

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 13 · Seite 337–360 · 7. Juli 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über den Schwefel und seine Verbindungen

Von Prof. Dr. F. FEHÉR*)

Chemisches Institut der Universität Köln Abteilung für anorganische und analytische Chemie

Es wird die gegenwärtige Situation der Forschung auf dem Gebiet des elementaren Schwefels diskutiert. Ferner werden die neueren Arbeiten besprochen, die sich mit der präparativen Chemie und den Konstitutionsproblemen jener Verbindungen befassen, welche dem elementaren Schwefel am nächsten stehen. Es sind dies vor allem die homologen Reihen der Schwefelwasserstoffe, der Schwefel-Halogenverbindungen; der Alkyl-, Aryl- und Acylsulfide, der Alkali- bzw. Erdalkalisulfide und der Polythionsäuren. Wegen ihres gemeinsamen Bauprinzips können diese Verbindungen sämtlich als Derivate der Schwefelwasserstoff-Reihe aufgefaßt werden, für welche die Bezeichnung „Sulfane“ vorgeschlagen wurde. Im letzten Kapitel werden neuere Ergebnisse der Arbeiten über das System Schwefel-Sauerstoff besprochen.

I. Elementarer Schwefel

Bei dem elementaren Schwefel interessiert vor allem die Mannigfaltigkeit der Zustandsformen.

Kristalline Modifikationen

Von den kristallinen Modifikationen sind heute mit Sicherheit bekannt und in ihrer Struktur weitgehend aufgeklärt:

S_α	rhomatisch
S_β	monoklin
S_γ	($S_{\text{II}}^{(1)}$, $S_{\text{III}}^{(2)}$) monoklin.

S_α und S_β sind die stabilen Formen, deren Umwandlungspunkt bei 95,6 °C liegt. Der perlmutterartige, monotrope γ -Schwefel entsteht beim Abschrecken von heiß gesättigten Schwefel-Lösungen in Benzol oder Alkohol sowie bei der langsamen Zersetzung alkoholischer Ammonsulfid-Lösungen an der Luft. Bei allen diesen Modifikationen liegt als Strukturelement ein gewellter S_8 -Ring vor.

Außer diesen gut bekannten Formen sind noch eine Reihe anderer in der Literatur beschrieben, die thermodynamisch bei allen Temperaturen instabil sind. Daraus erklärt es sich, daß sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften noch wenig untersucht sind und in der Literatur nicht selten einander widersprechende Beobachtungen vorliegen. Im folgenden sind die wichtigsten dieser Formen zusammengestellt.

S_ρ	rhomboedrisch (<i>Engel</i> ⁴) 1891)
S_ω	hexagonal (<i>Das</i> ⁴) 1938)
S_ϑ	tetragonal (<i>Korinth</i> ⁵) 1928)
S_δ	monoklin (<i>Korinth</i> ⁵) 1928)
S_η	monoklin (<i>Korinth</i> ⁵) 1928)
S_ζ	monoklin (<i>Korinth</i> ⁵) 1928)
S°	triklin (<i>Friedel</i> ⁶) 1879)

*) Nach einem Vortrag auf dem Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in Münster, 2.–6. September 1954. Der Wortlaut sämtlicher Vorträge der IUPAC ist soeben als Sammelband beim Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., erschienen. XII, 292 Seiten mit 138 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Kart. DM 24.—

¹⁾ D. Gernez, J. Phys. théor. [2] 4, 349 [1885].

²⁾ W. Muthmann, Z. Krystallogr., Mineralog. Petrogr. 17, 336 [1890].

³⁾ R. Engel, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 112, 866 [1891]; Bull. Soc. chim. France [3] 6, 12 [1891].

⁴⁾ S. R. Das, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 72, 163 [1938]; S. R. Das u. H. Ghosh, ebenda 13, 91 [1939]; S. R. Das, Vortragsbericht Kongreß Internat. Union Reine u. Angew. Chemie, Münster, 2.–6. Sept. 1954.

⁵⁾ G. Linck u. E. Korinth, Z. anorg. alg. Chem. 171, 312 [1928]; E. Korinth, ebenda 174, 57 [1928].

⁶⁾ C. Friedel, Bull. Soc. chim. France 32, 114 [1879].

Als weitgehend gesichert kann der ρ -Schwefel von *Engel* betrachtet werden, der bei der Säurezersetzung von Thiosulfat-Lösungen gebildet wird und durch anschließendes Ausschütteln in Chloroform oder Toluol isoliert werden kann. Er ist nach älteren kristallographischen Untersuchungen⁷⁾, die in neuester Zeit röntgenographisch bestätigt werden konnten⁸⁾, rhomboedrisch und wird auch von *Aten*⁹⁾ auf Grund eines eingehenden Studiums seiner Eigenschaften als besondere Molekelform angesprochen.

Der ω -Schwefel ist zuerst von *Das*⁴⁾ durch Hydrolyse von S_2Cl_2 erhalten worden. Er wird wegen seines Aussehens auch als „weißer Schwefel“ bezeichnet und besitzt hexagonale Kristallstruktur; die Elementarzelle baut sich aus 18 Atomen auf und hat die Dimensionen $a = 8,243$ und $c = 9,150$ Å. Diese Schwefel-Modifikation entsteht ferner beim Abschrecken von flüssigem oder gasförmigem Schwefel und in suspendierter Form bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit SO_2 in gekühlter wässriger Lösung.

Vier verschiedene Kristallarten S_β bis S_ζ hat *Korinth*⁵⁾ beim Eindicken von Schwefel-Lösungen in CS_2 mit Kanadabalsam oder Pyridin beobachtet, wenn anschließend das Lösungsmittel langsam verdunstet wird.

Trikline Kristalle will *Friedel*⁶⁾ in einem Fall bei der Sublimation von Schwefel erhalten haben.

Bei einigen dieser Zustandsformen liegen möglicherweise nur besondere Kristalltrachten der schon bekannten Modifikationen vor. Es bedarf deshalb in diesen Fällen noch einer weiteren experimentellen Untersuchung, um eine endgültige Klärung herbeizuführen.

Nicht-kristalline Erscheinungsformen

Eingehender wurden in den letzten Jahren jene anderen Erscheinungsformen des Schwefels untersucht, die in der Schmelze und beim Abschrecken der Flüssigkeit oder des Dampfes gebildet werden. Die folgende Übersicht zeigt die dabei entstehenden Schwefel-Arten. In

⁷⁾ C. Friedel, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 112, 834 [1891].

⁸⁾ C. Friedel u. R. A. Whitfield, Acta crystallogr. [London] 3, 242 [1950].

⁹⁾ A. H. W. Aten, Z. physik. Chem. 88, 321 [1914].

Klammern sind jeweils die experimentell gesicherten oder zur Zeit plausibel erscheinenden Struktur-Annahmen dazugesetzt.

- S_λ (S_8 -Ringe)
- S_π (S_4-S_4 = Molekeln)
- S_μ (S-Ketten mit verschiedenen Kettenlängen)
- $S_{\text{plastisch}}$ oder S_γ (Mischung von S_λ und S_μ)
gestreckt: fadenförmiger Schwefel
- $S_{\text{purpurfarben}}$ (S_8 -Molekeln)
- $S_{\text{grün}}$ (S_8 -Ketten)

Wird monokliner β -Schwefel erhitzt, so entsteht bei 119,25 °C eine dünnflüssige, hellgelbe Schmelze von reinem λ -Schwefel. Es ist außerordentlich naheliegend anzunehmen, daß in der Flüssigkeit die gleichen Moleküle wie im Kristallgitter vorliegen, nämlich S_8 -Ringe. Wird die Temperatur einige Zeit wenig oberhalb dieses sog. „idealen Schmelzpunktes“ von monoklinem Schwefel gehalten, so sinkt der Erstarrungspunkt auf 114,5 °C, den sog. „natürlichen Schmelzpunkt“. Diese Erscheinung ist zuerst von *Gernez*¹⁰) beobachtet und später von *Smith*¹¹), *Beckmann*¹²) und anderen quantitativ untersucht worden. Sie kann durch die Annahme gedeutet werden, daß in der Flüssigkeit kurz oberhalb des Schmelzpunktes eine oder mehrere neue Molekelformen gebildet werden, die wie ein Fremdstoff-Zusatz eine Schmelzpunktsdepression verursachen. Über die Natur dieser neuen Molekellarten besteht in der Literatur bis heute keine übereinstimmende Auffassung. Fest steht lediglich, daß durch Molekulargewichts-Bestimmungen als Molekellgröße kleinere Werte als S_8 , nämlich zwischen S_4 und S_8 , ermittelt wurden. Durch Abkühlen derartiger Schmelzen läßt sich eine Schwefel-Form isolieren, die in CS_2 wesentlich löslicher ist als S_8 und ein Molekulargewicht zwischen S_4 und S_8 besitzt. Sie ist von *Aten*¹³) als S_π bezeichnet worden. Beim Stehen wandelt sie sich in μ -Schwefel um.

