden. Nach der Füllung wurden die Kaninchen zugeschmolzen; sie wurden darauf erhitzt im Dampf

von Anthracen- (343^o) oder Benzophenon (307^o) unter 770 mm Druck, der mittelst eines Kohlendioxydregulators konstant gehalten wurde. Nach einer bestimmten Erhitzungszeit wurden die Röhren herausgezogen, an der Luft abgekühlt und darauf durch Abbrechen der Kapillarspitze unter Jodlösung von bestimmter Konzentration (0,01-n. und 0,02-n.) geöffnet, deren in das Rohr eintretende Menge ausreichte, um mit der ganzen Schwefelwasserstoffmenge zu reagieren. Der Inhalt wurde darauf in ein Becherglas umgegossen und der Jodüberschuss mittels einer 0,01-n.-Thiosulfatlösung titriert.

Durch Integration der Geschwindigkeitsformel

$$dx/dt = k(\text{H}_2)(\text{S})^{1/2} = k(a-x)(b-x)^{1/2}$$

worin a die Anfangskonzentration von Wasserstoff, b die von Schwefel und x die von Schwefelwasserstoff bedeuten, erhält man die folgenden Formeln:

$$k = \frac{2}{t \cdot \sqrt{a-b}} \text{arc tg} \frac{(\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}) \cdot \sqrt{a-x}}{a-b + \sqrt{b} \cdot \sqrt{b-x}}$$

und

$$k = \frac{1}{t \cdot \sqrt{a-b}} \ln \frac{(\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}) \cdot (\sqrt{b} - \sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}) \cdot (\sqrt{b} + \sqrt{b-a})}$$

je nachdem $a > b$ oder $a < b$ ist. Der Fall $a = b$ kommt in unseren Messungen nicht vor. Alle Konzentrationen sind in Atmosphären bei 0^o C ausgedrückt. Der Schwefeldruck wurde wie bei *Bodenstein* berechnet, wie wenn der Schwefel nur aus S-Atomen bestände. Da bei diesen Versuchen nur ungesättigter Schwefeldampf in Frage kommt, so durfte die eingewogene Schwefelmenge nicht zu gross werden. Aus *Preuner's* aus allen Messungen abgeleiteten Tabellen ergibt sich für 350^o als Summe von 8 S₈ + 6 S₆ + 2 S₂ 919 mm, was 0,53 Atm. (0^o) entspricht. Für 307^o ist der Dampfdruck etwa halb so gross, seine Verteilung auf S₈, S₆ und S₂ nicht erheblich anders, daher ein auf S₁ berechneter Druck von 0,26 Atm. (0^o) zulässig. Diese Grenzen wurden eingehalten, ganz unerhebliche Überschreitungen stören dabei nicht, da es ziemlich gleichgültig ist, ob für kurze Zeit diese oder ganz wenig grössere S-Dampf-Konzentrationen reagieren.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffkonzentration und der Quadratwurzel aus der Schwefelkonzentration proportional ist, wie bei *Bodenstein's* Messungen, doch gilt diese Beziehung auch, wenn die Wasserstoffkonzentration gross ist. Über die Verwendung der Messungen zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten und der Beziehungen zur S₂-Konzentration soll erst weiter unten gesprochen werden.

Tabelle 2.
Temperatur 343°

Zeit	$a(\text{H}_2)$	$b(\text{S})$	x	k
40	0,8253	0,0848	0,0242	0,00280
38	0,8253	0,0919	0,0263	0,00317
31	0,8253	0,2843	0,0345	0,00271
21	0,8253	0,3942	0,0304	0,00285
20	0,8253	0,4234	0,0312	0,00302
21	0,8253	0,4638	0,0305	0,00270
18	0,8253	0,5346	0,0291	0,00278
18	0,8253	0,5692	0,0312	0,00289
Mittel:				0,00286
40	0,7980	0,0951	0,0276	0,00308
39	0,7980	0,1131	0,0293	0,00306
39	0,7980	0,1137	0,0291	0,00300
30	0,7980	0,1984	0,0302	0,00300
26	0,7980	0,2119	0,0254	0,00279
18	0,7980	0,3747	0,0276	0,00278
20	0,7980	0,5421	0,0321	0,00283
20	0,7980	0,4940	0,0320	0,00290
Mittel:				0,00293
65	0,3895	0,0803	0,0199	0,00307
60	0,3895	0,0903	0,0203	0,00316
50	0,3895	0,1954	0,0227	0,00281
30	0,3895	0,2570	0,0163	0,00283
42	0,3895	0,3299	0,0228	0,00301
30	0,3895	0,4496	0,0217	0,00305
30	0,3895	0,5182	0,0231	0,00290
40	0,3895	0,5220	0,0293	0,00278
31	0,3895	0,5384	0,0256	0,00300
Mittel:				0,00295
Gesamtmittel:				0,00291

