

JOCHEN JANDER und GÜNTER TÜRK

Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen, II

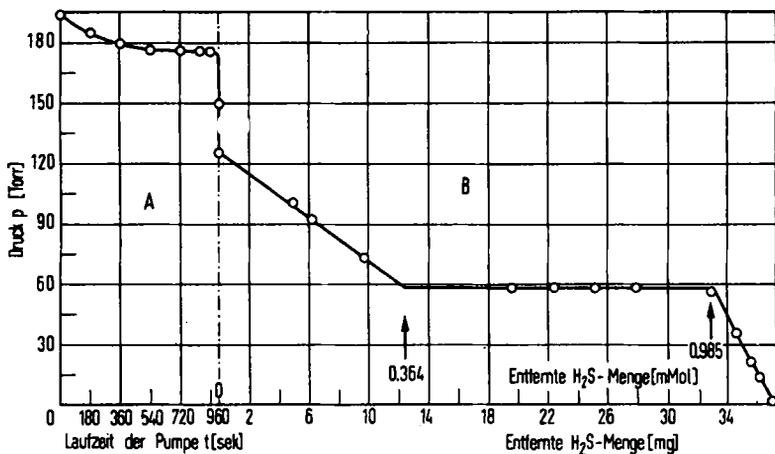
Darstellung von 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff in Substanz^{1,2)}

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 19. Mai 1962)

Mit Hilfe eines tensimetrischen Abbaus bei -84.5° gelang die Darstellung und Analyse von festem 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff. Seine Dampfdruckkurve wurde im Temperaturbereich von -105 bis -52.9° aufgenommen. Für die Bildungsenergie des Komplexes ließ sich im Temperaturbereich von -100 bis -85° ein Wert von -7.59 , für den Temperaturbereich von -65 bis -52.5° ein Wert von -6.31 kcal/Mol graphisch ermitteln. Bei -52.5° erreicht der Schwefelwasserstoff-Dampfdruck des Komplexes 760 Torr. Die geringe Bindungsenergie beweist das Vorliegen eines lockeren Molekülkomplexes (Charge-Transfer-Komplexes).

Kürzlich kündigten wir den tensimetrischen Abbau einer braunen, nadelförmig kristallisierenden Jod-Schwefelwasserstoff-Additionsverbindung an¹⁾. Das Ergebnis des Abbaus, der bei -84.5° am System Jod-Schwefelwasserstoff durchgeführt wurde, sei nachfolgend mitgeteilt.



Abbild. 1. Abbauisotherme des Systems J_2 -fl. H_2S bei -84.5°

Im Teil A der Abbild. 1 ist der Dampfdruck einer Lösung von Jod in flüssigem Schwefelwasserstoff (braun gefärbt) als Funktion der Abpumpdauer aufgetragen.

¹⁾ I. Mitteil.: J. JANDER und G. TÜRK, Chem. Ber. 95, 881 [1962].

²⁾ Vgl. das Vortragsreferat Angew. Chem. 73, 761 [1961].

Mit fortschreitendem Entzug von gasförmigem Schwefelwasserstoff sinkt der Dampfdruck der Lösung von 194 auf 176 Torr ab, um dann konstant zu bleiben. Dieses erste Plateau entspricht einer an Jod gesättigten Schwefelwasserstofflösung; neben der Gasphase liegen noch brauner, kristalliner Bodenkörper und gesättigte Lösung vor. Weiteres Entfernen von Schwefelwasserstoff führt zu einem starken Absinken des Dampfdruckes: Hier besteht das System nur aus Gasphase und braunem Feststoff. — Teil B der Abbild. 1 gibt den quantitativen Abbau — d. h. die Analyse — der festen Phase wieder. Mit Hilfe eines Tensieudiometers (Abbild. 3) werden dem System kleine, genau bekannte Mengen an Schwefelwasserstoff entzogen. Der Dampfdruck der festen Phase ist als Funktion der entfernten Schwefelwasserstoffmenge aufgetragen. Er sinkt zunächst bis auf den konstanten Wert von 58 Torr ab (Gleichgewichtsdruck des Komplexes bei -84.5°). Dieses zweite Plateau charakterisiert den zu analysierenden Komplex. Das System ist aus drei Phasen — Gasphase, fester Komplex und festes Jod — aufgebaut. Der Druck sinkt endlich rasch bis auf 10^{-2} Torr ab.

