

Die Dissoziation des Schwefeldampfes

Von H. BRAUNE, S. PETER und V. NEVELING

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. 6 a. 32—37 [1951]; eingegangen am 4. Dezember 1950)

Die Dissoziationsverhältnisse im Schwefeldampf wurden durch sorgfältige Messungen nachgeprüft. Dabei ergab sich, daß die Deutung der Versuchsergebnisse im Gegensatz zu der bisherigen Annahme nur unter Berücksichtigung der Molekülarart S_4 möglich ist. Aus den Ergebnissen wurden die Wärmetönungen der verschiedenen Dissoziationsreaktionen sowie der thermodynamisch wichtigen Reaktion $S_{\text{rhomb}} \rightleftharpoons S_{2 \text{ Dampf}}$ berechnet.

Die Frage der stufenweisen Dissoziation des Schwefeldampfes schien durch die bekannte Arbeit von Preuner und Schupp¹ in dem Sinne gelöst zu sein, daß die Versuchsergebnisse sich unter der Annahme der Existenz von S_8 , S_6 und S_2 -Molekülen (wozu bei sehr hohen Temperaturen noch S kommt) befriedigend darstellen ließen. Nun haben vor längerer Zeit Klemm und Kilian² neue Messungen veröffentlicht, die zum Teil mit den Resultaten von Preuner und Schupp nur recht schlecht übereinstimmen; die mittlere Atomzahl im Molekül liegt namentlich bei höheren Temperaturen wesentlich höher als bei Preuner und Schupp, z. B. bei 650° um mehr als 10%. Da durch diese Unstimmigkeiten die von Preuner und Schupp aus ihren Messungen gezogenen Folgerungen zweifelhaft geworden sind, schien es uns zweckmäßig, die Versuche nochmals zu wiederholen.

Unsere Methode war die gleiche wie die der anderen Autoren. Bei Temperaturen von 350 bis etwas über 1000°C wurden die Drucke von bekannten Schwefelmengen, die sich in einer in einem elektrischen Ofen liegenden Quarzbirne befanden, mit Hilfe eines Quarzspiralanometers gemessen. Auf Einzelheiten der von uns verwendeten Apparatur braucht nicht eingegangen zu werden, da sie genau der früher bei der Messung der Dissoziation von HgCl_2 -Dampf benutzten³ entsprach.

Die Quarzbirne besaß ein Volumen von $333,9 \text{ cm}^3$. Die Temperaturverteilung in dem horizontal liegenden Ofen ließ sich durch Hilfsheizungen an beiden Enden so einregulieren, daß keine größeren Differenzen von einem Ende der Birne bis zum andern als 1 bis 2 Grad bestanden. Da die Dissoziationsgleichgewichte im S-Dampf sich

sehr schnell einstellen, genügte die Temperaturkonstanz völlig, die durch Einregulieren von Hand zu erreichen war. Die Punkte der Druck-Temperaturkurve, die bei absteigenden Temperaturen (nach etwa halbstündigem Konstanthalten der Meßtemperatur) aufgenommen wurden, lagen stets innerhalb der normalen Versuchsfehler auf der durch die Messungen bei aufsteigender Temperatur gegebenen Kurve.

Das Spiralmanometer wurde bei allen Versuchen auf einer Temperatur von 500°C gehalten. Bei der Apparatur von Preuner und Schupp befand sich das Manometer stets auf der Temperatur der Birne, erhielt also Temperaturen bis 1000° ; Klemm und Kilian hielten ihr Manometer auf der Temperatur von 750° . Schon Bodenstein⁴ hat beobachtet, daß gegen 800° die Nullage des Manometers undefiniert wird infolge der bereits merklichen Erweichung des Quarzglases. Wir stellten in Vorversuchen fest, daß bei dem von uns verwendeten Exemplar sogar schon bei 600° kleine Schwankungen der Nullage auftraten, deren Betrag von Größe und Dauer der zwischen zwei Beobachtungen eingestellten Druckdifferenz abhing. Bei 500° dagegen waren keine über den Betrag der Ablesungsgenauigkeit des Hg-Manometers ($0,2 \text{ mm}$) hinausgehende Schwankungen der Nullage zu beobachten. Überdies wurde jeweils am Ende einer Versuchsreihe geprüft, ob die Nullage des Manometers unverändert geblieben war, indem durch Abkühlen der Birne bis auf Zimmertemperatur der ganze Schwefel kondensiert wurde. Gleichzeitig lag hierin eine Kontrolle dafür, daß im Verlauf der Reihe kein Fremdgas in die Birne gelangt war. Versuchsreihen, bei denen die Nullage sich um mehr als $0,5 \text{ mm}$ verschoben hatte, wurden verworfen.