Erhitzt man Schwefel-Schmelzen weiter wesentlich über den Schmelzpunkt hinaus, so sind die bekannten Farb- und Viscositätsveränderungen zu beobachten. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität ist von *Bacon* und *Fanelli*¹⁴) 1943 erneut an reinstem Schwefel vermessen und damit wohl endgültig festgelegt worden. Es wurden durchweg höhere Viscositätswerte als bei den älteren Untersuchungen von *Farr* und *Macleod*¹⁵) gefunden, deren Meßpunkte bei steigender oder fallender Temperatur verschieden waren. Wie *Fanelli* nachweisen konnte, lag der Grund hierfür in den Spuren von organischen Verunreinigungen, die elementarer Schwefel auch nach sorgfältiger Reinigung durch Umkristallisieren aus CS_2 oder durch Sublimation noch immer enthält. Er arbeitete deshalb ein anderes Verfahren zur Darstellung von reinstem Schwefel¹⁶) aus, dessen wesentliche Neuerung in längerem Kochen der Schmelze mit MgO besteht. Bild 1 zeigt die Viscositätswerte dieses extrem gereinigten Produktes.

Zunächst fällt die Viscosität von etwa 0,10 Poise bei 120 °C wie bei einer normalen Flüssigkeit mit steigender Temperatur gleichmäßig ab, erreicht dann aber bei 157 °C ein Minimum, auf das ein außerordentlich steiler Anstieg innerhalb von 25 °C bis auf das 20000fache folgt. Das Maximum von 932 Poise liegt bei 186 bis 188 °C. Parallel damit ist die bekannte Farbvertiefung von hellgelb nach dunkelrot zu beobachten.

- ¹⁰) D. Gernez, C. r. hebdo. Séances Acad. Sci. 82, 1152 [1876].
- ¹¹) A. Smith u. W. B. Hohnes, Z. physik. Chem. 42, 469 [1903].
- ¹²) E. Beckmann, R. Paul u. O. Liesche, Z. anorg. allg. Chem. 103, 189 [1918].
- ¹³) A. H. W. Aten, Z. physik. Chem. 81, 257 [1913]; 83, 442 [1913]; 86, 1 [1914]; 88, 321 [1914].
- ¹⁴) R. F. Bacon u. R. Fanelli, J. Amer. chem. Soc. 65, 639 [1943].
- ¹⁵) C. C. Farr u. D. B. Macleod, Proc. Roy. Soc. [London] A 118, 534 [1928].
- ¹⁶) R. F. Bacon u. R. Fanelli, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 34, 1043 [1942].

Diese auffälligen Erscheinungen¹⁷) können nur durch die Annahme gedeutet werden, daß in der Schmelze eine Umwandlung der ringförmigen in kettenförmige Moleküle unter beträchtlicher Molekельvergrößerung stattfindet. In diesem Sinne sind die Meßergebnisse von *Fanelli* auch durch *Powell* und *Eyring*¹⁸) und in neuerer Zeit durch *Gee*¹⁹) theoretisch quantitativ ausgewertet worden. Wenn die Behandlung bei beiden Arbeiten auch nach etwas verschiedenen Ansätzen geschieht, so ermöglichen doch beide eine angeneherte Wiedergabe der experimentellen Viscositätswerte. Daß die quantitative Übereinstimmung mit den Meßdaten noch verbessert sein dürfte, hat seinen Grund darin, daß die Temperaturabhängigkeit anderer Größen, die in die Rechnung eingehen, wie zum Beispiel der Dichte und der spezifischen Wärme von Schwefel-Schmelzen, bisher nur sehr unzureichend bekannt ist²⁰). Wichtig ist jedoch, daß sowohl von *Powell* und *Eyring* als auch von *Gee* zur Erklärung des experimentellen Viscositätsverlaufes ein großenordnungsmäßig übereinstimmender Polymerisationsgrad für den kettenförmigen Anteil in der Schmelze angenommen wird. Nach *Powell* und *Eyring* beträgt das Maximum für die mittlere Kettenlänge des makromolekularen Anteils etwa 25000, während *Gee* die maximal erreichte Kettenlänge großenordnungsmäßig zu 10^6 angibt, wobei der Fehler im ungünstigsten Falle eine Zehnerpotenz betragen kann. Selbstverständlich muß zunächst neben der Bildung von langgliedrigen, biradikalischen Schwefel-Ketten prinzipiell auch mit der Entstehung höhergliedriger Ringe gerechnet werden. Nach übereinstimmender Ansicht der genannten Autoren tragen aber derartige Ringe infolge ihrer sicher nur sehr geringen Konzentration nichts Wesentliches zum Zustandekommen der

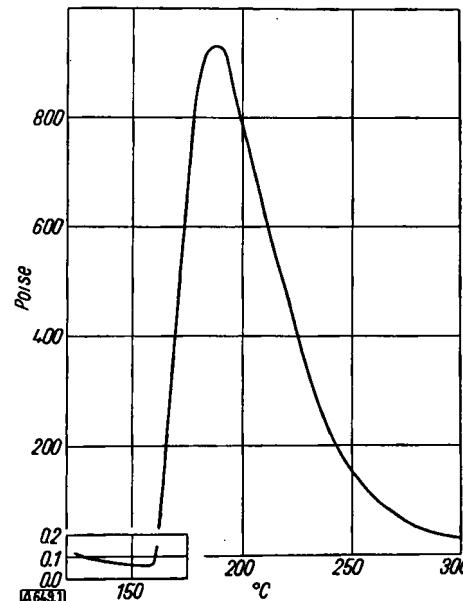


Bild 1. Viscosität von flüssigem Schwefel (nach *Bacon* und *Fanelli*)

¹⁷) Mit diesen Phänomenen befassen sich auch die Arbeiten von *Prins*: J. A. Prins u. N. J. Poulié, Physica 15, 696 [1949]; J. A. Prins, „The amorphous state of some elements (Hg, Sb, Se, S)“ Chapt. E in J. Bouman: „Selected X-ray topics“, North Holland publ. Cy 1951; J. A. Prins, „Transitions dans le soufre liquide“, C. R. Réunion de Chimie Physique, Juin 1952, Paris; J. A. Prins u. J. Schenk, Plastica 6, 216 [1953]; Nature [London] 172, 957 [1953]; J. A. Prins, Physica 20, 124 [1954]; J. A. Prins, Vortrag Kongreß Internat. Union für Reine u. Angew. Chemie, Münster, 2.-6. Sept. 1954.

¹⁸) R. E. Powell u. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 65, 648 [1943].
¹⁹) G. Gee, Trans. Faraday Soc. 48, 515 [1952].

²⁰) In letzterer Zeit sind die Dichte und die spezifische Wärme des flüssigen Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur in dem Bereich von 120 °C bis 400 °C gemessen worden. E. Hellwig, Diplomarbeit Köln 1952, Dissertation Köln 1955, Vortrag Kongreß Internat. Union für Reine u. Angew. Chemie, Münster, 2.-6. Sept. 1954. H. Braune u. O. Möller, Z. Naturforsch. 9a, 210 [1954].

außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Schwefel-Schmelzen bei. Es erscheint schon aus rein statistischen Erwägungen außerordentlich unwahrscheinlich, daß sich die Enden von derartig hochgliedrigen Biradikalketten²¹⁾ zu einem Ringschluß finden können.

Werden Schwefel-Schmelzen von verschiedener Temperatur abgeschreckt, so besteht das gebildete feste Produkt aus einem in CS_2 löslichen und einem darin unlöslichen Anteil, deren Mengenverhältnisse von der vorhergehenden Erhitzungstemperatur abhängen. Der lösliche Teil korrespondiert mit dem S_x in der Schmelze, während der unlösliche — als μ -Schwefel²²⁾ bezeichnete — nach allgemeiner Auffassung dem in der Flüssigkeit im Gleichgewicht vorhandenen hochmolekularen Ketten Schwefel entspricht. Daraus ergibt sich, daß der μ -Schwefel gleichfalls aus langen Biradikalen besteht, wobei die Kettenlänge über einen beträchtlichen Bereich statistisch verteilt sein dürfte.

