

HERMANN LUX und ERWIN BÖHM¹⁾

Über die blauen Lösungen des Schwefels, II²⁾

Lösungen des Schwefels in Oleum

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 8. April 1965)

Die blauen Lösungen von Schwefel in Oleum enthalten außer S₈, das den in Form einer Verbindung vorliegenden Hauptanteil darstellt, drei weitere Komponenten S_x, S_z und S₁, die sich durch scharfe Extinktionsmaxima bei 17000, 23000 und 30000/cm auszeichnen; sie sind mit den in organischen Lösungsmitteln auftretenden Komponenten identisch. Während das für die blaue Farbe verantwortliche S_x ebenso wie S_z bald wieder verschwindet, ist die Bildung von S₁ in 65-proz. Oleum besonders begünstigt.

Vor kurzem konnte gezeigt werden²⁾, daß Lösungen von elementarem Schwefel in KSCN-Schmelzen, in Dimethylsulfoxid sowie in anderen organischen Lösungsmitteln ein steiles Extinktionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 17000/\text{cm}$ aufweisen. Wir haben nun geprüft, ob die intensiv blauen Lösungen des Schwefels in rauchender Schwefelsäure das gleiche charakteristische Extinktionsmaximum zeigen, und unsere Messungen zugleich auf Lösungen des Selens in rauchender Schwefelsäure und in organischen Lösungsmitteln ausgedehnt³⁾.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, liegen Vielkomponentensysteme vor, die sich mit der Zeit ändern; es ist daher verständlich, daß Messungen der Gefrierpunktterniedrigung⁴⁾ keinen Aufschluß über die Natur der Lösungen erbracht haben. Durch Messung der Elektronenspinresonanz⁵⁾ konnten in neuerer Zeit ungepaarte Elektronen nachgewiesen werden; auch hier bleibt die Frage offen, welchen der von uns charakterisierten Komponenten die Signale zuzuordnen sind. Leitfähigkeitsmessungen führten zu dem Schluß, daß beim Auflösen von Schwefel in 65-proz. Oleum keine Ionen entstehen⁶⁾.

Untersucht man die Verhältnisse genauer, so stellt sich zunächst heraus, daß der S₈-Schwefel bereits in Oleum mit nur 1 Gew.-% SO₃-Gehalt merklich löslich ist. Das Absorptionspektrum der gesättigten, farblosen Lösung zeigt eine unsymmetrische Bande mit einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 38700/\text{cm}$, die zwischen 40000 und 41000/cm sehr steil abfällt⁷⁾.

Überraschenderweise zeigt die gesättigte, gleichfalls farblose Lösung von S₈-Schwefel in Oleum mit 5% SO₃ eine wesentlich niedrigere Bande von ähnlicher Form,

¹⁾ Dissertation. E. Böhm, Techn. Hochschule München 1964.

²⁾ I. Mitteil.: H. Lux und H. Anslinger, Chem. Ber. **94**, 1161 (1961).

³⁾ Diplomarb. E. Böhm, Techn. Hochschule München 1962.

⁴⁾ R. Auerbach, Z. physik. Chem. **121**, 337 (1926); W. Ostwald und R. Auerbach, Kolloid-Z. **38**, 336 (1926); J. R. Bradford und P. A. H. Wyatt, Trans. Faraday Soc. **52**, 642 (1956).

⁵⁾ D. M. Gardner und G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6411 (1956); D. J. E. Ingram und M. R. C. Symons, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2437; M. R. C. Symons, ebenda **1957**, 2440.

⁶⁾ J. Arotsky und M. R. C. Symons, Trans. Faraday Soc. **56**, 1426 (1960).

