

## Neues aus der Chemie der niederen Schwefeloxyde [1]

VON PROF. DR. P. W. SCHENK UND DIPL.-CHEM. R. STEUDEL

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN

Frau Professor Erika Cremer zum 65. Geburtstag gewidmet

*In der Chemie der niederen Schwefeloxyde sind in jüngster Zeit wesentliche Fortschritte sowohl auf präparativem Gebiet als auch durch Anwendung moderner physikalischer Untersuchungsmethoden erzielt worden. Es werden daher die bisherigen Erkenntnisse über die Verbindungen SO, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die Gruppe der Polyschwefeloxyde zusammengestellt und kritisch verglichen.*

### Definition

Als niedere Schwefeloxyde sollen im folgenden solche Oxyde des Schwefels bezeichnet werden, bei denen der Schwefel eine Oxydationsstufe  $z \leq 2$  einnimmt. Das am Ende der Arbeit kurz besprochene S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gehört daher nicht in diese Gruppe, zumal der Schwefel in dieser Verbindung offensichtlich in zwei sehr verschiedenen Oxydationsstufen vorliegt. Dagegen gehören die Oxyde SO, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O und die Polyschwefeloxyde der allgemeinen Formel (S<sub>n</sub>O)<sub>m</sub> mit  $n > 2$  hierher. Zu den Polyschwefeloxyden zählen nach ihren Eigenschaften auch solche Verbindungen, die neben Schwefel und Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten. Wir bezeichnen sie hier als Polysulfanoxyde.

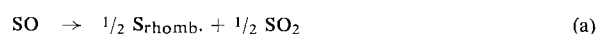
### A. Schwefelmonoxyd SO

#### I. Stabilität des SO

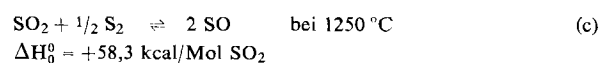
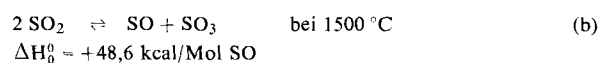
Der elektronische Grundzustand des Moleküls SO ist wie der von O<sub>2</sub> und S<sub>2</sub> nach dem UV- und Mikrowellen-Spektrum ein <sup>3</sup>Σ-Zustand [2–5]. Hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität bestehen jedoch große Unterschiede, denn im Gegensatz zum O<sub>2</sub> ist das SO – sowohl im Hinblick auf einen Zerfall in die Elemente als auch in

Schwefel und SO<sub>2</sub> – thermodynamisch instabil. Die Enthalpie der Bildung aus den Elementen im Normalzustand ist noch nicht ganz sicher bekannt, beträgt aber annähernd null ( $\Delta H_0^0 = +1,6$  kcal/Mol [6]).

Die Enthalpie der Zerfallsreaktion (a) beträgt  $\Delta H_0^0 = -36,8$  kcal/Mol. In Übereinstimmung damit ist das SO



– ebenso wie das S<sub>2</sub> – nur bei hohen Temperaturen in einer Gleichgewichtskonzentration vorhanden. Die Un-



tersuchungen von Gleichgewichten wie in Gl. (b) und (c) lieferte die Bildungsenthalpie des Schwefelmonoxyds [9, 10].

[4] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry u. W. Gordy, Bull. Amer. phys. Soc. 9, 488 (1964); M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook u. W. Gordy, J. chem. Physics 41, 1687 (1964).

[5] A. B. Scott, J. Amer. chem. Soc. 71, 3145 (1949).

[6] Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Enthalpiewerte sind der Arbeit [7] entnommen oder aus den dort angegebenen Daten berechnet worden; siehe auch [8].

[7] R. Steudel u. P. W. Schenk, Z. physik. Chem. NF 43, 33 (1964).

[8] R. Hagemann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 899, 1102 (1962); Commissariat l'Energie Atomique (France) Rapp. Nr. 2398 (1964).

[9] G. St. Pierre u. J. Chipman, J. Amer. chem. Soc. 76, 4787 (1954).

[10] E. W. Dewing u. F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc. 54, 679 (1958).

[1] Eine ältere Übersicht findet sich bei P. W. Schenk, Chemiker-Ztg. 67, 251, 273 (1943).

[2] E. V. Martin, Physic. Rev. 41, 167 (1932).

[3] A. L. Myerson, F. R. Taylor u. P. L. Hanst, J. chem. Physics 26, 1309 (1957).

Eine thermodynamische Berechnung der Gleichgewichte (c) bis (e) findet sich in der Literatur [1] auf der Basis



älterer Daten für die Reaktionsenthalpien. Danach dissoziiert  $\text{SO}_2$  erst bei sehr hohen Temperaturen merklich sowohl in  $\text{S}_2 + \text{O}_2$  als auch in  $\text{SO} + \text{O}_2$ . Lediglich das Gleichgewicht (d) liegt bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten Seite [1]. Nach neuen Berechnungen sind im Gleichgewicht (c) bei  $1500^\circ\text{C}$  und 7,6 Torr 16 % SO vorhanden.

Das Schwefelmonoxyd erweist sich als echtes Biradikal, das äußerst reaktionsfähig ist und sofort in Schwefel oder  $\text{S}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  zerfällt. Um sein intermediäres Auftreten nachzuweisen, müssen daher schonende Reaktionsbedingungen (Gasphase, geringer Druck) eingehalten und empfindliche physikalische Meßmethoden (siehe Tab. 1) angewendet werden. In manchen Fällen gelingt es, die SO-Bildung indirekt durch das Folgeprodukt  $\text{S}_2\text{O}$  nachzuweisen.

## II. Bildung des SO

Die Bildungsweisen des Schwefelmonoxyds als Zwischenprodukt sind in Tabelle 1 zusammen mit den Nachweismethoden angeführt und im folgenden besprochen.