Der näheren Erforschung dieser Erscheinungsform des Schwefels sind in den letzten Jahren wegen der steigenden industriellen Bedeutung sehr viele Arbeiten gewidmet worden. Durch die Untersuchungen von H. A. Endres²³⁾ veranlaßt, kam man zu der Erkenntnis, daß für den Vulkanisationsprozeß die unlösliche Form oder daran angereicherte Handelsprodukte viel geeigneter sind als der gewöhnliche Schwefel. Es werden nämlich damit an der Oberfläche des Gummis gewisse Ausblühungen von Schwefel-Kristallen, welche das Vulkanisat brüchig und unbrauchbar machen, weitgehend vermieden. Dazu kommt noch, daß nach neueren Untersuchungen der μ -Schwefel auch als Insektizid oder Fungizid²⁴⁾ wirksamer ist. Das dadurch hervorgerufene Interesse an dieser Schwefel-Art erkennt man an der großen Zahl von Patentschriften und Publikationen über die aufgefundenen Darstellungs- und Stabilisierungsverfahren. Es würde den Rahmen dieses Berichtes weit überschreiten, diese im einzelnen zu referieren²⁵⁾.

Unmittelbar nach dem Abschrecken besitzt der Schwefel plastische Eigenschaften, weshalb diese Form längere Zeit als besondere Modifikation oder als γ -Schwefel bezeichnet wurde. Das Röntgendiagramm zeigt nur eine diffuse Bande²⁶⁾, deren Lage mit einer entsprechenden des flüssigen Schwefels weitgehend übereinstimmt. Beim Ausziehen auf das 6- bis 8fache der ursprünglichen Länge entsteht der sogenannte „fadeförmige“ Schwefel, der ähnlich wie Cellulose und Kautschuk ein Faserdiagramm besitzt²⁷⁾. Erwähnt sei, daß es Specker²⁸⁾ gelungen ist, die elastischen Eigenschaften durch Zusatz geringer Mengen von Phosphor oder P_2S_5 nach Art eines Vulkanisationsprozesses für längere Zeit zu stabilisieren, und daß aus der Bestimmung des Elastizitätsmoduls ein Mindest-Polymerisationsgrad von 2000 bis 5000 Schwefel-Atomen abgeleitet werden konnte.

²¹⁾ Siehe auch die diesbezüglichen Untersuchungen von D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 76, 5891 [1954]. Die Autoren stellen fest, daß der Paramagnetismus von Schwefel-Schmelzen mit der Temperatur ansteigt. Bei 200 °C fanden sie eine Radikalkonzentration von 10^{-5} Mol/l in guter Übereinstimmung mit dem von Gee aus den Viscositätswerten von Bacon und Farrelle abgeleiteten Wert.

²²⁾ Nach Untersuchungen von Das⁴⁾ sind S_x und S_w identisch.

²³⁾ H. A. Endres, Goodyear Tire & Rubber Comp., Ohio, U.S.Pat. 1875372 v. 6. 9. 1932.

²⁴⁾ Siehe z. B. R. F. Bacon u. J. Bencowitz, U. S. Pat. 2262523 v. 11. 11. 1941.

²⁵⁾ Literatur siehe W. Last, Diplomarbeit Köln 1954; Omelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl. System-Nummer 9 Schwefel [1953].

²⁶⁾ S. R. Das, Sci. and Cult. 1, 784 [1936]; R. Das u. K. Ray, ebenda 2, 108 [1936]; S. R. Das, Indian J. Physic Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 12, 163 [1938]; S. R. Das u. H. Ghosh, ebenda 13, 91 [1939].

²⁷⁾ J. J. Trillat u. J. Forestier, Bull. Soc. chim. France (4) 51, 248 [1932]; K. H. Meyer u. Y. Go, Helv. chim. Acta 77, 1081 [1934]; K. H. Meyer, Trans. Faraday Soc. 32, 148 [1936].

²⁸⁾ H. Specker, Z. anorg. allg. Chem. 261, 116 [1950]; Kolloid-Ztschr. 725, 106 [1952]; diese Ztschr. 65, 299 [1953]; desgl. J. A. Prins¹⁷⁾.

Die Zusammensetzung des Schwefel-Dampfes ergibt sich aus Messungen der Dissoziationsisothermen bei verschiedener Temperatur, die in neuerer Zeit von Klemm und Kilian²⁹⁾ sowie insbes. von Braune und Mitarbeitern³⁰⁾ unternommen wurden. Die experimentellen Ergebnisse können befriedigend durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen den Molekelformen S_8 , S_6 , S_4 und S_2 deutet werden, welches mit steigender Temperatur im Sinne zunehmender Dissoziation verschoben ist.

Beim energischen Abschrecken dieses Dampfes erhielten Rice und Mitarbeiter³¹⁾ den purpurfarbenen Schwefel und den grünen Schwefel. Beide entstehen, wenn Schwefel-Dampf von 0,1–1 mm Hg an einen in unmittelbarer Nähe der Erhitzungsstelle befindlichen Kühlfinger von –190 °C geleitet wird. Hat der Dampf dabei eine Temperatur von 500 °C, so entsteht ein purpurfarbenes Kondensat, während bei niedrigeren Dampf-Temperaturen zwischen 200 und 400 °C der erhaltene Beschlag grün ist. Beide Formen sind nur unterhalb –100 °C einige Zeit haltbar. Aus dem experimentell bestimmten Paramagnetismus schließen die Autoren auf das Vorliegen von Kettenmolekülen unterschiedlicher Länge. Entsprechend den im Dampfraum bei den jeweiligen Herstellungstemperaturen vorherrschenden Molekelsorten soll der purpurne Schwefel aus S_2 -Molekülen bestehen, während für die grüne Form eine S_8 -Kette diskutiert wird. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen stehen noch aus. Ob es sich bei diesen interessanten Zustandsformen um neue, definierte Molek尔größen handelt, muß deshalb weiteren experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

II. Kettenförmige Schwefel-Verbindungen

Von den Verbindungen des Schwefels stehen jene dem Element sowohl genetisch als auch in ihren Eigenschaften besonders nahe, die eine größere Zahl von kettenförmig miteinander verbundenen Schwefel-Atomen enthalten. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die wichtigsten hierher gehörenden Verbindungsreihen.

I. H_2S_n	Sulfane
II. Me_2S_n	Alkali-Sulfane
III. X_2S_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$)	Halogen-Sulfane
IV. R_2S_n	Alkyl- (oder Aryl-)Sulfane
V. $(\text{HSO}_3)_n\text{S}_n$	Polythionsäuren

($n = 1, 2, 3, \dots$)

Es sind dies vor allem die homologen Reihen der Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen, der Alkali- bzw. Erdalkali-sulfide, der Schwefel-Halogen- und der Organo-Schwefel-Verbindungen sowie schließlich der Polythionsäuren. Da alle diese Substanzen nach eingehenden chemischen und physikalischen Untersuchungen aus den letzten Jahren die gleiche kettenförmige Struktur mit hauptvalenzmäßiger Bindung der Schwefelatome besitzen, können die Gruppen II bis V als Derivate der unter I aufgeführten Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen aufgefaßt werden. Für diese haben wir vor einiger Zeit analog zu der Benennung anderer homologer Hydrid-Reihen im Periodensystem den Namen „Sulfane“ vorgeschlagen³²⁾. Sinngemäß sind die unter II bis IV angegebenen Verbindungen dann als „Alkali-Sulfane“, „Halogen-Sulfane“ und „Alkyl-“ bzw. „Aryl-Sulfane“ zu bezeichnen.

²⁹⁾ W. Klemm u. H. Kilian, Z. physik. Chem. B 49, 279 [1941].

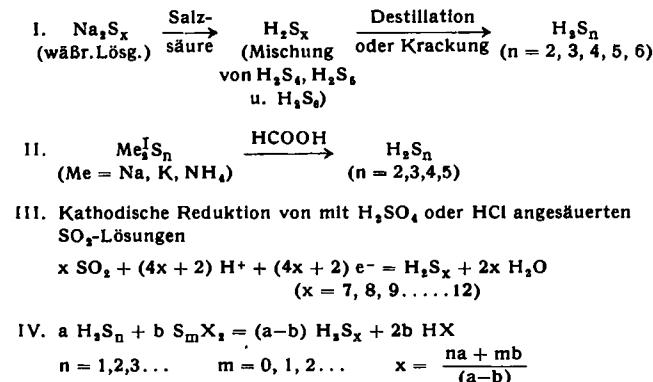
³⁰⁾ H. Braune u. S. Peter, Naturwiss. 30, 607 [1942]; H. Braune, S. Peter u. V. Neveling, Z. Naturforsch. 6a, 32 [1951]; H. Braune u. E. Steinbacher, ebenda 7a, 486 [1952]; S. Peter, Z. Elektrochem. 57, 289 [1953].