Die Temperatur der Birne wurde mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement, dessen kalte Lötstelle auf 0°C gehalten wurde, unter Verwendung eines Wolffschen Kompensationsapparates gemessen. Die Eichung erfolgte mit Hilfe der Schmelzpunkte von Cd, Zn, Sb und Au; sie wurde durch gastermometrische Messungen, wobei Stickstoff und Hg als Füllgas der Birne verwendet wurden, kontrolliert. Die Übereinstimmung zwischen den gastermo-

¹ G. Preuner u. W. Schupp, Z. physik. Chem. 68, 129 [1909].

² W. Klemm u. H. Kilian, Z. physik. Chem. Abt. B 49, 279 [1941].

³ H. Braune u. S. Knoke, Z. physik. Chem. Abt. A 152, 409 [1931].

⁴ M. Bodenstein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 23, 105 [1917].

350° C		400° C		450° C		500° C		550° C		600° C	
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>
25,0	6,64	29,5	6,09	36,1	5,30	47,9	4,20	67,9	3,18	92,5	2,47
46,7	6,99	53,7	6,55	65,2	5,85	84,9	4,74	115,6	3,70	158,6	2,83
61,7	7,05	70,5	6,66	84,9	5,92	100,9	4,96	136,8	3,87	189,7	2,97
76,7	7,11	87,5	6,73	103,8	6,09	108,0	4,98	144,2	3,93	198,6	3,04
95,5	7,16	108,2	6,83	126,2	6,28	130,6	5,18	173,0	4,13	229,1	3,16
107,0	7,17	121,6	6,83	142,5	6,26	158,0	5,36	207,5	4,35	281,2	3,38
140,0	7,23	157,8	6,93	183,2	6,39	177,0	5,47	229,1	4,42	309,0	3,46
		315,0	7,11	359,8	6,68	222,0	5,65	286,4	4,65	382,0	3,69
		420,0	7,18	476,4	6,78	422,0	6,08	517,6	5,27	668	4,31
						550	6,25	665	5,50	740	4,59
650° C		700° C		750° C		800° C		850° C		1000° C	
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>v</i>
119,7	2,20	120,8	2,10	128,8	2,07	136,5	2,05	143,5	2,04	164,1	2,01
202,8	2,35	232,8	2,15	252,3	2,08	269,2	2,05	282,5	2,04	325,8	1,99
241,0	2,46	281,2	2,21	309,7	2,11	329,6	2,07	348,3	2,05	402,7	2,00
257,0	2,47	303,4	2,20	332,8	2,11	357,3	2,05	376,7	2,04	432,5	2,00
306,2	2,61	367,3	2,28	413,0	2,13	440,6	2,09	466,8	2,06	539,5	2,01
366,4	2,73	446,7	2,35	507,0	2,17	550,8	2,09	584	2,06	672	2,02
407,4	2,78	500	2,37	565	2,19	617	2,10	653	2,07	757	2,01
501,2	2,98	628	2,48	725	2,25	797	2,13	853	2,07		
846	3,59										

Tab. 1. Mittlere Atomzahl *v* in Abhängigkeit von Temperatur und Druck; experimentelle Werte.