SO bildet sich aus  $\text{SO}_2$  nach Gl. (f). Für die Spaltungsreaktion (f) sind ca. 131 kcal/Mol nötig [7]; sie bedarf



daher energiereicher Strahlung, elektrischer Entladung oder hoher Temperatur. Nach der Energieaufnahme  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^*$  sind die Folgereaktionen (g) und (h) möglich [11].

[11] A. G. Gaydon, G. H. Kimbell u. H. B. Palmer, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 276, 461 (1963).

[12] R. G. W. Norrish u. G. A. Oldershaw, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 249, 498 (1958).

[13] P. Warneck, F. F. Marmo u. J. O. Sullivan, J. chem. Physics 40, 1132 (1964).

[14] W. G. Rothschild, J. Amer. chem. Soc. 86, 1307 (1964).

[15] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 211, 150 (1933).

[16] J. M. Daniels u. P. B. Dorain, J. chem. Physics 40, 1160 (1964).

[17] P. W. Schenk u. W. Holst, Z. anorg. allg. Chem. 319, 337 (1963).

[18] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 222, 177 (1935).

[19] P. W. Schenk u. H. Triebel, Z. anorg. allg. Chem. 229, 305 (1936).

[20] G. Pannetier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 478 (1949).

[21] T. M. Sugden, E. M. Bulewicz u. A. Demerdache: Proceedings Internat. Symposium on Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere, San Francisco, Calif., 1961, S. 89; Chem. Abstr. 56, 13 583 (1962).

[22] P. W. Schenk u. H. Bloching, Chem. Ber. 92, 2333 (1959).

[23] P. W. Schenk u. R. Steudel, unveröffentlichte Versuche.

Tabelle 1. Zur Bildung und zum Nachweis des Schwefelmonoxyds.

Ausgangsprodukt	Reaktion	SO-Nachweis	Lit.
$\text{SO}_2$ [a]	UV-Photolyse; $\gamma$ -Photolyse	UV-Spektrum S-Abscheidung	[12–14]
$\text{SO}_2$ [b]	Glimmentladung; HF-Entladung; MW-Entladung	$\text{S}_2\text{O}$ ; MW-Spektrum; ESR-Spektrum	[4, 15–17]
$\text{SO}_2$ $\text{SO}_2$ [c]	Stoßwellen therm. Dissoz.	UV-Spektrum $\text{S}_2\text{O}$ ; UV-Spektrum	[11] [18–21] [21]
$\text{SO}_3$	UV-Photolyse	UV-Spektrum	[12]
$\text{SOX}_2$	therm. Dissoz. [d] Enthalogeniery.	$\text{S}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}$	[19, 22] [19, 23, 24]
Sulfite	Therm. Zers.	$\text{S}_2\text{O}$ [e]	[25]
Sulfide	Rösten [f]	$\text{S}_2\text{O}$ [g]	[23, 26]
$\text{H}_2\text{S}$	Photolyse mit $\text{O}_2$ mit O-Atomen	UV-Spekt.; Mas- senspekt.; $\text{S}_2\text{O}$ ESR-Spektrum; Massenspekt.	[27–29] [30, 31]
$\text{CS}_2$ , COS	Photolyse od. Ver- brennung mit $\text{O}_2$	UV-Spekt.; Mas- senspekt.; $\text{S}_2\text{O}$	[3, 27, 32, 33]
COS	mit O-Atomen	Massenspekt.	[31, 34]
Schwefel	Verbrennung mit $\text{O}_2$ [h]	$\text{S}_2\text{O}$	[24, 33]
Schwefel Schwefel	mit CuO mit $\text{SO}_2$ therm.; elekt. Entladung [i]	$\text{S}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}$	[35] [15, 36, 37]
Schwefel (fest)	mit O-Atomen; HF- oder Glimm- Entladung mit $\text{O}_2$	Massenspekt.; $\text{S}_2\text{O}$ , MW-Spektrum	[4, 8, 31, 38, 39]
Polyschwefel- oxyde u. Polysulfan- oxyde	Therm. Zers.	$\text{S}_2\text{O}$	[40–42]

[a] UV-Photolyse bei 10 bis 100 Torr. — Die  $\gamma$ -Photolyse von flüssigem  $\text{SO}_2$  führt zu Schwefel und  $\text{SO}_3$  als Endprodukten [14].

[b] Elektrische Entladungen in  $\text{SO}_2$  bei 0,01 bis 1 Torr. — Besonders hohe SO-Konzentrationen (bis 100 %) erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel im Entladungsrohr, entsprechend dem Gleichgewicht (c) [17].

[c] Thermische Dissoziation von  $\text{SO}_2$  am Nernststift oder im Lichtbogen (im zweiten Fall in Gegenwart von Schwefeldampf).

[d] Die Zersetzungstemperatur der Thionylhalogenide nimmt in der Reihenfolge  $\text{SOCl}_2 > \text{SOBr}_2 > \text{SO}(\text{CN})_2 > \text{SO}(\text{SCN})_2$  ab [22].

[e]  $\text{S}_2\text{O}$ -Nachweis durch Sulfid-Bildung mit  $\text{Ag}^+$ -Lösung [25].

[f] Bei Temperaturen bis  $435^\circ\text{C}$  und einem  $\text{O}_2$ -Druck von 0,1 bis 4 Torr werden Pyrit und Zinksulfid nur zu  $\text{SO}_2$  und Metalloxyd abgeröstet. Lediglich aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  entsteht etwas  $\text{S}_2\text{O}$  [23].

[g] Nachweis des  $\text{S}_2\text{O}$  durch sein UV-Absorptionsspektrum.

[h] Mit reinem Sauerstoff bei 10–40 Torr.

[i] Die SO-Bildung kann quantitativ sein. Das abströmende Gas besteht aus einem stöchiometrischen Gemisch (1:1) von  $\text{S}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  [15, 19, 27, 36, 37, 40].

[24] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 113 (1933).

[25] C. C. Bisi u. A. Clevici, Gazz. chim. ital. 93, 1444 (1963); Chem. Abstr. 60, 11 602 (1964).