⁷⁾ Die genannten Versuche wurden von Dipl.-Chem. S. Benninger ausgeführt.

deren Maximum jedoch über 43000/cm liegt. Diese Bande tritt bei Gehalten von 5 bis über 65% SO₃ in gleicher Weise auf. Verwendet man Oleum mit 2 oder 3% SO₃ als Lösungsmittel, so erhält man komplizierter aussehende Extinktionskurven, die sich jedoch in die beiden genannten Banden zerlegen lassen⁷⁾. Daraus geht hervor, daß die sehr beträchtliche Verschiebung des Maximums von 38700 nach über 43000/cm auf den Übergang des S₈-Schwefels in eine Verbindung zurückgeführt werden muß. Da eine Aufspaltung des S₈-Ringes bei Gehalten von 5% SO₃ noch nicht erfolgt, formulieren wir die Verbindung vorerst als S₈·nSO₃.

Alle aufgenommenen Extinktionskurven zeigen, daß der gelöste Schwefel bei Gehalten von mehr als etwa 5 Gew.-% SO₃ in Oleum schon bei Raumtemperatur mehr oder minder rasch unter Bildung von SO₂ reagiert. Diese ließ sich auch durch sorgfältigsten Ausschluß aller organischen Substanz nicht verhindern. Bei Abwesenheit von Sauerstoff, den wir durch 4–5 maliges Abpumpen auf Hochvakuum (unter Einfrieren des Lösungsmittels mit flüssiger Luft) wegzuschaffen suchten, bildete sich in 32-proz. Oleum ebensoviel SO₂, wenn auch mit veränderter Abhängigkeit von der Zeit. Die Geschwindigkeit der stöchiometrischen und der katalytischen Bildung von SO₂ hängt jedoch deutlich von der Reinheit des Schwefels ab; sie ist bei gewöhnlichem Schwefel mindestens doppelt so groß als bei dem von uns in der Regel verwendeten, besonders gereinigten Schwefel. Oleum enthält im übrigen stets gewisse Mengen SO₂, die am Auftreten eines Maximums bei 36000/cm zu erkennen und quantitativ zu bestimmen sind.

Bei höherem SO₃-Gehalt tritt eine andere Reaktion in den Vordergrund, die zur gleichzeitigen Bildung von drei neuen Komponenten führt, die wir vorerst mit S_x, S₂ und S_I bezeichnet haben. Diese bereits innerhalb von wenigen Minuten ablaufende Reaktion macht sich bei Raumtemperatur bei einem Gehalt des Oleums von etwa 15% SO₃ dadurch bemerkbar, daß die Lösung schwach blau erscheint, während sie bei

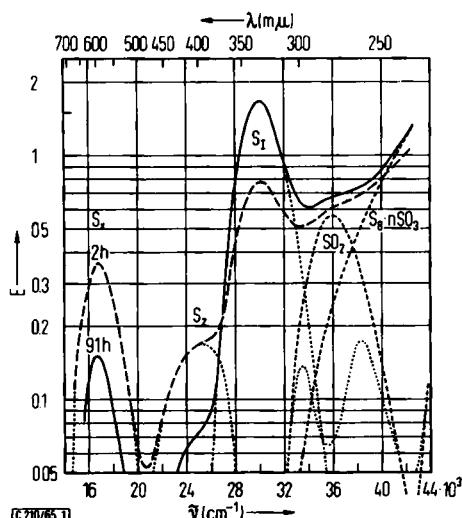


Abbildung 1. Extinktion in 65-proz. Oleum bei 20°.

Angewandt S₈: 11.83 mg-Atom/l.; d = 0.1 cm. Die punktierte Linie wurde mit einer Lösung von SO₂ (bzw. von S₈ nach 1200 Std.) in 43-proz. Oleum erhalten

10% SO₃ noch völlig farblos bleibt. Die Intensität der Blaufärbung nimmt bis zu einem SO₃-Gehalt von etwa 65% SO₃ zu, sie steigt andererseits mit der Menge des gelösten Schwefels an, so daß konzentrierte Lösungen von Schwefel in 65-proz. Oleum tief tintenblau erscheinen. Die Blaufärbung wird durch die Anwesenheit der Komponente S_x hervorgerufen, die in Oleum eine schmale, symmetrische Bande mit einem Maximum bei etwa 17000/cm zeigt. Ganz offensichtlich handelt es sich um die gleiche Komponente, welche die intensive Blaufärbung in vielen anderen Lösungsmitteln wie DMF, DMSO, Aceton, Äthanol, flüssigem NH₃ oder in Salzschrmelzen sowie im Ultramarin hervorruft.