metrisch und thermoelektrisch bestimmten Temperaturen war ausgezeichnet; die Prüfung, die bis 1000° durchgeführt wurde, ergab in keinem Falle größere Differenzen als 1°, so daß der von der Temperaturmessung herrührende Fehler mit maximal 1—2‰ anzusetzen ist. Die Eichung des Thermoelements wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

Der verwendete Schwefel war durch mehrfache Sublimation im Vakuum gereinigt. Zur Vorbereitung einer Versuchsreihe wurde eine Schwefelmenge gewünschter Größe in das Substanzröhrchen eingewogen, das Röhrchen unter Kühlung seines unteren Teiles mit Kältemischung an die Apparatur angeschmolzen und diese anschließend evakuiert; hierbei wurde die Birne mehrere Stunden auf 1100° und die Verbindungskapillare durch Hilfsheizungen auf etwa 700° erhitzt, um letzte Luftreste von den Wänden zu entfernen. Während der Versuche wurden Kapillaren und Substanzröhrchen auf 700° gehalten.

Es wurden Versuchsreihen mit 10 verschiedenen Einwaagen von 45,7 bis 769 mg durchgeführt; jede Reihe wurde ein-, teilweise zweimal mit gleicher Einwaage wiederholt. In allen Reihen wurden Punkte bei aufsteigender und absteigender Temperatur gemessen. Die durchschnittliche Abweichung der Meßpunkte von den ausgeglichenen Temperatur-Druckkurven betrug weniger als 0,5%. Größere Abweichungen als 0,5% traten nur verhältnismäßig selten auf. Von insgesamt 235 Meßpunkten zeigten eine Abweichung von 1% oder darüber nur 23 Punkte. Verständlicherweise war die prozentuale Genauigkeit der Messungen bei den kleinsten Drucken merklich geringer als bei Drucken von einigen hundert Millimetern; im übrigen wurden größere Abweichungen vorzugsweise dann beobachtet, wenn es wegen der Schwankungen der Netzspannung besonders schlecht gelungen

war, die Temperaturkonstanz für die nötige Zeit aufrechtzuerhalten.

Zur Auswertung des Versuchsmaterials wurden die lg *p*/*T*-Kurven in großem Maßstab aufgezeichnet und daraus die *p*-Werte für die Temperaturen 350°, 400° 450° usw. 800°, 900° und 1000° C interpoliert. Sodann wurden für jede dieser Temperaturen aus diesen Drucken die den verschiedenen Einwaagen entsprechenden mittleren Atomzahlen im Molekül unter Zugrundelegung der idealen Gasgleichung berechnet. Hierbei wurde natürlich jeweils von der Einwaage die in den schädlichen Räumen (Spirale, Kapillare und Substanzröhrchen) befindliche Schwefelmenge abgezogen. Die so erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 1, die somit eine Zusammenfassung der gesamten Versuchsresultate darstellt.

In Abb. 1 sind die *v*-Werte als Funktion von *P* für die einzelnen Temperaturen dargestellt, und zwar bedeuten die Punkte die eigenen Messungen, die Kreise die von Klemm und Kilian. Der Vergleich mit den Messungen von Preuner und Schupp zeigt, daß offensichtlich deren Ergebnisse Fehler von der von Klemm und Kilian gefundenen Größenordnung aufweisen. Aber auch zwischen den Resultaten dieser Forscher und den unsrigen ist die Übereinstimmung nicht vollständig. Abgesehen davon, daß die Streuung der Werte von Klemm und Kilian wesentlich größer ist als bei uns (die Autoren sagen selbst, daß es sich nicht um Messungen höchster Präzision handeln sollte), sind auch bei höheren Temperaturen erhebliche systematische Unterschiede zu erkennen. — Auf die ausgezogenen Kurven in Abb. 1 wird später eingegangen.

