

JOCHEN JANDER und GÜNTER TÜRK

Untersuchungen an Schwefel-Jod-Verbindungen, IV¹⁾

Darstellung von Dijod-cyclo-Octaschwefel in Lösung

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 16. Juli 1963)

Die schon länger bekannte, gegenseitige Löslichkeitserhöhung von Schwefel und Jod in inerten Lösungsmitteln wurde für Dichlormethan quantitativ untersucht. Mit der Löslichkeitsmethode von KORTÜM läßt sich der Komplex $S_8 \cdot J_2$ nachweisen. Der neue Komplex ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein Ladungsübergangskomplex. Eine feste Komplexverbindung aus Schwefel und Jod ließ sich nicht isolieren.

Zahlreiche Versuche, Schwefel und Jod zu einer definierten Schwefel-Jod-Verbindung umzusetzen, scheiterten²⁾. Auch die Untersuchung des Schmelzdiagrammes des binären Systems Schwefel—Jod³⁾ ergab keinen Hinweis auf eine Verbindungsbildung⁴⁾. Dagegen wurde eine beträchtliche Löslichkeitserhöhung des Jods bzw. des Schwefels in inerten Lösungsmitteln durch Zusatz von Schwefel bzw. Jod beobachtet⁵⁻⁸⁾. Auf Grund dieser Tatsache und auch auf Grund der Existenz von Molekülkomplexen des cyclo-Octaschwefels mit Trijodmethan⁹⁻¹⁵⁾ bzw. mit Arsenijodid¹²⁾ nahmen wir eine quantitative Löslichkeitsuntersuchung am System Jod—cyclo-Octaschwefel in Dichlormethan vor.

Nähere Angaben über die Untersuchungsmethode findet man bei G. KORTÜM und Mitarbb.^{16,17)} und in einer früheren Veröffentlichung¹⁸⁾. Deshalb sei hier nur kurz an folgendes erinnert: In Dichlormethan gelten für das Komplexgleichgewicht



- 1) III. Mitteil.: J. JANDER und G. TÜRK, *Angew. Chem.* **75**, 792 [1963].
 2) Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Band Schwefel A, S. 695, Verlag Chemie, Weinheim 1953.
 3) A. SMITH und C. M. CARSON, *Z. physik. Chem.* **61**, 200 [1908].
 4) G. JANDER und K. H. BANDLOW, *Z. physik. Chem.* **191** A, 321 [1943].
 5) E. BECKMANN, *Ber. der Berliner Akademie* **1913**, 891.
 6) J. MORI, *J. chem. Soc. Japan* **44**, 730 [1923]; *C. A.* **1924**, 493.
 7) A. A. JAKOWKIN und P. A. ARCHANGELSKY, *Z. anorg. allg. Chem.* **226**, 350 [1936].
 8) M. AMADORI, *Gazz. chim. ital.* **52**, 387 [1922].
 9) AUGER, C. R. *hebd. Séances Acad. Sci.* **146**, 478 [1907].
 10) K. SCHNEIDER, *Dissertat.*, S. 10, Univ. Bonn, 1928.
 11) H. RHEINOLDT und K. SCHNEIDER, *J. prakt. Chem.* **120**, 238 [1929].
 12) E. HERTEL, *Z. physik. Chem., Abt. B* **15**, 51 [1931].
 13) C. D. WEST, *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr.* **96**, 459 [1937].
 14) T. BJORVATTEN, O. HASSEL und CHR. RØMMING, *Nature [London]* **189**, 137 [1961].
 15) O. HASSEL und CHR. RØMMING, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **16**, 1 [1962].
 16) G. KORTÜM und M. KORTÜM-SEILER, *Z. Naturforsch.* **5a**, 544 [1950].
 17) G. KORTÜM und W. M. VOGEL, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **59**, 16 [1955].
 18) J. JANDER und G. TÜRK, *Chem. Ber.* **95**, 881 [1962].

folgende Beziehungen:

$$K\gamma = \frac{\gamma_{(S_8)_x \cdot (J_2)_y}}{(\gamma_{(S_8)}^{frei})^x \cdot (\gamma_{(J_2)}^{frei})^y} \quad (2)$$

$$\gamma_{J_2}^{total} = \gamma_{J_2}^{frei} + \gamma_{(S_8)_x \cdot (J_2)_y} \quad (3)$$

$$\gamma_{S_8}^{total} = \gamma_{S_8}^{frei} + \gamma_{(S_8)_x \cdot (J_2)_y} \quad (4)$$

$\gamma_{J_2}^{total}$ = Molenbruch des physikalisch und komplex gelösten Jods.