Tabelle 3.
Temperatur 307°

Zeit	$a(\text{H}_2)$	$b(\text{S})$	x	k
185	0,3933	0,1080	0,0109	0,00470
144	0,3933	0,1600	0,0106	0,00480
144	0,3933	0,1675	0,0103	0,00458
225	0,3933	0,1872	0,0154	0,00430
183	0,3933	0,1834	0,0132	0,00430
Mittel:				0,00454

II. *Dynamisches Verfahren.*

Bei diesem Verfahren durchfloss das Gasgemisch: Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff (letzterer diente zum Überführen des Schwefeldampfes) ein Gefäß, das auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde (450° oder 500°).

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

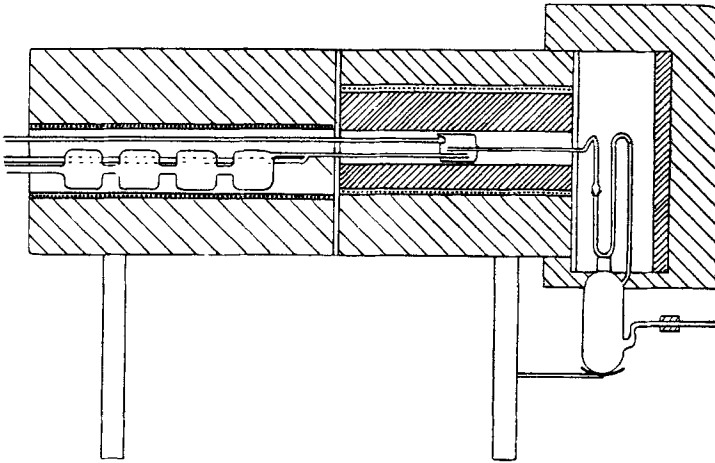


Fig. 1.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt, von Sauerstoffspuren in einem Palladiumrohr befreit und darauf in zwei Schwefelsäurewaschflaschen gewaschen. Die verwendete Wasserstoffmenge wurde mit Hilfe eines Kupfercoulombmeters oder einfach aus Ampère mal Zeit bestimmt. Den Stickstoff entnahm man einer Bombe. Er passierte einen Strömungsmesser mit vorgeschaltetem Druckregulator und zwei Waschflaschen und wurde darauf von Sauerstoffspuren befreit, indem er ein auf 500° erwärmtes Kupferrohr durchströmte. Er gelangte darauf in den Schwefelsättiger, der aus 4 Kugeln bestand, die auf definierter Temperatur gehalten wurden. Hier belud er sich mit Schwefeldampf, dessen Konzentration durch Änderung der Temperatur (250 bis 420°), verändert werden konnte. Zwischen Schwefelofen und Reaktionsgefäß mündete das Wasserstoffrohr ein. Das Reaktionsgefäß, von 11 cm^3 Inhalt, hatte eine besondere Form, wie Fig. 1 zeigt, die eine lebhaft Durchwirbelung und Homogenisierung des Gasgemisches bewirkte.

Die Temperatur des Reaktions- und des Schwefelgefäßes wurde mit Hilfe eines Thermoelements bestimmt. Ein dritter Ofen — auf 400° gehalten — verhinderte den Schwefel, sich vor dem Eintritt in die Schwefelente zu kondensieren, die an das aus dem Reaktions-

gefäss austretende Rohr mit Hilfe eines Schliffes angesetzt war und leicht wieder weggenommen und gewogen werden konnte. Dass dieser Schliff ohne Fettung dicht hielt, wurde durch besondere Versuche nachgewiesen, in denen in einem ihn umgebenden Rohr Bleiacetatpapier nicht geschwärzt wurde. Von hier aus gelangten die Gase durch einen Dreiweghahn entweder in einen Absorber oder in eine 40 cm lange waagrechte Ente, die 0,5-n. Kalilauge enthielt und das durchströmende Gas vollständig von Schwefelwasserstoff befreite.

