

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER ALLOTROPEN MODIFIKATIONEN VON SCHWEFEL. III. UEBER DAS VERHALTEN VON JOD ZU SCHWEFEL UND SELEN.

Von C. R. PLATZMANN.

Eingegangen am 6. November 1929. Ausgegeben am 28. März 1930.

Nach den bekannten Untersuchungen gibt es bisher keine Beweise für die Existenz von Jod-Schwefelverbindungen, zumal sich Jod kryoskopisch gegen Schwefel ebenfalls völlig indifferent verhält, wofür die nachstehenden Versuche—Schwefel in Jod und Jod in Schwefel gelöst—auch als Beweis angeführt werden mögen :

1. Kryoskopische Bestimmungen von präzipitiertem, löslichen Schwefel in Jod (Smp. 114°, K=204)⁽¹⁾

Jod in gr.	Schwefel, Einzelmengen, gr.	Erniedrigung in grad.	Mol.-Gew.	Atome.
50	0.1338	0.214°	255	8.0
	0.1915	0.319	245	7.7
	0.1597	0.269	242	7.6

Auch plastischer, unlöslicher Schwefel lieferte unter Rückbildung identischer Lösungen, die gleichen Werte von normalem, S₈ entsprechendem Molekulargewicht.

2. Kryoskopische Bestimmungen von Jod in Schwefel (Smp. 114.5°, K=213)⁽²⁾

Schwefel in gr.	Jod, Einzelmengen, gr.	Erniedrigung in grad	Mol.-Gew.	Atome
25.0	0.2390	0.780	261	2.05
	0.2303	0.729	269	2.12
	0.2317	0.776	254	2.00
	0.2252	0.748	257	2.02

(1) E. Beckmann und R. Hauslian, *Z. anorg. allg. Chem.*, **80** (1913), 223.

(2) Vgl. die erste Abhandlung dieser Serie, dieser Bulletin, **4** (1929), 235.

Die experimentell ermittelte und offenbar für schmelzenden Schwefel allgemein gültige Konstante $K=213$ hat sich also auch in diesem Falle als brauchbar erwiesen und man kann demzufolge aus dieser Tatsache schliessen, dass durch Fremdmoleküle keine Veränderungen des Gleichgewichts beim Schmelzpunkt stattgefunden haben. Wenn trotzdem nach 24 Stunden in der erkalteten Schmelze, wenn diese Jod enthielt, mehr amorpher Schwefel gefunden wurde, als wenn diese jodfrei war, so wird man diese Erscheinung ebenso erklären können, wie das nachträgliche Verschwinden von amorphem Schwefel aus solchem, der mit NH_3 behandelt war und sekundäre Verschiebungen bei bzw. nach dem Erkalten annehmen dürfen.

Nach E. Beckmann besitzt Selen analog dem Schwefel in organischen Lösungsmitteln grosse Moleküle Se_8 , die sich indessen in schmelzendem Jod bis zu Se_2 und Se_1 aufspalten, was angesichts der kleinen, 3–4 betragenden Dielektrizitätskonstante des Jods, nach welcher Jod nur geringen dissoziierenden Einfluss haben sollte, überraschend ist, um so mehr, als auch eine chemische Jod-Selen-Verbindung nicht hat nachgewiesen werden können.

Die Kryoskopie eröffnete hinsichtlich des Schwefels die Möglichkeit einer Nachprüfung des Verhaltens von Selen zu Jod und von Selen zu Schwefel.

Nach den Arbeiten von Bettendorf und vom Rath,⁽¹⁾ Muthmann⁽²⁾ und Ringer⁽³⁾ scheiden sich aus Selen-Schwefellösungen Mischkristalle aus monoklinem Schwefel und monoklinem Selen aus. Entsprechend wurden bei kryoskopischen Versuchen statt Erniedrigungen Erhöhungen des Gefrierpunkts beobachtet.

Bei der vermutlich vorhandenen Isomorphie ist anzunehmen, dass die Mischkristalle aus S_8 und dem analog zusammengesetzten Se_8 bestehen. Gleiche Molekulargrösse des Selens in der festen wie flüssigen Lösung setzt voraus, dass zwischen Gefrierpunkts- und Konzentrationsänderung eine feste Proportion besteht, für die in der Tat die folgenden Versuche als Bestätigung angesehen werden können, wenn man die schwere Löslichkeit des Selens und die verhältnismässig unsichere Einstellung des Gefrierpunktes berücksichtigt. Um das Selen schneller und leichter zu lösen, erwies es sich als vorteilhaft, Selen mit der vierfachen Menge Schwefel zusammenzuschmelzen und kurze Zeit bis zum Sieden zu erhitzen, worauf man die erkaltete Schmelze zu den Einzelbestimmungen benutzt, bei denen oft erst nach längerer Zeit Gefrierpunktskonstanz erreicht wird. Die kryoskopischen Versuche ergaben folgende Werte.