$\gamma_{J_2}^{frei}$ = Sättigungsmolenbruch des Jods in Dichlormethan.

$\gamma_{(S_8)_x \cdot (J_2)_y}$ = Molenbruch des komplex gelösten Jods.

$\gamma_{S_8}^{total}$ = Molenbruch des insgesamt gelösten Schwefels.

$\gamma_{S_8}^{frei}$ = Molenbruch des physikalisch gelösten Schwefels.

Man kann nun einerseits die Molenbrüche $\gamma_{J_2}^{total}$, $\gamma_{J_2}^{frei}$ und $\gamma_{S_8}^{total}$ analytisch bestimmen (Tab. 1, Spalten 1 und 2) und mittels der Gleichungen (3) und (4) die Molenbrüche $\gamma_{(S_8)_x \cdot (J_2)_y}$ und $\gamma_{S_8}^{frei}$ (Tab. 1, Spalten 3 und 4) errechnen (Löslichkeitserhöhung des Jods), andererseits lassen sich auch die Molenbrüche $\gamma_{S_8}^{total}$, $\gamma_{S_8}^{frei}$ und $\gamma_{J_2}^{total}$ analytisch ermitteln (Tab. 2, Spalten 1 und 2) und die Molenbrüche $\gamma_{(S_8)_x \cdot (J_2)_y}$ und $\gamma_{J_2}^{frei}$ errechnen (Tab. 2, Spalten 3 und 4) (Löslichkeitserhöhung des Schwefels). Beide Fälle wurden experimentell geprüft. Die $K\gamma$ -Werte wurden einerseits aus Gleichung (2) für die Annahmen $x = 2, y = 1$; $x = y = 1$ und $x = 1/2, y = 1$ (Tab. 1, Spalten 5–7) und andererseits für $x = y = 1$ (Tab. 2, Spalte 5) errechnet. β ist der Bildungsgrad des Komplexes, bezogen auf die komplex gelöste Menge an Jod (Tab. 1, Spalte 8) oder auf die komplex gelöste Menge an Schwefel (Tab. 2, Spalte 6).

Tab. 1. Löslichkeitserhöhung des Jods in Dichlormethan bei 24.8° als Funktion der Schwefelkonzentration

$\gamma_{J_2}^{total} \cdot 10^4$	$\gamma_{S_8}^{total} \cdot 10^4$	$\gamma_{komplett} \cdot 10^4$	$\gamma_{S_8}^{frei} \cdot 10^4$	$K\gamma \cdot 10^{-3}$ $x=2, y=1$	$K\gamma$ $x=y=1$	$K\gamma \cdot 10$ $x=1/2, y=1$	β (%)
147.10							
149.87	11.68	2.77	8.91	23.80	21.15	6.29	1.85
150.85	17.17	3.75	13.42	14.18	19.00	6.96	2.49
151.61	20.43	4.53	15.90	12.20	19.40	7.72	2.99
152.19	21.03	5.09	15.94	13.60	21.65	7.72	3.36
155.30	38.17	8.20	29.97	6.19	18.60	10.20	5.28
156.20	39.64	9.10	30.74	6.55	20.15	11.16	5.70
156.10	40.73	9.00	31.73	6.08	19.30	10.85	5.76
156.40	41.50	9.30	32.20	6.05	19.50	11.15	5.96

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Man entnimmt den Tabellen im einzelnen: zwischen cyclo-Octaschwefel und molekularem Jod bildet sich bei 24.8° in Dichlormethan ein Komplexgleichgewicht aus. Der gebildete Komplex ist ein 1 : 1-Komplex ($S_8 \cdot J_2$). Er besitzt

bei 24.8° eine Stabilitätskonstante von $\bar{K}_\gamma = 19.8 \pm 6\%$. Die Möglichkeit andersartig zusammengesetzter Komplexe entfällt, da K_γ (2:1) und K_γ (1/2:1) für diese Komplexe in Abhängigkeit von γ_{S_8} einen starken Gang aufweisen (siehe Tab. 1, Spalten 5 und 7).

