

Über Thiocarbonate. VIII¹⁾**Das Kohlenstoffsulfid-di-(hydrogensulfid) $\text{SC}(\text{SH})_2$
und das System $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$** **5. Thermochemie des Systems $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$** Von G. GATTOW und B. KREBS²⁾

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe von Dampfdruckmessungen wurde das System $(\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2)_{\text{flüssig}}$ im gesamten Konzentrationsbereich thermodynamisch untersucht und die partiellen und integralen thermodynamischen Daten ermittelt.

Die Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$, die bei -102°C unter Zersetzung schmilzt, konnte isoliert werden. Die thermochemischen Kenngrößen wurden zwischen -137 und -102°C bestimmt. Bei -120°C beträgt die Bildungsenthalpie von $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ aus den Elementen

$$\Delta H_f^{153} = +10,2 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

und die Normalentropie

$$S^{153} = 55,2 \pm 2,0 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}.$$

Die Darstellungen und Eigenschaften der beiden isomeren Verbindungen $\text{SC}(\text{SH})_2$ und $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ werden in Zusammenhang mit dem System $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ ausführlich diskutiert.

Summary

The vapour pressures of the system $(\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2)_{\text{liquid}}$ were determined over the whole range of concentrations. The partial and integral thermodynamic data were computed.

The compound $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$, melting incongruently at -102°C , was isolated and its thermodynamic properties were investigated between -137 and -102°C . At -120°C the heat of formation is $\Delta H_f^{153} = +10.2 \pm 0.8 \text{ kcal/mol}$ and the normal entropy is $S^{153} = 55.2 \pm 2.0 \text{ cal/}^\circ\text{mol}$.

Methods of preparation and properties of the two isomers $\text{SC}(\text{SH})_2$ and $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ are discussed in detail.

¹⁾ VII. Mitteilung: G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **323**, 260 (1963).

²⁾ Teil der Diplomarbeit B. KREBS, Göttingen 1962.

Nachdem in einer der vorangegangenen Mitteilungen³⁾ die Thermochemie des Kohlenstoffsulfid-di-(hydrogensulfids) $\text{SC}(\text{SH})_2$ ausführlich behandelt worden war, trat die berechtigte Frage auf, ob eine Synthese des $\text{SC}(\text{SH})_2$ aus CS_2 und H_2S im Prinzip möglich ist und ob im Zustandsdiagramm des Systems $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ die Verbindung $\text{SC}(\text{SH})_2$ als ausgeprägtes Schmelzmaximum auftritt. Zur Klärung dieser Fragen wurde das Zustandsdiagramm $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ sowohl für den flüssigen als auch z. T. für den festen Zustand thermochemisch untersucht. Entsprechende Angaben über dieses einfache binäre System liegen in der Literatur nicht vor.

BILTZ und BRÄUTIGAM⁴⁾ klärten das Zustandsdiagramm des Systems $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ durch Aufnahme von Abkühlungskurven beim Erstarren von $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ -Gemischen verschiedener Zusammensetzung auf und machten neben der Verbindung $\text{CS}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{S}$ (Schmelzpunkt -97°C) eine bei -102°C schmelzende Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ wahrscheinlich.

Das Zustandsdiagramm, dessen Temperaturverlauf im wesentlichen durch unsere thermochemischen Messungen bestätigt werden konnte, zeigt ein Schmelzmaximum bei 50 Mol-% H_2S . Die hier auftretende Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ unterscheidet sich in ihren Eigenschaften grundsätzlich von denen des isomeren $\text{SC}(\text{SH})_2$; z. B. Schmelzpunkt von $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ -102°C und von $\text{SC}(\text{SH})_2$ $-26,9^\circ\text{C}$ ⁵⁾.