Unsere Versuchsreihen in Oleum haben wir durchweg bei drei verschiedenen SO₃-Konzentrationen, nämlich bei 32, 43 und 65 Gew.-% SO₃-Gehalt durchgeführt. Abbild. 1 zeigt als Beispiel zwei von fast 200 der von uns aufgenommenen Extinktionskurven; alle ließen sich in die gestrichelt eingetragenen Extinktionskurven der angegebenen Komponenten zerlegen.

Tab. 1. Charakterisierung der einzelnen Komponenten
(Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in $10^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)

SO ₃ in Gew.-% 0 32 43 65	S _x $\epsilon_{\max}^{1/2} \epsilon_{\max}^{1/2}$ 14.8 15.0 15.3 17.0 19.3 19.0 18.6	S _z $\epsilon_{\max}^{1/2} \epsilon_{\max}^{1/2}$ — — — — — — — 22.0	S _I $\epsilon_{\max}^{1/2} \epsilon_{\max}^{1/2}$ — — 27.9 25.0 27.5	S _g $\epsilon_{\max}^{1/2} \epsilon_{\max}^{1/2}$ 35.6 35.8 33.5 35.9 33.4 40.4 32.0 30.0 32.3 38.7 36.0 33.6 38.4 42.3 38.5 35.9 38.5 42.3 42.2	SO ₂ ^{a)} $\epsilon_{\max}^{1/2} \epsilon_{\min}^{1/2}$ 35.6 35.8 33.5 35.9 33.5 36.0 33.6 38.4 42.3 38.5 35.9 38.5 42.3 42.4
0	—	—	—	35.6 38.7 40.4	35.6 38.4 42.2
32	14.8 17.0 19.3	—	—	—	35.8 42.3
43	16.9	—	27.9 29.8	—	33.5 38.5
65	15.0 16.8 19.0	22.0 25.0	32.0	—	33.5 42.3
			30.0	($1/2 \epsilon_{42}$ bei 38.8)	36.0
			32.3		33.6 38.7

Wie Tab. 1 zeigt, ändert sich die Lage des Extinktionsmaximums von S_x nur wenig mit der SO₃-Konzentration. In allen drei Lösungsmitteln nimmt der Absolutwert der Konzentration von S_x mit der Zeit ab (vgl. Abbild. 2 und 3); der Maximalwert wird erreicht, sobald aller Schwefel gelöst ist. Wie im Versuchsteil gezeigt wird, gelang es, die Extinktionskurven unter vereinfachten Annahmen annähernd quantitativ auszuwerten, obwohl von den fünf Komponenten S_x, S_z, S_I, S_g · nSO₃ und SO₂ nur die zuletzt genannte in reinem Zustand zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten zur Verfügung stand.

Eine weitere in den genannten Lösungen auftretende Komponente S_z ist durch eine etwas breitere Bande mit einem Maximum bei 25000/cm (vgl. Tab. 1) charakterisiert. Sie tritt in Oleum von 32% und 43% SO₃-Gehalt nur andeutungsweise, bei 65% SO₃-Gehalt jedoch stärker auf. Wie bei der Komponente S_x wird auch hier der Maximalwert der Extinktion unmittelbar nach der völligen Auflösung des Schwefels erreicht; anschließend nimmt die Extinktion von S_z mit der Zeit etwa proportional der Extinktion von S_x ab. Ein Beweis für die Nichtidentität dieser beiden Komponenten ließ sich auch in Oleum erbringen. Bestrahlt man nämlich Lösungen von

^{a)} K. Gold und F. L. Tye (J. chem. Soc. [London] 1950, 2932) fanden für SO₂ in konz. H₂SO₄ $\epsilon_{\max} = 360$, bei 19% SO₃-Gehalt 340; unsere — vorläufigen — Werte für 32, 43 und 65% SO₃-Gehalt liegen bei 290–260.

