

# JOCHEN JANDER und GÜNTER TÜRK

## Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen

### Darstellung von 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff in Lösung<sup>1)</sup>

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums  
der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 16. September 1961)

Nach einem kurzen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Darstellungsversuche anorganischer und organischer Schwefel-Jod-Verbindungen und nach einer Diskussion der Bindungsverhältnisse zwischen Schwefel und Jod werden Synthesversuche rein anorganischer Schwefel-Jod-Verbindungen beschrieben. Während die Synthese des Schwefeldijodides durch Thiohydrolyse von Jod(I)-Verbindungen in flüss. Schwefelwasserstoff sowie die Darstellung der hypthiojodigen Säure (bzw. ihres Ammoniumsalzes) scheiterten, läßt sich der Komplex 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff in Lösungen von Jod und Schwefelwasserstoff in Dichlormethan nachweisen. 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff ist die anorganische Grundsubstanz der sog. Thioätherdijodide, die den Mullikenschen Charge-Transfer-Komplexen zugerechnet werden.

Die Versuche zur Darstellung rein anorganischer Verbindungen mit einer Schwefel-Jod-Atombindung waren bisher nicht sehr zahlreich und auch nicht sehr erfolgreich. So gelang es trotz sorgfältiger Experimente nicht, die Verbindungen Sulfinyljodid  $\text{SOJ}_2^{2)}$ , Dischwefeldijodid  $\text{S}_2\text{J}_2^{3)}$ , Schwefeldijodid  $\text{SJ}_2^{4)}$ , Sulfuryljodid  $\text{SO}_2\text{J}_2^{5)}$  und Monojodoschwefelsäure  $\text{HSO}_3\text{J}^{6)}$  herzustellen. Auch die Darstellung der hypthiojodigen Säure  $\text{HSJ}^{7)}$  ist noch unsicher<sup>8)</sup>.

Unter den in die Gruppen Sulfonsäurejodide, Thioätherdijodide und Sulfenyljodide zerfallenden organischen Schwefel-Jod-Verbindungen finden sich dagegen gut untersuchte

<sup>1)</sup> Kurzzmitteilung: J. JANDER und G. TÜRK, *Angew. Chem.* **73**, 63 [1961].

<sup>2)</sup> G. JANDER und D. ULLMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **230**, 405 [1936]; A. R. V. MURTHY, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **37**, 11 [1953]; H. SPANDAU und E. BRUNNECK, *Z. anorg. allg. Chem.* **278**, 217 [1955]; M. R. A. N. RAO, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **11**, 185, 201 [1940].

<sup>3)</sup> M. R. A. N. RAO, *Current Sci.* **6**, 63 [1937]; *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **11**, 162, 175 [1940].

<sup>4)</sup> M. R. A. N. RAO, *J. Mysore agric. exp. Union* **1940**, 75.

<sup>5)</sup> M. R. A. N. RAO, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **12**, 354 [1940].

<sup>6)</sup> M. SCHMIDT und G. TALSKEY, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 210 [1960].

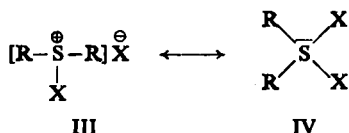
<sup>7)</sup> M. SCHMIDT und I. LÖWE, *Angew. Chem.* **72**, 79 [1960].

<sup>8)</sup> M. SCHMIDT, mündliche Mitteilung.

und relativ stabile Substanzen<sup>9-11</sup>). Als Jodquelle für die Synthese diente stets elementares Jod.

Für die erfolgreiche Synthese der Schwefel-Jod-Verbindungen ist ein Studium der Bindungsverhältnisse zwischen Schwefel und Jod angebracht. Es zeigt sich dabei folgendes:

1. Die Bindungsenergie für die kovalente S—J-Bindung berechnet sich zu 48.6 kcal/Mol<sup>12</sup>).
2. Ob die S—J-Bindung in Richtung auf die Form  $\overset{\oplus}{S}-\overset{\ominus}{J}$  (I) oder die Form  $\overset{\ominus}{S}-\overset{\oplus}{J}$  (II) polarisiert ist, kann aus der Elektronegativitätsreihe der Elemente von L. PAULING<sup>13</sup>) nicht abgeleitet werden, da Schwefel und Jod mit den Werten 2.5 und 2.4 fast gleich liegen. Eine Entscheidung auf Grund des chemischen Verhaltens organischer Schwefel-Jod-Verbindungen, z. B. bei der Hydrolyse, bleibt stets relativ unsicher. Die alkalische Hydrolyse der aromatischen Sulfojodide zeigt, daß die S—J-Bindung dieser Verbindungsklasse im Sinne von Formel II polarisiert ist<sup>9</sup>). Auch die neutrale Hydrolyse der Thioätherdijodide, die nur mittels Silberacetats abläuft, ist besser mit der durch Formel II wiedergegebenen Polarisationsrichtung der S—J-Bindung zu erklären<sup>14,15</sup>). Der Amino- und Alkohololyse des tert.-Butylsulfonyljodids<sup>11</sup>) entspricht dagegen eine Polarisation der S—J-Bindung nach Formel I.
3. Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden an den Thioätherdihalogeniden führten zu konkreten Vorstellungen über den Aufbau und die Bindungsverhältnisse dieser Stoffklasse. Neben der ionischen, salzartigen Oktettformel III (Oniumtyp) wurde eine nicht-ionische Dezettformel IV postuliert<sup>15</sup>):



Dipolmomentmessungen am S-Dijod-dibenzylsulfid ergaben  $\mu = 4.4$  Debye<sup>15</sup>). Da dieses Ergebnis weder III noch IV begünstigte, forderte K. JENSEN Resonanz zwischen den beiden Grenzformeln und beschrieb den Zustand des Moleküls  $\text{R}_2\text{SX}_2$  durch eine im zeitlichen Mittel vorliegende Eielektronenbindung zwischen Schwefel und Halogen. — Andere Autoren faßten die Stoffe vom Typ  $\text{R}_2\text{YX}_2$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{X}_2 = \text{Br}_2, \text{J}_2$ ) als Additionsverbindungen der Form  $\text{R}_2\text{Y} \cdot \text{X}_2$  auf und bestimmten Dissoziationskonstanten  $K_c$  in inerten Lösungsmitteln<sup>16</sup>). Die Selenverbindungen zeigten eine größere Stabilität als die Schwefelkomplexe. Messungen an Se-Dijod-diarylseleniden ergaben eine deutliche Abhängigkeit der Dissoziationskonstante  $K_c$  vom Einfluß des Ringsubstituenten<sup>17</sup>), und zwar wird die Se—J-

<sup>9</sup>) R. OTTO und J. TROEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 479 [1891].

<sup>10</sup>) G. BULMER und F. G. MANN, J. chem. Soc. [London] 1945, 680; D. T. GIBSON, C. J. MILLER und S. SMILES, ebenda 1925, 1823; J. TROEGER und F. HURDELBINK, J. prakt. Chem. 65, 87 [1902]; R. OTTO, RÖSSING und J. TROEGER, J. prakt. Chem. 47, 99 [1893]; W. STEINKOPF und S. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1926 [1923]; E. FROMM, Liebigs Ann. Chem. 396, 75 [1913]; T. ZINCKE und W. FROHNEBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2729 [1909]; T. ZINCKE und A. DAHN, ebenda 45, 3457 [1912]; E. FROMM und C. SCHULTIS, ebenda 56, 941 [1923]; K. FRIES und G. SCHÜRMAN, ebenda 56, 941 [1923]; UNITED STATES RUBBER CO. (Erf.: W. E. MESSER), Amer. Pat. 2370253 [1945], C. A. 1945, 2, 3966<sup>9</sup>.

<sup>11</sup>) a) H. RHEINOLDT und F. MOTZKUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 657 [1939]; b) H. RHEINOLDT, Rev. brasil. Chim. 4, 169 [1937].

<sup>12</sup>) C. PORTNER, Helv. chim. Acta 32, 1438 [1949].

<sup>13</sup>) The Nature of the Chemical Bond, 1. Aufl., Cornell University Press, New York 1948.

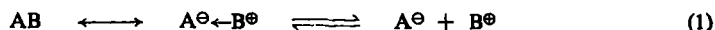
<sup>14</sup>) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, Schwefel-Selen-Tellur-Verbindungen, S. 144, 215, 687, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>15</sup>) K. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 250, 245 [1942].

<sup>16</sup>) N. W. TIDESWELL und J. D. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. 79, 1031 [1957].