Die Bestimmung der thermochemischen Daten erfolgte durch direkte manometrische Ermittlung der H_2S -Partialdrucke über Bodenkörpern variabler Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen. Wie Versuche zeigten, waren die über den festen Phasen zu messenden Drucke recht klein (bis maximal 40 mm Hg), um mit einem normalen Hg-Manometer exakt bestimmt werden zu können. Es wurden deshalb zusätzliche Messungen mit Silikonöl (Wacker AK 350) als Manometerflüssigkeit vorgenommen. Die Dampfdrucke über dem System $(\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2)_{\text{flüssig}}$ wurden im Bereich zwischen dem jeweiligen Schmelzpunkt und -78°C ermittelt, um die Verhältnisse in diesem bisher noch nicht untersuchten Temperaturgebiet des Systems zu klären. In diesem Fall war ein Hg-Manometer gut zu verwenden. Da die Partialdrucke des CS_2 bei den in Frage kommenden Temperaturen zu vernachlässigen sind⁶⁾, konnten die gemessenen Drucke unmittelbar mit denen des H_2S identifiziert werden.

Versuchsdurchführung⁷⁾: Zunächst wurde das Silikonöl durch 24stündiges Erhitzen auf 60°C im Hochvakuum von eventuell gelösten Gasspuren befreit; H_2S wurde durch

³⁾ G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 113 (1963).

⁴⁾ W. BILTZ u. M. BRÄUTIGAM, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 49 (1927).

⁵⁾ G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 143 (1963).

⁶⁾ Für reines CS_2 z. B. bei -78°C : 0,63 mm Hg, bei -85°C : 0,34 mm Hg.

⁷⁾ Nähere Einzelheiten siehe bei ³⁾.

Umsublimation im Vakuum nach Vorschrift gereinigt, die gewünschte Menge⁸⁾ H_2S in eine graduierte Falle, die über einen Vakuumhahn mit der Dampfdruckapparatur in Verbindung stand, destilliert und bei -78°C aufbewahrt. In das Meßgefäß wurde die äquivalente Menge CS_2 (über P_2O_5 getrocknet) eingewogen, nach Zugabe eines Teflon-Magnetrührstabes die Apparatur kräftig mit trockenem Stickstoff durchspült, das Meßgefäß auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, die gesamte Anlage auf Hochvakuum evakuiert und das H_2S durch Erwärmen der graduierten Falle in das Meßgefäß überdestilliert. Die Homogenisierung der Mischung erfolgte durch vorsichtiges Erhitzen der Meßsubstanz über den Schmelzpunkt und kräftiges Rühren mit dem Magnetrührer. Nach anschließendem Abkühlen wurde, von tiefen Temperaturen beginnend, der Dampfdruck des H_2S als Funktion der Temperatur bestimmt⁹⁾. — Die eingesetzte Substanzmenge betrug etwa 15–20 g, das schädliche Volumen etwa 150 cm^3 . — Als Badflüssigkeit diente Petroläther, der in einem DEWAR-Gefäß über einen Kühlfinger aus Kupfer mit flüssiger Luft abgekühlt wurde. Die Temperatur blieb jeweils 20 Minuten auf $\pm 0,1^\circ$ konstant. Die Erwärmung der Probe zwischen den Meßpunkten geschah durch Eintauchen eines warmen Kupferstabes in die Badflüssigkeit. Die Temperatur wurde im Bad mit einem Flüssigkeitsthermometer ermittelt, das zuvor mit einem Dampfdruckthermometer geeicht worden war.

Zur Überprüfung der Apparatur und der Literaturwerte von H_2S wurden Dampfdruckmessungen über flüssigem und festem H_2S durchgeführt. Die ermittelten Werte von $p_{\text{H}_2\text{S}}$ stimmen bestens mit den Angaben von GIAUQUE und BLUE¹⁰⁾ überein (vgl. Abb. 1)¹¹⁾.

1. Thermochemische Daten der Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$

Die über $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ gemessenen Dampfdrucke¹²⁾, die der Abb. 1 zu entnehmen sind, lassen sich im Bereich zwischen -137°C und -112°C (Schmelzpunkt des CS_2) durch die Gleichung (p in mm Hg, T in $^\circ\text{K}$)

$$\log p_{\text{H}_2\text{S}} = -1,006 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 7,71$$

zwischen -112°C und -102°C durch

$$\log p_{\text{H}_2\text{S}} = -1,310 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 9,30$$

wiedergeben.