^{b)} In H₂O: $\tilde{\nu}_{\max} = 36200$, $\tilde{\nu}_{\min} = 42400/\text{cm}$; in Hexan: $\tilde{\nu}_{\max} = 34600$, $\tilde{\nu}_{\min} = 41300/\text{cm}$.

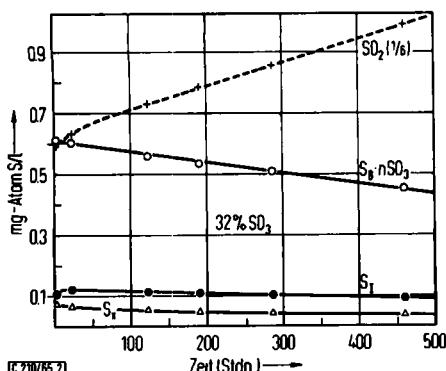


Abbildung 2. Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in 32-proz. Oleum als Funktion der Zeit. Angewandt S_8 : 1.097 mg-Atom/l. Es ist nur $\frac{1}{6}$ der gefundenen SO_2 -Konzentration eingetragen

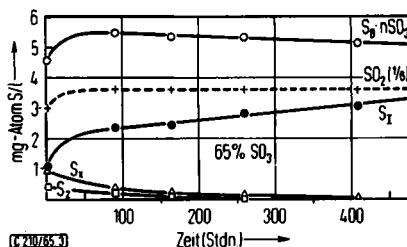


Abbildung 3. Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in 65-proz. Oleum als Funktion der Zeit. Angewandt S_8 : 11.83 mg-Atom/l (vgl. Abbild. 1). Es ist nur $\frac{1}{6}$ der gefundenen SO_2 -Konzentration eingetragen

Schwefel in 65-proz. Oleum mit der Quarzlampe, so verschwindet die Komponente S_z innerhalb von 24 Std. völlig, während die Extinktion von S_x in der gleichen Zeit nur auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Wertes zurückgeht.

Die relativ hohe Lichtdurchlässigkeit, insbesondere des 32-proz. Oleums im ultravioletten Bereich ermöglichte uns die Entdeckung einer weiteren Komponente S_1 . Sie zeigt eine schmale, fast symmetrische Bande, deren Maximum nahezu unabhängig vom SO_3 -Gehalt des Oleums bei 30000/cm liegt (vgl. Tab. 1). Die Extinktion dieser nur im ultravioletten Bereich absorbierenden Komponente erreicht in 32-proz. Oleum und ebenso in 43-proz. Oleum bei 20° erst nach etwa 48 Std. ihr Maximum und nimmt dann langsam — etwa linear mit der Zeit — ab. In Oleum mit 65 % SO_3 folgt dagegen einem sehr raschen Anstieg eine weitere langsame Zunahme, die etwa linear mit der Zeit verläuft. Das in Abbild. 2 und 3 dargestellte Ergebnis der vorläufigen quantitativen Auswertung zeigt, daß der Anteil der Komponente S_1 in 65-proz. Oleum nach Beendigung der raschen Anfangsreaktion 34 Atom-% des noch vorhandenen Schwefels beträgt und mit steigender Versuchsdauer noch um einige Prozent zunimmt. In 43-proz. Oleum bleibt der Anteil von S_1 konstant bei 36 Atom-%, in 32-proz. Oleum bei 20 Atom-%. Das Gesamtbild ändert sich nur wenig, wenn man die Konzentration des Schwefels variiert.

Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nahm die Menge der Komponente S_1 in 65-proz. Oleum erheblich zu, in 43-proz. Oleum ging S_1 im Laufe einiger Stunden vollständig in SO_2 über.

Da wir auch bei höherem SO_3 -Gehalt des Oleums keine Absorptionsbanden fanden, die dem S_2O_3 zugeschrieben werden können¹⁰⁾, untersuchten wir auch das Verhalten dieser Verbindung, die wir in der von Appel und Goehring¹¹⁾ beschriebenen Weise darstellten. Beim Eintragen einiger Körnchen der festen Substanz in 32-proz. Oleum zeigte die möglichst rasch vorgenommene Messung die Anwesenheit etwa gleicher Mengen von S_1 und $S_8 \cdot nSO_3$.