<sup>17</sup>) J. D. McCULLOUGH und B. A. ECKERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 2954 [1951].

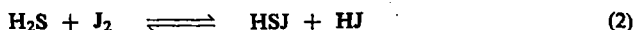
Bindung geschwächt, wenn die Elektronendichte (Donoreigenschaft) des Selenatoms vermindert wird. — Die Charge-Transfer-Theorie (C.T. abgekürzt) von R. S. MULLIKEN<sup>18)</sup> sagte die Existenz einer charakteristischen C.T.-Bande der 1:1-Molekülkomplexe voraus, deren Lage ( $\lambda_{\max}$ ) sogar angenähert vorausberechnet werden konnte; sie gab auch eine zwanglose Erklärung des am *S*-Dijod-dibenzylsulfid gemessenen Dipolmoments<sup>15)</sup>, das auf die am Grundzustand des Komplexes teilhabende ionische Grenzform  $R_2\overset{\oplus}{S}-\overset{\ominus}{J}_2$  zurückführbar ist. Gleichzeitig machte die Theorie die an Lösungen derartiger Komplexe beobachtete elektrische Leitfähigkeit verständlich<sup>19)</sup>:



Die Theorie wurde durch den experimentellen Nachweis von C.T.-Banden an einer Reihe von Molekülkomplexen des Jods<sup>20,21)</sup> und durch die auf der C.T.-Theorie basierende optische Bestimmung von Dissoziationskonstanten  $K_c$ , die bereits thermodynamisch ermittelt worden waren, bestätigt<sup>22)</sup>. — Elektronenbeugungsstudien am Tellurtetrachlorid<sup>23)</sup> führten K. JENSEN zur Annahme einer trigonalen Doppelpyramide für die Struktur der Thioätherdihalogenide<sup>15)</sup>, in welcher die Halogenatome räumlich gleichwertig sind. Experimentell fundierter ist die von O. HASSEL<sup>24)</sup> aus den von C. ROEMMIG bestimmten Strukturdaten errechnete Atomanordnung im rhombischen *S*-Dijod-dibenzylsulfid: das Schwefelatom ist nur mit einem der beiden Jodatome verbunden; das zweite Jodatom liegt auf der verlängerten Verbindungslinie der beiden anderen Atome. Die S—J-Bindung hat eine Länge von 2.84 Å (Summe der kovalenten Radien: 2.37 Å).

Für die Synthese anorganischer Schwefel-Jod-Verbindungen sind auf Grund der zitierten Literatur folgende allgemeine Bedingungen zu fordern: 1. möglichst tiefe Temperatur (wegen der zu erwartenden thermischen Labilität), 2. Feuchtigkeitsausschluß (wegen der Hydrolysegefahr) und 3. Einsatz von Jod oder Jod(I)-Verbindungen (da alle bisher gelungenen Synthesen von diesen Jodquellen ausgehen).

Versuche zur Synthese des Schwefeldijodides  $SJ_2$  durch Solvolyse von Jod(I)-Verbindungen in flüss. Schwefelwasserstoff bei  $-80^\circ$  scheiterten. Jodmonochlorid, Jodcyanid und Stickstofftrijodid reagierten unter Bildung von Schwefel und Jod bzw. Ammoniumjodid. Trijodmethan reagierte nicht. — Versuche zur Darstellung der hypothiojodigen Säure HSJ bzw. ihres Ammonium- oder Pyridiniumsalzes verliefen negativ. Ein reversibles Disproportionierungsgleichgewicht der Art



existiert in flüssigem Schwefelwasserstoff nicht. Umsetzungen von Jod, Schwefelwasserstoff und Ammoniak in Dichlormethan bei  $-100^\circ$  ergaben keinen Hinweis auf die Bildung des Ammoniumsalzes der hypothiojodigen Säure. Als Reaktionsprodukte ließen sich je nach Verhältnis der reagierenden Stoffe Gemische aus Schwefel und Ammoniumjodid bzw. Ammoniumpolysulfid und Ammoniumjodid isolieren.

18) a) J. chem. Physics 19, 514 [1951]; b) J. Amer. chem. Soc. 74, 811 [1952].

19) G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER, Z. Naturforsch. 5a, 544 [1950].

20) H. A. BENESI und J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 [1949]; J. S. HAM, J. chem. Physics 20, 1170 [1952].

