

# BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER ALLOTROPEN MODIFIKATIONEN VON SCHWEFEL.

## II. KATALYTISCHE EINFLÜSSE.

Von C. R. PLATZMANN.

Eingegangen am 4. September 1929. Ausgegeben am 28. Februar 1930.

Nach den grundlegenden Arbeiten von Smith<sup>(1)</sup> und seinen Mitarbeitern wird die Einstellung des Schmelzpunktsgleichgewichts durch Schwefel-dioxyd verzögert und durch Ammoniak beschleunigt, eine Beobachtung, die durch folgende, eigene Versuche bestätigt und erweitert wurde.

Je 25 gr. aus Schwefelkohlenstoff kristallisierten und vom Lösungsmittel, durch Erwärmen im Vakuum, befreiten Schwefels wurden in zwei gleichen Gefrierrohren bei einer Aussenbadtemperatur von 120°, also 0.75° oberhalb des idealen Schmelzpunktes (119.25°) geschmolzen, während gleichzeitig in das eine Gefrierrohr SO<sub>2</sub>, in das andere NH<sub>3</sub> eingeleitet wurden. Bei vier solchen Parallelversuchen trat das Schmelzen des Schwefels wie folgt ein:

Versuchs Nr.	Geschmolzen nach :	
	bei NH <sub>3</sub> -Einleiten	bei SO <sub>2</sub> -Einleiten
1	1 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup>	8 <sup>h</sup> 15 <sup>m</sup>
2	1 20	3 30
3	1 15	3 25
4	1 15	3 15

Bei den Versuchen Nr. 3 und 4 wurden sofort nach eingetretenem völligen Schmelzen folgende Erstarrungspunkte festgestellt:

Versuchs Nr.	Erstarrungspunkt	
	bei NH <sub>3</sub> -Einleiten	bei SO <sub>2</sub> -Einleiten
3	114.5°	118.0°
4	114.7°	118.7°

(1) Smith und Holmes, *Z. physik. Chem.*, **42** (1903), 469; **54** (1906), 257; Smith, Holmes und Hall, *ibid.*, **52** (1905), 602; Smith und Carson, *ibid.*, **57** (1907), 688; **61** (1908), 200; **77** (1911), 661; Smith und Brownlee, *ibid.*, **61** (1908), 209.

Es war also bei  $\text{NH}_3$ -Einwirkung in  $1\frac{1}{4}$  Stunden der natürliche Schmelzpunkt von  $114.5^\circ$  erreicht worden, während  $\text{SO}_2$  die Einstellung desselben sehr stark verzögerte. Wurde indessen weiter erhitzt, so stellte sich auch bei  $\text{SO}_2$ -Behandlung mit der Zeit der natürliche Schmelzpunkt ein.

Nach den Untersuchungen von Smith soll die Senkung des Schwefelschmelzpunktes darauf beruhen, dass sich amorpher, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel ( $\text{S}_\mu$ ) bildet. In der Tat konnte festgestellt werden, dass mit dem Sinken des Erstarrungspunktes von  $119.25^\circ$  auf  $114.5^\circ$  der Gehalt an amorphem Schwefel ( $\text{S}_\mu$ ) proportional anstieg und beim natürlichen Schmelzpunkt von  $114.5^\circ$  dann etwa, in Uebereinstimmung mit Smith bis zu 3.6% betrug, wenn die erkaltete Schmelze nach 24 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde.

Eigem Versuche ergaben: 25 gr. Schwefel wurden jeweils bis zur Konstanz des natürlichen Schmelzpunkts erhitzt.

Versuchs Nr.	Extrahiert an $\text{S}_\mu$					
	sofort	6h	16h	22h	24h	12 Tage
	nach dem Erkalten					
1	0.02%	—	—	—	3.16%	—
2	0.07%	—	2.07%	—	—	2.78%
3	0.31%	1.90%	—	3.36%	—	—

Die Bestimmung des amorphen Schwefels liefert direkt nach dem Erkalten der Schmelzen keine oder nur sehr geringe Mengen an  $\text{S}_\mu$ , was Smith mit der ölichen Form, in der  $\text{S}_\mu$  zunächst noch anwesend ist, erklären will.

Nach Smith ist beim natürlichen Schmelzpunkt stets die gleiche Menge an amorphem Schwefel vorhanden, unabhängig davon, ob  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NH}_3$ -Einleiten stattfand.

Beim Schmelzen in Luft bildet sich stets etwas  $\text{SO}_2$  und entsprechend verhalten sich in der Luft bzw.  $\text{SO}_2$  geschmolzener Schwefel insofern gleich, als sie die gleichen dem jeweiligen Erstarrungspunkt proportionalen Mengen an  $\text{S}_\mu$  enthalten.

Wenn dagegen unter  $\text{NH}_3$ -Einwirkung geschmolzen wird, lässt sich, auch wenn bis zur Erreichung des natürlichen Erstarrungspunktes erhitzt war, bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 24 Stunden nach dem Erkalten, so gut wie kein amorpher Schwefel feststellen, trotzdem die kryoskopischen Konstanten bei der mit  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$  behandelten

Schmelze im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen übereinstimmen. Entsprechende Versuche ergaben:

Schwefel in gr.	Diphenyl gr. Einzelmengen	Erniedrigung	K
1. Nach Durchleiten von SO <sub>2</sub>			
25.3	0.1223	0.706	225.1
	0.1245	0.671	210.1
	0.1364	0.712	203.5
		Mittel:	212.9
2. Nach Durchleiten von NH <sub>3</sub>			
25.4	0.1264	0.716	220.8
	0.1390	0.736	206.4
	0.1433	0.712	193.7
		Mittel:	207.0

Neben der anfänglichen Ueberhitzung, über welche in Teil I dieser Abhandlung berichtet wurde, besteht auch durch das Einleiten von Ammoniak eine Möglichkeit, die Einstellung des natürlichen bei 114.5° liegenden Gefrierpunkts zu beschleunigen, während SO<sub>2</sub> das Bestreben hat den jeweiligen Schmelzpunkt eine Zeitlang zu fixieren.