Die Messungen wurden folgendermassen ausgeführt: Die Öfen wurden zuerst auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Dann liess man den Wasserstoff und den Stickstoff mit der bestimmten Geschwindigkeit durchströmen. Gewöhnlich änderte sich dadurch die Temperatur des Reaktionsgefässes nicht; manchmal war eine Nachregulierung nötig. Wenn die Temperatur gut eingestellt war, schloss man die vorher gewogene Schwefelente an, die vorher vom Dreiweghahn aus mit Wasserstoff (fremder Quelle) gefüllt war. Dann liess man die Gase zunächst durch den Dreiweghahn wegströmen, bis man sicher war, am Dreiweghahn das richtige Gasgemisch zu haben. Durch Umlegen des Dreiweghahns wurden dann die Gase in die Ente mit der Kalilauge geführt. Nach einer bestimmten Zeit (3 bis 15 Min.) liess man sie von neuem ausströmen, wechselte die Kalilauge-Ente aus und wiederholte diesen Vorgang 6 bis 10 mal. Wenn dieser gut eingespielt war, gab die Titration des Schwefelwasserstoffs sehr konstante Ergebnisse. Schliesslich wurde die Schwefelente weggenommen und gewogen. Für sie gilt natürlich die Gesamtzeit, während sie angeschlossen gewesen war.

Titration des Schwefelwasserstoffs. Man goss die in der Kalilauge-Ente enthaltene Lösung in einen überschüssige Essigsäure (20 cm³, 50-proz.) und Jod (10, 15 oder 20 cm³ 0,1-n.) enthaltenden Erlenmeyer-Kolben und titrierte darauf den Jodüberschuss mit Hilfe einer 0,1-n.-Thiosulfatlösung mit Stärke als Indikator. Diese Methode gibt sehr genaue Resultate unter der einzuhaltenden Bedingung, dass die zu titrierende Lösung nicht zu viel Schwefelwasserstoff enthält und dass sich keine braunen Schwefelflocken, die ein wenig Jod enthalten würden, abscheiden.

Bei jedem Versuch bestimmte man die Wasserstoff- und Stickstoff-Menge, die in der Zeiteinheit (1 Stunde) in den Apparat eintrat, mit dem Kupfercoulombmeter bzw. dem Strömungsmesser und ebenso die Menge des austretenden Schwefels und Schwefelwasserstoffs durch Wägung und Titration. Die austretende Wasserstoffmenge ergibt sich dann als Differenz des eintretenden und des austretenden Schwefelwasserstoffs. Wenn man voraussetzt, dass im Reaktionsgefäss das Gemisch immer homogen war und die gleiche Zusammensetzung hatte wie beim Austritt, so sind diese End-

konzentrationen gleichzeitig die im ganzen Reaktionsgefäß herrschenden und für die Geschwindigkeit und Umsatz massgebenden Konzentrationen. (Siehe hierzu *Bodenstein* und *Wolgast*¹⁾). So ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffkonzentration und einer gewissen Funktion von derjenigen des Schwefels, die festzustellen ist, was man folgendermassen schreiben kann:

$$\frac{\Delta(\text{SH}_2)}{\Delta t} = k(\text{H}_2) \times f(S_x) \quad (1)$$

Δt ist die Zeit, während der die Gase im Reaktionsgefäß bleiben. Man hat die Beziehungen:

$$\frac{\Delta t}{D} = \frac{v}{V} \quad \text{und} \quad t = D \cdot \frac{v}{V} \quad (2)$$

Hierin bedeutet D die gesamte Dauer eines Versuchs (wir haben alles auf eine Stunde zurückgeführt), v den Inhalt (11 cm³) des Reaktionsgefäßes und V das Gesamt-Volumen des Gasgemisches, auf Temperatur und Barometerstand beim Versuch reduziert.

Wenn man im Ausdruck (1) t durch seinen Wert (2) und die Konzentrationen durch die Anzahl Mole, geteilt durch das Gesamtvolumen V , ersetzt — was direkt die Konzentrationen in Molen per Liter ergibt — erhält man:

$$\frac{\text{Mole SH}_2}{V} \cdot \frac{V}{v \cdot D} = k \frac{\text{Mole H}_2}{V} \cdot f\left(\frac{\text{Mole S}_x}{V}\right)$$

oder

$$vkD = \frac{\text{Mole H}_2 \text{S} \cdot V}{\text{Mole H}_2 \cdot f(S_x/V)} \quad \text{oder} \quad k' = \frac{\text{Mole H}_2 \text{S} \cdot V}{\text{Mole H}_2 \cdot f(S_x/V)} \quad (3)$$

worin $vkD = k'$. Wir haben $f(S_x/V)$ durch $\frac{\text{Mole S}_1}{V}$ und $\frac{\text{Mole S}_2}{V}$ ersetzt, wodurch der Ausdruck folgende Formen annimmt:

$$k_1 = \frac{\text{Mole H}_2 \text{S} \cdot V^{3/2}}{\text{Mole H}_2 \cdot \sqrt{S}} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{\text{Mole H}_2 \text{S} \cdot V^2}{\text{Mole H}_2 \cdot S_2} \quad (4)$$