Der numerische Wert von \bar{K}_γ wird auch durch die in Tabelle 2 enthaltenen Ergebnisse bestätigt. Hier ergibt sich aus der Löslichkeitserhöhung des Schwefels bei Sättigung an Jod ein Mittelwert von $\bar{K}_\gamma = 21.0 \pm 6\%$.

Tab. 2. Löslichkeitserhöhung des Schwefels in Dichlormethan bei 24.8° als Funktion der Jodkonzentration

$\gamma_{S_8}^{total} \cdot 10^4$	$\gamma_{J_2}^{total} \cdot 10^4$	$\gamma_{komplett} \cdot 10^4$	$\gamma_{J_2}^{frei} \cdot 10^4$	K_γ $x=y=1$	β (%)
31.42					
40.73	156.10	9.31	146.79	20.20	22.9
41.50	156.40	10.08	146.32	21.90	24.2

Dieser \bar{K}_γ -Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus Tabelle 1 gewonnenen Mittelwert überein. Bei Sättigung an Schwefel und Jod sind in Dichlormethan bei 24.8° 6% des Jods und 24% des Schwefels komplex gelöst (Tab. 1, Spalte 8; Tab. 2, Spalte 6). Die freie Reaktionsenthalpie ΔG des Komplexgleichgewichtes berechnet sich nach der van't Hoff'schen Gleichung zu $\Delta G_{298^\circ K} = -1.77$ kcal/Mol.

Über die Natur des in Dichlormethan aus Jod und Schwefel gebildeten Molekülkomplexes können nur Annahmen gemacht werden. Es ist aber auch bei diesem Molekülkomplex des Jods höchst wahrscheinlich, daß es sich um einen Ladungsübergangskomplex im Sinne R. S. MULLIKENS handelt¹⁹⁾. Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten K_γ des 1-Dijod-1-cyclo-Octaschwefel-Komplexes ($K_\gamma = 19.8$) und des 1-Dijod-1-Schwefelwasserstoff-Komplexes ($K_\gamma = 12.8$) ergibt, daß ersterer eine etwas höhere Stabilität aufweist. Handelt es sich beim $J_2 \cdot S_8$ tatsächlich um einen Donor-Acceptor-Komplex, so läßt sich die Frage stellen, welche Komponente des Komplexes Donator und welche Acceptor ist. Wahrscheinlich übernimmt der achtatomige, gewellte Schwefelring die Funktion des Donators. Der einzige bisher näher untersuchte Charge-Transfer-Komplex des Schwefelringes ist der Komplex $CHJ_3 \cdot 3 S_8$, in dem die Donatorfunktion des Schwefels gesichert ist^{14,15)}. Erstaunlich ist jedoch die geringe Donatorstärke des Schwefelringes im Komplex $J_2 \cdot S_8$. Nach der herkömmlichen Schreibweise besitzt der S_8 -Ring 16 freie Elektronenpaare und sollte daher gute Lewis-Basen-Eigenschaften aufweisen. Dieser Vorstellung widerspricht aber die experimentelle Erfahrung, daß der Schwefelring keine ausgeprägten nucleophilen Eigenschaften besitzt und im Gegenteil selbst einem nucleophilen Angriff häufig zugänglich ist. Eine Deutung dieses Verhaltens geben M. SCHMIDT und D. EICHELSDÖRFER²⁰⁾. Sie nehmen an, daß es sich bei den S-S-Bindungen im S_8 -Ring und in Schwefelketten nicht um gewöhnliche S-S-Einfachbindungen handelt, sondern daß diese Bindungen durch Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit den d-Bahnen der Nachbarschwefelatome erheblich verstärkt werden. Diese Vorstellung vermag die geringe Stabilität von $J_2 \cdot S_8$ zu erklären.

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

²⁰⁾ Z. anorg. allg. Chem. 319, 350 [1963].