³¹⁾ F. O. Rice u. C. Sparrow, J. Amer. chem. Soc. 75, 848 [1953]; F. O. Rice u. J. Ditter, ebenda 75, 6066 [1953].

³²⁾ F. Fehér u. W. Laue, Z. Naturforsch. 8b, 687 [1953].

1. Sulfane

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die zur Darstellung von Sulfanen anwendbaren präparativen Verfahren.



Die schon von Scheele gefundene und von Thenard angewandte Methode³³⁾ I bedient sich der Säurezersetzung von wäßrigen Alkalisulfid-Lösungen. Dabei wird ein sog. „Rohsulfan“ gebildet, das – wie sich durch ramanospektroskopische Untersuchung zeigen läßt³⁴⁾ – aus einer Mischung von H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 mit wenig gelöstem Schwefel besteht. Durch destillative Aufarbeitung unter verschiedenen Bedingungen können daraus die reinen Verbindungen H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 isoliert werden³⁵⁾. Die ersten drei Glieder entstehen durch thermische Krackung der zunächst vorliegenden längeren Sulfanketten.

Das II. Verfahren beruht prinzipiell auf der gleichen Umsetzung eines Alkalisulfids mit Säure zu dem entspr. Sulfan. Im Unterschied zu I wird jedoch in absolut wasserfreiem Medium gearbeitet, wodurch hydrolytische Nebenreaktionen ausgeschaltet werden. Die Methode ist erstmalig von Mills und Robinson³⁶⁾ zur Darstellung von H_2S_2 aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ angewendet worden, jedoch nur mit bedingtem Erfolg, da das $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ nach Entfernen der wäßrigen Mutterlauge sehr zersetztlich ist und die erhaltenen H_2S_5 -Präparate deshalb stark durch Schwefel verunreinigt waren. Wir haben die Reaktion vor kurzem erneut eingehend untersucht³⁷⁾. Dabei wurde festgestellt, daß die Ergebnisse wesentlich günstiger ausfallen, wenn an Stelle von Ammoniumsalzen Sulfide des Natriums oder Kaliums als Ausgangsstoffe verwendet werden. Es gelingt auf diese Weise zum Beispiel, aus Alkalitetratasulfid oder -pentasulfid direkt in einem Schritt die entsprechenden Sulfane recht rein zu erhalten. Bei den niedrigeren Homologen entstehen allerdings gleichzeitig merkliche Mengen an Schwefel-reicherem Produkten, wie H_2S_6 und H_2S_7 , die offenbar durch Dismutation der in *statu nascendi* besonders reaktionsfähigen Verbindungen gebildet werden. Das Verfahren stellt einen unmittelbaren genetischen Zusammenhang zwischen den Verbindungsklassen der Schwefelwasserstoffe und der Alkalisulfide her, die demnach als echte Salze der Sulfane aufzufassen sind.

Unter III ist die elektrolytische Darstellungsmethode³⁸⁾ durch kathodische Reduktion von mit H_2SO_4

³³⁾ J. Bloch u. F. Höhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1961, 1971, 1975 [1908]; F. Höhn, Dissertat. München 1908; ältere Literatur siehe R. Abegg, Handbuch der Anorgan. Chemie IV, 1, 1, S. 271.
³⁴⁾ F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. 258, 132 [1949].
³⁵⁾ J. Bloch u. F. Höhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1961, 1971, 1975 [1908]; J. H. Walton u. L. B. Parsons, J. Amer. chem. Soc. 43, 2530 [1921]; K. H. Butler u. O. Maass, ebenda 52, 2184 [1930]. F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. 253, 170 [1947]; 254, 251, 289 [1947]; 258, 132 [1949]; W. Laue, Dissertat. Köln 1952; G. Winkhaus, Diplomarbeit Köln 1954.
³⁶⁾ H. Mills u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1928, 2326.
³⁷⁾ R. Berthold, Dissertat. Köln 1954.
³⁸⁾ F. Fehér u. E. Heuer, diese Ztschr. 59, 237 [1947]; F. Fehér, E. Schliep u. H. Weber, Z. Elektrochem. 57, 916 [1953].

oder HCl angesäuerten SO_2 -Lösungen angegeben. Man erhält hierbei Rohsulfan-Mischungen der mittleren Zusammensetzung H_2S_2 bis H_2S_{12} mit 5–15 Mol% gelöstem S_8 -Schwefel. Die Stromausbeute beträgt 40–50%. Das Verfahren läßt sich für eventuelle technische Zwecke besonders rationell dadurch gestalten, daß es mit einer anodischen Gewinnung von Persulfat gekoppelt werden kann, bei der nach unseren Versuchen Stromausbeuten von 70–75% erreicht werden. Ein eingehendes Studium der Vorgänge an den Elektroden hat im einzelnen gezeigt, daß das primäre Reduktionsprodukt des SO_2 an der Kathode die unterdischwellige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist, die sekundär in dem stark sauren Katholyten weiter in Sulfane und H_2SO_3 zerfällt.

Die IV. Darstellungsmethode schließlich beruht auf der Kondensationsreaktion von H_2S oder Sulfanen niedrigeren Schwefel-Gehaltes mit Halogen oder Schwefel-Halogen-Verbindungen³⁹⁾. Werden genau äquivalente Mengen der Reaktionspartner dabei eingesetzt, so entsteht unter quantitativer Halogenwasserstoff-Abgabe allein unlöslicher μ -Schwefel. Wendet man jedoch die Wasserstoffhaltige Komponente – wie angegeben – im Überschuß an, so wird eine Mischung von höheren Sulfan-Homologen mit der aus der Gleichung ersichtlichen mittleren Kettenlänge gebildet. Durch eine Wahrscheinlichkeitsüberlegung konnte die Verteilungsfunktion für die Konzentrationen der einzelnen reinen Verbindungen im Reaktionsgemisch quantitativ abgeleitet werden. Das Verfahren, das bei anderen Mengenverhältnissen der Reaktionspartner auch zur Darstellung von Halogensulfanen verwendet werden kann – wie weiter unten berichtet wird – ermöglicht speziell in der Sulfan-Reihe einen sehr bequemen Zugang zu Homologen-Gemischen mit mittleren Kettenlängen von 6 bis etwa 30 Schwefel-Atomen, die bei entsprechender Arbeitsweise frei von physikalisch gelöstem Schwefel sind.

Neben diesen besprochenen wichtigsten Darstellungsverfahren für Sulfane sind in den letzten Jahren auch eine Reihe weiterer Bildungsweisen aufgefunden worden, so zum Beispiel bei der Säurezersetzung von Thiosulfat-Lösungen⁴⁰⁾, bei der Reduktion von SO_3 -Lösungen mit nasierendem Wasserstoff oder phosphoriger Säure⁴¹⁾, sowie bei der Oxydation von Schwefelwasserstoff mit Wasserstoffperoxyd-Lösung⁴¹⁾.

Alle bisher dargestellten reinen Verbindungen der Sulfan-Reihe bis H_2S_6 sind ebenso wie die destillativ nicht mehr trennbaren, Schwefel-reicherem Homologen-Gemische in den letzten Jahren von uns sehr eingehend hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht worden. Von allen anfallenden Produkten wurden stets Ramanspektren angefertigt, die bei den verschiedenen Substanzen charakteristische Unterschiede aufweisen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die einzelnen definierten Verbindungen in Gemischen, wie sie beim präparativen Arbeiten häufig vorliegen, mit Sicherheit zu erkennen und in ihren Konzentrationen abzuschätzen, während mit chemischen Analysen nur Werte für die Durchschnitts-Zusammensetzungen ermittelt werden können. Auf diese Weise hat die Ramanspektroskopie als analytisches Hilfsmittel eine systematische präparative Bearbeitung der Sulfane und ihrer Derivate überhaupt erst ermöglicht. Darüber hinaus bilden die Spektren die wichtigste Grundlage für die Konstitutionsdiskussion der Sulfane. Die

³⁹⁾ F. Fehér, W. Laue u. J. Kraemer, Z. Naturforsch. 7b, 574 [1952]; W. Laue, Dissertat. Köln 1952; G. Winkhaus, Dissertat. Köln 1955.

⁴⁰⁾ O. v. Deines, Z. anorg. allg. Chem. 177, 13, 124 [1929]; 213, 183 [1933]; Kolloid-Ztschr. 62, 145 [1933]; F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. anorg. allg. Chem. 267, 251 [1952].