⁸⁾ Zur Umrechnung des Volumens auf die Masse wurde für H_2S der Dichtewert $d_{-78,5} = 0,997 \text{ g/cm}^3$ benutzt; vgl. B. D. STEELE, D. McINTOSH u. E. H. ARCHIBALD, Z. physik. Chem. **55**, 129 (1906); Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **205**, 99 (1905).

⁹⁾ Eine Messung mit fallender Temperatur erwies sich wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung als ungünstig; wie Versuche zeigten, ist sie jedoch im Prinzip möglich. Über flüssigen Mischungen wurde in beiden Richtungen gemessen, wobei die Flüssigkeit mit einem Magnetrührer kräftig bewegt wurde.

¹⁰⁾ W. F. GIAUQUE u. R. W. BLUE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 831 (1936).

¹¹⁾ Dampfdrucke (in mm Hg) von flüssigem H_2S : $\log p = -1,145 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 8,94746 - 0,00322 \cdot T$ und von festem H_2S : $\log p = -1,329 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 10,28588 - 0,0051263 \cdot T$; vgl. ¹⁰⁾ und Tab. 1.

¹²⁾ Die Dampfdrucke wurden zwischen -102°C bis -137°C sowohl mit Hg als auch mit Silikonöl als Manometerflüssigkeit bestimmt. Eine Niveaudifferenz von 0,4 mm Silikonöl, verursacht durch dessen Eigendampfdruck, wurde berücksichtigt; $d_{-78}^{20} = 0,975 \text{ g/cm}^3$.

Die H_2S -Drucke über $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ liegen bei Temperaturen unterhalb -128°C über denen des reinen H_2S , oberhalb dieser Temperatur darunter. Daraus

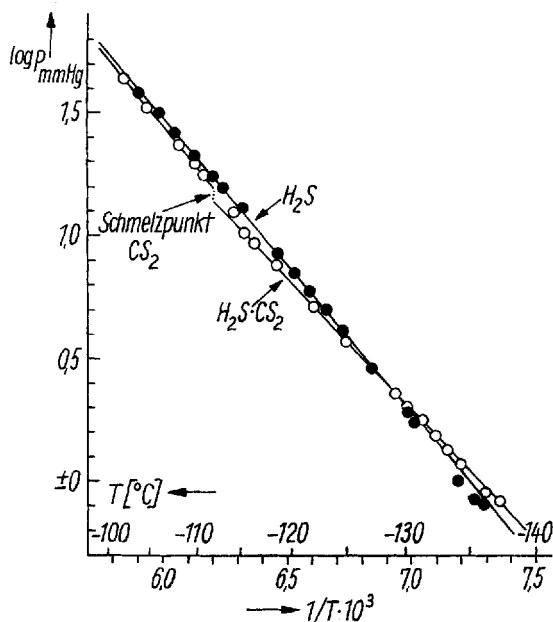
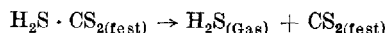


Abb. 1. H_2S -Dampfdrucke über $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ und über H_2S

folgt, daß $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ unterhalb -128°C unbeständig ist. Der instabile Zustand bleibt jedoch wegen der relativ geringen Beweglichkeit der Gitterbausteine im festen Zustand „eingefroren“ (siehe dazu die Berechnung der ΔG -Werte). Eine bei langsamem Schmelzen auftretende peritektische Entmischung deutet auf eine gewisse Instabilität des Adduktes auch bei höheren Temperaturen als -128°C hin¹³⁾.