21) S. H. HASTINGS und J. L. FRANKLIN, J. Amer. chem. Soc. 75, 2900 [1953].

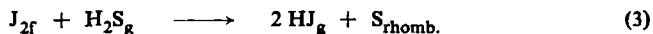
22) S. A. SHCHUKAREV, L. S. LILICH, Isvestija Akademii Nauk SSSR Otdelenije Chimitschesskikh Nauk, Ser. Khim. Nauk 11, 3 [1952].

23) D. P. STEVENSON und V. SCHOMAKER, J. Amer. chem. Soc. 62, 1267 [1940].

24) O. HASSEL, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 250.

Eine Reihe qualitativer Reagensglasversuche, die mit diesem Gemisch vorgenommen wurden, stimmten auffälligerweise mit den für das Ammoniumsalz der hypothio-bromigen Säure  $\text{NH}_4\text{SBr}$  beschriebenen gleichen Versuchen überein<sup>7)</sup>.

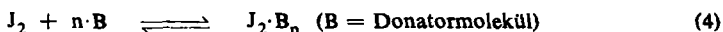
Dagegen gelang es, den Komplex 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff in Lösungen von Jod und Schwefelwasserstoff in Dichlormethan nachzuweisen. Die Tatsache, daß Schwefelwasserstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Jod nicht irreversibel im Sinne der Gleichung



reagiert, ist seit langem bekannt<sup>25)</sup>. Die thermodynamische Berechnung der Reaktionsarbeit  $\Delta G$  für 298°K ergibt erwartungsgemäß den positiven Wert von  $\Delta G_{298} = +8.73$  kcal/Mol. In früheren Arbeiten<sup>26)</sup> wurde der Einfluß von nicht inerten Lösungsmitteln und anderen Bedingungen auf das reaktive Verhalten des Systems Jod-Schwefelwasserstoff untersucht, doch unterblieb jeder Versuch, den Zustand dieses Systems selbst aufzuklären, obgleich neuerdings mit Hilfe der C. T.-Theorie die Wellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  der C. T.-Bande des hypothetischen 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes bereits zu  $\lambda_{\text{max}} = 245 - 250 \text{ m}\mu$  berechnet worden ist<sup>27)</sup>.

Qualitative Experimente zeigten, daß aus homogenen Lösungen von Jod und Schwefelwasserstoff in absolutem Dichlormethan bei  $-90$  bis  $-100^\circ$  grünlichbraune Nadeln auskristallisieren, die sich beim Erwärmen auflösen und beim Abkühlen erneut erscheinen. Der schon bei  $-60^\circ$  unter Farbänderung von Grünbraun nach Violett einsetzende Zerfall der Kristalle zeigt die extreme thermische Labilität der Verbindung. Direkte Verhältnisanalysen von Jod und Schwefel, an den bei  $-95^\circ$  isolierten Kristallen durchgeführt, lieferten unbefriedigende und nicht reproduzierbare Ergebnisse. Über den tensimetrischen Abbau der Kristalle werden wir in Kürze berichten.

Der Lösungszustand des Jods in schwefelwasserstoffhaltigem Dichlormethan konnte durch eine Methode von G. KORTÜM<sup>19,28)</sup> ermittelt werden, mit deren Hilfe Gleichgewichtskonstanten für Gleichgewichte der allgemeinen Form



bestimmbar sind. Im Rahmen dieser Methode wird die Löslichkeit des Jods in einem inerten Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration des Stoffes B untersucht. Enthält das inerte Lösungsmittel (z. B. Hexan, Dichlormethan) den Stoff B in sehr kleinen Konzentrationen, so läßt sich thermodynamisch zeigen<sup>19,28)</sup>, daß die dadurch auftretende Änderung der physikalischen Löslichkeit des Jods praktisch zu vernachlässigen ist. Es wird vielmehr angenommen, daß eine eventuell auftretende Löslichkeitserhöhung des Jods auf Komplexbildung mit der Base B beruht. Für die Annahme, daß  $\gamma_{\text{B}} \ll 1$  ist, gelten folgende Gleichungen:

$$\gamma_{\text{J}_2}^{\text{total}} = \gamma_{\text{J}_2 \cdot \text{B}} + \gamma_{\text{J}_2}^{\text{frei}} \quad (5)$$

$$\gamma_{\text{B}}^{\text{frei}} = \gamma_{\text{B}}^{\text{total}} - \gamma_{\text{J}_2 \cdot \text{B}} \quad (6)$$

<sup>25)</sup> A. NAUMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 2, 177 [1869]; 9, 1574 [1876].