[26] N. P. Dijew et al., Arb. Inst. Met. Akad. Wiss. UdSSR, Sect. Ural, Samml. Arb. 1, 17 (1957); Chem. Abstr. 53, 21 085 (1959).

[27] J. J. McGarvey u. W. D. McGrath, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 278, 490 (1963).

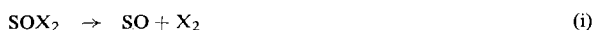
[28] D. G. H. Marsden, Canad. J. Chem. 41, 2607 (1963).

[29] N. M. Emanuel, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 1137 (1948); Chem. Abstr. 42, 7142 (1948); G. Markovich u. N. M. Emanuel, J. physik. Chem. (russ.) 21, 1251, 1259 (1947); Chem. Abstr. 42, 5313 (1948); N. N. Semenov: Some Problems of Chemical Kinetics and Reactions. Pergamon Press, London 1959.

[30] C. C. McDonald, J. chem. Physics 39, 2587 (1963).

[31] G. Liuti, S. Dondes u. P. Harteck: Abstract 40T, Division of Physical Chemistry, American Chemical Society, New York, Sept. 1963.

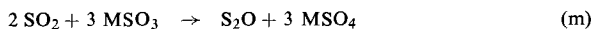
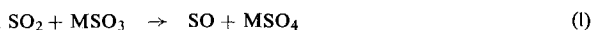
Die SO-Bildung aus  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$ ,  $\text{SO}(\text{CN})_2$  und  $\text{SO}(\text{SCN})_2$  gelingt durch thermische Zersetzung nach



Gl. (i), oder durch Enthalogenisieren von Thionylchlorid oder -bromid etwa mit Silber oder Antimon nach Gl. (k) bei 100 bis 400 °C und Drucken um 1 Torr.



Bei der Zersetzung der Sulfite von Sc, Y, La u. a. im  $\text{N}_2$ -Strom bei 300 bis 800 °C entstehen SO und  $\text{S}_2\text{O}$  nach



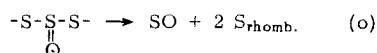
Das Rösten von Sulfiden im sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom bei 700 bis 1000 °C führt zu  $\text{S}_2\text{O}$  [26], das zweifellos aus primär gebildetem SO entstanden ist.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Metalloxyden mit Schwefel im Vakuum entsteht z. B. nach Gl. (n) über Schwefelmonoxyd Dischwefelmonoxyd, das als solches nachgewiesen wird [35].



Am Nernststift, in der Glimmentladung und im Hochspannungslichtbogen entstehen bei Drucken zwischen 0,1 und 100 Torr in Gemischen von Schwefeldampf und  $\text{SO}_2$  hohe SO-Konzentrationen, die durch ihr Folgeprodukt  $\text{S}_2\text{O}$  nachgewiesen werden können.

SO entwickelt sich aus festen Polyschwefeloxyden bei der trockenen Destillation im Vakuum, etwa nach Gl. (o).



### III. Eigenschaften des SO

Zur Untersuchung seines Zerfalls wurde SO nach folgenden Methoden hergestellt: Photolyse des  $\text{SO}_2$  [12], Photolyse eines  $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ -Gemisches [27, 28], Verbrennung von  $\text{CS}_2$  und COS mit  $\text{O}_2$  bzw. atomarem Sauerstoff [3, 27, 32, 34]. (Reaktionsbedingungen: Temperaturen zwischen 20 und 3000 °C und Drucke von 0,1 bis 100 Torr.) Übereinstimmend war nach etwa 1 bis 10 msec. das SO nicht mehr nachweisbar.

Schwefelmonoxyd zerfällt spontan nach Gleichung (a) in Schwefel und Schwefeldioxyd. Unterhalb etwa 100 °C

[32] J. Akriche, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 60, 732 (1963).

[33] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 220, 268 (1934).

[34] J. O. Sullivan u. P. Warneck, Bunsengesellschaft, Berlin, 8. Mai 1964; Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[35] A. R. V. Murthy, Nature (London) 193, 773 (1962); S. R. Satyanarayana u. A. R. V. Murthy, Z. anorg. allg. Chem. 330, 245 (1964); Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 59, 263 (1964).

[36] H. Cordes u. P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 214, 33 (1933).

[37] H. Cordes u. P. W. Schenk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 594 (1933).

[38] P. W. Schenk, Z. physik. Chem. B 51, 113 (1942).

[39] F. X. Powell u. D. R. Lide, J. chem. Physics 41, 1413 (1964).

[40] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 233, 385 (1937).

[41] P. W. Schenk u. W. Kretschmer, Angew. Chem. 74, 695 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 550 (1962).

[42] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 248, 297 (1941).

und 100 Torr gelingt es dabei jedoch, mehrere Zwischenprodukte zu fassen. So entsteht nach der Bruttogleichung



(p) als unmittelbares SO-Folgeprodukt ein äquimolares  $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch, welches lange Zeit für das Schwefelmonoxyd selbst gehalten wurde.

Dischwefelmonoxyd  $\text{S}_2\text{O}$  ist im Gemisch mit  $\text{SO}_2$  1933 erstmals dargestellt worden [15, 24, 36]. Aus der Synthesemethode (Einwirken einer Glimm-Entladung auf  $\text{SO}_2$ ; Enthalogenisierung von  $\text{SOX}_2$ ) sowie der konstanten Zusammensetzung des Gasgemisches  $\text{S}:\text{O} = 1:1$  wurde ihm zunächst die Formel SO zugeschrieben. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben jedoch einen Wert um 70 [42], statt 48 für SO, und die Volumenkontraktion beim Zerfall des Gases in Schwefel und  $\text{SO}_2$  nach Gleichung (a) erfolgte nicht im Verhältnis 2:1, sondern 4:3 [18, 42, 43]. Diese Ergebnisse waren mit der einfachen Formel SO nicht zu vereinbaren und führten zur Annahme einer teilweisen, irreversiblen Dimerisierung nach  $2 \text{SO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_2$  oder einer Disproportionierung nach Gl. (p) [42, 44]. Aufpräparativem Weg war um 1940 keine Entscheidung möglich. Einige Arbeiten schienen das Vorhandensein von  $\text{S}_2\text{O}_2$  zu beweisen [29, 45, 47a] (vgl. dazu die Kritik Schenks [46, 47b]), doch konnten Meschi und Myers 1956 massenspektroskopisch zeigen, daß ein äquimolares Gemisch von  $\text{S}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  vorlag [48].