Die thermodynamische Auswertung ergab als Reaktionsenthalpie, -entropie und freie Energie der Reaktion



für eine mittlere Temperatur von -120°C

$$\Delta H_{\text{R}}^{158} = + 4,8_5 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S_{\text{R}}^{158} = + 22,2 \pm 0,7 \text{ cal/}^\circ\text{Mol}$$

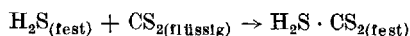
$$\Delta G_{\text{R}}^{153} = + 1,4_5 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Unter Zugrundelegung bekannter thermodynamischer Kenngrößen⁷⁾ folgt für die Bildungsenthalpie aus den Elementen und für die Normalentropie von festem $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ bei -120°C

$$\Delta H_{\text{f}}^{153} = + 10,2 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$S^{153} = 55,2 \pm 2,0 \text{ cal/}^\circ\text{Mol.}$$

Für die Reaktion



¹³⁾ Diese Entmischung trat nur in einigen Fällen auf und ließ sich durch Rühren leicht wieder rückgängig machen.

ergibt sich bei -102°C für die freie Enthalpie ein Wert von

$$\Delta G^{171} = -0,2 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Wert ist nur schwach negativ. Er zeigt jedoch, daß die Bildung der festen Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ aus festem H_2S und flüssigem CS_2 bei -102°C thermodynamisch möglich ist und führt zu keinem Widerspruch zur Existenz dieser Verbindung.

Mit Hilfe von kernmagnetischen Resonanzuntersuchungen, Infrarotspektroskopie usw. wird zur Zeit an der Strukturaufklärung dieser Verbindung gearbeitet.

2. Thermochemische Daten im System $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$

Die über flüssigen $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ -Mischungen (0 bis 100 Mol-% H_2S) gemessenen Dampfdrucke sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die A- und B-Werte der allgemeinen Dampfdruckgleichung $\log p = -A \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + B$, sowie die Verdampfungswärmen von H_2S aus $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ -Mischungen und die entsprechenden Entropiedaten sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Wie aus den $p_{\text{H}_2\text{S}}$ -Isothermen der Abb. 4 folgt, handelt es sich bei $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ um ein System, wie es auch z. B. bei Mischungen Alkohol-Paraffin oder Aldehyd-Schwefelkohlenstoff auftritt; d. h. es treten rela-

2*

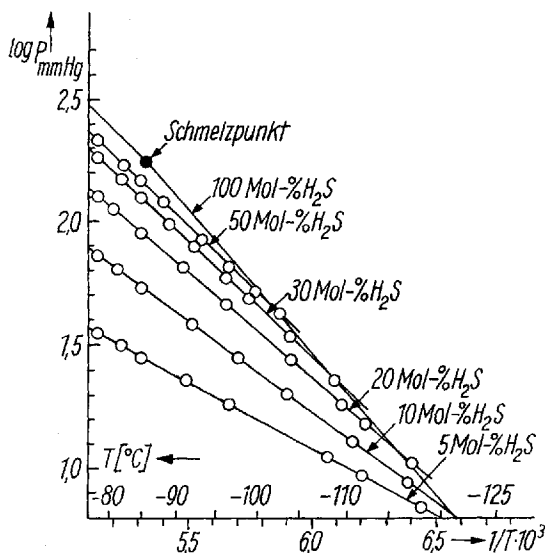


Abb. 2. H_2S -Dampfdrucke über flüssigen $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ -Mischungen (5 bis 100 Mol-% H_2S)

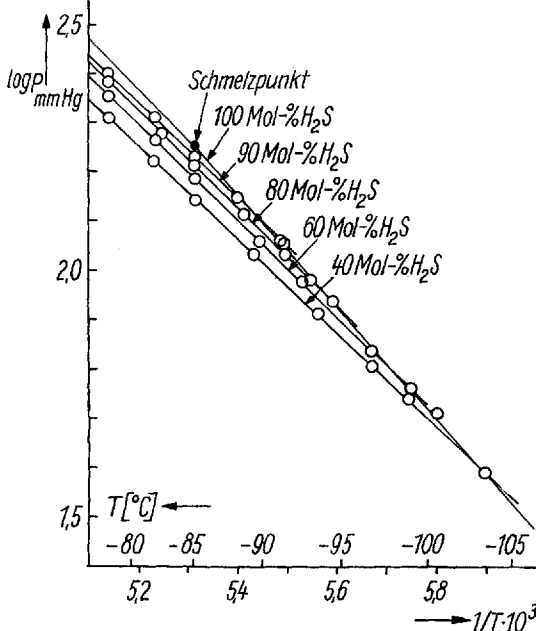


Abb. 3. H_2S -Dampfdrucke über flüssigen $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ -Mischungen (40 bis 100 Mol-% H_2S)

