

# BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER ALLOTROPEN MODIFIKATIONEN VON SCHWEFEL.<sup>(1)</sup>

## I. ZUR KRYOSKOPIE DES SCHWEFELS.

von C. R. PLATZMANN.

Eingegangen am 4. September 1929. Ausgegeben am 28. November 1929.

Die leichte Umwandlung in allotrope Modifikationen lässt den Schwefel als wenig geeignet erscheinen, um als Lösungsmittel bei kryoskopischen Versuchen Anwendung zu finden. Bei  $119.25^\circ$  schmelzender, monokliner Schwefel weist nach 6–8 stündigem Erhitzen bei der genannten Temperatur einen Erstarrungspunkt von  $114.5^\circ$ , also um  $4.75^\circ$  niedriger, auf, da offenbar eine oder mehrere neue Modifikationen entstehen, welche den Schmelzpunkt in gleicher Weise herabsetzen wie irgend ein fremder in Schwefel löslicher Stoff. Auch der Erstarrungspunkt von  $114.5^\circ$  ist nicht unveränderlich, sondern unterliegt mit Änderung der Aussenbadtemperatur entsprechenden Schwankungen. Wird die letztere erhöht, so tritt weitere Erniedrigung ein. Will man also möglichste Konstanz und Einheitlichkeit des Schmelzpunktes erreichen, so muss das Schmelzen in Badtemperaturen erfolgen, welche gerade über dem Schmelzpunkt des jeweilig bestehenden Gleichgewichts liegen, und umgekehrt darf das Erstarren nur bei Temperaturen, die gerade unter dem Gefrierpunkt des jeweilig bestehenden Gleichgewichts liegen, herbeigeführt werden.

Solche Versuche setzen voraus Konstanz der eingestellten Badtemperatur sowie die Möglichkeit, schnelle Änderungen dieser vorzunehmen, wenn Schmelzen oder Erstarren bewirkt werden sollen. Dampfbäder, die diesen Voraussetzungen sehr vollkommen entsprechen, sind die von E. Beckmann, W. Weber und O. Liesche<sup>(2)</sup> konstruierten Manostaten, bei denen die Badtemperatur einmal unabhängig von der Aussentemperatur ist, zum andern tagelang innerhalb einiger hundertstel Grade konstant erhalten werden kann.

Bei der für flüssigen Schwefel ( $110$ – $125^\circ$ ) in Betracht kommenden Temperatur erwies sich Gärungsmethylalkohol (Sp.  $132^\circ$ , 760 mm.) als Dampfbad besonders geeignet, da nur mit Hilfe einer gewöhnlichen an den Manostaten angeschlossenen Wasserstrahlluftpumpe die Siedetemperatur von  $132^\circ$  entsprechend herabgesetzt zu werden brauchte.

Um überhaupt eine Kryoskopie des Schwefels aufbauen zu können,

(1) Ausführung dieser Versuche im Kaiser Wilhelm Institut für Chemie, Berlin-Dahlem auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. E. Beckmann †.

(2) *Z. physik. Chem.*, **79** (1912), 565; **88** (1914), 13.

kam nur der natürliche Schmelzpunkt von  $114.5^{\circ}$  als Grundlage der Versuche in Frage. Der aus Schwefelkohlenstoff auskristallisierte und von diesem im Vakuum völlig befreite Schwefel wurde zunächst im Gefrierohr durch den Manostaten auf eine Temperatur von  $121^{\circ}$  geschmolzen, die anfängliche bei  $119^{\circ}$  liegende Erstarrungstemperatur senkte sich mit der Zeit auf  $114.5^{\circ}$ .

Die Erstarrungstemperatur wurde ermittelt durch langsames Erniedrigen der Badtemperatur bei gleichzeitigem ständigen elektromagnetischen Röhren,<sup>(1)</sup> worauf durch das Einbringen eines  $2\frac{1}{2}$  mm. starken Platindrahts von Zimmertemperatur durch Wärmeentziehung Erstarren erfolgte.