An unserem Zahlenmaterial wurde die Frage nach dem Dissoziationszustand des Schwefeldampfes erneut geprüft. Wenn im Gleichgewicht miteinander mehrere Molekülarten im Dampf vorhanden sind, die als S_i bezeichnet werden mögen (i = Zahl der Atome in den betreffenden Molekülen), so gilt zunächst

$$\sum_i p_i = P, \quad (1)$$

wenn P der Gesamtdruck und p_i die Partialdrücke der Molekülarten S_i sind. Ferner ist

$$p_i = \left(\frac{G_i}{iA} \right) \cdot \frac{RT}{V}$$

(G = Gewicht der Molekülart S_i , A = Atomgewicht des Schwefels, V = Volumen).

Die Addition ergibt

$$\sum_i i p_i = \frac{G}{AV} RT$$

(G = Gesamtgewicht des Schwefels).

Da außerdem

$$P = \frac{G}{\nu AV} RT,$$

so folgt

$$\sum_i i p_i = \nu P, \quad (2)$$

worin ν die mittlere Atomzahl beim Druck P bedeutet.

Da bei tiefen Temperaturen zweifellos S_8 vorliegt, S_1 sicher erst bei sehr hohen Temperaturen in merklichen Mengen auftritt, andere Moleküle mit ungerader Atomzahl aber aus verschiedenen Gründen sehr unwahrscheinlich sind, so bleiben als mögliche Formen S_8 , S_6 , S_4 und S_2 übrig. Preuner und Schupp kamen zu dem Schluß, daß die Annahme von S_8 , S_6 und S_2 zur Deutung ihrer Versuchsergebnisse ausreichte. Wir haben daher zunächst ebenfalls versucht, mit dieser Annahme auszukommen. Gl. (1) und (2) lauten dann

$$\begin{aligned} p_2 + p_6 + p_8 &= P, \\ 2p_2 + 6p_6 + 8p_8 &= \nu P. \end{aligned}$$

Im folgenden mögen einzelne Punkte einer Isotherme ins Auge gefaßt werden. Ein einziger Punkt, der das zu einem Druck P gehörige ν liefert, genügt nicht, um die Zusammensetzung des Dampfes (unter der gemachten Voraussetzung) zu berechnen. Denn wir haben 2 Gleichungen und 3 Unbekannte. Zweckmäßig eliminieren wir 2 der Partialdrücke mit Hilfe der für die Reaktionen

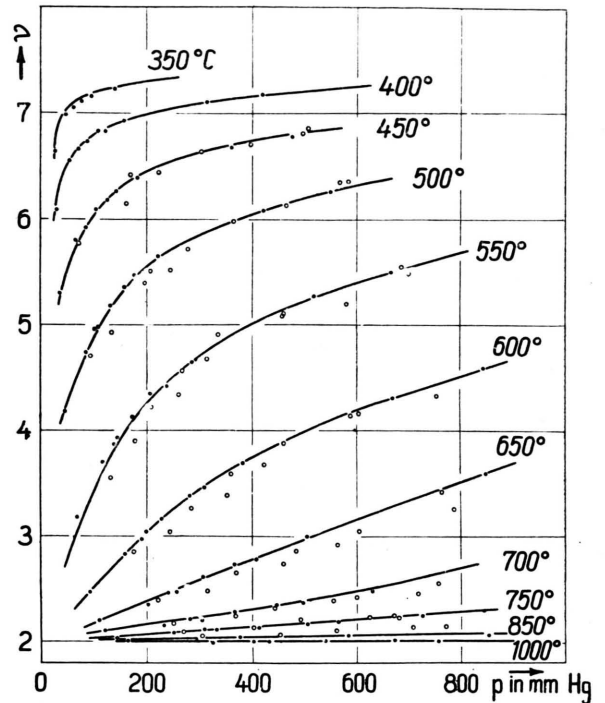
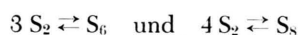


Abb. 1. Mittlere Atomzahl ν des Schwefeldampfes. • diese Arbeit, ○ Klemm und Kilian².