¹⁰⁾ Vgl. dazu M. C. R. Symons, J. chem. Soc. [London] 1957, 2440.

¹¹⁾ R. Appel und M. Goehring, Z. anorg. Chem. 265, 320 (1951).

(in Atom-%) sowie einiger Atom-% S_x ; im Laufe einiger Stunden ging der Anteil von S_1 beträchtlich zurück, gleichzeitig bildeten sich steigende Mengen SO_2 . In 43-proz. Oleum entstanden ebenfalls etwa gleiche Mengen S_1 und $S_8 \cdot nSO_3$, daneben wenig S_x ; die Lösung blieb jedoch über 6 Stdn. unverändert und enthielt auch nach dieser Zeit noch kein SO_2 . In 65-proz. Oleum fanden sich neben kleinen Mengen S_x (5 Atom-%) wiederum S_1 (31 Atom-%) und $S_8 \cdot nSO_3$ (64 Atom-%) als Hauptbestandteile, dagegen kein SO_2 ¹²⁾. Hier war somit bereits *nach wenigen Minuten* der gleiche Zustand der Lösung erreicht, der sich beim unmittelbaren Eintragen von S_8 erst nach mehreren Wochen unter gleichzeitiger Bildung von SO_2 einstellt. Die blau-schwarze Farbe von S_2O_3 kommt nicht dieser Verbindung, sondern dem auch sonst auftretenden Nebenprodukt S_x zu. Aus unseren Versuchen ist zu schließen, daß S_2O_3 entweder ein Addukt der Komponente S_1 mit SO_3 darstellt oder mit der Verbindung $S_8 \cdot nSO_3$ identisch ist.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß es sich bei S_x , S_z und S_1 um die gleichen Komponenten handelt, die auch in gewissen anderen Lösungsmitteln auftreten, und es ist schon früher gezeigt worden²⁾, daß es sich bei diesen drei Komponenten nicht um Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff, Sauerstoff¹³⁾ oder Stickstoff handeln kann. Zur Wahl stehen nur die ungeladenen Depolymerisationsprodukte des Schwefels selbst wie S_2 , S_4 , $S_6\ldots$ oder S_3 , $S_5\ldots$ Da H_2S mit Oleum augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel reagiert und die Extinktionskurven von H_2S oder der Polysulfane¹⁴⁾ hier nicht auftreten, kämen allenfalls einfach negativ geladene Ionen wie S_2^- , S_3^- in Betracht. Wenn man SO_3 als depolymerisierendes Agens betrachtet, sollte man erwarten, daß die bei hoher SO_3 -Konzentration begünstigte Komponente S_1 dem niedrigsten Polymerisationsgrad, also S_2 , entspricht, da eine weitere Spaltung infolge der hohen Dissoziationsenergie von S_2 (101 kcal/Mol) nicht in Betracht kommt. Diese Annahme ist auch mit der Lage des Absorptionsmaximums von S_1 gut zu vereinbaren, da die Absorption von S_2 im Gaszustand ein Maximum bei etwa 26000/cm aufweist¹⁵⁾. Da sich die Banden mit steigender Kettenlänge im allgemeinen nach niedrigeren Wellenzahlen verschieben, darf man in den Komponenten S_x und S_z Moleküle mit größerer Kettenlänge wie S_3 und S_4 vermuten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

12) Berechnet mit den im Versuchsteil angenommenen Extinktionskoeffizienten.

13) Wie der Vergleich mit unzersetzten Lösungen in Diäthyläther zeigt, werden Polyschwefeloxide S_nO_m in 43- und 65-proz. Oleum völlig zersetzt und liefern qualitativ die gleichen Extinktionskurven wie S_8 .

14) F. Fehér und H. Münzner, Chem. Ber. 96, 1131 (1963).