⁴¹⁾ E. Heuer, Dissertat. Göttingen 1947.

genaue quantitative Auswertung läßt die gleichen Gesetzmäßigkeiten erkennen, wie sie in den Schwingungsspektren anderer kettenförmiger Moleküle, insbes. der n-Paraffine, auftreten. Damit ist das Vorliegen von unverzweigten Hauptvalenz-Schwefelketten für die Sulfane experimentell weitgehend gesichert.

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse für das Molvolumen und die Molrefraktion zusammengestellt.

	Molvolumen beob.	Molvolumen berechn.	Molrefraktion beob.	Molrefraktion berechn.
H ₂ S ₂ ...	49,58	—	17,65	—
H ₂ S ₃ ...	65,86	65,96	26,24	26,24
H ₂ S ₄ ...	82,34	82,34	34,92	34,83
H ₂ S ₅ ...	98,73	98,72	43,58	43,42
H ₂ S ₆ ...	115,09	115,10	52,00	52,01
V _M	49,58 + (x-2) 16,38	R _M = 17,65 + (x-2) 8,59		

Tabelle 1
Molvolumina und Molrefraktionen der Sulfane

Alle Beobachtungsergebnisse der beiden Größen lassen sich durch je zwei Inkremente darstellen, diejenigen der SH-Gruppe und des mittelständigen Kettenschwefels. Die damit abgeleiteten allgemeinen Formeln für die Berechnung der entsprechenden Größen sind unten aufgeführt. Wie die Gegenüberstellung der beobachteten mit den berechneten Werten erkennen läßt, ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend. Da sowohl das Molvolumen als auch die Refraktion in Mischungen additiv sind, können mit den gleichen Formeln auch die entspr. Eigenschaften der nur in Mischung erhältlichen höheren Sulfane mit n > 6 dargestellt werden. Die Übereinstimmung ist auch hier durchweg gut. Eine Diskrepanz tritt nur dann auf, wenn physikalisch gelöster Schwefel vorhanden ist, da das Inkrement des ringförmig gebundenen Schwefels von dem des kettenförmig gebundenen verschieden ist.

Besonders im Hinblick auf die langkettigen Homologen wurden auch die Viscositäten der Sulfane eingehend untersucht. Dabei zeigte sich eine starke Zunahme der Viscositätswerte mit steigender Zahl der Schwefel-Atome, z. B. zwischen n = 2 und n = 20 um etwa 4 Zehnerpotenzen. Die log η -Werte können als lineare Funktion der Kettenlänge dargestellt werden, wobei sich wiederum jene Homologen-Gemische, die keinen physikalisch gelösten S₈-Schwefel enthalten, gut in diese Beziehung einordnen. Die quantitative Deutung der Meßergebnisse im Rahmen einer allgemeinen Viscositätsdiskussion der Sulfane ist z. Z. noch im Gange, insbesondere im Hinblick darauf, einen Anschluß an die Verhältnisse im geschmolzenen Schwefel zu gewinnen.

Zusammenfassend kann als wichtigstes Ergebnis dieser physikalisch-chemischen Untersuchungen festgestellt werden, daß höhere Sulfan-Homologe mit bedeutend größeren Kettenlängen als 6 mit Sicherheit bestehen.

Es würde zu weit führen, die bereits durchgeführten thermochemischen Messungen und thermodynamischen Betrachtungen⁴²⁾ über die Bildungs-Gleichgewichte der Sulfane aus den Elementen und aus Schwefelwasserstoff und Schwefel näher zu erörtern. Erwähnt sei nur, daß die entspr. Ergebnisse auf kalorimetrischen Messungen der Bildungswärmen und auf der Ableitung der thermodynamischen Funktionen aus den Raman-Spektren beruhen. Interessanterweise hat sich eine vollständige Analogie zu den Kohlenwasserstoffen ergeben, nämlich die Instabilität aller Sulfane gegenüber Schwefelwasserstoff und Schwefel, entsprechend derjenigen der Paraffine (bis zum Butan) gegen-

⁴²⁾ F. Fehér u. E. Heuer, Z. anorg. allg. Chem. 255, 185 [1947]; E. Heuer, Dissertation. Göttingen 1947; H. Schäfer, Dissertation. Köln 1953.

über Methan und Graphit. Die größere Stabilität der Kohlenwasserstoffe dürfte im wesentlichen auf einer höheren Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktionen beruhen.

2. Schwefel-Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen

Von den Derivaten der Sulfane sind die Schwefel-Verbindungen der Alkalien und Erdalkalien seit langem bekannt und präparativ eingehend bearbeitet worden. Da jedoch röntgenographische Untersuchungen bis in die jüngste Zeit hinein fehlten, haben wir die Systeme Natrium-Schwefel, Kalium-Schwefel⁴³⁾, Rubidium-Schwefel und Cäsium-Schwefel⁴⁴⁾ hinsichtlich der darin auftretenden Verbindungen erneut röntgenographisch überprüft. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Metall	Di-	Tri-	Tetra-	Penta-	Hexa-
Na	Na ₂ S ₂	—	Na ₂ S ₄	Na ₂ S ₆	—
K	K ₂ S ₂	K ₂ S ₃	K ₂ S ₄	K ₂ S ₅	K ₂ S ₆
Rb	Rb ₂ S ₂	Rb ₂ S ₃	—	Rb ₂ S ₆	—
Cs	Cs ₂ S ₂	Cs ₂ S ₃	—	Cs ₂ S ₅	Cs ₂ S ₆

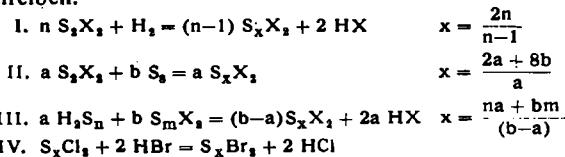
Tabelle 2. Alkalisulfane nach röntgenographischer Untersuchung

Die aufgeführten Substanzen besitzen ein eigenes, charakteristisches Röntgendiagramm, während Produkte mit den durch Querstrich angegebenen analytischen Zusammensetzungen auf Grund der röntgenographischen Befunde nicht als definierte Verbindungen anzusehen sind.

Auf den genetischen Zusammenhang der Alkalisulfide mit den Sulfanen wurde bereits früher hingewiesen. Daß diese Verbindungen tatsächlich echte Salze der Sulfane sind und den gleichen kettenförmigen Aufbau besitzen, ergibt sich auch in jüngster Zeit aus Röntgen-Untersuchungen an Einkristallen von Cäsiumpentasulfid und Cäsium-hexasulfid von Abrahams und Mitarbeitern⁴⁵⁾. Zu demselben Ergebnis kommt ferner Faessler⁴⁶⁾ auf Grund von Beobachtungen über die Lage der Röntgen-Absorptionskante in K₂S₆. Eine weitere Stütze bilden schließlich die von uns an den definierten Sulfiden gemessenen Molvolumina und Molrefraktionen⁴⁷⁾.

3. Schwefel-Halogen-Verbindungen

Als weitere Derivate der Sulfane wurden in letzter Zeit besonders eingehend die Schwefel-Halogen-Verbindungen bearbeitet. Es gelang, analog zu den Hydriden zwei homologe Reihen der Chlorsulfane S_mCl₂⁴⁸⁾ und der Bromsulfane S_mBr₂⁴⁹⁾ aufzufinden, von denen bisher nur die Glieder SCl₃, S₂Cl₃ und S₂Br₂ bekannt waren. Nach unseren Untersuchungen führen folgende Reaktionen zur Bildung der höheren Halogensulfane, wobei in den angegebenen Gleichungen die Symbole S_xX₂ stets die mittlere Zusammensetzung der erhaltenen Homologengemische beschreiben.



⁴⁸⁾ F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. anorg. allg. Chem. 273, 144 [1953]; 274, 223 [1953].

⁴⁹⁾ K. Naused, Diplomarbeit Köln 1954.

⁴⁵⁾ S. C. Abrahams, E. Grison u. I. Kalnajs, J. Amer. chem. Soc. 74, 376 [1952]; S. C. Abrahams u. E. Grison, Acta crystallogr. 6, 206 [1953].

⁴⁶⁾ Privater Mitteilung.

⁴⁷⁾ F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. anorg. allg. Chem. 275, 241 [1954].

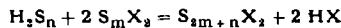
⁴⁸⁾ F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. 267, 293 [1952]; F. Fehér, W. Laue u. J. Kraemer, Z. Naturforsch. 7b, 574 [1952]; F. Fehér u. J. Kraemer, Z. Naturforsch. 8b, 688 [1953]; F. Fehér, Vortrag „Über kettenförmige Schwefelhalogenverbindungen“, Kongress Internat. Union für Reine u. Angew. Chemie, Münster, 2.-6. Sept. 1954.