Auf die Badtemperatur war besonders deswegen stets sorgfältig zu achten, weil bei der geringen latenten Schmelzwärme des Schwefels und der hoch viskosen Beschaffenheit der Schmelze der Wärmeausgleich zwischen Flüssigkeit und Kristallen nur langsam eintritt. Ist die Temperaturdifferenz zwischen Gefrierohr und Bad zu gross, so wird die Ablesung der Gefriertemperatur leicht fehlerhaft.

Während in den folgenden Tabellen die Badtemperaturen sich auf Ablesungen am Normalthermometer bezeichnen, sind die Erstarrungspunkte des Schwefels als direkte Ablesungen am Beckmannthermometer aufgeführt.

Die ersten Versuchsserien sollen zeigen, dass es bei Erhitzen über Nacht gelingt, ein festes Gleichgewichtsverhältnis herzustellen, dass also die Erstarrungspunkte im Rahmen experimenteller Fehlern Grenzen Konstant bleiben.

Versuchsserie	Badtemperatur beim Schmelzen	Normalthermometer beim Erstarren	Zeit min.	Erstarrungspunkt Beckmannthermometer
I a	116	114	0	2.485
I b	116	114	25	2.467
I c	116	114	50	2.481
II a	116	114	0	3.838
II b	116	114	15	3.843
II c	116	114	30	3.841
III a	116—117	114	0	3.631
III b	116	114	20	3.630
III c	116	114	40	3.633

(1) *Z. physik. Chem.*, **21** (1896), 241.

Um das Gleichgewichtsverhältnis in kürzerer Frist zu erreichen, wurde Schwefel in einem Aussenbad von 180° (siedendes Anilin) erhitzt und alsdann auf 115-116° abgekühlt, wobei das Wiederansteigen der Temperatur kryoskopisch geprüft wurde.

Versuchsserie	Badtemperatur beim Schmelzen	Normalthermometer beim Erstarren	Zeit min.	Erstarrungspunkt Beckmannthermometer
IV a	115.0	113.0	0	2.667
IV b	115.2	113.2	20	2.868
IV c	115.4	113.4	35	2.945
IV d	115.6	113.6	50	3.074
IV e	115.6	114.0	210	3.585
IV f	116.0	114.0	225	3.580
IV g	116.0	114.0	237	3.586

Solchermassen liess sich also in 3-4 Stunden Konstanz des Erstarrungspunkts erreichen. Diese Frist lässt sich auf 2 Stunden kürzen, wenn man zunächst den Schwefel 75 Minuten lang auf 140° in Dampf von siedendem *m*-Xylol erhitzt und ihn dann der Badtemperatur von 116° aussetzt.

Eine weitere Möglichkeit, die Konstanz zu beurteilen, besteht in der nach Smith<sup>(1)</sup> ermittelten Entstehung von amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Menge an Schwefel ( $S_{\mu}$ ), die als Ursache des um 4.75° mit der Zeit sinkenden Erstarrungspunktes für 114.5° 3.6% betragen soll und deren Bestimmung dergestalt erfolgt, dass die Schmelze in eine kalte Porzellschale ausgegossen und nach 24 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wird. Bei verschieden langem Erhitzen auf 140° ergaben Versuche folgenden Gehalt für  $S_{\mu}$ :

1 Stunde . . . . .	2.31%
1 1/4 Stunden . . . . .	3.56%
1 1/2 Stunden . . . . .	4.20%
1 3/4 Stunden . . . . .	6.90%.

Unter Berücksichtigung des von Smith angegebenen Werts von 3.6%  $S_{\mu}$  für den natürlichen Schmelzpunkt von 114.5° war es also zweckmässig, wie oben angegeben, 1 1/4 Stunden zu erhitzen.

Wurden Beckmann- und Normalthermometer bei Gleichgewichtszustand miteinander verglichen, so ergaben sich folgende absolute Schmelzpunkte:

(1) *Z. physik. Chem.*, **42** (1903), 469.

Badtemperatur	Erstarrungspunkt
115.18°	114.3°
115.31	114.4

Die erhaltenen Werte befinden sich mit den Angaben von Smith in Übereinstimmung, die Brauchbarkeit des natürlichen Schmelzpunkts als Grundlage für kryoskopische Versuche war demnach nicht zu bezweifeln.