Tabelle 1

H₂S-Partialdrucke über flüssigen H₂S-CS₂-Mischungen, mittlere Verdampfungswärmen L_e und Verdampfungsentropien ΔS_e

Mol-% H ₂ S	Temperatur (°K)	$\log P_{\text{mmHg}} = -A \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + B$		L _e (kcal/Mol H ₂ S)	ΔS _e (cal/°Mol H ₂ S)
		A	B		
5	153–195	0,540	3,56	2,47	3,12
10	153–195	0,729	5,60 ₅	3,33	12,45
20	158–195	0,850	6,54 ₅	3,89	16,75
30	163–195	0,942	7,11	4,30	19,35
40	170–195	0,944	7,16	4,31	19,60
50	171–195	0,974	7,34	4,45	20,35
60	173–195	0,975	7,37	4,45	20,55
70	178–195	0,976	7,38	4,46	20,60
80	180–195	0,979	7,41	4,47	20,75
90	183–195	0,980	7,44	4,48	20,90
100	188–213	1,017	7,66	4,65	21,90

tiv starke positive Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz auf. Die gegenüber der Additivität stark vergrößerten H₂S-Aktivitäten lassen sich quali-

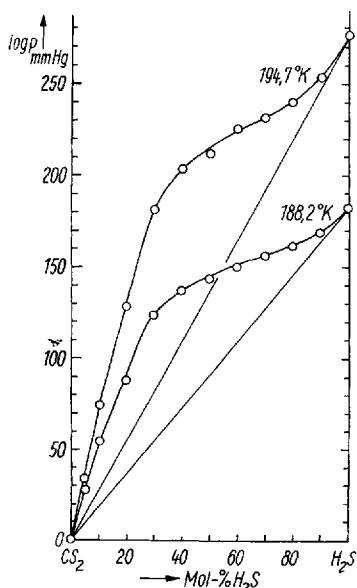


Abb. 4. p_{H₂S}-Isothermen im flüssigen System H₂S-CS₂

tativ deuten, indem man annimmt, daß durch die Verdünnung des H₂S durch CS₂ die merklichen Kräfte der H₂S-Moleküle untereinander nicht mehr voll zur Geltung kommen. Diese, wenn auch schwachen, (Brücken-)Bindungen können ihren aktivitätsverringenden Einfluß nicht mehr ausüben, denn die Wechselwirkungskräfte zwischen H₂S-Molekülen und unpolaren CS₂-Molekülen sind wesentlich geringer als die zwischen H₂S-H₂S¹⁴). Diese intermolekularen Vorgänge äußern sich in den makroskopischen thermodynamischen Größen. Mischungsenthalpie und -entropie sind beide positiv. Dem System muß zur Überwindung der Wechselwirkungskräfte Energie zugeführt werden, ebenso muß die Entropie als Maß für den Unordnungsgrad zunehmen.

¹⁴) Vgl. z. B. O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 646 (1942).

Tabelle 2
Partielle und integrale thermodynamische Daten und Überschußenergien ΔG^E im System $(\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2)_{\text{flüssig}}$ bei 191,5°K^{15,16)}