⁴⁹⁾ F. Fehér u. G. Rempe, Z. Naturforsch. 8b, 688 [1953].

Die Darstellung der Verbindungen nach I gelingt im „heißkalten Rohr“⁵⁰), welches von Schwarz⁵¹) und Mitarbeitern zur Gewinnung höherer Siliciumhalogenide verwendet wurde. Es entstehen dabei in dem Raum zwischen der geheizten und der gekühlten Fläche in der Dampfphase aus S_2X_2 und H_2 unter HX -Abspaltung je nach den Versuchsbedingungen sehr hochgeschwefelte Öle der mittleren Zusammensetzung bis $S_{68}X_2$.

Zur Realisierung der zweiten Reaktion erhitzt man eine physikalische Lösung von Schwefel in S_2X_2 auf 170 bis 200 °C und schrekt das in einem Quarzgefäß befindliche Produkt schnell ab, um eine Rückbildung der Ausgangsstoffe zu verhindern. Unsere Untersuchungen⁵²) zeigten, daß bei geeigneter Arbeitsweise der zugefügte Schwefel zum größten Teil zur Kettenverlängerung verbraucht wird.

Die durch Gleichung III dargestellte und im Abschnitt über Sulfane schon erwähnte Kondensationsreaktion⁵³) gestattet, eine H_2S_n - und eine S_mX_n -Moleköl unter Halogenwasserstoff-Abspaltung und Kettenverlängerung in eine größere Sulfan- bzw. Halogensulfan-Moleköl überzuführen. Nach unseren Versuchen ist bei einem Überschuß von S_mX_2 ($b > a$) durch diesen Vorgang ein sehr bequemer Weg zu den höheren Halogensulfanen gegeben. Selbstverständlich entstehen dabei im allgemeinen Homologengemische, deren mittlerer Schwefel-Gehalt sich aus Art und Menge der Ausgangskomponenten – wie bei der Gleichung schon angegeben – leicht berechnen läßt. Die Bedeutung dieses dritten Zuganges zu den Halogensulfanen erblicken wir darin, daß bei einem sehr großen Überschuß des halogenhaltigen Partners nach der Gleichung



eine nahezu formelreine Verbindung $S_{m+n}X_2$ entsteht, welche man durch Abdampfen der überschüssigen S_mX_2 -Menge isolieren kann.

Die höheren Bromsulfane können neben den unter I bis III behandelten Umsetzungen auch aus den höheren Chlorsulfanen durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff nach Gleichung IV quantitativ erhalten werden. Nach unseren Feststellungen ist der Vorgang unter Normalbedingungen nicht umkehrbar. Die Bedeutung dieser Methode liegt darin, daß sie eine präparative Brücke zwischen den Chlor- und Bromsulfanen darstellt.

Die nach den genannten Methoden erhaltenen Produkte wurden nach den gleichen Verfahren untersucht, die für die Sulfane beschrieben wurden. An physikalisch-chemischen Konstanten wurden jeweils die Dichte, die Refraktion, die Viscosität, die Oberflächenspannung und das Molekulargewicht bestimmt. Ziel aller dieser Untersuchungen war es, neben der Konstitutionsaufklärung Wege zu finden, den physikalisch gelösten Schwefel von dem chemisch gebundenen zu unterscheiden und nach Möglichkeit quantitativ zu bestimmen. Es sollen hier kurz die erhaltenen Befunde zusammengestellt werden, auf welche der Existenzbeweis der höheren Halogensulfane gestützt werden kann:

a) Nach den angegebenen Methoden lassen sich leicht Öle darstellen, die einen bedeutend höheren Schwefel-Gehalt besitzen als die bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen.

b) Durch Vergleich der Analysenwerte mit den kryoskopisch ermittelten Molekulargewichten kann man den Gehalt an physikalisch gelöstem Schwefel und die wirkliche mittlere Zusam-

⁵⁰⁾ F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. allg. Chem. 267, 293 [1952]; F. Fehér, J. Kraemer u. G. Rempe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁵¹⁾ R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. 232, 241 [1937]; R. Schwarz u. Ch. Danders, Chem. Ber. 80, 444 [1947].

⁵²⁾ J. Kraemer, Dissertat. Köln 1954; G. Rempe, Dissertat. Köln 1954; L. Meyer, Diplomarbeit Köln 1955.

⁵³⁾ F. Fehér, W. Laue u. J. Kraemer, Z. Naturforsch. 7b, 574 [1952]; J. Kraemer, Dissertat. Köln 1954; L. Meyer, Diplomarbeit Köln 1955.

setzung der in den Gemischen enthaltenen Homologen feststellen. So ergab z. B. die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung für ein Bromsulfanöl der mittleren Zusammensetzung $S_{7,46}Br_2$ 6,5 Mol% Schwefel und die wirkliche mittlere Zusammensetzung $S_{6,44}Br_2$.

c) Die schon früher zur Isolierung der einzelnen Sulfane verwendete Kurzwegdestillationstechnik führte bei nach der obigen Methode erhaltenen Gemischen zu Kondensaten der Zusammensetzungen S_2Cl_2 und S_3Cl_4 . Die Destillation einer entspr. physikalischen Lösung ergab unter denselben Bedingungen stets als Kondensat nur das Lösungsmittel S_2Cl_2 ; der gelöste Schwefel blieb zurück.

d) Der Vergleich der Raman-Spektren der unter c) genannten Destillate und der nach I bis III gewonnenen Chlorsulfane mit denen der entspr. physikalischen Lösungen zeigt die Existenz der höheren Chlorsulfane mit völliger Sicherheit an. In Bild 2 sind beispielsweise die Raman-Spektren des reinen S_2Cl_2 , einer physikalischen Lösung ($S_2Cl_2 + S$) und der Verbindung S_3Cl_4 gegenübergestellt. Der Vergleich läßt erkennen, daß das Spektrum der Verbindung S_3Cl_4 neue Linien enthält, die weder dem Lösungsmittel noch den gelösten S_2 -Molekülen zugeordnet werden können.

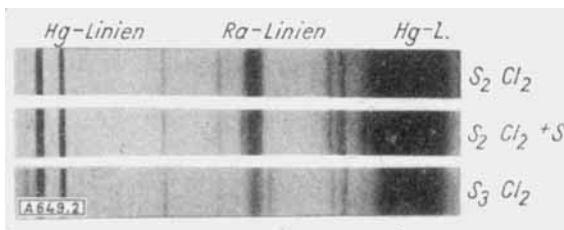
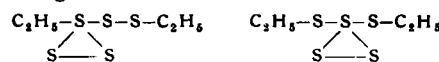


Bild 2. Raman-Spektren von S_2Cl_2 , $S_2Cl_2 + S$ und S_3Cl_4

Bezüglich der Konstitution sprechen die Ergebnisse der umfangreichen Versuchsreihen für das Vorliegen von kettenförmigen Molekülen.

4. Alkyl-, Acyl- und Aryl-Verbindungen des Schwefels

In der organischen Chemie sind Alkyl-, Acyl- und Aryl-Derivate mit mehreren Schwefel-Atomen in der Moleköl seit langem bekannt. Ihre Stabilität nimmt mit wachsender Größe des organischen Restes zu und innerhalb der gleichen Verbindungsreihe mit steigender Zahl der Schwefel-Atome ab. Während bei den schwefel-ärmeren Substanzen bis einschließlich zu den Trisulfiden heute allgemein eine kettenförmige Struktur angenommen wird, liegen über die Konstitution der höheren Verbindungen unterschiedliche Ansichten vor. Einerseits läßt die leichte Aufschwefelbarkeit der Trisulfide unter Bildung von Tetra-, Penta- und Hexasulfiden die Annahme einer Seitenkette für diese zusätzlich gebundenen Schwefel-Atome plausibel erscheinen. Andererseits legt die Darstellbarkeit von Tetrasulfiden aus Mercaptanen und S_2Cl_2 das Vorliegen einer kettenförmigen Struktur nahe. Bezzi⁵⁴) interpretiert neue Refraktionsmessungen an Di- und Tetrasulfiden in der Weise, daß um das Schwefel-Atom der normalen Sulfide die übrigen Schwefel-Atome koordinativ angelagert seien. Levi und Baroni⁵⁵) führen als besonders eindrucksvollen Beweis für eine verzweigte Struktur der höheren Sulfide die Isolierung von zwei isomeren Diäthyl-pentasulfiden an, denen die folgenden Strukturformeln zuerteilt werden:



Wir haben nun zur Klärung dieser Fragen die Reihen der Methyl-, Äthyl- und Phenylsulfide⁵⁶) ramanspektro-

⁵⁴⁾ S. Bezzi, Gazz. chim. Ital. 65, 704 [1935].