<sup>26)</sup> L. B. PARSONS, J. Amer. chem. Soc. 47, 1820 [1925]; M. R. A. N. RAO und B. S. RAO, J. chem. Soc. [London] 1933, 836.

<sup>27)</sup> M. MC CONNELL und J. S. HAM, J. chem. Physics 21, 66 [1953].

<sup>28)</sup> G. KORTÜM und W. M. VOGEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 16 [1955].

( $\gamma_{J_2}^{\text{total}}$  = Molenbruch des physikalisch und komplex gelösten Jods [experimentell zu bestimmen].  $\gamma_{J_2}^{\text{frei}}$  = Sättigungsmolenbruch des Jods in reinem Dichlormethan [experimentell zu bestimmen].  $\gamma_{J_2 \cdot B}$  = Molenbruch des komplex gelösten Jods.  $\gamma_B^{\text{total}}$  = Molenbruch der Gesamtmenge der Base B [experimentell zu bestimmen].  $\gamma_B^{\text{frei}}$  = Molenbruch der frei vorhandenen Base B)

Die Gleichgewichtskonstante  $K\gamma'$  berechnet man dann nach der Gleichung

$$K\gamma' = \frac{\gamma_{J_2}^{\text{frei}} \cdot \gamma_B^{\text{frei}}}{\gamma_{J_2 \cdot B}}, \quad (7)$$

sofern es sich um einen 1:1-Komplex handelt. Andererseits kann man aus der Konstanz von  $K\gamma'$  für verschiedene  $\gamma_B$  ersehen, daß es sich wirklich um einen 1:1-Komplex handelt. Unsere Versuche (vgl. Tabelle) zeigten, daß die Gleichgewichtskonstante  $K\gamma'$  des Gleichgewichtes



dann konstant und unabhängig von  $\gamma_{H_2S}$  ist, wenn  $n = 1$  ist (Tab., Spalte 6); ist  $n = 1/2$  oder  $= 2$  (Tab., Spalte 7 und 5), so ändert sie sich stark. Ihr Mittelwert ergibt sich zu  $K\gamma'_{(25^\circ)} = 7.81 \cdot 10^{-2} \pm 5\%$ . Daraus errechnet sich die freie Bildungsenthalpie des Komplexes nach der Gleichung

$$\Delta G = -2.303 RT \log \frac{1}{K\gamma'} \quad (9)$$

zu  $\Delta G_{(25^\circ)} = -1.5$  kcal/Mol. Die Existenz des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff-Molekülkomplexes in verdünnter Dichlormethanlösung ist damit bewiesen. Die Spalte 8 der Tabelle enthält Angaben über den Bildungsgrad  $\beta$ ; bei  $25^\circ$  liegen in einer an Jod und Schwefelwasserstoff gesättigten Dichlormethan-Lösung 14.7% des Jods komplex gelöst vor.

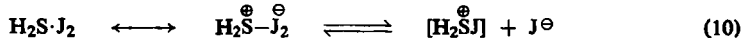
Ermittlung der Zusammensetzung des Jod-Schwefelwasserstoff-Molekülkomplexes in Dichlormethan durch Löslichkeitsuntersuchungen im System Jod-Schwefelwasserstoff-Dichlormethan bei  $+25^\circ$ . Sättigungsmolenbruch des Jods in schwefelwasserstofffreier Dichlormethanlösung  $\gamma_{J_2} = 134.5 \cdot 10^{-4}$

1	2	3	4	5	6	7	8
$\gamma_{H_2S}^{\text{total}} \cdot 10^4$	$\gamma_{J_2}^{\text{total}} \cdot 10^4$	$\gamma_{H_2S \cdot J_2} \cdot 10^4$	$\gamma_{H_2S}^{\text{frei}} \cdot 10^4$	$K\gamma' \cdot 10$ für $n = 2$	$K\gamma' \cdot 10^2$ für $n = 1$	$K\gamma' \cdot 10^4$ für $n = 1/2$	$\beta$ [%]
150.7	157.6	23.1	127.6	6.62	7.43	9.46	14.7
142.0	154.1	19.6	122.4	7.64	8.39	10.29	12.6
135.1	154.4	19.9	115.2	7.30	7.78	8.95	12.9
127.7	152.5	18.0	109.7	7.68	8.19	8.99	11.8
86.7	147.1	12.6	74.1	9.26	7.90	6.86	8.7
69.7	145.0	10.5	59.1	9.9	7.57	5.26	7.2
46.7	141.8	7.2	39.4	11.8	7.38	2.92	5.1