folgenden Gleichgewichtsbedingungen

$$K_6 = \frac{p_2^3}{p_6} \quad \text{und} \quad K_8 = \frac{p_2^4}{p_8}$$

oder

$$p_6 = \frac{p_2^3}{K_6}, \quad p_8 = \frac{p_2^4}{K_8}.$$

Die Unbekannten sind dann p_2 , K_6 und K_8 . Bei 2 Beobachtungspunkten haben wir 2×2 Gleichungen und 4 Unbekannte, nämlich die beiden p_2 -Werte, K_6 und K_8 . Grundsätzlich würden also aus 2 Punkten einer Isotherme die Größen K_6 und K_8 berechenbar sein, womit der Verlauf der Isotherme gegeben wäre, da dann aus einem angenommenen Wert für p_2 die Werte p_6 und p_8 und damit aus (1) P , aus (2) ν folgen. Da jedoch die Durchführung der Rechnung auf große mathematische Schwierigkeiten stößt, haben wir vorgezogen, die Lösung auf die Weise zu finden, daß wir die Konstanten so lange systematisch variierten, bis der Isothermenverlauf genügend genau dargestellt wurde. Das Ergebnis dieser Rechnungen war folgendes: Bei den tieferen Temperaturen (bis etwa 600°C) ließen sich jeweils Wertepaare K_6 und K_8 finden, die den Isothermenverlauf einigermaßen wiedergeben, bei Temperaturen über 650°C dagegen

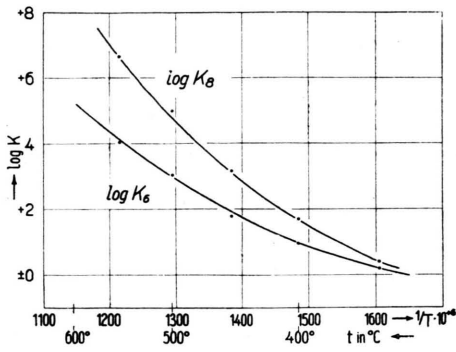


Abb. 2. Gleichgewichtskonstanten, berechnet unter der Annahme, daß nur S_8 , S_6 und S_2 anwesend sind.

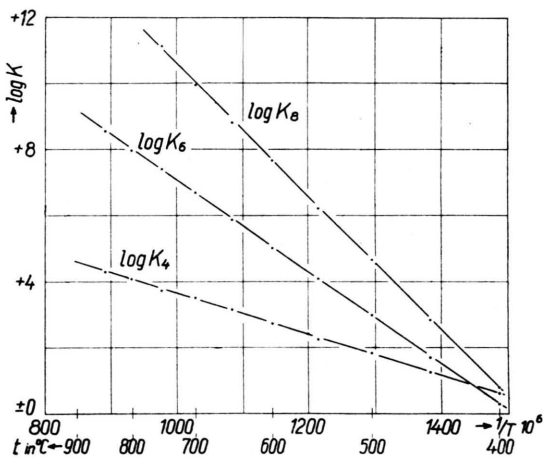


Abb. 3. Gleichgewichtskonstanten, berechnet unter der Annahme, daß außer S_8 , S_6 und S_2 auch S_4 vorhanden ist.

war es unmöglich, den gesamten Isothermienverlauf durch ein Wertepaar darzustellen. Überdies genügten die bei den tieferen Temperaturen zur Wiedergabe der einzelnen Isothermen geeignet befundenen K_6 - und K_8 -Werte nicht entfernt der van 't Hoff'schen Gleichung (s. Abb. 2). Damit ist bewiesen, daß die Annahme S_8 , S_6 , S_2 den Tatsachen nicht gerecht wird.

Es zeigte sich daher als notwendig, auch die Existenz der Molekülarart S_4 in Betracht zu ziehen. Die Gln. (1) und (2) lauten dann

$$p_2 + p_4 + p_6 + p_8 = P, \tag{3}$$

$$2p_2 + 4p_4 + 6p_6 + 8p_8 = \nu P. \tag{4}$$

Wie man leicht sieht, würden jetzt zur eindeutigen Festlegung einer Isotherme 3 Beobachtungspunkte nötig sein, da dann 6 Gleichungen mit 6 Unbekannten (z. B. 3 Werten für p_2 , $K_4 = p_2^2/p_4$, K_6 und K_8) ge-