15) B. Rosen, Z. Physik 48, 545 (1928).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Extinktionsmessungen wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II (Zeiss) ausgeführt. Als Lösungsmittel diente 65-proz. Oleum (der Firmen Merck und Fluka), das mit analysenreiner konz. Schwefelsäure auf die gewünschte SO₃-Konzentration verdünnt wurde. Die Lösungen wurden aus besonders gereinigtem Schwefel¹⁶⁾ in kleinen Meßkölbchen bereitet und unter Ausschluß von Feuchtigkeit in viereckige Küvetten mit Teflonstopfen abgefüllt, in denen sie bei 20° während der ganzen Versuchsdauer verblieben.

Zur Auswertung wurden die Extinktionskurven zunächst zerlegt; dies war insofern schwierig, als die Extinktionskurven der einzelnen Komponenten S₁, S₂, S₁ und S₈·nSO₃ von vornherein nicht bekannt waren. Damit war indessen der Absolutbetrag der Extinktionskoeffizienten noch unbekannt. Man konnte in erster Näherung die Verschiebung der Banden beim Übergang von 32- zu 65-proz. Oleum vernachlässigen und hatte dann eine weit größere Auswahl an Extinktionskurven zur Verfügung. Darunter befanden sich auch solche, bei denen nur noch die 3 Komponenten S₁, S₈·nSO₃ und SO₂ zugegen waren.

Die Auswertung zeigte sogleich, daß die Menge von SO₂ bei manchen Versuchen so groß war, daß selbst bei Annahme einer stöchiometrischen Reaktion nach S + 2 SO₃ → 3 SO₂ die angewandte Menge Schwefel nicht ausreichte, um die Bildung der gefundenen Menge SO₂ zu erklären. Da sich somit auf katalytischem Wege SO₂ bildete, blieb die zum Zeitpunkt der Messung vorhandene *Menge des Schwefels unbekannt*, was eine weitere Erschwerung der Rechnung bedeutete. Auf die genannte Weise ergaben sich (für d = 1 cm) lineare Gleichungen der Form:

$$E_1 \cdot \frac{1}{\epsilon_1} + E_8 \cdot \frac{1}{\epsilon_8} = C,$$

in denen sowohl die reziproken Werte der Extinktionskoeffizienten von S₁ und S₈·nSO₃ als auch die Gesamtkonzentration des Schwefels C als Unbekannte auftreten. Für die Extinktion von S₁ eignete sich das Maximum bei 30000/cm, für S₈·nSO₃ wurde die Extinktion bei $\tilde{\nu}$ = 42000/cm benutzt, da hier das Minimum der Extinktion von SO₂ lag, so daß sich etwaige Fehler bei der Zerlegung nur wenig bemerkbar machten. Die genannten Beziehungen lieferten beim Auftragen von 1/ε₁ gegen 1/ε₈ für jede Versuchsreihe eine Anzahl paralleler Geraden, deren größter Abstand durch den aus der Einwaage bekannten, oberen und den aus der SO₂-Menge berechenbaren, unteren Grenzwert von C gegeben war.

In 65-proz. Oleum war die Konzentration von SO₂ verhältnismäßig gering und blieb nach längerer Zeit sogar *konstant*. Die Bildung von SO₂ scheint hier nur stöchiometrisch zu erfolgen. Da die Extinktionskoeffizienten für verschiedene SO₃-Gehalte des Oleums näherungsweise als konstant angenommen wurden, mußten sich sämtliche Geraden in einem Punkt schneiden; da alle Geraden aber nahezu parallel waren, ließ sich dieser Punkt nicht genauer festlegen. Immerhin war es möglich, die zu den einzelnen Versuchsreihen gehörigen Werte von C (Summe der Konzentrationen von S₁ und S₈·nSO₃) zu ermitteln, indem man alle Geraden durch geeignete Wahl von C annähernd zur Übereinstimmung brachte.

Wenn man die Extinktion der beiden Komponenten S₁ und S₈·nSO₃ gegen die Zeit (in einer willkürlichen, jedoch annähernd linearen Zeitskala) auftrug, erhielt man — wenigstens bei den Versuchsreihen mit 43-proz. Oleum — zwei Gerade, die sich auf der Abszisse schnitten. Lediglich die Anfangswerte fügten sich durchweg der linearen Beziehung nicht. C mußte daher ebenfalls eine lineare Funktion der Zeit mit demselben Schnittpunkt sein, so daß jede Versuchsreihe durch einen einzigen Wert C₀ charakterisiert werden konnte.