Um die S₂-Konzentration aus den *Preuner*'schen Tabellen zu bestimmen, bei 450° und 500°, musste man zuerst den wirklichen Gesamtdruck des Schwefels berechnen. Man musste diesen Druck auch kennen, um das totale Volumen des Gasgemisches zu berechnen. Dieser Druck ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$\frac{P_{S_2}}{1 \text{ Atm.}} = \frac{g/32}{N_{\text{H}_2} + N_{\text{N}_2} + g/32 \nu} \quad (5)$$

Darin deutet ν die mittlere Atomzahl in der Molekel des Schwefels, g das Schwefelgewicht in Gramm und N_{H_2} und N_{N_2} die Anzahl Mole des Wasserstoffs bzw. Stickstoffs. Der Ausdruck

¹⁾ Z. physikal. Ch. **61**, 422 (1908).

konnte in dieser Form nicht angewendet werden, weil man ν nicht kannte; er wurde in folgender Weise umgewandelt:

$$\frac{760}{P_{S_v}} = \frac{32 \nu \cdot N_{H_2}}{g} + \frac{32 \nu \cdot N_{N_2}}{g} + 1$$

und

$$760 = P_{S_v} \cdot \nu (32/g \cdot N_{H_2} + 32/g \cdot N_{N_2}) + P_{S_v}$$

und

$$F = \frac{760 - P_{S_v}}{P_{S_v} \cdot \nu} = 32/g \cdot N_{H_2} + 32/g \cdot N_{N_2} = 32/g (N_{H_2} + N_{N_2}) \quad (6)$$

Wenn man ν wählt, ist auch P_{S_v} bekannt, nach *Preuner*. Man konnte also aus dem ersten Gliede zwei Kurven aufzeichnen, die eine mit ν , die andere mit P_{S_v} als Funktion von F (Fig. 2 und 3).

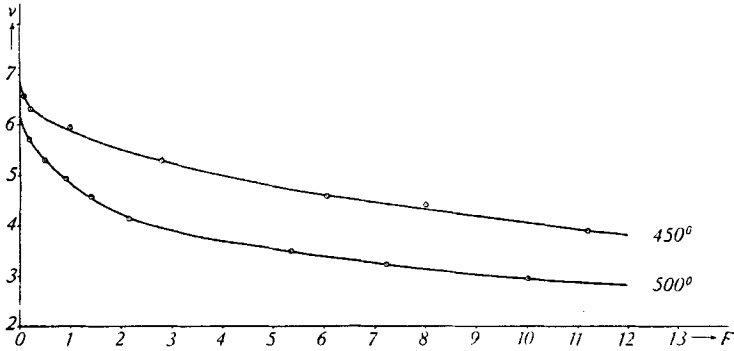


Fig. 2.

Graphische Darstellung von ν in Funktion von F .

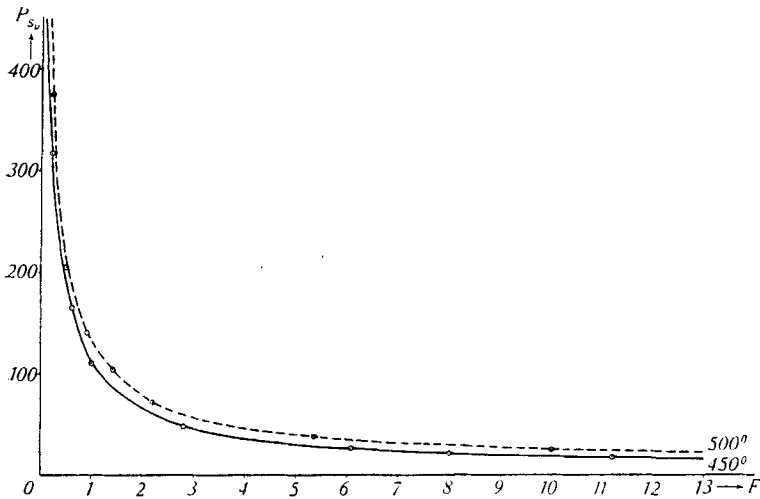


Fig. 3.

Graphische Darstellung von P_{S_v} in Funktion von F .