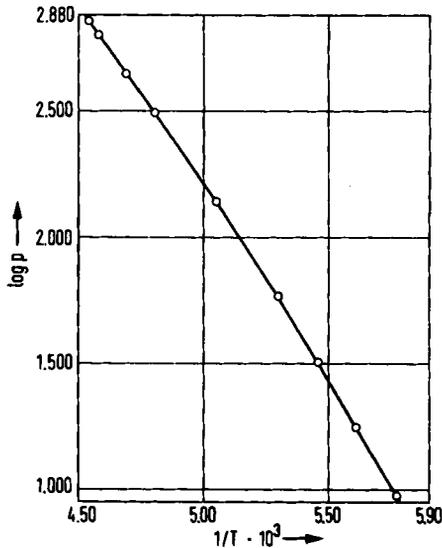
Dampfdruckdaten des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes

p_{exp} [Torr]	p_{exp} [Torr] reproduziert	$\log p$	t [°C]	T [°K]	$1/T$ [°K ⁻¹] · 10 ³	$p_{ber.}$ [Torr]
7.2	7.3	0.857	-105.0	168.2	5.940	4.88
9.4	9.2	0.973	-100.0	173.2	5.775	9.43
17.6	17.4	1.246	-95.0	178.2	5.610	17.55
32.1	32.5	1.507	-90.0	183.2	5.460	31.60
58.2	mehrfach belegt	1.765	-84.5	188.7	5.300	58.20
139.0	138.8	2.143	-75.2	198.0	5.050	139.0
311.1	311.4	2.493	-65.0	208.2	4.804	311.8
443.5	444.0	2.647	-60.0	213.2	4.691	450.4
640.0	637.2	2.806	-55.0	218.2	4.580	639.8
737.7	737.0	2.868	-52.9	220.3	4.539	737.9

Hier besteht der Bodenkörper nur noch aus schwarzvioletterm Jod. Eine Erwärmung auf Raumtemperatur ergibt keinen Druckanstieg; die Existenz von Komplexen mit einem niedrigeren Gehalt an Schwefelwasserstoff ist damit ausgeschlossen. Aus den durch Extrapolation erhaltenen Knickpunkten ergibt sich die im Komplex enthaltene Schwefelwasserstoffmenge (als Differenz) zu 0.621 mMol. Da 0.658 mMol Jod eingesetzt worden waren, ergibt sich ein molares Verhältnis von Jod zu Schwefelwasserstoff wie 1:0.95. Dem festen Komplex kommt demnach die Formel $J_2 \cdot H_2S$ zu; er stellt die anorganische Grundsubstanz der seit langem bekannten Thioäther-Dijodide dar.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde die Dampfdruckkurve des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes im Temperaturbereich von -105 bis $-52.9^\circ C$ aufgenommen. Die Spalte 1 der Tabelle enthält die bei den vorgegebenen Temperaturen experimentell beobachteten Dampfdruckwerte. Diese sind reproduzierbar (Spalte 2). Die Spalten 4 und 5 enthalten die Temperatur in $^\circ C$ und $^\circ K$. — Trägt man den Logarithmus des Druckes gegen die reziproke absolute Temperatur auf (Spalten 3

und 6), so erhält man (Abbild. 2) einen ganz schwach gekrümmten Kurvenzug, den man aus zwei Geraden bestehend annehmen kann. Ihre Gleichungen lauten:



Abbild. 2. Logarithmische Auftragung der Dampfdruckkurve des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes

$$\log p \text{ [Torr]} = \frac{-1667}{T} + 10.599 \quad (1)$$

$$\log p \text{ [Torr]} = \frac{-1418}{T} + 9.305 \quad (2)$$

Gl. (1) gilt für Temperaturen unterhalb von -85°C , Gl. (2) umfaßt den oberhalb -85°C liegenden Temperaturbereich. Die Spalte 7 der Tabelle stellt die mit diesen Gleichungen berechneten Druckwerte zusammen. Mit Hilfe der Gl. (2) errechnet man die Zersetzungstemperatur, d. h. die Temperatur, bei der der Schwefelwasserstoffdruck 760 Torr erreicht, zu -52.46°C . Sämtliche errechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein.

Die Untersuchungen zeigen, daß Jod mit flüssigem Schwefelwasserstoff reagiert, wenn auch nur unter Ausbildung eines Molekülkomplexes, der bereits 10° oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Schwefelwasserstoff (-61.5°C) völlig in seine Komponenten zerfallen ist. Die verhältnismäßig schwache Bindung zwischen Schwefelwasserstoff und Jod läßt sich auch aus der kleinen Bindungsenergie des Molekülkomplexes ersehen, die man aus den Dampfdruckdaten errechnen kann. Die Gln. (1) und (2) stellen ja spezielle Formen der integrierten Clausius-Clapeyronschen Gleichung dar, und aus der Steigung dieser Geraden läßt sich die Bindungsenergie berechnen. Man findet für den Temperaturbereich von -100 bis -85°C ΔH zu -7.59 und für den Temperaturbereich von -65 bis -53°C ΔH zu -6.31 kcal/Mol. Mit Hilfe einer

von S. H. HASTINGS und J. L. FRANKLIN³⁾ angegebenen Formel kann man aus dem Resonanzintegral des Jods und dem Ionisationspotential des Schwefelwasserstoffes ΔH theoretisch zu -8.65 kcal/Mol errechnen. Nach Ansicht der Autoren muß das tatsächliche ΔH aber niedriger liegen, da die beiden den Komplex bildenden Moleküle im nichtbindenden Zustand gegen die Repulsionskräfte angenähert werden müssen. Somit entspricht der experimentell gefundene Wert sehr gut der Erwartung. Die somit deutlich dargetane Instabilität des Komplexes mag der Grund dafür sein, daß die Existenz des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoffes von früheren Autoren⁴⁾, die Jod in flüssigem Schwefelwasserstoff auflösten, übersehen worden ist.

Die kleine Bindungsenergie des betrachteten Molekülkomplexes beweist die Existenz einer lockeren Bindung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff. Nach neueren Auffassungen⁵⁾ wird man eine Donator-Acceptor-Wechselwirkung zwischen dem n -Donator Schwefelwasserstoff und dem σ -Acceptor Jod annehmen müssen. Die Bindung dieses durch intermolekulare Mesomerie⁶⁾ stabilisierten Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexes ist demnach zwischen Schwefelatom und Jodmolekül lokalisiert. — Eine endgültige Entscheidung darüber, ob der 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff-Molekülkomplex der Gruppe der Charge-Transfer-Komplexe angehört, muß durch optische Untersuchungen getroffen werden, die für die nächste Zukunft geplant sind.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tensimeter: Abbild. 3 zeigt das verwendete Tensiediometer. Der zu analysierende Stoff befindet sich im Tensimeterkölbchen T. Der Kugelschliff V stellt ein Sicherheitsventil dar. Um die dem Bodenkörper bei jedem Schritt entzogene Gasmenge berechnen zu können, müssen Druck und Temperatur des Gases sowie das von ihm eingenommene Volumen bekannt sein. Das Volumen des Gases umfaßt zunächst nur den Raum, der zwischen dem Hahn H 2 des Tensimeterkölbchens T und dem zur Pumpe führenden Hahn H 3 liegt. Das darin enthaltene Gas wird bei jedem Schritt völlig abgepumpt. Dieser Raum kann über Hahn H 6 durch veränderliche Zusatzvolumina VV genau bekannter Größe ausgedehnt werden. Um gegebenenfalls über ein sehr kleines Volumen zu verfügen, werden alle Verbindungswege zwischen den Kapillarröhren kapillar gewählt (1.5 mm \varnothing). Das Volumen ist aber je nach Größe des herrschenden Druckes, der sich im Manometer M einstellt, variabel. Eine Eichung erfolgt bei Einstellung des linken Manometerschenkels auf eine Marke E; die Volumänderung ist nach jeder Druckmessung rechnerisch zu berücksichtigen (1 mm = 0.0385 ccm). Die Volumeichung gelingt mit Hilfe eines bekannten Eichvolumens (23.88 ccm, mit Wasser ausgewogen), das reinen Stickstoff von bekanntem Druck und bekannter Tem-