Die Angaben in der älteren Literatur über die präparative Darstellung und Isolierung eines stabilen Gases SO oder  $\text{S}_2\text{O}_2$  sowie dessen Eigenschaften sind daher irrtümlich und beziehen sich auf das  $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch [49, 49a].

Wegen des schnellen Zerfalls des Schwefelmonoxyds sind seine chemischen Eigenschaften bisher fast unbekannt. Lediglich über den Zerfall selbst, nach der Bruttogleichung (p), liegen einige Angaben vor. Gleichung (p) wird bewiesen durch die konstante Zusammensetzung des Gases ( $\text{S}:\text{O} = 1:1$ ) [17], sein mittleres Molekulargewicht von ca. 70 (ber. 72) [42] und durch gleiche Intensität der  $\text{S}_2\text{O}$ - und  $\text{SO}_2$ -Banden im Massenspektrum [31].

Wie die kurze Lebensdauer ( $\tau_{1/2} \approx 2 \text{ msec}$ ) [34] des SO zeigt, verläuft die Disproportionierung außerordentlich schnell, und zwar auch bei Drucken unter 1 Torr. Versuche, das SO unmittelbar nach der Entstehung auszufrieren, führten bisher nur zum  $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch.

### IV. Reaktionsmechanismus des SO-Zerfalls

Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist eine direkte Dreierstoßreaktion (p) auszuschließen. Der erste Schritt ist daher wahrscheinlich eine Dimerisierung nach Gl. (q), die durch den kürzlich gelungenen Nach-

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

[44] B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 10, 491 (1939); Chem. Abstr. 34, 3198 (1940).

[45] A. Jakovleva u. W. Kondratjew, Acta physicochim. URSS 2, 241 (1940); J. Kondratjew u. W. Kondratjew, J. physik. Chem. (russ.) 14, 1528 (1940).

[46] P. W. Schenk, Z. physik. Chem. B 52, 295 (1942).

[47a] A. V. Jones, J. chem. Physics 18, 1263 (1950).

[47b] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 270, 301 (1952).

[48] D. J. Meschi u. R. J. Myers, J. Amer. chem. Soc. 78, 6220 (1956).

[49] Es handelt sich um die Arbeiten: [1], [3], [15], [18], [19], [24], [26], [29], [33], [36], [37], [38], [40], [42], [43], [45], [46], [47a], [47b], [56], [59], [61], [62], [64], [65], [91].

[49a] Neuerdings gelang es, eine bei tiefer Temperatur gelbe Substanz zu isolieren. Wahrscheinlich handelt es sich um kondensiertes SO [23].



weis des  $(\text{SO})_2$  wahrscheinlich gemacht wird und wegen dessen geringer Bindungsenergie als Zweierstoßreaktion verlaufen kann. (siehe Abschn. B).

Für den raschen Zerfall des  $(\text{SO})_2$  scheiden die verschiedentlich vorgeschlagenen Reaktionen (r) und (s) als



endotherm aus. Die letzte Möglichkeit wäre ein Zerfall nach Gl. (t).

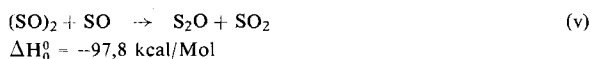


Die Enthalpie der Reaktion (t) ist fast null. Aber selbst wenn die Reaktion energetisch möglich wäre, führt sie doch nicht zum  $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch, sofern nicht die S-Atome quantitativ nach Gl. (u) weiterreagieren. Die Re-



aktion (u) ist aber nicht nur unwahrscheinlich, sondern auch nur als Wand- oder Dreierstoßreaktion denkbar. Damit scheidet Reaktion (t) ebenfalls aus.

Es bleibt daher keine andere Möglichkeit als dem  $(\text{SO})_2$  im Gleichgewicht mit dem monomeren SO eine genü-



gend lange Lebensdauer zuzuschreiben, bis es nach Gl. (v) reagieren kann.

Im Einklang mit dem Mechanismus (v) steht folgende Beobachtung: Bietet man Schwefelmonoxyd während seines Zerfalls einen Überschuß an Schwefeldampf an, so gelingt es, die Disproportionierung teilweise durch



die Konkurrenzreaktion (w) auszuschalten. Man erhält  $\text{S}_2\text{O}$  in 85-proz. Reinheit [17].

Die Bindungsstärke im Schwefelmonoxyd übertrifft die im  $\text{O}_2$  und  $\text{S}_2$ , wie ein Vergleich der Dissoziationsenergien  $D_0$  [7] in Tabelle 2 zeigt. In Tabelle 2 sind außerdem die Atomabstände  $r$ , die Kraftkonstanten  $k$  sowie die daraus berechneten Bindungsgrade  $n$  zusammengestellt.

Tabelle 2. Dissoziationsenergien, Bindungsabstände, Kraftkonstanten und Bindungsgrade in  $\text{O}_2$ , SO und  $\text{S}_2$ .

	$D_0$ [kcal/Mol]	$r$ [Å]	$k$ [mdyn/Å]	$n$	Lit.
O—O	118,0	1,208	11,39	1,45	[50]
S—O	123,5	1,481	7,94	1,98	[39, 51]
S—S	101,5	1,893	4,99	2,00	[52]

[50] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

[51] W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. (London), Sect. A 200, 409 (1950).

[52] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 414.