Dann genügte es, in unseren Versuchen F mit Hilfe des zweiten Gliedes zu berechnen, um v und P_{S_v} zu erhalten und daraus das Schwefelvolumen, welches durch Addition mit demjenigen des Stickstoffs und des Wasserstoffs das Gesamtvolumen ergab. Es ist zu bemerken, dass das in Reaktion tretende Wasserstoffvolumen gleich demjenigen des austretenden Wasserstoffs plus Schwefelwasserstoff ist. Man konnte weiter, um die Konzentration aus S_2 und S_6 (liese wird später angewendet werden) zu bestimmen, nach *Preuner*, diese Größen als Funktion von P_{S_v} zeichnen (Fig. 4 und 5).

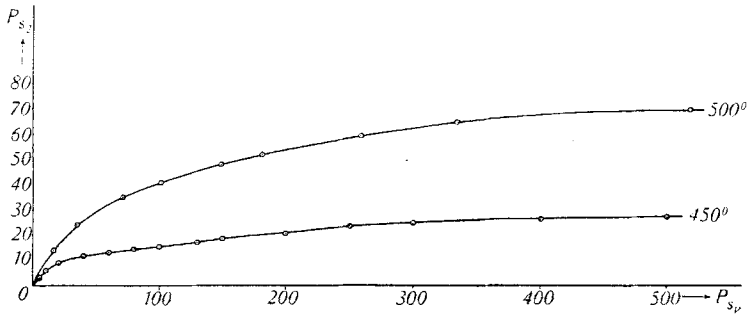


Fig. 4.
Graphische Darstellung von P_{S_2} in Funktion von P_{S_v} .

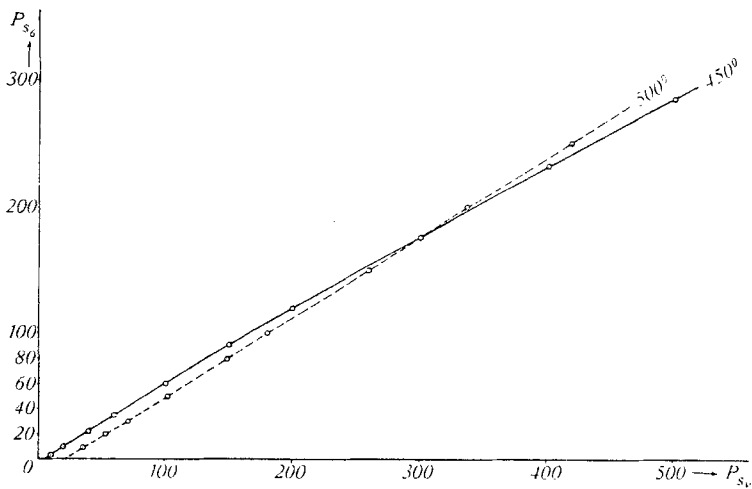


Fig. 5.
Graphische Darstellung von P_{S_6} in Funktion von P_{S_v} .

Nachfolgend die Einzelheiten der Resultate und der Berechnungen für einen Versuch.

Temperatur in der letzten Kammer des Schwefelofens: 354°

Temperatur im Reaktionsgefäß: 450°

Temperatur um die Schwefelente: 400°

Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs $2 A = 2,470 \text{ g Cu/St.} = 869 \text{ cm}^3$
 Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs: 808 cm^3
 Schwefelente angeschlossen von $11^{\text{h}} 16'$ bis $12^{\text{h}} 20'$ lieferte: $\text{gS} = 3,836, \text{gS/St.} = 3,600$
 Kalilauge, jedesmal 5 Minuten angeschlossen, lieferte Millimol H_2S : $0,204; 0,205;$
 $0,205; 0,204; 0,203$. Mittel: $0,204$
 Millimol $\text{H}_2\text{S/Stunde}$: $2,55$

Für $F = \frac{32}{3,600} (0,0361 + 0,0388) = 0,666$ ergibt sich:

$$S_v = 6,0; P_{S_2} = 150 \text{ mm}; P_{S_2} = 18 \text{ mm und } V_S = 0,417$$

2,55 Millimol $\text{H}_2\text{S/Stunde}$
 38,8 „ H_2 „
 36,1 „ N_2 „
 5,87 „ S_2 „

und

$$V_{0^{\circ}} = 0,869 + 0,808 + 0,417 = 2,094 \text{ L.}; V_{450^{\circ}} = 5,549 \text{ L.}$$

Damit könnten die Formeln (4) angewendet werden.