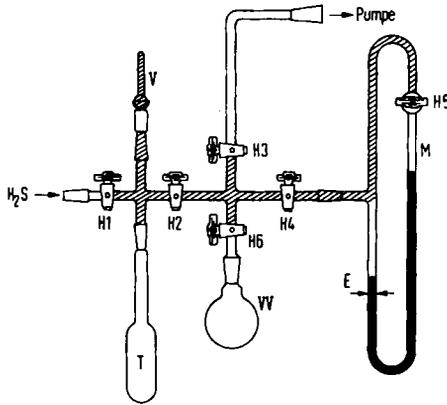
³⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2900 [1953].

⁴⁾ G. JANDER und H. SCHMIDT, Wiener Chemiker-Ztg. 46, 49 [1943]; U. ANTONY und G. MAGRI, Gazz. chim. ital. 35 1, 206 [1905]; G. MAGRI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. 16, [5], 518 [1907]; G. N. QUAM, und J. A. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 47, 990 [1925]; E. E. LINEKEN, ebenda 68, 1966 [1946].

⁵⁾ G. BRÜGGLB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.

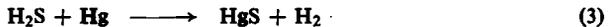
⁶⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 [1952]; J. physic. Chem. 56, 801 [1952]; J. chem. Physics 19, 514 [1951].

peratur enthält. Durch dreimalige Eichung ergab sich das Volumen zu 7.4 ccm. Der Anschluß eines bekannten Zusatzvolumens VV erweiterte das Gesamtvolumen auf 26.1 ccm. Das Volumen des Teiles T-H1-V-H2 wurde zu 26.7 ccm bestimmt. — Nach den Erfahrungen



Abbild. 3. Das Tensiometer. Kapillarrohre sind schraffiert gezeichnet

verschiedener Autoren⁷⁻⁹⁾ greift sehr reines, trockenes H₂S-Gas blanke Quecksilberoberflächen auch bei wochenlangem Kontakt nicht an; hingegen findet gemäß



langsame Reaktion statt, wenn dem H₂S-Gas geringe Mengen von Luft und Wasserdampf beigefügt sind. Diese Beobachtungen können durch eigene Versuche voll bestätigt werden, so daß schließlich reinstes, i. Hochvak. destilliertes Quecksilber als Manometerflüssigkeit diente.

Kryostat: Zur Erzeugung und Regelung tiefer Temperaturen wurde ein Kryostat aufgebaut, der im wesentlichen schon von E. ZINTL und S. NEUMAYR¹⁰⁾ angegeben worden ist und in modernisierter Form seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium mit Erfolg verwendet wird¹¹⁾. Er soll an anderer Stelle beschrieben werden. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein empfindliches Millivoltmeter, das mit Hilfe eines geeichten Platin-Widerstandsthermometers der Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., zwischen -30 und -90° geeicht wurde. Der Einsatz dieses empfindlichen Meßinstrumentes gestattete die Bestimmung der maximalen Abweichung vom Wert der eingestellten Temperatur. Bei -85° betrug die Regelgenauigkeit des Kryostaten $-85 \pm 0.5^\circ$. Unabhängig vom Millivoltmeter erfolgte die Temperaturkontrolle im Kühlbad mit Hilfe eines normalen Alkoholthermometers, das bei konstanter Eintauchtiefe beobachtet und mit dem erwähnten Widerstandsthermometer geeicht wurde.

