

HERMANN LUX und ERWIN BÖHM<sup>1)</sup>Über die blauen Lösungen des Schwefels, II<sup>2)</sup>

## 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  $S_8$ , das den in Form einer Verbindung vorliegenden Hauptanteil darstellt, drei weitere Komponenten  $S_x$ ,  $S_z$  und  $S_l$ , 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  $S_l$  in 65-proz. Oleum besonders begünstigt.

Vor kurzem konnte gezeigt werden<sup>2)</sup>, 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 Selen in rauchender Schwefelsäure und in organischen Lösungsmitteln ausgedehnt<sup>3)</sup>.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, liegen Vielkomponentensysteme vor, die sich mit der Zeit ändern; es ist daher verständlich, daß Messungen der Gefrierpunktserniedrigung<sup>4)</sup> keinen Aufschluß über die Natur der Lösungen erbracht haben. Durch Messung der Elektronenspinresonanz<sup>5)</sup> 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 entstehen<sup>6)</sup>.

Untersucht man die Verhältnisse genauer, so stellt sich zunächst heraus, daß der  $S_8$ -Schwefel bereits in Oleum mit nur 1 Gew.-%  $\text{SO}_3$ -Gehalt merklich löslich ist. Das Absorptionsspektrum 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 abfällt<sup>7)</sup>.

Überraschenderweise zeigt die gesättigte, gleichfalls farblose Lösung von  $S_8$ -Schwefel in Oleum mit 5%  $\text{SO}_3$  eine wesentlich niedrigere Bande von ähnlicher Form,

1) Dissertat. 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); Wo. Ostwald und R. Auerbach, Kolloid-Z. **38**, 336 (1926); J. R. Brayford 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.

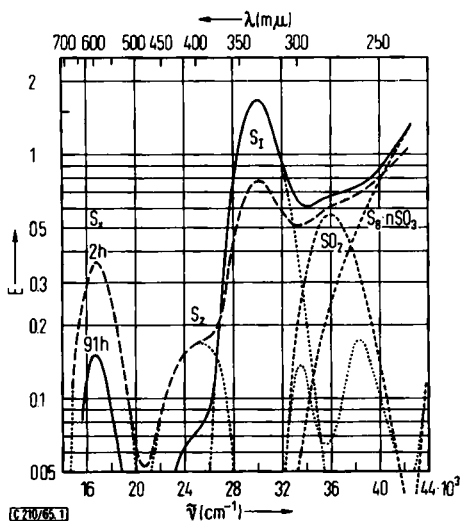
6) J. Arotsky und M. R. C. Symons, Trans. Faraday Soc. **56**, 1426 (1960).

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%  $\text{SO}_3$  in gleicher Weise auf. Verwendet man Oleum mit 2 oder 3%  $\text{SO}_3$  als Lösungsmittel, so erhält man komplizierter aussehende Extinktionskurven, die sich jedoch in die beiden genannten Banden zerlegen lassen<sup>7)</sup>. Daraus geht hervor, daß die sehr beträchtliche Verschiebung des Maximums von 38700 nach über 43000/cm auf den Übergang des  $\text{S}_8$ -Schwefels in eine Verbindung zurückgeführt werden muß. Da eine Aufspaltung des  $\text{S}_8$ -Ringes bei Gehalten von 5%  $\text{SO}_3$  noch nicht erfolgt, formulieren wir die Verbindung vorerst als  $\text{S}_8 \cdot n\text{SO}_3$ .

Alle aufgenommenen Extinktionskurven zeigen, daß der gelöste Schwefel bei Gehalten von mehr als etwa 5 Gew.-%  $\text{SO}_3$  in Oleum schon bei Raumtemperatur mehr oder minder rasch unter Bildung von  $\text{SO}_2$  reagiert. Diese ließ sich auch durch sorgfältigsten Ausschluß aller organischen Substanz nicht verhindern. Bei Abwesenheit von Sauerstoff, den wir durch 4–5maliges Abpumpen auf Hochvakuum (unter Einfrieren des Lösungsmittels mit flüssiger Luft) wegzuschaffen suchten, bildete sich in 32-proz. Oleum ebensoviel  $\text{SO}_2$ , wenn auch mit veränderter Abhängigkeit von der Zeit. Die Geschwindigkeit der stöchiometrischen und der katalytischen Bildung von  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ , die am Auftreten eines Maximums bei 36000/cm zu erkennen und quantitativ zu bestimmen sind.