Man sieht in den Tabellen 4 und 5, wo alle unsere Ergebnisse zusammengestellt sind, dass weder k_1 noch k_2 konstant sind. Doch zeigt sich bei aufmerksamer Betrachtung, dass k_2 nach einem Grenzwert zu streben scheint, welchen wir mit k_3 bezeichnen werden, wenn die Gesamtkonzentration des Schwefels sehr klein und damit die S_2 -Konzentration relativ gross wird. Das lässt annehmen, dass diese Grenzkonstante einer Reaktion zwischen S_2 und Wasserstoff entspricht, wie bei 350° , und dass die beobachtete Zunahme von k_2 von einer anderen Reaktion, vielleicht zwischen S_6 und Wasserstoff, herrührt. Die *Preuner*'schen Tabellen zeigen tatsächlich, dass die S_6 -Konzentration mit der totalen Schwefelkonzentration viel schneller zunimmt als diejenige von S_2 .

Tabelle 4.
 Temperatur: 450°

P_{S_v}	P_{S_2}	Mole H_2 $\times 10^3$	Mole N_2 $\times 10^3$	At. g $\text{S} \times 10^3$	Mole S_2 $\times 10^3$	Mole H_2S $\times 10^3$	$V_{450^{\circ}}$	k_1	$k_2 \times 10^{-1}$
15,0	7,4	37,7	36,1	5,40	0,75	1,05	4,548	3,70	76
20,0	8,5	37,5	36,1	7,88	0,86	1,25	4,550	3,65	79
23,0	9,2	37,5	36,1	10,63	0,93	1,25	4,579	3,21	75
41,7	12,5	37,0	36,1	21,8	1,30	1,73	4,687	3,04	80
72,7	14,0	36,8	36,1	43,3	1,51	2,03	4,860	2,84	86
77,0	14,0	36,7	36,1	46,9	1,54	2,10	4,966	2,79	91
133,3	17,4	36,4	36,1	98,9	2,09	2,44	5,514	2,75	97
150	18,0	36,3	36,1	112,5	2,22	2,55	5,549	2,71	98
208	20,6	36,1	36,1	171,6	2,79	2,70	6,103	2,73	101
420	26,2	36,3	36,1	589,2	5,73	2,47	9,818	2,72	113
485	27,0	36,6	36,1	890,6	7,34	2,17	12,264	2,69	120
163	18,5	73,2	36,1	179,4	3,43	3,60	8,353	2,77	100
138	17,5	111,0	36,1	198,0	4,16	3,97	12,264	2,77	98

Tabelle 5.
Temperatur: 500°

P_{S_v}	P_{S_2}	Mole H_2 $\times 10^3$	Mole N_2 $\times 10^3$	At. g $\times 10^3$	Mole S_2 $\times 10^3$	Mole H_2S $\times 10^3$	V_{450°	k_1	$k_2 \times 10^{-3}$
20,0	16,5	35,1	36,1	5,50	1,72	3,67	4,241	15,1	150
32,5	23,5	32,8	36,1	11,80	2,42	5,96	4,737	18,4	185
67,0	33,0	30,1	36,1	31,14	3,58	8,68	5,218	19,5	219
118,5	43,0	28,7	36,1	65,40	5,02	10,85	5,611	19,6	237
124,2	44,0	27,7	36,1	72,0	5,21	11,05	5,690	20,1	248
196	53,2	26,5	36,1	132,6	7,02	12,27	6,353	20,4	266
292	61,5	26,0	36,1	242,4	9,64	12,84	7,534	20,7	291
325	63,5	26,0	36,1	338,4	11,29	12,80	8,567	21,2	320
443	68,0	27,7	36,1	608,4	16,10	11,90	11,385	21,7	346
82,5	37,4	63,6	36,1	60,60	6,13	13,35	7,889	18,7	214
62,5	32,5	101,4	36,1	54,42	6,85	13,49	10,482	19,5	212

Wenn man durch a und b die Teile des gebildeten Schwefelwasserstoffs, die auf die erste bzw. zweite Reaktion zurückzuführen sind, und durch k_4 die Geschwindigkeitskonstante dieser letzteren bezeichnet, so erhält man die folgenden Beziehungen:

$$k_2 = \frac{(a + b) \cdot \text{Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S_2} \quad k_3 = \frac{a \text{ Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S_2} \quad k_4 = \frac{b \text{ Mole } H_2S \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S}$$

und

$$k_4 = (k_2 - k_3) \frac{\text{Mole } S_2}{\text{Mole } S_6} = (k_2 - k_3) \frac{p S_2}{p S_6}$$

Mit Hilfe dieser Formel werden die k_4 -Werte errechnet, die sich in der fünften Kolonne der Tabellen 4' und 5' befinden. Wir haben k_3 gleich 760 bei 450° und 1680 bei 500° gesetzt.