Die Wirkung von NH<sub>3</sub> bei Einleiten in der Hitze lässt sich durch nachfolgende SO<sub>2</sub>-Einwirkung wieder aufheben und umgekehrt, was Smith dahingehend zu erklären versucht, dass der nach Vorbehandlung mit SO<sub>2</sub> gebildete S<sub>α</sub> nach dem Abschrecken erhalten bleibt, während naeh Vorbehandlung mit NH<sub>3</sub> der beim gleichen Gefrierpunkt in gleicher Menge gebildete amorphe Schwefel beim Erkalten in löslichen S<sub>λ</sub> übergeht.

Als Beweis für diese Annahme führt er die Wahrnehmung ölicher Tropfen von S<sub>α</sub> an, welche er nach dem Erkalten des SO<sub>2</sub>-Schwefels bei sofortigem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff feststellte. Eigene Versuche ergaben dagegen lediglich, dass solcher Schwefel sich nach dem direkten Ausgiessen in eine kalte Porzellanschale fettig anfühlte und besonders fest an der Schale haftete. Seine Farbe war sattgelb. Nach längerem Stehen wird er heller, verliert den fettigen Griff und löst sich leichter von der Schale.

Demgegenüber fühlte sich der  $\text{NH}_3$ -Schwefel nicht fettig an, löste sich sofort unter Knistern von der Schale und besass eine weisslichgelbe, sehr helle Farbe.

Die Unstimmigkeiten lassen sich beheben, wenn man statt des angekommenen ölichen amorphen Schwefels die Modifikation  $\text{S}_{\alpha}$  von Aten<sup>(1)</sup> einführt.  $\text{S}_{\alpha}$  besitzt sattgelbe Farbe, ist in Schwefelkohlenstoff löslich und geht bald in  $\text{S}_{\mu}$  über, der seinerseits unter  $\text{NH}_3$ -Einwirkung die Tendenz besitzt, sich in löslichen  $\text{S}_{\lambda}$  zu verwandeln.

Amorpher Schwefel wird selbst in festem Zustande durch Ammoniakgas oder Pottaschelösung in löslichen  $\text{S}_{\lambda}$  verwandelt; das Verschwinden bei Gegenwart dieser Stoffe findet daher seine natürliche Erklärung.

Es drängte sich nunmehr die Frage auf, wie sich die zur Bestimmung der kryoskopischen Konstante  $K=213$  benutzten organischen Substanzen in katalytischer Hinsicht verhalten würden, ob indifferent, ob analog der  $\text{SO}_2$ -order der  $\text{NH}_3$ -Einwirkung.

Da bei keiner derselben abnorm erscheinende kryoskopische Konstanten erhalten wurden, erscheint die Annahme berechtigt, dass an dem Erstarrungsgemisch nichts wesentliches geändert und der Erstarrungspunkt nicht durch Auftreten von Fremdmolekülen verschoben worden ist.

Dagegen stellte sich bei der Extraktion der erkalteten Schmelzen mittels Schwefelkohlenstoff zwecks Bestimmung von amorphem Schwefel heraus, dass ähnliche Unterschiede bestehen, wie sie bei Vorbehandlung mit  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$  vorhanden sind. So z. B. ergab sich:

Substanz	Prozent	$\text{S}_{\mu}$ in %
Diphenyl	0.70	4.71
$\alpha$ -Thiophencarbonsäure	0.34	3.49
Pyridin	0.72	0.003
Chinolin	0.46	0.0
Anilin	0.50	0.02

Es führen also Substanzen von indifferentem oder saurem Charakter wie Diphenyl oder  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure zu Mengen von amorphem Schwefel wie bei der Erhitzung in Luft oder  $\text{SO}_2$ , während Stoffe basischen Charakters (Pyridin, Chinolin, Anilin) sich in ihrem Verhalten dem der Ammoniakwirkung anschliessen.

(1) A. H. W. Aten, *Z. physik. Chem.*, **81** (1912), 257; **83** (1913), 442; **86** (1913), 1; **88** (1914), 321.

**Zusammenfassung.**

1. Die von Smith beobachtete katalytische Wirkung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Schmelzpunktes sowie deren Einfluss auf die Entstehung von amorphem Schwefel ( $\text{S}_\mu$ ) in den erkalteten Schmelzen wurde nachgeprüft und bestätigt.
2. In letzterer Hinsicht zeigten organische Substanzen indifferenten oder sauren Charakters Analogie mit Schwefeldioxyd, während Stoffe basischen Charakters sich wie  $\text{NH}_3$  verhielten.
3. In den kryoskopischen Konstanten treten diese Unterschiede nicht hervor, weshalb angenommen werden kann, dass sich der amorphe Schwefel ( $\text{S}_\mu$ ) erst sekundär aus zunächst entstehendem  $\text{S}_\pi$  nach Aten bildet.

Hamburg, Deutschland.

---