Alle Bemühungen, bei Raumtemperatur oder bei -50° durch Kristallisation aus jod- und schwefelhaltigen Kohlenstoffdisulfidlösungen einen stöchiometrisch zusammengesetzten Molekülkomplex zu isolieren, blieben erfolglos.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Einzelheiten über die für die Löslichkeitsbestimmungen verwendete Apparatur siehe bei l. c.¹⁸⁾. Das verwendete Jod wurde mehrfach über BaO und KJ sublimiert und über CaCl_2 aufbewahrt. Der Schwefel wurde zur Entfernung von catena-Polyschwefel in CS_2 gelöst, abfiltriert und 2mal aus CS_2 umgelöst. Die Kristalle wurden 10 Stdn. i. Hochvak. auf 60° erwärmt, um anhaftendes CS_2 möglichst quantitativ zu entfernen. Rohes CH_2Cl_2 wurde über eine Raschig-Kolonne fraktioniert. Nach Abdestillieren des Azeotrops aus Wasser und CH_2Cl_2 bei 38.1° wurde die bei $39-40^{\circ}/740$ Torr übergehende Fraktion verwendet. Sdp.₇₆₀ 41.5° , n_D^{25} 1.4244 (Sollwert n_D^{25} 1.4249).

Die Bestimmung des Sättigungsmolenbruches von Jod in reinem CH_2Cl_2 wurde bereits früher beschrieben¹⁸⁾. Aus mehreren Versuchen ergab sich bei 24.8° ein Mittelwert von $\gamma_{\text{J}_2}^{\text{frei}} = 147.1 \cdot 10^{-4} \pm 3\%$. Dieser Wert ist etwas größer als der früher bestimmte, was wohl darauf beruht, daß die Reinheit und damit die Lösungseigenschaften des verwendeten CH_2Cl_2 nicht genau reproduzierbar sind. — Die Bestimmung des Sättigungsmolenbruches von Jod in CH_2Cl_2 in Gegenwart von S_8 erfolgte durch direkte Analyse des Jods¹⁸⁾. Der Schwefelgehalt der Lösungen wurde nach M. SCHMIDT und G. TALSKEY²¹⁾ bestimmt. Das Verfahren wurde durch Testanalysen auf seine Anwendbarkeit geprüft. Ergebnisse findet man in Tab. 1. — Die Bestimmung des Sättigungsmolenbruches von S_8 in reinem CH_2Cl_2 erfolgte ebenfalls nach dem genannten Verfahren²¹⁾. Aus mehreren Versuchen ergab sich ein Mittelwert von $\gamma_{\text{S}_8}^{\text{frei}} = 31.42 \cdot 10^{-4} \pm 0.4\%$.

Zur Gewinnung einer festen Additionsverbindung aus J_2 und S_8 wurden 3 g J_2 und 5 g S_8 bei 20° in 20 ccm CS_2 gelöst. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur eingeengt und der in dünner Schicht rotbraun auskristallisierende Feststoff durch Dekantieren gewonnen. Die blavioletten Kristalle waren nicht homogen. Analysen lieferten für ein $\text{S}_8:\text{J}_2$ -Verhältnis den Wert 1.62. — In einem anderen Versuch wurden 0.35 g J_2 und 1.00 g S_8 in 8 ccm CS_2 bei -25° gelöst. Nach 1 Stde. wurde die violettrote Lösung auf -50° abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtrieren der kalten Lösung über eine warme Glasfritte isoliert. Analysen der inhomogenen Substanz ergaben ein $\text{S}_8:\text{J}_2$ -Verhältnis von 2.05. Ein weiterer Kristallisationsversuch mit 0.25 g J_2 und 1.00 g S_8 in 9 ccm CS_2 lieferte ein $\text{S}_8:\text{J}_2$ -Verhältnis von 4.50. — Zur Analyse wurde eine gewogene Menge (50–70 mg) des Feststoffes in genügend CHCl_3 (10–15 ccm) gelöst. Jod wurde mit 10-proz. wäbr. Kaliumjodidlösung ausgeschüttelt und in der wäßrigen Phase mit 0.1*N* Thioisulfatlösung titriert. In der Chloroformphase wurde Schwefel nach SCHMIDT und TALSKEY²¹⁾ bestimmt.

21) Chem. Ber. 90, 1673 [1957].