H₂S-Quelle: Der für die Untersuchungen benötigte Schwefelwasserstoff wurde von der Fa. Gerling, Holz & Co., Hanau a. M., in einer Stahlflasche bezogen. Das Arbeiten mit dieser Verbindung wird durch die Stahlflasche sehr erleichtert. Die Zusammensetzung der Gasphase wird von der Fa. mit 99.18% H₂S, 0.54% CH₄, 0.21% CO₂, 0.07% COS, die der

7) A. L. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 53, 1810 [1931].

8) A. KLEMENC und O. BANKOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. 208, 349 [1932].

9) A. KRUIS und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 159 [1938].

10) Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 234 [1930].

11) U. ENGELHARDT, Diplomarb., Freiburg/Brg. 1961.

flüssigen Phase mit 99.62% H_2S , 0.25% CH_4 , 0.07% COS , 0.06% CO_2 angegeben. Für die Dampfdruckmessungen am System $\text{J}_2\text{-H}_2\text{S}$ war das Gas rein genug; es wurde zur Sicherheit noch über CaCl_2 und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ getrocknet und in einer Kühlfalle vorkondensiert, welche als Vorratsgefäß für alle Versuche mit H_2S diente.

Jod: Das verwendete Jod wurde mehrfach über BaO und KJ sublimiert und über CaCl_2 aufbewahrt.

Versuchsführung: Zur Darstellung einer Lösung von J_2 in flüss. H_2S wurde das gesamte Tensimeter über H1 (Abbild. 3) mit trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt. In das Tensimeterkölbchen wurde eine genau abgewogene Menge J_2 (ca. 200 mg) eingebracht und das Kölbchen T unter ausströmendem Stickstoff an das Tensimeter angesetzt. Wir kühlten das J_2 in T mit flüss. N_2 und evakuierten das gesamte Tensimeter über H3 mit der Quecksilberdiffusionspumpe. Nach dem Schließen von H3 und H2 wurden über H1 15–20 ccm flüss. H_2S aus dem Vorratsgefäß nach T destilliert. Anschließend schlossen wir H1 wieder, evakuierten das Tensimeter erneut über H3 und schlossen schließlich H3. Da Hg -Dampf sich im stark gekühlten Teil T der Apparatur kondensieren und dort sofort mit J_2 zu HgJ_2 reagieren würde, blieb H4 nach Evakuieren des Manometers geschlossen und wurde auch im weiteren Verlauf des Versuches nur kurzzeitig geöffnet. Wir ersetzten das Kühlbad unter T nachfolgend durch ein Methanolbad von -70° . Die Temperatur wurde durch den erwähnten Kryostaten 24 Stdn. lang aufrecht erhalten. In dieser Zeit löste sich das gesamte J_2 im flüss. H_2S zu einer klaren, tief braunen Lösung auf. Nachdem sie auf die Temperatur des isothermen Abbaus (-84.5°) gebracht worden war, stellte sich ein Dampfdruck von 194 Torr ein. Die Literaturwerte^{8,12)} für reines flüss. H_2S liegen in dem genannten Temperaturbereich zwischen 180 und 195 Torr.