(1) *Poggendorfs Annalen*, **139** (1870), 129.

(2) *Z. Kristallographie*, **17** (1890), 4.

(3) *Z. anorg. allg. Chem.*, **32** (1902), 183.

Vers. Nr.	Schwefel in gr.	Selen in %	Erhöhung nach Konstanz	Erhöhung auf 1% Se.
1	25.00	1.270	0.275	0.216
2	25.00	0.608	0.173	0.285
3	25.00	0.605	0.148	0.245
4	25.00	1.580	0.366*	0.230
5	25.00	1.283	0.303**	0.234

*Nach 2 Tagen.

**Nach 1 Tag.

Obwohl die Konzentration bis zum Verhältnis 1:2.5 wechselt, bleibt die Erhöhung ziemlich proportional und beträgt für 1% Selen im Mittel 0.242° . Das Molekulargewicht des Selen dürfte daher in der festen wie flüssigen Phase gleich gross sein und Se_8 in Analogie mit S_8 , dem Molekül des isomorphen, monoklinen Schwefels.

Wenn die vorstehenden Annahmen richtig sind, so lässt sich mittels der in der ersten Abhandlung ermittelten kryoskopischen Konstante des Schwefels $K=213$ der relative Gehalt der festen Phase an Selen berechnen. Nach E. Beckmann und seinen Mitarbeitern⁽¹⁾ besteht bei ebullioskopischen Bestimmungen, wenn Substanz mit dem Lösungsmittel verdampft, folgende Beziehung:

$$\Delta = \frac{K \times \%}{m} (1 - \alpha),$$

wobei α das Konzentrationsverhältnis des gelösten Stoffes im Dampf einerseits, in der Flüssigkeit andererseits bedeutet. Diese Formel ist auch bei der Kryoskopie anwendbar, wenn gelöstes Material in die kristallinische Abscheidung des Lösungsmittels als feste Lösung mit übergeht. α bedeutet dann das Konzentrationsverhältnis des gelösten Stoffes in der Abscheidung einerseits in der Lösung andererseits. Im vorliegenden Falle sind

Δ berechnet auf 1% Se	-0.242°
m berechnet auf Se_8	633.6
K Mittelwert	213

Aus $\Delta = \frac{K \times \%}{m} (1 - \alpha)$ berechnet sich für:

$$1 - \alpha = -0.718$$

$$\alpha = 1.718$$

(1) *Z. physik. Chem.*, **17** (1895), 110; **58** (1907), 543; **86** (1914), 339.

In den Kristallen befindet sich also 1.7 mal mehr Selen als in der Lösung, aus der es abgeschieden ist.

Trägt man in eine geschmolzene Selen-Schwefelmischung Jod ein, ohne dass eine Aenderung der Selenmoleküle erfolgt, so muss bei der kryoskopischen Bestimmung die normale Molekulargrösse des Jods $J_2=254$ resultieren. Würden die Selenmoleküle indessen zu Se_2 oder Se_1 durch das Jod aufgespalten, so müsste sich eine grössere als vorauszusehende Gefrierpunktserniedrigung ergeben, ganz abgesehen von der in solchem Falle gänzliche ausfallenden Isomorphie und Mischkristallbildung. Entsprechende Versuche ergaben.

Konstantenbestimmung in Schmelzen von selenhaltigem Schwefel.

(a) Selengehalt, 1.58% ; Erhöhung, 0.366° nach 2 Tagen.

Schwefel gr.	Gelöst gr. Einzelmengen	Erniedrigung	Badtemperatur beim		K Einzel best.
			Erstarren	Schmelzen	
1. Gelöst Jod, M (J ₂)=254					
26.58	0.1361	0.362	114	116	179.6
	0.0984	0.318	113.7	115.6	218.2
	0.0947	0.304	113.7	115.2	216.7
2. Gelöst Diphenyl, M=154.1					
26.58	0.1355	0.675	112.6	115.2	204.0
	0.1125	0.555	112.6	114.5	202.1
	0.0842	0.408	111.6	114.0	198.5

(b) Selengehalt, 1.283% ; Erhöhung, 0.303° nach 24 Stunden.