Bei höherem  $\text{SO}_3$ -Gehalt tritt eine andere Reaktion in den Vordergrund, die zur gleichzeitigen Bildung von drei neuen Komponenten führt, die wir vorerst mit  $\text{S}_x$ ,  $\text{S}_z$  und  $\text{S}_1$  bezeichnet haben. Diese bereits innerhalb von wenigen Minuten ablaufende Reaktion macht sich bei Raumtemperatur bei einem Gehalt des Oleums von etwa 15%  $\text{SO}_3$  dadurch bemerkbar, daß die Lösung schwach blau erscheint, während sie bei



Abbild. 1. Extinktion in 65-proz. Oleum bei 20°. Angewandt  $\text{S}_8$ : 11.83 mg-Atom/l;  $d = 0.1$  cm. Die punktierte Linie wurde mit einer Lösung von  $\text{SO}_2$  (bzw. von  $\text{S}_8$  nach 1200 Stdn.) in 43-proz. Oleum erhalten

10% SO<sub>3</sub> noch völlig farblos bleibt. Die Intensität der Blaufärbung nimmt bis zu einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 65% SO<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> 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 NH<sub>3</sub> oder in Salzschmelzen sowie im Ultramarin hervorruft.

Unsere Versuchsreihen in Oleum haben wir durchweg bei drei verschiedenen SO<sub>3</sub>-Konzentrationen, nämlich bei 32, 43 und 65 Gew.-% SO<sub>3</sub>-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<sup>3</sup>·cm<sup>-1</sup>)

SO <sub>3</sub> in Gew.-%	S <sub>x</sub>			S <sub>z</sub>			S <sub>1</sub>			S <sub>8</sub>			SO <sub>2</sub> <sup>8)</sup>		
	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}^{9)}$	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\min}$
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35.6	38.7	40.4	33.4	35.6	42.2
32	14.8	17.0	19.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33.5	35.8	42.3
43	15.0	16.9	19.0	—	—	—	27.9	29.8	32.0	—	—	—	33.5	35.9	42.3
65	15.3	16.8	18.6	22.0	25.0	27.5	28.1	30.0	32.3	(1/2 $\epsilon_{42}$ bei 38.8)	—	—	33.6	36.0	42.4

Wie Tab. 1 zeigt, ändert sich die Lage des Extinktionsmaximums von S<sub>x</sub> nur wenig mit der SO<sub>3</sub>-Konzentration. In allen drei Lösungsmitteln nimmt der Absolutwert der Konzentration von S<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>, S<sub>z</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>8</sub>·nSO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> nur die zuletzt genannte in reinem Zustand zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten zur Verfügung stand.

Eine weitere in den genannten Lösungen auftretende Komponente S<sub>z</sub> ist durch eine etwas breitere Bande mit einem Maximum bei 25000/cm (vgl. Tab. 1) charakterisiert. Sie tritt in Oleum von 32% und 43% SO<sub>3</sub>-Gehalt nur andeutungsweise, bei 65% SO<sub>3</sub>-Gehalt jedoch stärker auf. Wie bei der Komponente S<sub>x</sub> wird auch hier der Maximalwert der Extinktion unmittelbar nach der völligen Auflösung des Schwefels erreicht; anschließend nimmt die Extinktion von S<sub>z</sub> mit der Zeit etwa proportional der Extinktion von S<sub>x</sub> ab. Ein Beweis für die Nichtidentität dieser beiden Komponenten ließ sich auch in Oleum erbringen. Bestrahlt man nämlich Lösungen von

<sup>8)</sup> K. Gold und F. L. Tye (J. chem. Soc. [London] 1950, 2932) fanden für SO<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\epsilon_{\max}$  = 360, bei 19% SO<sub>3</sub>-Gehalt 340; unsere — vorläufigen — Werte für 32, 43 und 65% SO<sub>3</sub>-Gehalt liegen bei 290–260.

<sup>9)</sup> In H<sub>2</sub>O:  $\tilde{\nu}_{\max}$  = 36200,  $\tilde{\nu}_{\min}$  = 42400/cm; in Hexan:  $\tilde{\nu}_{\max}$  = 34600,  $\tilde{\nu}_{\min}$  = 41300/cm.