Es blieb lediglich zu prüfen, ob das Gleichgewicht durch lösen fremder Stoffe verändert werde oder im wesentlichen erhalten bleibe. Im letzteren Falle mussten bei verschiedenen Stoffen übereinstimmende molekulare Erniedrigungen erhalten werden. Mit Rücksicht auf Löslichkeit, chemische Indifferenz, sowie Kenntnis der molekularen Assoziations-bezv. Dissoziationsverhältnisse wurden zunächst organische Stoffe und zwar nacheinander:

- |                            |                     |                                   |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| 1. Naphtalin               | 5. Thymol           | 9. Phenylsenföl                   |
| 2. Diphenyl                | 6. <i>p</i> -Kresol | 10. $\alpha$ -Thiophencarbonsäure |
| 3. $\beta$ -Naphthol       | 7. Chinolin         | 11. Bromoform                     |
| 4. $\alpha$ -Naphtholsäure | 8. Anilin           |                                   |

gewählt.

Diese Versuche ergaben folgendes tabellarisch, zusammengestelltes Bild:

Schwefel in gr.	Gelöst, gr. Einzelmengen	Erniedrigung in °C.	Badtemperatur beim		K
			Erstarren	Schmelzen	
1. Gelöst Naphtalin, $C_{10}H_8=128$ .					
27.11	0.0287 0.0500 0.0559 0.0431	0.202 0.269 0.349 0.254	112.2 111.8 111.6 111.3	115.0 114.8 114.5 114.2	244.2 186.7 206.6 214.5
				Mittel	213.0
25.12	0.0655 0.0848 0.0718 0.0630	0.485 0.566 0.434 0.376	113.5 112.9 112.4 112.0	116.0 115.5 114.9 114.4	238.1 214.6 194.4 191.9
				Mittel	209.8

Schwefel in gr.	Gelöst, gr. Einzelmengen	Erniedrigung in °C.	Badtemperatur beim		K
			Erstarren	Schmelzen	
2. Gelöst Diphenyl $C_{12}H_{10}=154.1.$					
25.00	0.1119 0.1179 0.1165 0.1391 0.0824	0.620 0.607 0.645 0.678 0.401	113.5 112.9 112.2 111.5 110.8	115.5 114.9 114.3 113.5 112.8	213.5 198.3 213.3 187.8 187.5
				Mittel	200.1
25.00	0.1289 0.1529 0.1326	0.774 0.839 0.711	113.3 112.4 111.6	116.0 115.2 114.4	231.3 212.0 206.6
				Mittel	216.6
3. Gelöst $\beta$ -Naphthol $C_{10}H_7OH=144.1.$					
25.00	0.0873 0.0897 0.0996	0.547 0.530 0.589	113.5 112.9 112.4	116.0 115.4 114.8	225.7 212.9 176.9
				Mittel	205.2
4. Gelöst $\alpha$ -Naphtholsäure $C_{10}H_7COOH=172.1.$					
25.00	0.0539 0.0365 0.0629	0.225 0.143 0.123	113.7 113.5 113.2	116.0 115.7 115.5	179.6 168.6 184.1

Die schwere Löslichkeit der Substanz und die abnorm niedrigen Konstanten lassen in diesem Falle deutlich Assoziation der Säuremoleküle erkennen.

5. Gelöst Thymol $C_{10}H_{13}OH=150.1.$					
25.00	0.0765 0.0579 0.0629	0.425 0.337 0.352	113.6 113.2 112.8	116.0 115.6 115.2	208.5 218.4 210.0
				Mittel	212.3
25.00	0.0705 0.0731 0.0711	0.395 0.394 0.358	113.6 113.2 112.8	115.5 115.2 114.8	210.2 202.3 188.9
				Mittel	200.5