Als nächster Schritt folgte der Abbau der Lösung zum festen Komplex. Zur Entfernung von flüss. H_2S aus T wurde H3 gemessene Zeiten lang (anfangs 180, dann 60 Sek.) geöffnet und H_2S in eine hoch evakuierte, mit flüss. N_2 gekühlte Kühlfalle destilliert. Nach Schließen von H3 stellte sich das Dampfdruckgleichgewicht zwischen Lösung und Gasphase in $1/2$ bis $3/4$ Stdn. ein. Der Abbau war dann beendet, als der Druck rasch unter seinen konstanten Wert (176 Torr) abfiel.

Von diesem Punkt ab mußten die abgezogenen H_2S -Mengen quantitativ bestimmt werden. Wir evakuierten zunächst das kleinste der geeichten Volumina (H2-H3-H6-M) bei geschlossenem H2 mit der Hochvakuumpumpe, schlossen H3, öffneten H2 und warteten die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes (58.2 Torr) ab, die zunächst schnell, später jedoch erst nach 50 bis 80 Stdn. erfolgte. Dann wurde das Volumen H2-H3-H6-M bei geschlossenem H2 wieder abgepumpt und so fort. Die abgepumpten H_2S -Mengen wurden nach dem idealen Gasgesetz berechnet. Den Verlauf des Dampfdruckes als Funktion der abgepumpten H_2S -Menge gibt Abbild. 1 wieder. Es hinterblieb ein schwarzvioletter Rückstand (J_2), der noch deutlich die nadelförmige Beschaffenheit des $\text{J}_2\text{-H}_2\text{S}$ aufwies. Zur Ausführung des isothermen tensimetrischen Abbaus benötigten wir 30 Tage. Sämtliche Ergebnisse konnten in einem zweiten Abbauversuch (mit dem Ergebnis $\text{J}_2\text{:H}_2\text{S} = 1:0.98$) reproduziert werden.

Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve des $\text{J}_2\text{-H}_2\text{S}$ wurde die in Abbild. 3 wiedergegebene apparative Einrichtung mit folgenden Abänderungen benutzt: das an das Tensidiometer angeschlossene Manometer M wurde durch ein entsprechend verlängertes Quecksilber-Manometer ersetzt, das auch die Messung höherer Drucke ermöglichte. Die Temperaturmessung erfolgte nunmehr direkt mittels eines Platin-Widerstandsthermometers. — Im wesentlichen stellten wir das $\text{J}_2\text{-H}_2\text{S}$, wie oben beschrieben, dar. Wir lösten ca. 0.5 g J_2 in 20–30 ccm

12) W. F. GIAUQUE und R. W. BLUE, J. Amer. chem. Soc. 58, 831 [1936].

flüss. H_2S auf und wählten als Lösetemperatur -65° . Nach Abbau der Lösung zum festen Komplex und Erniedrigung der Temperatur auf -105° wurde durch schrittweises Senken des H_2S -Druckes der Gleichgewichtsdruck unterschritten und dessen Einstellung (7 Torr) abgewartet. Um sicher zu sein, daß auch tatsächlich Gleichgewichtsdrucke gemessen wurden, reproduzierten wir die Dampfdruckeinstellung bei jeder vorgegebenen Temperatur. Die Dampfdruckkurve wurde in Schritten von 5 zu 5° aufgenommen, und zwar mit steigender Temperatur bis zum Erreichen des H_2S -Dampfdruckes von 760 Torr. Die Ergebnisse der Messungen sowie deren Reproduktion sind in der Tabelle zusammengefaßt. Im Durchschnitt stellte sich der Gleichgewichtsdampfdruck nach 70 bis 80 Stdn. ein; bei tieferen Temperaturen wurden auch bis zu 100 Stdn. benötigt. Da die an das Jod gebundene H_2S -Menge einer einzigen Probe nicht ausreichte, um alle, d. h. auch die höheren Gleichgewichtsdrucke zu bestimmen, ermittelten wir die Meßdaten nacheinander an drei Komplexproben. Zur Aufnahme der gesamten Dampfdruckkurve benötigten wir 75 Tage.