Ein Vergleich des  $K\gamma'$ -Wertes für 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff mit den  $K\gamma'$ -Werten des *O*-Dijod-methyl-butyl-äthers ( $7.0 \cdot 10^{-2}$  19), des 1-Dijod-1.4-dioxans ( $6.7 \cdot 10^{-2}$  28) und den  $K_C$ -Werten von *S*-Dijod-dimethylsulfid ( $1.4 \cdot 10^{-2}$  16) und

Se-Dijod-dimethylselenid ( $0.2 \cdot 10^{-2}$  16)), die bei  $25^\circ$  in Kohlenstofftetrachlorid bzw. Cyclohexan bestimmt wurden, zeigt, daß das neu bestimmte  $K\gamma'$  von der gleichen Größenordnung ist wie die bisher bestimmten. Weiter zeigt der Vergleich, daß S-Dijod-dimethylsulfid stabiler ist als 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff; das ist wohl zu verstehen, da bei gleichem Acceptor (Jod) die Stabilität einer Molekülverbindung umso größer wird, je kleiner das Ionisationspotential des Donators ist (Dimethylsulfid: ca. 9.3 eV<sup>21)</sup>, Schwefelwasserstoff: 10.5 eV<sup>29)</sup>). Aus der sinnvollen Einordnung der neuen Molekülverbindung in die Reihe anderer als C.T.-Komplexe bekannt gewordener Molekülverbindungen muß gefolgert werden, daß die neue Verbindung diesem Komplexotyp zuzurechnen ist. Optische Untersuchungen zum Nachweis der bereits berechneten C.T.-Bande<sup>27)</sup> werden z. Zt. durchgeführt.

Für eine Anzahl von C.T.-Komplexen des Jods läßt sich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen eine elektrolytische Dissoziation nachweisen<sup>19,30)</sup>. Derartige Leitfähigkeitsmessungen wurden auch an gesättigten Jodlösungen in flüssigem Schwefelwasserstoff vorgenommen<sup>31)</sup>, jedoch war die auffällig hohe spezifische Leitfähigkeit ( $\kappa_{(-78^\circ)} = 1.35 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) einer an Jod gesättigten Lösung des flüssigen Schwefelwasserstoffes in keiner der zitierten Arbeiten Gegenstand theoretischer Überlegungen über den Aufbau des Elektrolyten. Erst G. JANDER deutete im Anschluß an Untersuchungen von P. WALDEN<sup>32)</sup> die Leitfähigkeit von Lösungen des Jods in flüssigem Schwefelwasserstoff durch die Annahme einer Dissoziation in Jodkationen und Jodidanionen<sup>33)</sup>. Nach den Vorstellungen von R. S. MULLIKEN<sup>18b)</sup> ist die Existenz von freien Jodkationen in Lösungsmitteln mit Basenfunktion aber unwahrscheinlich; es muß vielmehr angenommen werden, daß in Lösungen des Jods in flüssigem Schwefelwasserstoff eine elektrolytische Dissoziation des in der vorliegenden Arbeit sichergestellten 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes nach folgendem Schema erfolgt:



Als Kation ist also ein Oniumkomplex zu formulieren, dessen Ladungsschwerpunkt am Donatoratom, dem Schwefel, zu suchen ist.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung größerer Mengen reinen, trockenen, flüssigen Schwefelwasserstoffes wurde im wesentlichen eine von G. N. QUAM<sup>34)</sup> angegebene Arbeitstechnik befolgt. — Das verwendete Jod wurde durch mehrfache Sublimation über BaO und KJ sowie Aufbewahren über CaCl<sub>2</sub> vorbereitet. — Dichlormethan schüttelten wir zunächst mit 5-proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-

29) S. SUDGEN und W. C. PRICE, Trans. Faraday Soc. 44, 108 [1948].