geben sind. Die Bestimmung der Konstanten K_8 , K_6 , K_4 durch Auflösung der Gleichungen ist jedoch praktisch noch viel weniger durchführbar als bei der früheren Annahme. Deswegen wurden durch systematisches Probieren, das allerdings mühsame und zeitraubende Rechenarbeit erforderte, die Werte der Konstanten ermittelt, mit deren Hilfe eine Isotherme sich am besten darstellen läßt. Es muß dazu bemerkt werden, daß sich in den meisten Fällen der Verlauf einer Isotherme durch mehrere Wertetripel wiedergeben läßt. Die Rechnung zeigt jedoch, daß fast immer der Wert einer Konstante festliegt, während die beiden anderen in gegenläufigem Sinn zu einander etwa um den Faktor 2 bis 3 maximal variierbar sind. So ist z. B. bei der 750°- und 800°-Isothermen K_8 kaum variierbar, während bei 400°, 450° und 500° C für K_8 , bei 500° bis 800° C für K_4 das gleiche gilt. Es gelingt nun, für jede der drei Konstanten unter Benutzung der für mehrere Temperaturen festliegenden Werte und der damit gegebenen Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der van 't Hoff'schen Gleichung die Auswahl unter den möglichen Werten bei anderen Temperaturen zu treffen. In dieser Weise kann man Wertetripel für alle Isothermen bestimmen, die die Dissoziationsisothermen befriedigend darzustellen vermögen und gleichzeitig der van 't Hoff'schen Gleichung genügen (s. Abb. 3)*. Die aus der Darstellung abzulesenden Gleichungen sind (Drucke in mm Hg):

$$\lg K_4 = \lg \frac{p_2^2}{p_4} = - \frac{28400}{4,57 T} + 9,85,$$

$$\lg K_6 = \lg \frac{p_2^3}{p_6} = - \frac{63710}{4,57 T} + 20,97,$$

$$\lg K_8 = \lg \frac{p_2^4}{p_8} = - \frac{92180}{4,57 T} + 30,76.$$

Die verschiedenen Isothermen wurden mit den aus diesen Gleichungen entnommenen Werten für die Konstanten zurückberechnet. Das Ergebnis ist durch die ausgezogenen Kurven in Abb. 1 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Isothermen ist im ganzen Temperaturbereich so gut, wie nur erwartet werden kann. Damit ist also gezeigt, daß mit der Annahme der Existenz von S_8 , S_6 , S_4 und S_2 die Beobachtungen quantitativ gedeutet werden können.

In Tab. 2 ist noch die Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen

* Die Geradlinigkeit der $\lg p - 1/T$ -Kurven zeigt, daß man mit der Annahme konstanter Wärmetönungen W_p auskommt.

	$P_{\text{ges.}}$	P_8	P_6	P_4	P_2		$P_{\text{ges.}}$	P_8	P_6	P_4	P_2
<u>350°</u>	30	16,0	12,4	0,8	0,8	<u>450°</u>	50	14,1	20,2	5,5	10,2
	50	28,9	19,1	1,1	0,9		100	36,8	41,4	9,0	12,8
	75	45,5	27,1	1,4	1,0		200	89,6	80,3	14,1	16,0
	100	62,6	34,7	1,6	1,1		300	147,0	116,6	18,0	18,0
	125	81,0	40,9	1,9	1,2		400	207,4	151,4	21,6	19,6
	150	98,2	48,4	2,1	1,3		500	269,5	184,9	24,5	21,1
	175	116,7	54,7	2,3	1,3						
<u>550°</u>	100	6,6	17,8	17,1	58,5	<u>650°</u>	100	0,1	0,9	8,8	91,0
	200	28,0	52,7	35,3	84,0		200	1,0	6,4	22,1	170,5
	300	57,6	90,9	50,8	100,7		300	3,8	17,1	42,5	236,6
	400	92,6	129,7	64,3	113,4		400	9,0	32,6	65,3	293,1
	500	131,3	168,4	76,6	123,7		500	16,5	52,0	89,1	342,4
	600	172,8	206,9	87,9	132,4		600	26,5	74,2	113,1	386,2
	700	217,5	244,0	98,0	140,5		700	39,2	98,9	137,0	424,9
					800	53,9	125,5	160,5	460,1		
<u>750°</u>	100	—	—	1,6	98,4	<u>850°</u>	100	—	—	0,1	99,9
	200	—	0,3	6,4	193,3		200	—	—	1,9	198,1
	300	0,1	1,0	13,8	285,1		300	—	0,1	4,3	295,6
	400	0,2	2,3	24,0	373,5		400	—	0,2	7,8	392,0
	500	0,4	4,2	35,9	459,5		500	—	0,3	11,7	488,0
	600	0,7	6,8	49,9	542,6		600	—	0,4	16,6	583,0
	700	1,3	10,3	65,9	621,5		700	—	0,8	22,4	676,8
	800	2,1	14,6	83,1	700,2		800	—	1,1	29,0	770,0