## B. Dimeres Schwefelmonoxyd $(\text{SO})_2$

Ein Molekül  $\text{S}_2\text{O}_2$  ist erst neuerdings bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Schwefel,  $\text{H}_2\text{S}$  und COS gefunden worden. Das Spektrum der Reaktionsprodukte zeigte neben der Bande für SO Banden für  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_2\text{O}_2$  im Intensitätsverhältnis 1:1:0,04. Die Bande bei der Masse 96 ist dem  $\text{S}_2\text{O}_2$  zuzuordnen, da eine weitere Bande bei der Masse 98 in einem Intensitätsverhältnis auftritt, wie es dem doppelten natürlichen  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis entspricht. Dies beweist eine Molekel mit 2 S-Atomen [31]. Obwohl über die Natur der neuen Verbindung nichts Näheres bekannt ist, darf man wahrscheinlich ein dem dimeren  $\text{O}_2$  – dem  $\text{O}_4$  – analoges Molekül annehmen. Man verwendet daher besser die Formel  $(\text{SO})_2$ . Wegen der geringen Bildungsenthalpie können solche Dimere (im Fall des  $\text{O}_4$ :  $\Delta H_0^\circ = -0,13 \text{ kcal/Mol}$ )



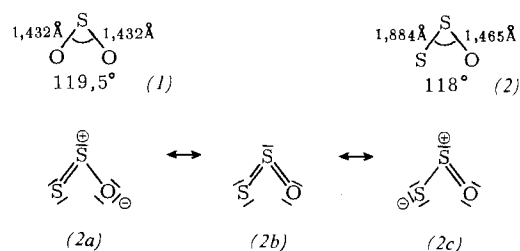
bei einem Zweierstoß (x) entstehen, wenn der Energieüberschuß in inneren Freiheitsgraden gespeichert wird.

Nach Gleichgewicht (x) kann man das  $(\text{SO})_2$  nur dann im Massenspektrum erwarten, wenn man naszierendes SO untersucht, denn eine Sekunde reicht zur vollständigen Disproportionierung des SO aus [8, 48].

## C. Dischwefelmonoxyd $\text{S}_2\text{O}$

### I. Stabilität des $\text{S}_2\text{O}$

Das Molekül  $\text{S}_2\text{O}$  (2) hat nach dem Mikrowellenspektrum eine dem  $\text{SO}_2$  (1) analoge Struktur [53].



Die Bindungsdipolmomente wurden zu  $\mu_{\text{SS}} = 0,30 \text{ D}$  und  $\mu_{\text{SO}} = 1,58 \text{ D}$  berechnet; das Gesamtmoment beträgt  $\mu_{\text{S}_2\text{O}} = 1,47 \text{ D}$ , wobei die Einzelmomente verschiedenes Vorzeichen haben [53]. Die Grenzstruktur (2c) kann daher am Grundzustand nur geringen Anteil haben, und der Bindungsgrad  $n$  der S—S-Bindung sollte nahe bei 2 liegen. Für die S—O-Bindung hat Giguère [54] mit den Formeln von Moffitt [51]  $n = 1,80$  berechnet.

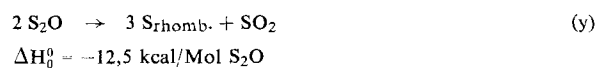
Die Normalenthalpie der  $\text{S}_2\text{O}$ -Bildung berechnet sich aus der scharfen Prädissoziationsgrenze zu  $\Delta H_0^\circ = -22,7 \text{ kcal/Mol}$ . Die Dissoziationsenergie der S—S-Bindung beträgt  $D_0(\text{OS—S}) = 90,5 \text{ kcal/Mol}$ , die der S—O-Bindung  $D_0(\text{SS—O}) = 112,5 \text{ kcal/Mol}$  [7]. Aus dem Er-

[53] D. J. Meschi u. R. J. Myers, J. molecular Spectroscopy 3, 405 (1959).

[54] P. A. Giguère, J. physic. Chem. 64, 190 (1960).

scheinungspotential des  $\text{SO}^+$  aus  $\text{S}_2\text{O}$  sowie nach Gleichgewichtsmessungen an Schwefeldampf/ $\text{SO}_2$ -Gemischen wurde neuerdings  $\Delta H_0^\circ = -9,6 \text{ kcal/Mol}$  berechnet. Das  $\text{S}_2\text{O}$  ist danach thermodynamisch stabil; es neigt jedoch stark zur Polymerisation.

Thermisch zerfällt  $\text{S}_2\text{O}$  nach Gl. (y) zu Schwefel und  $\text{SO}_2$ .



Die gravimetrische Bestimmung des so entstandenen Schwefels wird zur quantitativen  $\text{S}_2\text{O}$ -Analyse herangezogen. (Nach vollständiger Zersetzung des zunächst gebildeten Polyschwefeloxyds über  $100^\circ\text{C}$  [40]).

Dischwefelmonoxyd ist in der Gasphase nur bei Drucken um 1 Torr einige Stunden bis Tage haltbar [40]. Das Molekulargewicht entspricht der einfachen Formel  $\text{S}_2\text{O}$  [42]. Die Zersetzung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt und ist bei  $180^\circ\text{C}$  in einer Minute quantitativ [36]. In kondensierten Phasen ist das freie  $\text{S}_2\text{O}$  nicht beständig; stets bilden sich Polyschwefeloxyde.