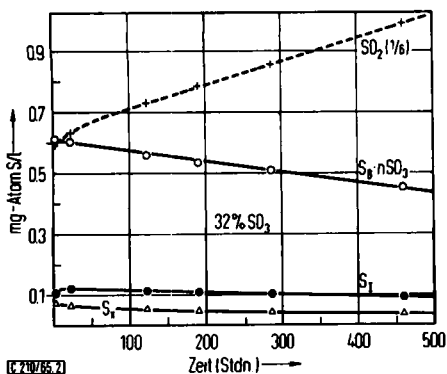


Abbildung 2. Konzentrationen der Reaktions-  
teilnehmer in 32-proz. Oleum als Funktion  
der Zeit. Angewandt  $S_8$ : 1.097 mg-Atom/l.  
Es ist nur  $1/6$  der gefundenen  $SO_2$ -Konzentra-  
tion eingetragen

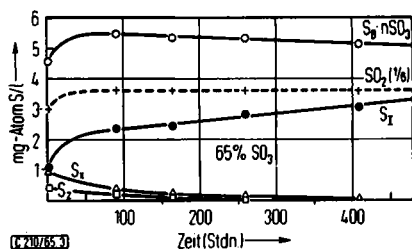


Abbildung 3. Konzentrationen der Reaktions-  
teilnehmer in 65-proz. Oleum als Funktion  
der Zeit. Angewandt  $S_8$ : 11.83 mg-Atom/l  
(vgl. Abbild. 1). Es ist nur  $1/6$  der gefunde-  
nen  $SO_2$ -Konzentration eingetragen

Schwefel in 65-proz. Oleum mit der Quarzlampe, so verschwindet die Komponente  $S_x$  innerhalb von 24 Stdn. völlig, während die Extinktion von  $S_x$  in der gleichen Zeit nur auf etwa  $1/4$  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 Stdn. 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 können<sup>10)</sup>, untersuchten wir auch das Verhalten dieser Verbindung, die wir in der von Appel und Goehring<sup>11)</sup> 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  $S_8 \cdot nSO_3$

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

<sup>11)</sup> 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  $S_I$  beträchtlich zurück, gleichzeitig bildeten sich steigende Mengen  $SO_2$ . In 43-proz. Oleum entstanden ebenfalls etwa gleiche Mengen  $S_I$  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  $S_I$  (31 Atom-%) und  $S_8 \cdot nSO_3$  (64 Atom-%) als Hauptbestandteile, dagegen kein  $SO_2$ <sup>12)</sup>. 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  $S_I$  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  $S_I$  um die gleichen Komponenten handelt, die auch in gewissen anderen Lösungsmitteln auftreten, und es ist schon früher gezeigt worden<sup>2)</sup>, daß es sich bei diesen drei Komponenten nicht um Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff, Sauerstoff<sup>13)</sup> oder Stickstoff handeln kann. Zur Wahl stehen nur die ungeladenen Depolymerisationsprodukte des Schwefels selbst wie  $S_2$ ,  $S_4$ ,  $S_6$ .. oder  $S_3$ ,  $S_5$ .. Da  $H_2S$  mit Oleum augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel reagiert und die Extinktionskurven von  $H_2S$  oder der Polysulfane<sup>14)</sup> 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  $S_I$  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  $S_I$  gut zu vereinbaren, da die Absorption von  $S_2$  im Gaszustand ein Maximum bei etwa 26000/cm aufweist<sup>15)</sup>. 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.

<sup>12)</sup> Berechnet mit den im Versuchsteil angenommenen Extinktionskoeffizienten.

<sup>13)</sup> 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  $S_8$ .

<sup>14)</sup> F. Fehér und H. Münzner, Chem. Ber. **96**, 1131 (1963).

<sup>15)</sup> 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  $\text{SO}_3$ -Konzentration verdünnt wurde. Die Lösungen wurden aus besonders gereinigtem Schwefel<sup>16)</sup> in kleinen Meßkölbchen bereit 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  $\text{S}_x$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_1$  und  $\text{S}_8 \cdot \text{nSO}_3$  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  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_8 \cdot \text{nSO}_3$  und  $\text{SO}_2$  zugegen waren.

Die Auswertung zeigte sogleich, daß die Menge von  $\text{SO}_2$  bei manchen Versuchen so groß war, daß selbst bei Annahme einer stöchiometrischen Reaktion nach  $\text{S} + 2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{SO}_2$  die angewandte Menge Schwefel nicht ausreichte, um die Bildung der gefundenen Menge  $\text{SO}_2$  zu erklären. Da sich somit auf katalytischem Wege  $\text{SO}_2$  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  $\text{S}_1$  und  $\text{S}_8 \cdot \text{nSO}_3$  als auch die Gesamtkonzentration des Schwefels  $C$  als Unbekannte auftraten. Für die Extinktion von  $\text{S}_1$  eignete sich das Maximum bei 30000/cm, für  $\text{S}_8 \cdot \text{nSO}_3$  wurde die Extinktion bei  $\tilde{\nu} = 42000/\text{cm}$  benutzt, da hier das Minimum der Extinktion von  $\text{SO}_2$  lag, so daß sich etwaige Fehler bei der Zerlegung nur wenig bemerkbar machten. Die genannten Beziehungen lieferten beim Auftragen von  $1/\epsilon_1$  gegen  $1/\epsilon_8$  für jede Versuchsreihe eine Anzahl paralleler Geraden, deren größter Abstand durch den aus der Einwaage bekannten, oberen und den aus der  $\text{SO}_2$ -Menge berechenbaren, unteren Grenzwert von  $C$  gegeben war.