x_1	$a_{\text{H}_2\text{S}}$ (194,7°K)	$a_{\text{H}_2\text{S}}$ (188,2°K)	$a_{\text{H}_2\text{S}}$ (191,5°K)	$\Delta \overline{H}_M$ kcal/Mol H_2S	ΔG_M kcal/Mol H_2S	$\Delta \overline{S}_M$ cal/°Mol H_2S	ΔH_M kcal/Mol Mi.	ΔG_M kcal/Mol Mi.	ΔS_M cal/°Mol Mi.	ΔG^E kcal/Mol Mi.
0,1	0,263	0,296	0,280	+ 1,32	- 0,485	+ 9,44	+ 0,13	- 0,046	+ 0,9	+ 0,078
0,2	0,465	0,497	0,481	+ 0,743	- 0,280	+ 5,34	+ 0,24	- 0,087	+ 1,7	+ 0,104
0,3	0,663	0,685	0,674	+ 0,366	- 0,151	+ 2,70	+ 0,28	- 0,102	+ 2,0	+ 0,131
0,4	0,735	0,755	0,745	+ 0,299	- 0,112	+ 2,14	+ 0,29	- 0,107	+ 2,1	+ 0,149
0,5	0,782	0,799	0,791	+ 0,240	- 0,089	+ 1,72	+ 0,30	- 0,111	+ 2,2	+ 0,153
0,6	0,818	0,833	0,826	+ 0,198	- 0,073	+ 1,41	+ 0,29	- 0,108	+ 2,1	+ 0,148
0,7	0,843	0,855	0,849	+ 0,160	- 0,063	+ 1,16	+ 0,27	- 0,102	+ 1,9	+ 0,131
0,8	0,874	0,884	0,879	+ 0,129	- 0,049	+ 0,93	+ 0,25	- 0,088	+ 1,8	+ 0,103
0,9	0,920	0,928	0,924	+ 0,095	- 0,030	+ 0,65	+ 0,21	- 0,065	+ 1,4	+ 0,059

¹⁵⁾ x_1 = Molenbruch des H_2S , x_2 = Molenbruch des CS_2 .

¹⁶⁾ $a_{\text{H}_2\text{S}}$ = Aktivität des H_2S , Dampfdruck des reinen H_2S bei 194,7°K: 276,4 mm Hg und bei 188,2°K: 183,0 mm Hg.

Die partiellen thermodynamischen Größen wurden berechnet nach:

$$\text{Mischungsenthalpie: } \overline{\Delta H_M} = -4,576 \cdot T^2 \frac{d \log a}{dT}$$

$$\text{Freie Enthalpie der Mischung: } \overline{\Delta G_M} = 4,576 \cdot T \cdot \log a$$

$$\text{Mischungsentropie: } \overline{\Delta S_M} = \frac{\overline{\Delta G_M} - \overline{\Delta H_M}}{T}$$

Aus den partiellen Größen konnte nach GIBBS-DUHEM-MARGULES und LEWIS jeweils der integrale Wert errechnet werden:

$$\text{z. B.} \quad \Delta G_M = x_2 \int_0^{x_1/x_2} \overline{\Delta G_M} d \frac{x_1}{x_2}.$$

Entsprechende Beziehungen gelten für $\overline{\Delta H_M}$ und $\overline{\Delta S_M}$. Zur Integration wurde die Fläche unter der $\overline{\Delta H_M}$ -, $\overline{\Delta H_M}$ - bzw. $\overline{\Delta S_M}$ -Kurve ausgemessen und durch $x_1/x_2 + 1$ dividiert¹⁵⁾.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Tab. 2 zusammengefaßt, der Verlauf der integralen und partiellen Mischungsenthalpien bei 191,5 °K ist in Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

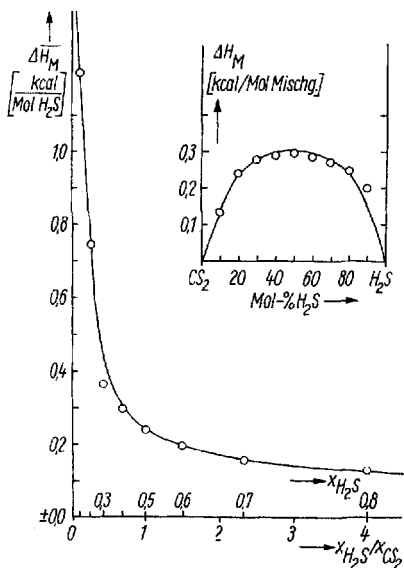


Abb. 5. Partielle und integrale Mischungsenthalpien im System $(\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2)_{(\text{flüssig})}$ bei 191,5 °K