Tab. 2. Zusammensetzung des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen.

und Drucken angegeben. Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, sind danach die S_4 -Gehalte des Dampfes bei mittleren Temperaturen sehr erheblich; bei 650° C und 800 mm Hg beträgt z. B. der Partialdruck des S_4 ~ 20% des Gesamtdruckes. Übrigens wird durch Beobachtungen von A ten⁵, der die Molekülart S_4 als in der Schmelze vorhanden feststellte, wahrscheinlich gemacht, daß im Dampf diese Molekülart anwesend sein dürfte; er fand, daß auf 160° erhitzter und dann rasch abgekühlter Schwefel eine abnorm große Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln aufwies. Die Lösung enthielt also offenbar neben S_8 eine neue lösliche Molekülart. Molekulargewichtsbestimmungen in CS_2 -Lösung nach der Siedemethode ergaben unter Berücksichtigung des Anteils der Lösung an S_8 für die neue Molekülart, die A ten als S_x bezeichnete, die Formel S_4 .

In Tab. 3 sind die aus den Versuchen von Preuner und Schupp abgeleiteten Wärmetönungen (die dort angegebenen W_e wurden für eine mittlere Temperatur von 500° C auf W_p umgerechnet) mit den aus unseren Messungen für die entsprechenden Reaktionen folgenden verglichen.

In Tab. 4 sind für einige Temperaturen die Partialdrücke der verschiedenen Molekülarten im gesättigten Dampf angegeben; dabei wurden die Dampfdruck-

Reaktion	W_p in cal	
	diese Arbeit	Preuner u. Schupp
$4 S_2 \rightleftharpoons S_8$	92180	99600
$3 S_2 \rightleftharpoons S_6$	63710	67100
$2 S_2 \rightleftharpoons S_4$	28400	—
$4 S_8 \rightleftharpoons 3 S_2$	21700	30500

Tab. 3. Dissoziationswärmen des Schwefels.

werte P der von West und Menzies⁶ nach ihren Messungen berechneten Interpolationsformel entnommen. In Tab. 5 sind mittels der Clausius-Clapeyron'schen Formel aus je 2 benachbarten Temperaturen die Verdampfungswärmen berechnet. Die für thermochemische Rechnungen wichtige Wärmetönung (W_p) für die Reaktion $2 S_{\text{rhomb}} \rightleftharpoons S_{2 \text{ Dampf}}$ kann man nun auf zweierlei Weise erhalten. Entweder aus der Verdampfungswärme des rhombischen Schwefels zu S_8 und der Dissoziationswärme der S_8 zu S_2 oder direkt aus der Verdampfungswärme des S_{rhomb} zu S_2 . Beide Wege müssen natürlich zu identischen Ergebnissen führen. Die auf den Schmelzpunkt extrapolierten Verdampfungswärmen pro Mol S_8 bzw. S_2 sind $\lambda_8 = 20100$, $\lambda_2 = 28100$ cal. Zur Umrechnung auf die Verdamp-

⁵ A. H. W. A ten, Z. physik. Chem. **88**, 321 [1914].⁶ W. A. West u. A. W. Menzies, J. physic. Chem. **33**, 1880 [1929].