¹⁶⁾ T. J. Murphy, W. S. Clabaugh und R. Gilchrist, J. Res. nat. Bur. Standards, A, 64, 355 (1960).

Folgende 3 Beziehungen, die sich auf Versuchsreihen mit verschiedener Anfangskonzentration des Schwefels C_a und verschiedenen SO₃-Gehalten des Oleums bei Versuchsdauern bis über 1000 Stdn. bei 20° beziehen, betrachten wir als besonders zuverlässig.

$$1.748 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} + 0.931 \cdot \frac{1}{\epsilon_S} = C_0 = 7.04 \cdot 10^{-4}; C_a = 10.97 \cdot 10^{-4} \text{ S}_I\text{-molar (43 \% SO}_3)$$

$$1.650 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} + 0.825 \cdot \frac{1}{\epsilon_S} = C_0 = 6.35 \cdot 10^{-4}; C_a = 9.61 \cdot 10^{-4} \text{ S}_I\text{-molar (43 \% SO}_3)$$

$$22.3 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} + 10.75 \cdot \frac{1}{\epsilon_S} = C_0 = 84.0 \cdot 10^{-4}; C_a = 118.3 \cdot 10^{-4} \text{ S}_I\text{-molar (65 \% SO}_3)$$

Eine weitere Beziehung läßt sich gewinnen, wenn man davon ausgeht, daß in 65-proz. Oleum die SO₂-Konzentration und damit auch die Gesamtkonzentration des elementaren Schwefels nach einer Versuchsdauer von etwa 90 Stdn. konstant bleibt. Durch Bildung von Differenzen erhält man:

$$0.913 \cdot \frac{1}{\epsilon_X} + 0.371 \cdot \frac{1}{\epsilon_Z} = 5.92 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} - 5.12 \cdot 10^{-4}$$

Die Gleichung liefert für jeden angenommenen Wert von $1/\epsilon_I$ eine Gerade für die Beziehung zwischen $1/\epsilon_X$ und $1/\epsilon_Z$. Alle Geraden haben den Achsenabschnitt $1/\epsilon_I = 0.865 \cdot 10^{-4}$, der den kleinsten möglichen Wert von $1/\epsilon_I$ darstellt. Setzt man $1/\epsilon_I = 1.42 \cdot 10^{-4}$, ein Wert, den wir aufgrund weiterer Abschätzungen für annähernd richtig halten, so ergibt sich $1/\epsilon_S = 4.86 \cdot 10^{-4}$. Da das Verhältnis ϵ_S/ϵ_X aus unseren Versuchen mit Oleum nicht abzuleiten ist, setzen wir es vorläufig gleich 1, so daß sich ergibt: $1/\epsilon_X = 1/\epsilon_Z = 2.55 \cdot 10^{-4}$. Mit Hilfe der hier unter Vorbehalt angeführten Werte der Extinktionskoeffizienten wurde die Umrechnung der gemessenen Extinktionen in die Atomkonzentrationen der Abbildungen 2 und 3 vorgenommen.

Bei manchen Versuchsreihen zeigten sich isosbestische Punkte zwischen den Banden von S₂ und S_I (in 65-proz. Oleum bei 27200/cm), von S_I und SO₂ sowie SO₂ und S_S (in 43-proz. Oleum bei 33300 und 38600/cm, in 32-proz. Oleum bei 32500 und 39500/cm). Die Rechnung zeigte, daß dieser Erscheinung in den vorliegenden Vielkomponentensystemen gewisse, mehr zufällige Beziehungen zwischen der Differenz der Extinktionskoeffizienten und den Reaktionsgeschwindigkeiten zugrunde lagen. Da diese von einer Versuchsreihe zur nächsten nicht völlig konstant blieben, war bei anderen Versuchsreihen nur ein unscharfer Übergang zu beobachten. Beziehungen, die zur endgültigen Festlegung aller Extinktionskoeffizienten hätten führen können, ließen sich daraus nicht gewinnen.