⁵⁵⁾ G. R. Levi u. A. Baroni, Atti Reale Accad. naz. Lincei Rend. (VII), Ser. 6, Teil IX, 772 [1929].

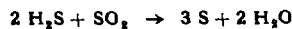
⁵⁶⁾ K. Vogelbruch, Diplomarbeit Köln 1954; G. Krause, Diplomarbeit Köln 1954. Die Verbindungen $(CCl_3)_2S_2$, $(CCl_3)_3S_3$, $(CCl_3)_4S_4$, die in der Konstitution den genannten organischen Sulfiden analog sind, sind am hiesigen Institut von H. J. Berthold untersucht worden. Bzgl. der Verbindungen $(CF_3)_2S_2$, $(CF_3)_3S_3$, $(CF_3)_4S_4$ siehe G. R. A. Brandt, H. J. Emelius u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1952, 2198, 2549.

skopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren zeigen weitgehende Analogie zu denjenigen der Sulfane, und in keinem Fall konnten Frequenzen, die einer koordinativen oder doppelten Bindung einzelner Schwefel-Atome entsprechen, beobachtet werden. Wir sind dann weiterhin auch dem Fall der isomeren Äthyl-pentasulfide⁶⁷⁾ nachgegangen. Dabei zeigte sich, daß die Autoren in beiden Fällen keine reinen Substanzen in Händen hatten, sondern Mischungen von mehreren Verbindungen verschiedenen Schwefel-Gehaltes. Dieser Irrtum ist dadurch verständlich, daß die Schwefel-reicherer Präparate infolge ihrer leichten thermischen Zersetzung nur durch Hochvakuum-Destillation gereinigt werden können, wobei die Trennwirkung bekanntlich gering ist. Auf Grund der Ergebnisse⁶⁸⁾ darf festgestellt werden, daß in der organischen Chemie bis heute Verbindungen mit verzweigten Schwefel-Ketten mit Sicherheit nicht bekannt sind, und daß bei den Alkyl- und Arylsulfiden auch die Substanzen mit mehr als drei Schwefel-Atomen in der Molekel die gleiche Struktur wie die Sulfane besitzen.

5. Polythionsäuren

Als letzte Gruppe der langkettenigen Schwefel-Verbindungen seien schließlich die Polythionsäuren kurz behandelt. Daß auch in diesen Verbindungen eine kettenförmige Verknüpfung der Schwefel-Atome vorliegt, wurde — unabhängig von dem chemischen Tatsachenmaterial — durch Kristallstruktur-Untersuchungen von *Zachariassen*⁶⁹⁾ und *Foss*⁷⁰⁾ sowie durch Beobachtungen über die Lage der Röntgenabsorptionskanten von *Goehring* und *Faessler*⁷¹⁾ sichergestellt. Hinsichtlich der präparativen und reaktionskinetischen Probleme auf diesem Gebiet ist in den letzten 25 Jahren durch die grundlegenden Arbeiten von *Förster*, *Kurtenacker*, *Foss*, *Weitz* und vor allem von *Stamm* und *Goehring* eine im wesentlichen abschließende Klärung⁷²⁾ erreicht worden. In der letzten Zeit ist die *Wackenroder-Reaktion* erneut von *van der Heijde*⁷³⁾ mit Hilfe des 90-Tage Schwefel-Isotops ³⁵S untersucht worden. Diese Arbeiten ergaben, daß immer ungefähr $\frac{2}{3}$ des gebildeten Schwefels vom Schwefelwasserstoff und $\frac{1}{3}$ vom Schwefeldioxyd herrührt, auch wenn der letztgenannte Reaktionspartner in sehr großem Überschuß vorliegt. Dieses Ergebnis führt zu zwei wichtigen Folgerungen:

A. Die Schwefel-Bildung verläuft unabhängig von den Reaktionsbedingungen nach der Gleichung



B. Es gibt keinen merklichen Isotopenaustausch zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd während des für die Schwefel-Bildung benötigten Zeitintervalls. Die Abwesenheit einer solchen Austauschreaktion schließt das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen den Reaktionsteilnehmern und einem etwaigen Zwischenstoff aus, es sei denn, daß der Zwischenstoff nicht äquivalente Schwefel-Atome enthält.

⁶⁷⁾ G. Krause, Diplomarbeit Köln 1954.

⁶⁸⁾ Vgl. auch die Arbeiten von O. Foss, Acta chem. Scand. 4, 404 [1950] u. H. P. Koch, J. chem. Soc. [London] 1949, 384.

⁶⁹⁾ W. H. Zachariassen, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 89, 529 [1934].

⁷⁰⁾ O. Foss, Acta chem. Scand. 6, 802 [1952]; O. Foss, S. Furberg u. H. Zachariassen, ebenda 7, 230 [1953]; O. Foss, ebenda 7, 697, 1221 [1953]; O. Foss, S. Furberg u. H. Zachariassen, ebenda 8, 459 [1954]; O. Foss u. H. Zachariassen, ebenda 8, 473 [1954].

⁷¹⁾ A. Faessler u. M. Goehring, Naturwiss. 39, 169 [1952].

⁷²⁾ Siehe zusammenfassende Darstellung von M. Goehring, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 444 [1952].

⁷³⁾ H. B. v. d. Heijde u. A. H. W. Aten jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 754 [1953]; H. B. v. d. Heijde, Vortrag Kongreß Internat. Union für Reine u. Angew. Chemie, Münster, 2.—6. Sept. 1954.

III. Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

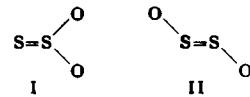
Die Gruppe der Polythionsäuren bildet in der Systematik der Schwefel-Chemie ein natürliches Bindeglied zwischen den Sulfan-Derivaten und den Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Deshalb seien die neueren Arbeiten zur Kenntnis des Systems Schwefel-Sauerstoff jetzt anschließend behandelt.

Besonders eingehend wurden hier in den letzten Jahren die Fragen nach der Identität und den Eigenschaften der niederen Schwefeloxide bearbeitet, vor allem von *Schenk*⁷⁴⁾, *Goehring*⁷⁵⁾, *Rao*⁷⁶⁾ und *Murthy*⁷⁷⁾.

Diese Verbindungen werden nach den grundlegenden Arbeiten von *Schenk* im wesentlichen nach drei Verfahren gewonnen:

1.) durch Einwirkung einer elektrischen Glimmentladung auf ein Gemisch von Schwefeldampf und SO₂ bei Drucken von einigen mm Quecksilber; 2.) durch Verbrennen von Schwefel im Sauerstoff-Strom bei niedrigen Drucken und 250—300 °C; 3.) durch Umsetzung von Thionylhalogeniden mit Halogen-entziehenden Metallen bei niedrigem Druck und höherer Temperatur. Das gebildete gasförmige Reaktionsprodukt wurde von *Schenk* zunächst als SO, später als Mischung von SO mit dimerem S₂O₂ angesehen, während für das beim Abkühlen mit flüssiger Luft erhaltene orange-rote Kondensat Polymerisation zu (SO)_x angenommen worden ist. Bei der Zersetzung der festen und gasförmigen Reaktionsprodukte wurden Polyschwefeloxide von wechselndem Sauerstoffgehalt entsprechend der allgemeinen Formel S_nO_{n-x} erhalten. Ähnliche Produkte konnten *Goehring* und *Wiebusch* durch Zusammenleiten von H₂S und SO₂ in inerten organischen Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Spuren H₂O gewinnen; ihre Zusammensetzung wurde zu S_nO₂ mit n = 8 bis 16 angegeben.

Für das dimere S₂O₂ ist 1950 von *Jones*⁷⁸⁾ auf Grund einer eingehenden Bandenanalyse des Absorptionsspektrums die Strukturformel I entsprechend einem „Thioschwefeltrioxyd“ angenommen worden.



Demgegenüber weist *Schenk*⁷⁹⁾ darauf hin, daß mit den chemischen Befunden — insbes. bei der thermischen Zersetzung des S₂O₂ — allein die symmetrische Form II in Einklang gebracht werden kann, wobei über die räumliche Anordnung im einzelnen nichts ausgesagt werden kann.