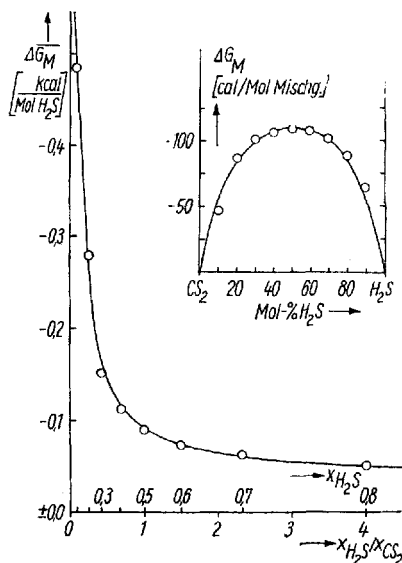


Abb. 6. Partielle und integrale freie Mischungsenthalpien im System $(\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2)_{(\text{flüssig})}$ bei 191,5 °K

Die Erstarrungspunkte der Gemische konnten bei der vorliegenden Versuchsanordnung nicht exakt ermittelt werden. Dagegen stimmt der Gang der Schnittpunkte zwischen den gemessenen Dampfdruckgeraden und den

Geraden für festen Schwefelwasserstoff mit dem der im System $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ von BILTZ und BRÄUTIGAM⁴⁾ bestimmten Schmelzpunkte praktisch überein.

3. Zur Frage der Gleichgewichte



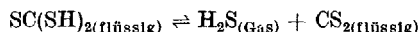
Während im System $\text{H}_2\text{S}-\text{CS}_2$ die im festen Zustande stabile Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ auftritt, kann das Kohlenstoffsulfid-di-(hydrogensulfid) $\text{SC}(\text{SH})_2$ durch Umsetzung von BaCS_3 mit halbkonzentrierter HCl bei 0°C hergestellt werden⁵⁾. Beide Verbindungen sind isomer, unterscheiden sich aber grundsätzlich in ihren Eigenschaften, wie der Tab. 3 zu entnehmen ist. Eine Syn-

Tabelle 3
Vergleich von Eigenschaften der festen isomeren Verbindungen $\text{SC}(\text{SH})_2$ und $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ ¹⁷⁾

Eigenschaften	$\text{SC}(\text{SH})_2$ ³⁾	$\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$
Farbe	gelb (fest)	weiß
Beständigkeit	fest und flüssig	nur im festen Zustande
Schmelzpunkt	$-26,9^\circ\text{C}$	-102°C
Bildungsenthalpie (kcal/Mol)	$\Delta H_f^{153} = + 4,0 \pm 0,6$ $\Delta H_f^{298} = + 6,0 \pm 0,6$	$\Delta H_f^{153} = + 10,2 \pm 0,8$
Normalentropie (cal/°Mol)	$S^{153} = 45,1 \pm 1,4$ $S^{298} = 53,3 \pm 1,2$	$S^{153} = 55,2 \pm 2,0$
„Schmelzwärme“ (kcal/Mol)	$L_f = 2,01 \pm 0,05$	$\Delta H_z = + 0,8 \pm 1,4$

these von $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ ist über die Gasphase mit anschließender Kondensation möglich; der umgekehrte Vorgang ist bis jetzt noch nicht zu realisieren.

Im Zusammenhang mit den Dampfdruckmessungen an $\text{SC}(\text{SH})_2$ ³⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß die Rückreaktion des Gleichgewichtes



extrem stark gehemmt ist. Ob diese Aussage sinnvoll ist, kann die freie Bildungsenthalpie der Verbindung $\text{SC}(\text{SH})_2$ zeigen.

Die freien Bildungsenthalpien von $\text{SC}(\text{SH})_2$ und $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ sowohl aus den Elementen als auch aus $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ wurden mit Hilfe der in der Literatur bekannten thermochemischen Daten³⁾⁷⁾ zwischen -150°C und $+400^\circ\text{C}$ für verschiedene Drucke berechnet. In Abb. 7 ist der wichtigste Teil der ΔG -Werte wiedergegeben.

¹⁷⁾ L_f -Schmelzwärme, ΔH_z = Zersetzungswärme.