30) G. KORTÜM, J. Chim. physique 49, No. 7, 127 [1952].

31) U. ANTONY und G. MAGRI, Gazz. chim. ital. 35, 206 [1905]; G. MAGRI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. 16, 518 [1907]; G. N. QUAM und J. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 47, 990 [1925]; E. E. LINEKEN, ebenda 68, 1966 [1946].

32) Z. physik. Chem. 43, 385 [1903].

33) G. JANDER, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

34) J. Amer. chem. Soc. 47, 104 [1929].

Lösung, dann mit Wasser, trockneten es 3 Tage über  $P_2O_5$  und fraktionierten es schließlich an einer Vigreux-Kolonnen. Die Fraktion mit dem Sdp.  $39.9-40.6^\circ$  wurde verwendet ( $n_{D21} = 1.4259$ ). Das Destillat wurde im Dunkeln aufbewahrt.

Bezüglich experimenteller Einzelheiten zu den vergeblichen Versuchen, Schwefeldijodid und hypothiojodige Säure herzustellen, sei auf die Diplomarbeit von G. TÜRK, Freiburg i. Br. 1960, verwiesen.

Zur Darstellung der grünlich-braunen Kristalle wurde zunächst in einem sorgfältig getrockneten Zweischenkelgefäß, das schon früher abgebildet und beschrieben worden ist<sup>35</sup>), eine an  $H_2S$  gesättigte Lösung von absolutem Dichlormethan hergestellt. Dies geschah durch Verflüssigung (flüssiger  $H_2S$  und  $CH_2Cl_2$  sind lückenlos mischbar) von  $H_2S$ , Mischung mit  $CH_2Cl_2$  und anschließende Erwärmung der Lösung auf Raumtemperatur. Der  $H_2S$ -Gehalt der Lösung wurde durch Titration mit  $n/10$  Jod in  $NaHCO_3$ -gepufferter Lösung zu 11 mg  $H_2S/ccm$  ermittelt. 50 ccm (= 0.55 g  $H_2S$  = 16.2 mMol  $H_2S$ ) dieser Lösung wurden auf 1.9 g = 7.5 mMol Jod, die sich im zweiten Schenkel befanden, gegeben. Das Jod löste sich zu einer braunen Lösung auf, aus der sich nach dem Abkühlen auf  $-95$  bis  $-100^\circ$  ein grünlich-brauner Kristallbrei abschied. — Bezüglich weiterer Einzelheiten des Verfahrens und der nicht reproduzierbaren Ergebnisse der direkten Verhältnisanalyse des festen Komplexes bei  $-95^\circ$  sei auf die eben genannte Diplomarbeit verwiesen.