Die Extinktion von S_S·nSO₃ zeigte regelmäßig einen 24 Stdn. oder noch länger dauernden Anstieg; erst dann folgte ein langsamer Abfall etwa linear mit der Zeit. Dementsprechend ergaben die Messungen der ersten Stunden bei allen SO₃-Konzentrationen einen Fehlbetrag in der Stoffbilanz, der ungefähr bei 15% der Gesamtmenge des Schwefels lag. Wir vermuten, daß diese Erscheinung so zu erklären ist, daß die letzten Anteile von S_S nur langsam in S_S·nSO₃ übergehen.

Einiges Kopfzerbrechen bereiteten uns Extinktionsmaxima, die vermutlich durch Fluoreszenz von SO₂ vorgetäuscht waren. Eine Reihe von Extinktionskurven hatte zu dem Schluß geführt, daß außer den bisher genannten Komponenten mindestens 2 weitere vorhanden sein müßten, die in demselben Bereich wie SO₂ absorbierten. Mit 43-proz. Oleum erhielten wir eine Lösung, aus der nach 1000 Stdn. bei 20° sämtliche oben genannten 5 Komponenten verschwunden waren; die Extinktion blieb bei noch längerer Versuchsdauer unverändert und zeigte bei

33 500 und 38 400/cm zwei scharfe Maxima (punktierte Linie in Abbild. 1). Auch mit 32-proz. Oleum erhielten wir Extinktionskurven, bei deren Zerlegung stets eine doppelköpfige Bande übrig blieb, deren Maxima bei 34 200 und 37 000/cm lagen. Beim Einleiten von SO₂ in 65-proz. Oleum ergaben sich bei einem Versuch ebenfalls 2 Maxima bei 33 500 und 38 600/cm, bei einer Reihe weiterer Versuche jedoch stets nur die normale Extinktionskurve von SO₂. Auch Lösungen von K₂S₂O₅ und von „Thionylpyrosulfat“ SO(S₂O₇) (?) in Oleum ergaben bei sofortiger Messung die gleichen Kurven, die man normalerweise beim Einleiten von SO₂ in Oleum erhält.

Bei einer Versuchsreihe mit 32-proz. Oleum beobachteten wir eines Tages, daß die charakteristische Extinktion der angenommenen Verbindungen ohne erkennbaren Anlaß völlig verschwunden und statt dessen die normale Extinktionskurve von SO₂ aufgetreten war. Auf Grund dieses Versuches sowie anderer Überlegungen ließ sich unsere ursprüngliche Annahme, daß in der Vergleichsküvette SO₂ entstanden war, nicht aufrecht erhalten. Eine spätere Wiederholung der ganzen Versuchsreihen führte schließlich immer nur zum Auftreten der normalen Extinktion von SO₂. Obwohl wir die Versuchsbedingungen so weit als möglich variierten (Verwendung von unreinem oder besonders gereinigtem Schwefel, vorherige Destillation, Bestrahlung oder Kühl Lagerung des Oleums verschiedener Herkunft, Entlüftung i. Hochvak. usw.), gelang es nicht, die früheren, einige Dutzend Male aufgenommenen Kurven zu reproduzieren. Es war deshalb auch nicht möglich, das Fluoresenzspektrum aufzunehmen.

Die außen liegenden Kanten der beiden Bänder ließen sich in allen Fällen zur SO₂-Bande mit dem Maximum bei 36 000/cm ergänzen (vgl. Abbild. 1) und die so vorgenommene quantitative Auswertung stand in befriedigender Übereinstimmung mit allen späteren Versuchen, bei denen die Fluoreszenz nicht auftrat. Wir können aber zur Zeit trotz vieler Versuche nicht sagen, wie sich das Auftreten der Fluoreszenz von SO₂¹⁷⁾ in Oleum erreichen läßt.

¹⁷⁾ Über die Fluoreszenz von SO₂ im Gaszustand vgl. K. F. Greenough und A. B. F. Duncan, J. Amer. chem. Soc. 83, 555 (1961).