Tabelle 4'.
Temperatur: 450°

$k_2 \times 10^{-1}$	$\frac{k_2 - k_3}{10}$	P_{S_2}	P_{S_6}	k_4
76	—	7,4	6	—
79	—	8,5	10	—
75	—	9,2	12	—
80	—	12,5	24	—
88	12	14,0	42	40
91	15	14,0	45	47
97	21	17,4	80	46
98	22	18,0	90	44
101	25	20,6	124	42
113	37	26,2	244	40
120	44	27,0	278	43
100	24	18,5	97	46
98	22	17,5	82	46

Mittel: 44

Tabelle 5'.
Temperatur: 500°

$k_2 \times 10^{-1}$	$\frac{k_2 - k_3}{10}$	P_{S_2}	P_{S_6}	k_4
150	—	17,0	0	—
185	17	23,5	8	499
219	51	33,0	32	526
237	69	43,0	60	493
248	80	44,0	64	550
266	98	53,2	110	474
291	123	61,5	170	445
320	152	63,5	192	503
346	178	68,0	265	457
214	46	37,4	38	453
212	44	32,5	26	550
Mittel: 495				

Man sieht, dass k_4 konstant bleibt, wenn man die Schwefel- und die Wasserstoff-Konzentration bedeutend verändert.

Unsere Annahme der zwei sich addierenden Reaktionen scheint sich damit zu bewahrheiten. Es gibt jedoch gegen diese Anschauungsweise einen wichtigen Einwand.

Um die Geschwindigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen exakt vergleichen zu können, ist es nötig, die bisher errechneten Konstanten, die z. T. sich auf sehr willkürliche Einheiten beziehen, in solche umzuwandeln, denen S_2 , Mole/L und Sekunden zugrunde liegen. Für die Temperatur von 343° und 307° schien das am einfachsten so ausführbar, dass für jede Temperatur ein typischer Versuch in folgender Weise berechnet wurde.

Die von *Preuner* gegebenen Konstanten:

$$K = \frac{(S_6)^4}{(S_8)^3} \quad \text{und} \quad H = \frac{(S_2)^3}{(S_6)}$$

wurden graphisch für die betreffenden Temperaturen interpoliert. Dann wurde der für Atome S_1 berechnete Schwefeldruck so verteilt, dass das Verhältnis $S_8 : S_6 : S_2$ diesen Konstanten entsprach und mit den so gefundenen S_2 -Konzentrationen die Konstante berechnet.

Die dazu verwendeten Versuche sind die folgenden:

307° C = 580° abs., $a = 0,3933$, $b = 0,1675$. $t = 144'$. $x = 0,0103$, $a_m = 0,3881$, $b_m = 0,1623$ Atm. $0^0 = 262$ mm 307°.

Diese setzen sich zusammen aus 21,60 mm S_8 , 14,82 mm S_6 und 0,22 mm S_2 .

Das gibt für $\log k_c$ (S_2 , Mole/L, sec) -- 0,29.

343° C = 616° abs., $a = 0,8253$, $b = 0,3942$. $t = 21'$. $x = 0,0304$, $a_m = 0,8101$, $b_m = 0,3790$ Atm. $0^0 = 649$ mm 343°

Diese entsprechen 49,37 mm S₈, 42,16 mm S₆, 1,00 mm S₂. Das gibt für log k_c (S₂, Mole/L, sec) + 0,049.

Die Versuche bei 450° und 500° sind bereits berechnet für S₂ und mit Konzentrationen in Molen/L, es fehlt nur noch die Berücksichtigung des Gefässvolumens und die Umrechnung auf Sekunden; es war

$$k_2 = v \cdot D \cdot k_c; k_c \text{ ist daher } k_2/0,011 \times 3600.$$

Benutzt man für k_2 die auf kleinste Schwefelkonzentrationen extrapolierten Werte ($k_3 = 760$ bei 450° und 1680 bei 500°), so ergeben sich die Werte:

$$\log k_c(\text{S}_2, \text{Mole/L. sec}) = 1,29 \text{ für } 450^\circ \text{ und } 1,63 \text{ für } 500^\circ,$$

oder für die letztere Temperatur, wenn man von dem gemessenen ersten Wert der Tabelle 5, von 1500 ausgeht, 1,58.

