

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⁽¹⁾ und seinen Mitarbeitern wird die Einstellung des Schmelzpunktsgleichgewichts durch Schwefeldioxyd 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 SO₂, in das andere NH₃ eingeleitet wurden. Bei vier solchen Parallelversuchen trat das Schmelzen des Schwefels wie folgt ein:

Versuchs Nr.	Geschmolzen nach :	
	bei NH ₃ -Einleiten	bei SO ₂ -Einleiten
1	1h 15 ^m	3h 15 ^m
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 ₃ -Einleiten	bei SO ₂ -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 NH_3 -Einwirkung in $1\frac{1}{4}$ Stunden der natürliche Schmelzpunkt von 114.5° erreicht worden, während SO_2 die Einstellung desselben sehr stark verzögerte. Wurde indessen weiter erhitzt, so stellte sich auch bei 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 (S_μ) bildet. In der Tat konnte festgestellt werden, dass mit dem Sinken des Erstarrungspunktes von 119.25° auf 114.5° der Gehalt an amorphem Schwefel (S_μ) proportional anstieg und beim natürlichen Schmelzpunkt von 114.5° dann etwa, in Uebereinstimmung mit Smith bis zu 3.6% betrug, wenn die erkaltete Schmelze nach 24 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde.

Eigene Versuche ergaben: 25 gr. Schwefel wurden jeweilig bis zur Konstanz des natürlichen Schmelzpunktes erhitzt.

Versuchs Nr.	Extrahiert an S_μ					
	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 S_μ , was Smith mit der öligen Form, in der S_μ zunächst noch anwesend ist, erklären will.

Nach Smith ist beim natürlichen Schmelzpunkt stets die gleiche Menge an amorphem Schwefel vorhanden, unabhängig davon, ob SO_2 oder NH_3 -Einleiten stattfand.

Beim Schmelzen in Luft bildet sich stets etwas SO_2 und entsprechend verhalten sich in der Luft bzw. SO_2 geschmolzener Schwefel insofern gleich, als sie die gleichen dem jeweiligen Erstarrungspunkt proportionalen Mengen an S_μ enthalten.

Wenn dagegen unter 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 SO_2 bzw. 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 ₂			
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 ₃			
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 SO₂ das Bestreben hat den jeweiligen Schmelzpunkt eine Zeitlang zu fixieren.

Die Wirkung von NH₃ bei Einleiten in der Hitze lässt sich durch nachfolgende SO₂-Einwirkung wieder aufheben und umgekehrt, was Smith dahingehend zu erklären versucht, dass der nach Vorbehandlung mit SO₂ gebildete S_μ nach dem Abschrecken erhalten bleibt, während nach Vorbehandlung mit NH₃ der beim gleichen Gefrierpunkt in gleicher Menge gebildete amorphe Schwefel beim Erkalten in löslichen S_λ übergeht.

Als Beweis für diese Annahme führt er die Wahrnehmung öligler Tropfen von S_μ an, welche er nach dem Erkalten des SO₂-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 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 angenommenen öligen amorphen Schwefels die Modifikation S_π von Aten⁽¹⁾ einführt. S_π besitzt sattgelbe Farbe, ist in Schwefelkohlenstoff löslich und geht bald in S_μ über, der seinerseits unter NH_3 -Einwirkung die Tendenz besitzt, sich in löslichen S_λ zu verwandeln.

Amorpher Schwefel wird selbst in festem Zustande durch Ammoniakgas oder Pottaschelösung in löslichen S_λ 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 SO_2 -order der 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 SO_2 bzw. NH_3 vorhanden sind. So z. B. ergab sich:

Substanz	Prozent	S_μ in %
Diphenyl	0.70	4.71
α -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 α -Thiophencarbonsäure zu Mengen von amorphem Schwefel wie bei der Erhitzung in Luft oder 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 SO_2 und NH_3 auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Schmelzpunktes sowie deren Einfluss auf die Entstehung von amorphem Schwefel (S_μ) 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 NH_3 verhielten.

3. In den kryoskopischen Konstanten treten diese Unterschiede nicht hervor, weshalb angenommen werden kann, dass sich der amorphe Schwefel (S_μ) erst sekundär aus zunächst entstehendem S_π nach Aten bildet.

Hamburg, Deutschland.