$t^{\circ}\text{C}$	P gesamt	P_2	P_4	P_6	P_8
120	0,0324	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$
140	0,109	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
160	0,332	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-1}$
180	0,888	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,225	0,662
200	2,12	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,55	1,57
220	4,60	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,23	3,36
240	9,19	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,53	6,62
260	17,2	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	4,89	12,22
280	30,2	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0,16	8,90	21,06
300	50,4	0,19	0,35	15,3	34,6
320	80,7	0,42	0,75	25,2	54,3
350	152,1	1,26	2,08	48,8	100,0
380	268,5	3,40	5,40	87,3	172,4
420	524,4	11,0	16,0	175,9	321,5
460	946,5	31,8	42,6	323,3	543,8
500	1605	79,4	97,5	560,6	867,5
540	2583	183,8	210,8	908	1280

Tab. 4. Die Partialdrucke der verschiedenen Molekülarten des Schwefels im gesättigten Dampf. (Dampfdrucke nach West und Menzies⁶⁾).

$t^{\circ}\text{C}$ Mittel	λ_2	λ_4	λ_6	λ_8
130	28310	27700	19360	20040
150	27530	27340	19530	19930
170	27700	27380	19330	19440
190	27480	26540	18770	18750
210	27270	26460	18660	17570
230	26800	25980	18290	17060
250	26840	25830	17850	16670
270	26960	25690	17480	15590
290	26740	25470	17060	15600
310	26500	25180	16830	15250
335	26510	25120	16200	14930
365	26600	25080	15830	14610
400	26510	24470	15790	14060
440	26310	24340	15490	13440
480	26340	23880	15430	13040
520	26200	23920	14930	13000

Tab. 5. Die molaren Verdampfungswärmen der verschiedenen Molekülarten des Schwefels als Funktion der Temperatur.

fungswärmen von S_{rhomb} ist für S_8 die Schmelzwärme von 2670 cal⁷ und die Umwandlungswärme von 800 cal = 3470 cal hinzuzuzählen, für S_2 ein Viertel dieses Betrages. Man erhält so in guter Übereinstimmung 28940 und 28970, im Mittel also

$$S_{\text{rhomb}} \rightarrow S_{2\text{Dampf}} - 28950 \text{ cal,}$$

als Wärmetönung ohne äußere Arbeit also — 28200 cal. Die Zahl bezieht sich auf die Umwandlungstemperatur. Die Umrechnung auf 20°C ergibt — 28700 cal. Die von Preuner und Schupp¹ angegebene Zahl 28800 stimmt zufälligerweise hiermit sehr gut überein.

Der Betrag der Verdampfungswärme $S_{\text{rhomb}} \rightarrow S_{2\text{Dampf}}$ ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, deren Betrag sich schwer abschätzen läßt, aber kaum einige hundert cal übersteigen dürfte. Der mögliche Fehler rührt vor allem davon her, daß die Wärmetönungen der Dissoziationsreaktion als temperaturunabhängig angesetzt sind; dies wird in Wirklichkeit streng genommen nicht der Fall sein, wenn auch unsere Isothermen sich mit dieser einfachen Annahme genügend genau darstellen ließen. Die Wärmetönungen beziehen sich also eigentlich auf die mittlere Temperatur der Beobachtungen, etwa 550°C. Gegenüber dem hierdurch gegebenen Fehler dürfte der zweite, die Nichtberücksichtigung der Änderung der Verdampfungswärmen vom Schmelzpunkt bis zum Umwandlungspunkt, kaum ins Gewicht fallen.

⁷ K. Stratton u. J. R. Partington, Philos. Mag. J. Sci. (6) 43, 436 [1922]; J. Jitaka, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I 8, 99 [1919]; A. Wigand, Z. physik. Chem. 63, 273 [1908].