Schwefel gr.	Gelöst gr. Einzelmengen	Erniedrigung	Badtemperatur beim		K Einzel best.
			Erstarren	Schmelzen	
1. Gelöst Jod, M (J ₂)=254					
26.28	0.0890	0.278	113.	116.0	208.5
	0.1013	0.346	113.3	115.7	228.0
	0.1139	0.371	113.0	115.3	217.4
2. Gelöst Diphenyl, M=154.1					
26.28	0.1144	0.611	112.4	115.0	216
	0.1358	0.694	111.7	114.4	207

Da die Konstanten nach den vorstehenden Versuchen sowohl bei Gegenwart von Selen mit Jod wie auch die mit Diphenyl zur Kontrolle erhaltenen um $K=213$ liegen, deutet nichts auf eine Verschiebung des Gleichgewichts bzw. Aufspaltung des Selen durch Jod.

Zur weiteren Prüfung dienten umgekehrt die verwendeten Jod-Selen-Mischungen zur Bestimmung der Konstanten in Schwefel.

Melokulargewicht von Jod-Selen-Schmelzen beim Eintragen in geschmolzenen Schwefel.

- Annahmen:—1. 1.283% Se= 0.303° Erhöhung,
 2. Schwefel $K=213$,
 3. Jod, Mol. Gew.=254.

(a) Verwendete Schmelze von 74.23 Jod und 25.77 Selen.

Vers. Serie	Schwefel gr.	Schmelze, gr. Einzelmengen	Gefundene Erniedrigung	Mittleres Mol. der Schmelze
A ₁	25.00	0.2501	0.580	367
		0.2512	0.614	347
		0.2546	0.627	347
		0.2495	0.577	369
A ₂	25.00	0.2482	0.590	358
		0.2497	0.616	345
		0.2509	0.598	356

Kontrolle der Konstanten mit Diphenyl.

Schwefel gr.	Gelöst, gr. Einzelmengen	Erniedrigung	K
25.00	0.1378	0.789	221
	0.1338	0.679	196

(b) Verwendete Schmelze von 60.17 Jod und 39.83 Selen.

Vers. Serie	Schwefel gr.	Schmelze, gr. Einzelmengen	Gefundene Erniedrigung	Mittleres Mol. der Schmelze
B ₁	25.00	0.2553	0.404	537
		0.2520	0.429	501
		0.2509	0.427	499

Kontrolle der Konstanten mit Diphenyl.

Schwefel gr.	Gelöst Einzelmengen	Erniedrigung	K
25.00	0.1427	0.806	218
	0.1024	0.510	192

Vers. Serie	Schwefel gr.	Schmelze Einzelmengen	Gefundene Erniedrigung	Mittleres Mol. der Schmelze
B ₂	25.00	0.2546	0.405	536
		0.2496	0.470	452
		0.2509	0.496	429

Kontrolle der Konstanten mit Diphenyl.

Schwefel gr.	Gelöst Einzelmengen	Erniedrigung	K
25.00	0.1408	0.781	213.7
	0.1267	0.651	197.9

Es ergibt sich demnach, dass das Schmelzpunktgleichgewicht des Schwefels durch den Gehalt an Selen und Jod nicht verändert wird, da die Kontrollen mittels Diphenyl allgemein normale Schwefelkonstanten lieferten. Die eingetragenen Selen-Jodmischungen lieferten höhere Molekulargewichte und es wurden mit der an Selen reicheren Mischung die relativ höchsten Molekularwerte erhalten, wie es auch der Annahme von $\text{Se}_8=633.6$ entspricht.

Der erste Wert jeder Serie möge deswegen etwas genauer untersucht werden, weil durch das Vorerhitzen über Nacht die hierbei erzielte Einstellung des Gleichgewichts besonders präzise erscheinen muss. Wäre das Selen in der jodhaltigen Schwefellösung wie in seiner Lösung in bloßem Schwefel als monoklines Se_8 vorhanden, so müsste die gefundene kryoskopische Erniedrigung sich aus der dem Selengehalt ($\text{Se}_8=633.6$) entsprechenden Erhöhung

$$\Delta_1 = \frac{213 \times \% \text{Se}_8}{633.6} (-0.718) \quad \text{oder} \quad - \frac{213 \times \% \text{Se}_8 \times 0.718}{633.6}$$

und der dem Jodgehalt entsprechenden Erniedrigung

$$A_2 = \frac{213 \times \%J_2}{254}$$

additiv als $A_1 + A_2 = A$ berechnen lassen. Die entsprechende Rechnung ergibt für die ersten Werte der Serien A_1 , A_2 , B_1 und B_2 .