*Murthy*⁷⁷⁾ hat nun in einer Reihe von Arbeiten die Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff bei vermindertem Druck erneut sehr eingehend untersucht und die Bedingungen für optimale Ausbeuten an niederen Schwefeloxiden festgelegt. Bei Abkühlung der Reaktionsprodukte mit flüssiger Luft wurde das bekannte orange-rote, feste Kondensat beobachtet, das durch Erwärmung auf -30 °C SO₂-frei gewonnen werden konnte. Die Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen Rückstandes wurde durch thermische Zersetzung in SO₂ und Schwefel sowie durch Umsetzung mit metallischem Quecksilber zu 2 Schwefel auf 1 Sauerstoff, d. h. also zu S₂O ermittelt. Der Autor

⁷⁴⁾ P. W. Schenk, Chemiker-Ztg. 67, 251 [1943], daselbst vollständige Literaturübersicht; Z. anorg. allg. Chem. 248, 297 [1941]; Z. physik. Chem. B 51, 113 [1942]; P. W. Schenk, F. Thoma u. E. Böhm, Mh. Chemie 81, 907 [1960].

⁷⁵⁾ M. Goehring u. K. D. Wiebusch, Z. anorg. allg. Chem. 257, 227 [1948].

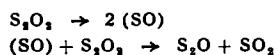
⁷⁶⁾ B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. 10, 491 [1939].

⁷⁷⁾ A. R. V. Murthy u. B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. 34, 283 [1951]; A. R. V. Murthy, ebenda 36, 388, 425, 537 [1952]; A. R. V. Murthy, Vortrag Kongreß Internat. Union für Reine u. Angew. Chemie, Münster, 2.—6. Sept. 1954.

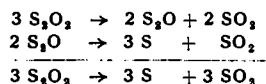
⁷⁸⁾ A. V. Jones, J. chem. Physics 18, 1263 [1950].

⁷⁹⁾ P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 270, 301 [1952].

diskutiert dann im einzelnen die Frage, ob dieses Dischwefelmonoxyd S_2O als Primärprodukt der Verbrennung oder auf Grund einer zuerst von *Rao* angegebenen Umsetzung zwischen SO und S_2O_2 gebildet worden ist:



Nach diesem Reaktionsmechanismus entsteht SO nur als instabiles Dissoziationsprodukt, das sich sofort mit überschüssigem S_2O_2 weiter zu S_2O und SO_2 umsetzt. Zur Klärung der Verhältnisse wird von *Murthy* die thermische Zersetzung der erhaltenen Verbrennungsprodukte bei konstanter Temperatur untersucht und die dabei auftretende Druckänderung messend verfolgt. Die in Frage stehenden Zersetzungsreaktionen sind die folgenden:

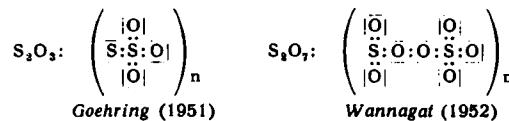


Bei Anwesenheit von S_2O_2 allein wäre zunächst eine Druckerhöhung um ein Drittel seines anfänglichen Partialdruckes zu erwarten. Mit zunehmender Zersetzung des gebildeten S_2O sollte wegen des damit verbundenen Druckabfalls schließlich wieder der Anfangsdruck erreicht werden, wie dies aus der Bruttoreaktionsgleichung zu ersehen ist. Beobachtet wurde nun tatsächlich ein anfänglicher Anstieg des Druckes und ein etwas später einsetzender Abfall, der jedoch nach vollständiger Zersetzung des S_2O bei allen Versuchen zu Endwerten führte, die unter dem Ausgangsdruck des Systems lagen. Der Autor schließt daraus, daß eine gewisse Menge S_2O in den Verbrennungsprodukten von vornherein vorlag. Die Messungen werden dementsprechend auch quantitativ zu einer Berechnung des Mengenverhältnisses von primär gebildetem S_2O zu S_2O_2 ausgewertet, das zwischen 1,05 und 1,5 in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen liegt. Auf Grund von spektroskopischen Befunden wird angenommen, daß monomeres SO in den gasförmigen Reaktionsprodukten nicht in merklicher Konzentration enthalten ist.

Allerdings muß demgegenüber eine Arbeit von *Evans, Scott* und *Huston*⁷⁰⁾, gleichfalls aus dem Jahre 1952 erwähnt werden, die aus Untersuchungen über das in der Glimmentladung aus S und SO_2 gewonnene Reaktionsprodukt schließen, daß dieses aus einem Gemisch von SO und S_2O_2 besteht, welches nach Verlassen des Entladungsrohres keine merkliche weitere Dimerisierung erleidet. Eine Klärung dieser unterschiedlichen Befunde wird nur durch neue experimentelle Untersuchungen über diese zweifellos außerordentlich komplexen Reaktionsprozesse möglich sein.

Von *Murthy*⁶⁷⁾ werden dann in einer Reihe weiterer Arbeiten die Reaktionen sowohl der Verbrennungsprodukte (d. h. der Mischung $S_2O_2 + S_2O$) als auch des Dischwefelmonoxyds allein eingehend studiert, auf die hier nur hingewiesen werden soll.

2.) Von weiteren Untersuchungen über das System Schwefel-Sauerstoff sind noch die Arbeiten von *Goehring*⁷¹⁾ über das S_2O_3 und von *Wannagat*⁷²⁾ über das S_3O , zu erwähnen, durch welche die Eigenschaften und insbesondere die Fragen nach der Konstitution dieser Verbindungen einer endgültigen Klärung zugeführt werden konnten. Im folgenden sind die von den genannten Autoren vorgeschlagenen Strukturformeln dieser Verbindungen wiedergegeben.



Das S_2O_3 stellt demnach ein polymeres Addukt von Schwefel an SO_3 dar. Das S_3O ist gleichfalls eine polymere, kettenförmig gebaute Substanz, die sich vom β - SO_3 durch teilweisen Ersatz der Sauerstoff-Brücken durch O_2 -Brücken ableitet, welche in der Makromolekül statistisch verteilt sind.

Eingeg. am 24. März 1955 [A 649]

⁷⁰⁾ E. A. Evans, A. B. Scott u. J. L. Huston, J. Amer. chem. Soc. 74, 5525 [1952].

⁷¹⁾ M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 265, 312 [1951].

⁷²⁾ U. Wannagat, ebenda 268, 69 [1952].

Zur Kenntnis der Schwefel-Modifikationen

Von Prof. Dr. PETER W. SCHENK*

Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A.G., Hannover

Beim Abschrecken hoherhitzter Schwefel-Schmelzen entsteht der in Schwefelkohlenstoff unlösliche S_{μ} . Abschrecktemperatur und Anwesenheit von Verunreinigungen bestimmen den Anteil an S_{μ} in der abgeschreckten Schmelze. Der zunächst plastische S_{μ} erhärtet, wobei er kristallin wird. Er ist lichtempfindlich und wandelt sich besonders bei erhöhter Temperatur in gewöhnlichen Schwefel um.

Viscositätsverhalten und S_{μ} -Bildung in der Schwefel-Schmelze werden gedeutet.

Einleitung

Durch Abschrecken einer auf über 200 °C erhitzten Schwefel-Schmelze oder von Schwefel-Dampf erhält man bekanntlich eine plastisch-elastische Zustandsform des Schwefels, die in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich ist und ein etwas satteres Gelb als der normale Schwefel zeigt. Der Farbvertiefung entspricht eine etwas größere elektrische Leitfähigkeit des unlöslichen Schwefels gegenüber dem löslichen.

Der unlösliche Anteil wird nach dem Vorschlag von *A. Smith*¹⁾ gewöhnlich als S_{μ} bezeichnet, während der lösliche Anteil ziemlich summarisch als S_{λ} zusammengefaßt

wird. Die genauere Untersuchung des löslichen Anteils hat jedoch ergeben, daß in ihm mindestens zwei Schwefel-Formen mit verschiedener Löslichkeit enthalten sind, deren eine aus der CS_2 -Lösung bei Tiefkühlung als normaler rhombischer Schwefel auskristallisiert, während die andere in Lösung bleibt und beim Einengen als zähe bis ölige tiefgelbe Masse erhalten werden kann. Sie wird nach *A. H. W. Aten*²⁾ als S_{η} bezeichnet und wandelt sich allmählich in S_{μ} um. Sie ist auch dafür verantwortlich, daß Schwefel je nach der thermischen Vorgeschichte einen Schmelzpunkt zwischen 119,25 °C, dem „idealen“ und 114,5 °C, dem „natürlichen“ Schmelzpunkt zeigt³⁾. Der

²⁾ A. H. W. Aten, ebenda 83, 442 [1913]; 86, 1 [1914]; 88, 337 [1914].

³⁾ E. Beckmann u. C. R. Platzmann, Z. anorg. allg. Chem. 102, 201 [1918]. C. R. Platzmann, Bull. Chem. Soc. Japan 5, 43 [1930].

*) Zusammenfassung; erscheint ausführlich an anderer Stelle.
1) A. Smith, Z. physik. Chem. 54, 257 [1906].