Für den qualitativen  $\text{S}_2\text{O}$ -Nachweis stehen sehr empfindliche Verfahren zur Verfügung: Durch Kondensation des  $\text{S}_2\text{O}$ -haltigen Gases bei  $-195,8^\circ\text{C}$  (fl.  $\text{N}_2$ ) entsteht ein oranges bis dunkelrotes Kondensat. So lassen sich bereits 5 bis 10 %  $\text{S}_2\text{O}$  in einem Gasgemisch erkennen; mit steigendem  $\text{S}_2\text{O}$ -Gehalt vertieft sich die Farbe. Das rote Kondensat erfährt beim Auftauen zwischen  $-150$  und  $-100^\circ\text{C}$  einen charakteristischen Farbwechsel nach gelb [23,55]; bei Zimmertemperatur bleibt neben  $\text{SO}_2$  festes tiefgelbes Polyschwefeloxyd zurück. Bei geringen  $\text{S}_2\text{O}$ -Mengen fällt das Polyschwefeloxyd in der Kühlfalle als gelber bis weißgelber Ring an, der seinerseits ein sehr empfindlicher Hinweis auf  $\text{S}_2\text{O}$  ist, wenn man eine große Gasmenge kondensiert hat [19].

Eindeutig und besonders empfindlich ist der Nachweis durch das UV-Absorptionsspektrum, das bei einer Schichtdicke von 100 cm  $\text{S}_2\text{O}$  bis herab zu einem Partialdruck von  $10^{-3}$  Torr nachzuweisen gestattet. Die intensivsten Banden liegen zwischen 2800 und 3200 Å [15, 40, 47a, 56].

Jones [47a] entdeckte im IR-Spektrum des  $\text{S}_2\text{O}$ , das er für  $\text{S}_2\text{O}_2$  hielt, zwei Absorptionsgebiete bei 679 und  $1165 \text{ cm}^{-1}$ , die der S-S- bzw. S-O-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Die Deformationsschwingung liegt bei  $387 \text{ cm}^{-1}$  [53].

## II. Bildung des $\text{S}_2\text{O}$

Dischwefelmonoxyd ist auf zwei Wegen zugänglich:

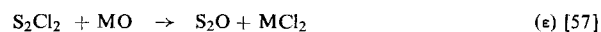
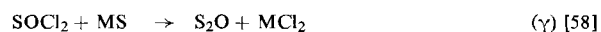
1. Durch Disproportionierung oder „Aufschwefelung“ von Schwefelmonoxyd nach Gl. (z) bzw. Gl. (x).



[55] R. Steudel, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1963.

[56] H. Cordes, Z. Physik 105, 251 (1937).

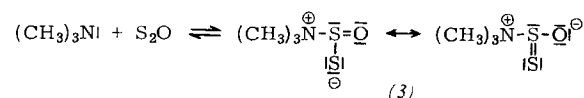
2. Durch direkte Synthese nach den Gleichungen (β) bis (ε).



Bei den Synthesen (γ) und (ε) werden die gasförmigen Komponenten Thionylchlorid oder Dischwefeldichlorid bei ca. 1 Torr über die erhitzten Metallsulfide (z. B.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) bzw. Metalloxyde (z. B.  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ) geleitet. Ein Teil des  $\text{S}_2\text{O}$  zerfällt am Metallsulfid unter  $\text{SO}_2$ -Bildung [59]. Sind beide Reaktionspartner gasförmig, so läßt man das Gasgemisch bei ca. 1 Torr rasch durch einen heißen Ofen strömen und kondensiert danach in einer Kühlfalle. Die Reaktionen (β), (δ) und (ε) verlaufen nur unvollkommen. Dischwefelmonoxyd konnte bisher nur neben  $\text{SO}_2$  und in einer Reinheit bis zu 97 % erhalten werden [58].

## III. Eigenschaften des $\text{S}_2\text{O}$

Die auffälligste Eigenschaft des Dischwefelmonoxyds ist seine Polymerisationsfähigkeit, wodurch Phasengleichgewichte und damit die Charakterisierung der Substanz durch Schmelz- oder Siedepunkt verhindert werden. Das beim Kondensieren in flüssigem Stickstoff entstehende dunkelrote Kondensat verdankt seine Farbe wahrscheinlich dem eingefrorenen monomeren  $\text{S}_2\text{O}$ . Wie das analog gebaute  $\text{SO}_2$  reagiert  $\text{S}_2\text{O}$  mit Trimethylamin zu einem kristallisierten Donator-Acceptor-Komplex (3), der mit seinen Komponenten im Gleichgewicht steht [60]. Die gelbe, feste Substanz (3) kondensiert aus



dem Gemisch der Komponenten bei 1 Torr und  $-30^\circ\text{C}$  und ist bei dieser Temperatur einige Tage haltbar. Oberhalb  $-27^\circ\text{C}$  kann das Addukt im Hochvakuum sublimiert werden. Im Dampf ist freies  $\text{S}_2\text{O}$  spektroskopisch nachweisbar; es liegt also ein in fester Phase „stabilisiertes“  $\text{S}_2\text{O}$  vor. Der Komplex, der sich in trockenen, indifferenten organischen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ) intensiv gelb löst, zerfällt bei Zimmertemperatur in Schwefel,  $\text{SO}_2$  und Amin, entsprechend dem Abbau von S-S-Bindungen durch Aminstickstoff [23]. Auch mit Triphenylphosphin scheint ein fester, stabiler  $\text{S}_2\text{O}$ -Komplex zu entstehen [61]. Aus  $\text{BF}_3$  und  $\text{S}_2\text{O}$  entstehen wie im Fall des  $\text{SO}_2$  nur sehr instabile Addukte [60].

Mit Stickstoff reagiert Dischwefelmonoxyd nicht [18], mit Sauerstoff erst nach Zündung oder bei höherer Tem-

[57] P. W. Schenk, R. Steudel u. M. Töpert, Z. Naturforsch. 19b, 535 (1964).

[58] P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 76, 97 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 61 (1964).

[59] B. S. Rao u. M. R. A. Rao, Current Sci. 12, 323 (1943).

[60] P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 75, 793 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 685 (1963).

[61] K.-D. Wiebusch, Dissertation, Universität Heidelberg, 1948.

peratur [37, 62], mit Chlor aber sofort zu  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  [1].

Wasserdampf zersetzt  $\text{S}_2\text{O}$  unter Abscheidung von Schwefel, jedoch nicht so schnell, daß  $\text{S}_2\text{O}$  nicht noch nachweisbar wäre, wenn es bei einer Reaktion neben  $\text{H}_2\text{O}$  auftritt [23, 24, 28, 63].