In 65-proz. Oleum war die Konzentration von  $\text{SO}_2$  verhältnismäßig gering und blieb nach längerer Zeit sogar konstant. Die Bildung von  $\text{SO}_2$  scheint hier nur stöchiometrisch zu erfolgen. Da die Extinktionskoeffizienten für verschiedene  $\text{SO}_3$ -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  $\text{S}_1$  und  $\text{S}_8 \cdot \text{nSO}_3$ ) zu ermitteln, indem man alle Geraden durch geeignete Wahl von  $C$  annähernd zur Übereinstimmung brachte.

Wenn man die Extinktion der beiden Komponenten  $\text{S}_1$  und  $\text{S}_8 \cdot \text{nSO}_3$  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  $C_0$  charakterisiert werden konnte.

<sup>16)</sup> 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  $SO_3$ -Gehalten des Oleums bei Versuchsdauern bis über 1000 Stdn. bei 20° beziehen, betrachten wir als besonders zuverlässig.

$$1.748 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} + 0.931 \cdot \frac{1}{\epsilon_8} = C_0 = 7.04 \cdot 10^{-4}; C_a = 10.97 \cdot 10^{-4} \text{ S}_1\text{-molar (43 \% } SO_3)$$

$$1.650 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} + 0.825 \cdot \frac{1}{\epsilon_8} = C_0 = 6.35 \cdot 10^{-4}; C_a = 9.61 \cdot 10^{-4} \text{ S}_1\text{-molar (43 \% } SO_3)$$

$$22.3 \cdot \frac{1}{\epsilon_I} + 10.75 \cdot \frac{1}{\epsilon_8} = C_0 = 84.0 \cdot 10^{-4}; C_a = 118.3 \cdot 10^{-4} \text{ S}_1\text{-molar (65 \% } SO_3)$$

Eine weitere Beziehung läßt sich gewinnen, wenn man davon ausgeht, daß in 65-proz. Oleum die  $SO_2$ -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  $1/\epsilon_8 = 4.86 \cdot 10^{-4}$ . Da das Verhältnis  $\epsilon_z/\epsilon_x$  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  $S_2$  und  $S_I$  (in 65-proz. Oleum bei 27 200/cm), von  $S_I$  und  $SO_2$  sowie  $SO_2$  und  $S_8$  (in 43-proz. Oleum bei 33 300 und 38 600/cm, in 32-proz. Oleum bei 32 500 und 39 500/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  $S_8 \cdot nSO_3$  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  $SO_3$ -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  $S_8$  nur langsam in  $S_8 \cdot nSO_3$  übergehen.

Einiges Kopfzerbrechen bereiteten uns Extinktionsmaxima, die vermutlich durch Fluoreszenz von  $SO_2$  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  $SO_2$  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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ . Auch Lösungen von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und von „Thionylpyrosulfat“  $\text{SO}(\text{S}_2\text{O}_7)$  (?) in Oleum ergaben bei sofortiger Messung die gleichen Kurven, die man normalerweise beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  aufgetreten war. Auf Grund dieses Versuches sowie anderer Überlegungen ließ sich unsere ursprüngliche Annahme, daß in der Vergleichsküvette  $\text{SO}_2$  entstanden war, nicht aufrecht erhalten. Eine spätere Wiederholung der ganzen Versuchsreihen führte schließlich immer nur zum Auftreten der normalen Extinktion von  $\text{SO}_2$ . Obwohl wir die Versuchsbedingungen so weit als möglich variierten (Verwendung von unreinem oder besonders gereinigtem Schwefel, vorherige Destillation, Bestrahlung oder Kühlagerung 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 Fluoreszenzspektrum aufzunehmen.

Die außen liegenden Kanten der beiden Banden ließen sich in allen Fällen zur  $\text{SO}_2$ -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  $\text{SO}_2$ <sup>17)</sup> in Oleum erreichen läßt.

<sup>17)</sup> Über die Fluoreszenz von  $\text{SO}_2$  im Gaszustand vgl. K. F. Greenough und A. B. F. Duncan, J. Amer. chem. Soc. **83**, 555 (1961).