Vergleich der gefundenen Erniedrigung mit der berechneten.

Versuch	Gefundene Erniedrigung	Berechnete Erniedrigung
A_1	-0.580°	$-0.622 + 0.061 = -0.561$
A_2	-0.590°	$-0.618 + 0.060 = -0.558$
B_1	-0.404°	$-0.515 + 0.097 = -0.418$
B_2	-0.405°	$-0.515 + 0.096 = -0.419$

Mit Rücksicht auf die labilen Gleichgewichtsverhältnisse ist die Übereinstimmung im Rahmen der unvermeidlichen Fehlergrenzen als ausgezeichnet anzusehen.

Man muss also nunmehr als richtig unterstellen, dass Selen, welches in schmelzendem Jod zu Se_1 und Se_2 aufspaltet, durch Auflösen der Jodselen-schmelze in Schwefel grosse Moleküle Se_8 zurückbildet, was um so interessanter ist als Jod und Schwefel hinsichtlich Schmelztemperatur und Dielektrizitätskonstante, wie folgt übereinstimmen.

	Schmelztemperatur	Dielektrizitätskonstante
Jod	114°	4.0
Schwefel	114.5°	3 - 4

Es müssen also noch andere Einflüsse spezifischer Art in diesem Falle die Verschiedenheit von Jod bzw. Schwefel gegenüber bedingen. Dass es sich um einfache, leicht verschiebbare Dissoziation handelt, zeigt nicht nur die Veränderlichkeit des Moleküls mit der Natur des Lösungsmittels, sondern auch mit der Konzentration. Nachdem Olivari⁽¹⁾ in Jodlösung Moleküle Se_2 festgestellt hatte, konnten E. Beckmann und R. Hanslian⁽²⁾ nachweisen, dass bei grösserer Verdünnung in Jodlösung die Aufspaltung bis Se_1 geht, woran Temperaturerhöhungen bis 183° (Siedepunkt des Jods) nichts änderten.

(1) *Rend. Acc. Lincei*, [5] **17** II (1908), 391.

(2) *Z. anorg. allg. Chem.*, **80** (1913), 224.

Kryoskopisch		Ebullioskopisch	
Konzentration	Molekül	Konzentration	Molekül
0.22-2.05%	Se 1.33-1.78	0.165-2.80%	Se 1.36-1.88

Nach Olivari liefert Selen sowohl in Quecksilberchlorid (Schmelzpunkt 277°)⁽¹⁾ wie in Quecksilberbromid (Schmelzpunkt 253°)⁽²⁾ mit steigender Konzentration assoziierende Moleküle. Auch diese Beobachtung spricht dafür, dass es sich in Selen-Jod-Lösungen um einfache Dissoziationen unter dem spezifischen Einfluss des Lösungsmittel handelt. Das Schwefelmolekül S_8 ist hingegen auch bei diesen Lösungsmitteln und Temperaturen beständig. Immer wieder zeigt sich, dass der Einfluss des Lösungsmittels denjenigen der Temperatur erheblich übertreffen kann.

Zusammenfassung.

1. Selen liefert in Schwefel gelöst kryoskopische Erhöhungen infolge der Bildung von Mischkristallen aus Selen und Schwefel. Nach den mitgeteilten Versuchen sind diese aus isomorphen Mischungen von monoklinem Schwefel (S_8) und monoklinem Selen (Se_8) zusammengesetzt.

2. Selenhaltige Schwefellösungen geben sowohl mit Diphenyl wie mit Jod normale Konstanten so, dass also durch Selen die Gefrierpunktsverhältnisse nicht geändert werden, was als ein Beweis dafür zu werten ist, dass Selen und Jod eine Verbindung eingehen oder aber in der Schwefellösung eine Aufspaltung des Selenmoleküls herbeigeführt wird.

3. Das beobachtete kleine Selenmolekulargewicht (Se_2-Se_4) in Jodlösungen ohne Gegenwart von Schwefel, das grosse (Se_8) bei dessen Anwesenheit als Lösungsmittel erscheint um so interessanter, als Schmelztemperatur und Dielektrizitätskonstante bei Jod und Schwefel fast vollkommen übereinstimmen und nur geringe Dissoziation erwarten lassen.

Hamburg, Deutschland.

(1) *Rend. Acc. Lincei*, [5] **18** II (1909), 94.

(2) *Rend. Acc. Lincei*, [5] **21** I (1912), 718.