Beim Einleiten von  $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemischen in Eiswasser entstehen Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, in Alkalilösungen Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. Polythionsäuren sind überraschenderweise nicht nachzuweisen [64].

Kaliumjodidlösungen werden durch  $\text{S}_2\text{O}$  zu Jod oxidiert, wobei Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehen [64].

## D. Polyschwefeloxyde und Polysulfanoxyde

Unter diesen Namen faßt man Verbindungen zusammen, die stets Schwefel und Sauerstoff enthalten, je nach Darstellungsart aber auch noch Wasserstoff enthalten können. Es handelt sich im allgemeinen nicht um definierte Verbindungen, sondern jeweils um ein Gemisch mehr oder weniger polymerer Verbindungen, die noch relativ wenig untersucht sind.

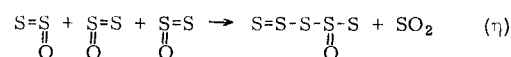
### I. Polyschwefeloxyde

„Reine“ Polyschwefeloxyde entstehen bei der Polymerisation des Dischwefelmonoxyds, die stets mit einer teilweisen Disproportionierung verbunden ist („Zersetzungs-polymerisation“) [40]. Diese Zersetzungs-polymerisation nach Gl. (ζ) tritt immer dann ein, wenn die

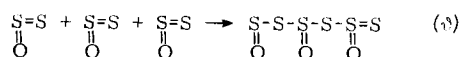


Konzentration des  $\text{S}_2\text{O}$  über einen kritischen Wert erhöht wird: durch Kondensation des Gases bei  $-196^\circ\text{C}$  und anschließendes Auftauen, durch Einleiten in organische Lösungsmittel oder durch Druckerhöhung in der Gasphase.

Man darf annehmen, daß die Polymerisation über die S-S-Doppelbindungen erfolgt, wobei beim Zusammentreffen zweier  $\text{S}_2\text{O}$ -Moleküle mit der OS-Gruppe  $\text{SO}_2$  abgespalten wird, etwa gemäß Gl. (η).



Infolge der Polarität des  $\text{S}_2\text{O}$ -Moleküls ist jedoch auch eine Polymerisation mit orientierten Molekülen nach Gl. (θ) denkbar. Nach Gleichung (η) können Polyschwe-



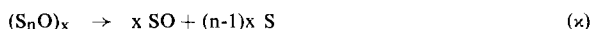
[62] J. Kondratjewa u. W. Kondratjew, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS 31, 128 (1941); Chem. Zbl. 1943, I 246.

[63] M. Töpert, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1964.

[64] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 265, 169 (1951).

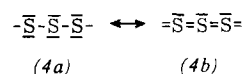
feloxyde mit einer Zusammensetzung  $\text{S}:\text{O} = 2:1$  entstehen, gegenüber der nach Schema (θ) berechneten Zusammensetzung  $\text{S}:\text{O} = 3:1$  [40, 42, 55]. Die verbleibende S-S-Doppelbindung der Polyschwefeloxyde ist sicher – wie beim  $\pi$ -Schwefel [67] – delokalisiert.

Charakteristisch für alle Polyschwefeloxyde ist der Verlauf der thermischen Zersetzung im Vakuum. Dabei entsteht wieder Dischwefelmonoxyd (maximal 50 Mol-%



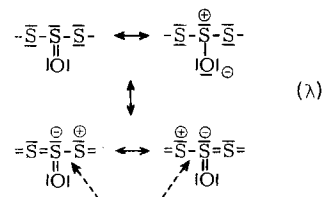
$\text{S}_2\text{O}$ ) [40], wahrscheinlich nach den Gleichungen (κ) und (p).

In Verbindungen mit Schwefelketten sind die S-Atome nicht nur durch Einfachbindungen verknüpft, vielmehr beteiligen sich auch die „freien“ Elektronenpaare unter Besetzung bindender d-Orbitale [52, 68–71], was durch die Grenzformeln (4a) und (4b) ausgedrückt werden kann. Reine Schwefel-



ketten wie im  $\pi$ -Schwefel [67] sowie  $\text{S}_2$  und  $\text{S}_2\text{O}$  mit annähernd reinen S-S-Doppelbindungen und Elektronenmangel [68] an den endständigen Schwefelatomen neigen stark zur Polymerisation.

In den Polyschwefeloxyden ist der gleichmäßige Bindungsgrad in der Schwefelkette gestört. Die dreibindigen Schwefelatome erreichen mit 12 Valenzelektronen eine stabile Konfiguration, welche die Bildung von zwei Doppelbindungen zu den beiden benachbarten Schwefelatomen verhindert. So er-



klärt sich die leichte Zersetzlichkeit der Polyschwefeloxyde beim Erhitzen, wobei wahrscheinlich  $\text{SO}$  abgespalten wird [vgl. Schema (λ)].

### 1. Darstellung durch Ausfrieren von $\text{S}_2\text{O}$

Das rote Kondensat des Dischwefelmonoxyds wird beim Auftauen zwischen  $-150$  und  $-100^\circ\text{C}$  tiefgelb. Wir betrachten diesen Farbwechsel als äußeres Zeichen der eintretenden Polymerisation. Bei Zimmertemperatur liegt schließlich festes gelbes Polyschwefeloxyd vor; die Gasphase darüber besteht aus  $\text{SO}_2$  und etwas  $\text{S}_2\text{O}$  [23, 40]. Kondensiertes  $\text{S}_2\text{O}$  ist also nicht unzersetzt verdampfbar. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Polyschwefeloxyds ist nach dem Abpumpen der Gas-

[65] A. R. V. Murthy, IUPAC-Colloquium d. Sektion f. anorganische Chemie, Münster 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 141; A. R. V. Murthy, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 36, 388 (1952).

[66] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 285, 297 (1956).