Schwefel in gr.	Gelöst, gr. Einzelmengen	Erniedrigung in °C.	Badtemperatur beim		K
			Erstarren	Schmelzen	
6. Gelöst <i>p</i> -Kresol C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OH=108.1.					
25.00	0.0840 0.1658 0.1548	0.648 1.165 0.871	113.7 112.5 111.4	116.0 115.4 114.2	208.4 189.8 136.3 (!) Mittel 178.1
25.00	0.0850 0.0822 0.0909	0.618 0.578 0.528	113.4 112.7 112.2	116.0 115.4 114.8	196.5 189.9 156.8 Mittel 181.1
7. Gelöst Chinolin C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N=129.1.					
25.00	0.0881 0.1145 0.1142	0.591 0.777 0.685	113.6 112.8 112.0	116.0 115.4 114.6	215.8 219.0 193.6 Mittel 209.5
8. Gelöst Anilin C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> =93.1.					
25.00	0.1038 0.1074 0.1061	0.970 0.927 0.853	113.4 112.4 111.5	115.7 114.8 113.8	217.5 200.9 187.1 Mittel 201.8
9. Gelöst Phenylsenföl C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NCS=135.2.					
25.00	0.1416 0.1093 0.1157	0.982 0.763 0.729	113.2 112.3 111.5	115.6 114.6 113.9	234.4 236.0 213.0 Mittel 227.8
25.00	0.0974 0.1015 0.1009 0.1032	0.695 0.702 0.665 0.623	113.3 112.6 111.9 111.2	115.7 115.0 114.3 113.6	241.2 233.8 222.8 204.0 Mittel 225.5

Schwefel in gr.	Gelöst, gr. Einzelmengen	Erniedrigung in °C.	Badtemperatur beim		K
			Erstarren	Schmelzen	
10. Gelöst $\alpha$ -Thiophencarbonsäure $C_4H_3SCOOH = 128.1$ .					
25.00	0.0981 0.1001 0.0987	0.467 0.329 0.307	113.3 113.0 112.6	115.3 114.8 114.5	152.5 105.3 99.6
				Mittel	119.1
25.00	0.0978 0.0997 0.0999	0.449 0.390 0.319	113.5 113.1 112.7	115.5 115.0 114.6	147.0 125.0 102.3
				Mittel	124.7

Wie bei der Verwendung von  $\alpha$ -Naphtholsäure scheint auch in diesem Falle das Ergebnis auf eine Assoziation der Säuremoleküle hinzudenken.

11. Gelöst Bromoform $CHBr_3 = 252.9$ .					
25.00	0.1958 0.1602 0.2533	0.637 0.592 0.910	113.2 112.5 111.8	115.5 115.0 114.5	205.7 233.6 227.1
				Mittel	222.1
25.00	0.1579 0.1801 0.1669	0.573 0.692 0.618	113.5 112.8 112.2	116.0 115.5 114.8	229.4 242.9 234.1
				Mittel	235.5
25.00	0.1872 0.1866 0.1655 0.2071	0.705 0.653 0.623 0.733	113.2 112.5 111.9 111.0	115.0 114.2 113.5 112.8	238.1 221.3 238.0 223.8
				Mittel	230.3

Nach der Höhe ordnen sich die Konstanten folgendermassen:

Bromoform (11) . . . . .	229.3
Phenylsenföl (9) . . . . .	226.6
Naphtalin (1) . . . . .	211.4
Diphenyl (2) . . . . .	208.4
Thymol (5) . . . . .	206.4
Chinolin (7) . . . . .	205.7
$\beta$ -Naphthol (3) . . . . .	205.2

Anilin (8) . . . . .	201.8
p-Kresol (6) . . . . .	208-136
$\alpha$ -Naphtolsäure (4) . . . . .	179-168.6
$\alpha$ -Thiophencarbonsäure (10) . . .	152.5-102.3

Sieht man von den letzten drei Substanzen ab, deren Konstanten bei steigender Konzentration der Lösung stark abfallen, was auf den Gehalt an Hydroxyl und die Neigung zur Assoziation in dem nur schwach dissoziierenden Schwefel mit der kleinen Dielektrizitätskonstante 4.0 zurückgeführt werden darf, so erhält man für die übrigen Körper eine kryoskopische Konstante von im Mittel mit  $K=213$ .