Die indirekte Analyse des gelösten 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes bei  $25^\circ$  mit Hilfe der Methode von KORTÜM<sup>19,28</sup>) führten wir in einem großen, mit Wasser gefüllten Dewar-Gefäß (innerer Durchmesser 14 cm) durch, in das eine mit einem Thermostaten verbundene Kupferschlange eintauchte. Die Temperatur im Dewar-Gefäß wurde bei ständigem Rühren auf  $+25.00 \pm 0.05^\circ$  gehalten. In das Bad tauchte ein Zweischenkelgefäß, in dessen einem Kolben A sich das Lösungsgleichgewicht zwischen festem und gelöstem Jod bei ständigem Rühren mit einem Magnetrührer einstellte. Das Zweischenkelgefäß stand durch einen Hahn H1 mit einem Überdruckventil in Verbindung. Am anderen Schenkel war eine Glasfritte (G 2) mit einem kleinen Kölbchen B angesetzt. Dieser Teil war durch einen zweiten Hahn H 2 über ein Trockenrohr mit dem Außenraum verbunden. — Zur Ermittlung der Löslichkeit von Jod in reinem  $CH_2Cl_2$  bei  $25^\circ$  rührten wir im Kolben A 1.5 g Jod und 20 ccm  $CH_2Cl_2$  3–4 Stdn. (die Versuche ergaben, daß sich das Lösungsgleichgewicht nach dieser Zeit bereits eingestellt hatte). Die gesättigte Lösung wurde dann z. T. durch die Fritte in das vorher genau gewogene Kölbchen B filtriert. Während des Filtrierens war H 2 geöffnet. Das Kölbchen wurde abgenommen und gut verschlossen gewogen. Dann überführten wir die Probe sorgfältig in einen Erlenmeyer-Kolben, der 50 ccm einer mit 5 ccm 2*n*  $H_2SO_4$  angesäuerten KJ-Lösung enthielt, und titrierten unter kräftigem Umschwenken das Jod mit  $n/10$   $Na_2S_2O_3$ . Fünf Versuche lieferten für den Sättigungsmolenbruch des Jods in  $CH_2Cl_2$  bei  $25^\circ$  den Wert  $\gamma_{J_2}^{frei} = 134.5 \cdot 10^{-4} \pm 3\%$ . — Die Löslichkeit von  $J_2$  in  $H_2S$ -haltigem  $CH_2Cl_2$  wurde prinzipiell ähnlich ermittelt: wir kühlten 3 g  $J_2$  und 20 ccm  $CH_2Cl_2$  im Kolben A auf  $-80^\circ$  ab, kondensierten einige ccm  $H_2S$  darauf und erwärmten im Bad auf  $25^\circ$ ; überschüssiges  $H_2S$  siedete über das Überdruckventil ab. Nach 4stdg. Rühren erhielt man eine an  $H_2S$  und  $J_2$  gesättigte Lösung, die man, wie oben beschrieben, filtrierte und wog. Zur Ermittlung des  $J_2$ - und  $H_2S$ -Gehaltes wurde der Inhalt von B mit flüssigem  $N_2$  eingefroren, mit alkalischer Hypobromitlösung übergossen und auf S- und  $J_2$ -Gehalt analysiert (siehe unten). Jeden Wert belegten wir durch dreifache Analyse. — Um die Löslichkeit des Jods bei geringeren  $H_2S$ -Konzentrationen zu bestimmen, wurde eine zunächst an  $H_2S$  gesättigte Lösung mit reinem Lösungsmittel im gewünschten Verhältnis verdünnt. — Die Tabelle (weiter oben) enthält die numerischen Ergebnisse für 7 verschiedene  $H_2S$ -Konzentrationen. Die Werte der Spalten 1 und 2 wurden

<sup>35</sup>) J. JANDER und E. SCHMID, Z. anorg. allg. Chem. 292, 186 [1957].

direkt durch eine quantitative Analyse bestimmt, die Werte der Spalten 3, 4 und 6 errechneten wir mit Hilfe der Gleichungen 5, 6 und 7. Die  $K\gamma'$ -Werte der Spalten 5 und 7 wurden unter der Annahme errechnet, daß ein Verhältnis von  $J_2:H_2S$  wie 1:2 bzw. 2:1 vorliegt.

Zur Bestimmung von  $J_2$  und  $H_2S$  in Dichlormethan-Lösung wird das mit flüssigem  $N_2$  eingefrorene Substanzgemisch noch kalt mit einigen ccm einer frisch bereiteten, alkalischen Hypobromitlösung übergossen, bis sich alles  $J_2$  gelöst hat. Das Gemisch wird dann vorsichtig mit 2 *n* HCl neutralisiert und mit 3 ccm  $Br_2$  versetzt, bis der gesamte S sich im  $Br_2$  gelöst hat. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. setzt man 10 ccm Äther zu, wartet erneut  $\frac{1}{2}$  Stde. und macht mit festem NaOH p. a. alkalisch, wobei sich die Lösung gelb färben muß. Nach Verdampfen des Äthers und des  $CH_2Cl_2$  auf dem Wasserbad wird die Lösung gekocht, auf 80 ccm eingeeengt und schließlich nach dem Abkühlen auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Jodbestimmung versetzt man 5 ccm der Lösung mit 5 ccm  $SO_2$ -Wasser, neutralisiert mit 10 ccm *n* NaOH und verdünnt auf 100 ccm Gesamtvolumen. Der weitere Gang der Analyse folgt genau der Vorschrift von P. KAINRATH<sup>36)</sup>. Zur Schwefelbestimmung säuert man 20 ccm der Probe mit 10 ccm 2 *n* HCl an und bestimmt darin den Schwefel gravimetrisch als  $BaSO_4$ . Testanalysen an Gemischen aus KJ,  $KJO_3$ ,  $J_2$  und S bestätigten die Anwendbarkeit dieses Verfahrens.

<sup>36)</sup> Z. analyt. Chem. 125, 1 [1942].