Die thermodynamischen Berechnungen ergeben, daß die Bildung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ aus den Elementen im gesamten Temperaturbereich zwischen -150°C bis $+400^\circ\text{C}$ theoretisch möglich ist; höhere Temperaturen begünstigen dabei die Reaktion¹⁸⁾. Bei der Synthese aus H_2S und CS_2 in dem jeweiligen Aggregatzustand bei Normaldruck muß jedoch unterhalb $+50^\circ\text{C}$

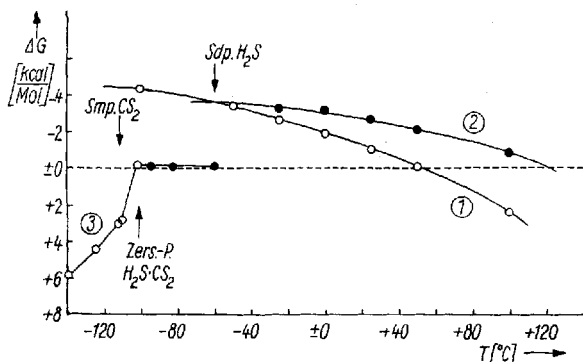


Abb. 7. Freie Bildungsenthalpien von 1. $\text{SC}(\text{SH})_2$ aus H_2S und CS_2 bei 1 atm Druck, 2. $\text{SC}(\text{SH})_2$ aus H_2S und CS_2 beim Gleichgewichtsdruck des H_2S , 3. $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ aus H_2S und CS_2

(siehe weiter unten), daß auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit noch zu klein ist.

Die Verbindung $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{CS}_2$ ist nur in einem kleinen Bereich unterhalb ihrer Schmelztemperatur (= Zersetzungstemperatur) von -102°C thermodynamisch stabil; darunter ist sie metastabil, darüber tritt ein Zerfall in die flüssige Mischung $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ ein.

Zum Zwecke einer Synthese von $\text{SC}(\text{SH})_2$ aus $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ wurden zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit Versuche mit Katalysatoren durchgeführt. H_2S und CS_2 wurden im Bombenrohr jeweils 24–28 Stunden auf $+45^\circ\text{C}$ gehalten.

Es wurden Bombenrohre aus Pyrexglas von 3 mm Wandstärke, 1,0 cm innerem Durchmesser von 30 cm Länge verwendet. Die eingesetzte Substanz betrug jeweils etwa 8 cm³. Zur Füllung wurde eine bestimmte Menge CS_2 in das Bombenrohr eingewogen, im Vakuum H_2S mit geringem Überschuß – wie bereits beschrieben – aus einer graduierten Falle eindestilliert und nach dem Zuschmelzen (Mischung mit flüssiger Luft abgekühlt) das Bombenrohr in einem Schutzrohr aus Stahl im Bombenofen auf die Versuchstemperatur gebracht. Nach Beendigung des Versuches wurde das Bombenrohr im Schutzrohr vorsichtig auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und anschließend geöffnet. Versuche ohne Katalysatoren ergaben keinen sichtbaren Umsatz. Anschließend wurden nacheinander

¹⁸⁾ Z. B.: $\Delta G = -30,0 \text{ kcal/Mol}$ bei 400°C gegen $-1,6 \text{ kcal/Mol}$ bei -150°C .

kleine Mengen von NaOH, Eisenpulver, Eisen(III)-oxid auf Al_2O_3 , Wismutsilikat¹⁹⁾, Natriumsulfid, Molybdändisulfid, Quecksilber, Nickel, Aktivkohle und Pyridin zugesetzt²⁰⁾.

Während sich bei den alkalischen Zusätzen zwar Trithiocarbonate bildeten, zeigte sich jedoch in keinem Falle ein Umsatz zu $\text{SC}(\text{SH})_2$. — Die Versuche werden fortgesetzt.

Herrn Professor Dr. O. GLEMSER gilt unser Dank für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeit.

¹⁹⁾ Vgl. G. GATTOW u. H. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 176 (1962); G. GATTOW u. H. FRICKE, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 287 (1963).

²⁰⁾ Die Katalysatoren wurden dabei sowohl im absolut trockenen Zustande als auch leicht mit H_2O angefeuchtet eingesetzt.

Göttingen, Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1963.