Aus dieser berechnet sich die latente Schmelzwärme nach der van't Hoffsschen Formel:

$$w = \frac{0.02 \times T^2}{K} = 14.1 \text{ gr.-Kal.}$$

im Gegensatz zu den bisher bekannten Werten für die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels, die zwischen 9.368 und 12.5 gr.-Kal. schwankten.

Von besonderem Interesse erschien nach Ermittlung der Konstante  $K=213$ , das Molekulargewicht der analytisch viel verwendeten unlöslichen Sulfide zu bestimmen, obwohl gerade deren Löslichkeit in Schwefel beim natürlichen Schmelzpunkt nicht sehr gross ist.

Die zunächst mit Arsentrисulfid ( $As_2S_3=246.2$ ) ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat:

Schwefel gr.	Gelöst, gr. Einzel- mengen	Erniedri- gung in °C.	Badtemperatur beim		Mol. Gew. ( $K=213$ )	Mol. $As_2S_3$
			Erstarren	Schmelzen		
25	0.0530	0.194	113.5	116.0	233	0.95
	0.0510	0.095	113.5	115.8	457	1.86
	0.0534	0.077	113.5	115.7	591	2.40
25	0.0540	0.194	113.8	116.0	309	1.25
	0.0364	0.070	113.7	115.8	443	1.80
25	0.0686	0.185	113.8	115.8	316	1.28
	0.0677	0.107	113.7	115.7	539	2.19

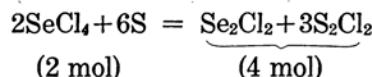
Die in sehr verdünnter Lösung vorhandenen Einzelmoleküle haben bei steigender Konzentration offenbar die Tendenz zur Polymerisierung.

Da weiter das Molekulargewicht von Selentetrachlorid experimentell noch nicht einwandfrei bestimmt wurde, erschien auch hiermit ein Versuch

in Schwefel als kryoskopischem Lösungsmittel naheliegend, wobei sich folgendes Resultat ergab:

Schwefel gr.	Gelöst, gr. Einzel- mengen	Erniedri- gung in °C.	Badtemperatur beim		Mol. Gew. (K=213)	Mol. bezogen auf $\text{SeCl}_4$
			Erstarren	Schmelzen		
25	0.1126	0.687	113.5	115.7	139.6	0.63
	0.1013	0.769	112.8	115.0	112.2	0.51
	0.1031	0.767	112.0	114.2	114.5	0.52
25	0.0894	0.511	113.3	115.6	149.1	0.67
	0.1106	0.862	112.8	115.1	109.3	0.49
	0.1137	0.948	111.9	114.2	102.1	0.46

Da das Molekulargewicht nur etwa halb so gross gefunden wurde, wie es der normalen Formel  $\text{SeCl}_4=220.9$  entsprechen würde, hat das Selen-tetrachlorid offenbar auf den Schwefel wie folgt reagiert:



### Zusammenfassung.

1. Beim natürlichen Schmelzpunkt 114.5° des Schwefels sind mit einer Reihe organischer Substanzen die kryoskopischen Konstanten des Schwefels bestimmt worden, wobei ein mittlerer Wert von K=213 resultierte, der einer latenten Schmelzwärme von 14.1 gr.-Kal. entspricht.

2. Auf Grund seiner kleinen Dielektrizitätskonstante besitzt der Schwefel nur geringe dissoziierende Kraft und lässt bei Säuren die Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen erkennen.

3. Arsentsrisulfid zeigte in verdünnten Lösungen Moleküle  $\text{As}_2\text{S}_3$ , während bei konzentrierteren Polymerisierung eintrat.

4. Selen-tetrachlorid ergab das halbe normale Molekulargewicht auf Grund der Bildung von Selen-chlorür und Schwefel-chlorür.

In einer zweiten Abhandlung sollen auf flüssigen Schwefel einwirkende katalytische Einflüsse behandelt werden, während die letzte Arbeit sich mit den Beziehungen von Jod zu Schwefel und Selen befassen soll.

Hamburg, Deutschland.