Der Temperaturkoeffizient für 10° ergibt sich mit diesen k_c -Werten für 307° bis 343° zu 1,24 und die in üblicher Weise berechnete Aktivierungswärme von 17700 cal oder, wenn man den beobachteten niedrigsten Wert der Tabelle 5 zugrunde legt, 1,14 und 15200 cal. Für das k_4 der Reaktion S₆ + H₂ ergeben sich die sehr hohen Zahlen 1,67 und 52000 cal.

Die Umsetzung H₂ + S₂ scheint daher auf den ersten Blick ganz normal. Doch verschwindet dies normale Aussehen schon, sobald man versucht, die Geschwindigkeit als

$$k = (\text{Stosszahl bei } 0^\circ) \cdot \sqrt{T} \cdot \text{sterischer Faktor} \cdot e^{-u/RT}$$

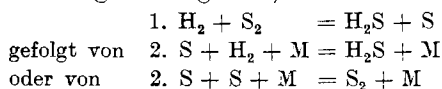
darzustellen. Dann ergibt sich die Konstante (Stosszahl 0° × sterischer Faktor)

für	307°	343°	450°	500°	450°	500°
mit k_c			1680	1680	1500	1500
zu	10 ^{4,11}	10 ^{4,08}	10 ^{5,03}	10 ^{5,21}	10 ^{4,60}	10 ^{4,59}

Diese Zahlen sind sehr klein, 10⁸ oder dgl. wäre eine bescheidene normale Grösse. Zudem stimmen die Geschwindigkeiten bei hoher Temperatur nicht gut zu denen bei niedriger, sie sind drei und mehrmal grösser als sie sein sollten.

Beides dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Reaktion doch wohl keine normale bimolekulare Gasreaktion ist, dass also die ganze Rechnung für sie ohne Unterlage ist. Es wären dann die Aktivierungswärmen für eine Gasreaktion zu klein (und damit die berechneten, hier natürlich nicht mehr sinnvollen Stosszahlen ebenfalls), und es wäre auch verständlich, warum die Versuche bei hoher Temperatur zu schnell gehen: das Verhältnis Oberfläche: Volum ist bei ihnen wesentlich günstiger als bei denen um 300°.

Das macht die Scheidung in die $H_2 + S_2$ und $H_2 + S_6$ unsicher. Es würde natürlich gar keine Schwierigkeiten bieten, für sie eine vernünftige Reaktionsfolge anzugeben, etwa

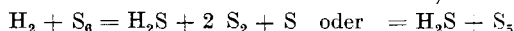


und etwa ähnliches für $H_2 + S_6$.

Aber es ist natürlich unmöglich, dass eine Reaktion mit einer „Aktivierungswärme“ von 52 000 cal bei 450—500° mit so grosser Geschwindigkeit verläuft, Stosszahl \times sterischer Faktor müsste $10^{14,4}$ sein, während allenfalls $10^{11,4}$ möglich wäre. Die Reaktion müsste also eine Kettenreaktion sein — und dann ist nicht einzusehen, warum ein nach



entstandenes S-Atom keine Ketten liefern soll, ein nach



gebildeten S oder S_5 das tun soll.

Nach alledem ist vielleicht anzunehmen, dass zunächst an der Wand eine Reaktion statthat, die, bei 450° beginnend, bei steigender Temperatur zu einer sich mehr und mehr verzweigenden Kette ausartet. Das irgendwie näher zu analysieren, dazu reicht freilich das Material nicht aus, doch dürfte dies die wahrscheinlichste Deutung der Beobachtungen sein.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen für die ausgezeichneten Ratschläge, die er mir stets in liebenswürdigster Weise erteilte.

St. Aubin, Neuchâtel.

92. Les propriétés de polymères supérieurs en solution. III.

Action de la lumière ultra-violette sur le caoutchouc dissous

par Kurt H. Meyer et Cesare Ferri.

(16. V. 36.)

L'action des radiations ultra-violettes sur le caoutchouc a fait l'objet de toute une série de recherches. D'après A. van Rossem¹⁾, le caoutchouc se dépolymériserait sous l'action de la lumière. Asano²⁾, par contre, pense que, selon sa longueur d'onde, la lumière ultra-violette peut provoquer tantôt une polymérisation, tantôt une dépolymérisation. Plus récemment, Dogatkin et Pantschenkow³⁾ ont

¹⁾ India Rubber J. 48, 172 (1914).

²⁾ India Rubber J. 70, 307 (1925).

³⁾ Koll. Z. 65, 350 (1933).