[67] P. W. Schenk u. U. Thümmel, Z. anorg. allg. Chem. 315, 271 (1962).

[68] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).

[69] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 296.

[70] M. Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

[71] F. Fehér u. H. Münzer, Chem. Ber. 96, 1131 (1963).

phase etwa  $S_3O$  [42, 65]. Die Substanz ist röntgenamorph [1], das Molekulargewicht ist unbekannt. Nur ein kleiner Teil löst sich tiefgelb in Schwefelkohlenstoff [1, 72].

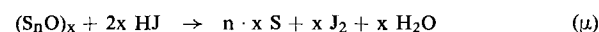
Nach *Murthy* [65] liegt nach dem Erwärmen des kondensierten  $S_2O$  auf  $-30^\circ C$  reines, orangerotes  $S_2O$  vor, wenn man durch Überleiten von  $N_2$  das Schwefeldioxyd entfernt, das von der Darstellung her dem  $S_2O$  beigemischt war. Diese Farbe war bei  $-30^\circ C$  nicht reproduzierbar [23, 55]. Es muß bezweifelt werden, ob das  $SO_2$  aus dem gelben Polymeren auf diese Weise quantitativ entfernt werden kann. Die Zusammensetzung  $S:O = 2:1$  ist wohl zufällig [66] und kein Beweis für das Vorliegen des reinen Dischwefelmonoxyds.

## 2. Darstellung durch Lösen von $S_2O$

Beim Einleiten von  $S_2O/SO_2$ -Gemischen in gekühltes Chloroform oder Anisol polymerisiert das  $S_2O$  sofort. Die gelbe Lösung kann durch Einblasen von Stickstoff vom  $SO_2$  befreit werden. Die gelöste Substanz hat dann bei einem Molgewicht zwischen 210 und etwa 380 die Zusammensetzung  $S:O = 2,2:1-5,6:1$  und erweist sich damit als Polyschwefeloxyd [42, 44, 73].

Ungeachtet dessen beschreibt *Murthy* Reaktionen dieser Lösungen mit Wasser und Piperidin als „Reaktionen des  $S_2O$ “ [74, 75].

Die Polyschwefeloxyd-Lösungen oxydieren Jodwasserstoff stöchiometrisch zu Jod, gemäß Gl. ( $\mu$ ). Auf diese



Weise kann die Oxydationsstufe leicht titrimetrisch bestimmt werden [73, 76].

## 3. Darstellung durch Komprimieren des gasförmigen $S_2O$

Komprimiert man Dischwefelmonoxyd auf etwa 40 Torr, so scheidet sich das Polyschwefeloxyd als Aerosol und als Film auf den Gefäßwänden ab [36]. Allerdings kann  $S_2O$ -Gas bei höheren Drucken im Gemisch mit Stickstoff oder Schwefeldioxyd gehandhabt werden, wenn sein Partialdruck entsprechend klein bleibt [1].

# II. Polysulfanoxyde

(Wasserstoff enthaltende Polyschwefeloxye)

## 1. Darstellung aus $SO_2$ und $H_2S$

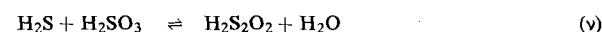
$H_2S$  und  $SO_2$  reagieren in Gegenwart von  $H_2O$ -Spuren bei Zimmertemperatur oder darunter stets zu Polysulfanoxyden. Mischt man die feuchten Gase, so schlägt sich das Polysulfanoxyd auf den Gefäßwänden nieder [64], leitet man die Gase in gekühlte organische

Lösungsmittel ein, so entstehen Polysulfanoxyd-Lösungen, aus denen feste Polysulfanoxyde ausfallen können [73].

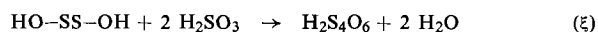
Wichtigster Vertreter dieser Gruppe ist der sogenannte „Wackenroder-Schwefel“, ein Polysulfanoxyd, das ausfällt, wenn man  $H_2S$  in kräftigem Strom in eisgekühltes,  $SO_2$ -gesättigtes Wasser einleitet. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen im Vakuum bei  $10^{-2}$  Torr und  $0^\circ C$  hat das plastische gelbe Produkt die ungefähre Zusammensetzung  $S:O:H \approx 5:1:1,1$  [41, 63]. Bei  $-20^\circ C$  kann die Substanz einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden. Bei der thermischen Zersetzung im Vakuum entweichen  $SO_2$ ,  $S_2O$  und  $H_2O$  sowie eventuell etwas  $H_2S$ ; Schwefel bleibt zurück. Es ist danach nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Wasserstoffs in Form von eingeschlossenem Wasser gebunden ist [63, 77].

Die in organischen Lösungsmitteln gelben Lösungen, die zur Trübung und Fluoreszenz neigen, müssen durch Trocknen über  $P_2O_5$  stabilisiert werden, da andernfalls Zersetzung zu  $SO_2$  und S eintritt. Nach dem Entfernen noch vorhandener Synthesegase im Wasserstrahlvakuum lag die Zusammensetzung bei  $S:O = 4:1-8:1$ . Das Molgewicht wurde in einem Falle zu 360 bestimmt [73]. Beim Erwärmen disproportioniert das gelöste Polysulfanoxyd erwartungsgemäß in Schwefel und  $SO_2$  [73]. Die gelben Lösungen oxydieren Stickstoffwasserstoffsäure zu  $N_2$  und setzen aus einer Jodwasserstofflösung in Ameisensäure eine äquivalente Menge Jod frei [73]. Bei  $-10$  bis  $-15^\circ C$  erhält man aus  $H_2S$  und  $SO_2$  in  $CCl_4$  besonders sauerstoffreiche Polysulfanoxyde als intensiv gelbe Niederschläge, deren Zusammensetzung der Grenzformel  $H(S_2O)_n SH$  recht nahe kommt und welche aus den Reaktionsgleichungen ( $\nu$ ), ( $\xi$ ) und ( $\pi$ ) abzuleiten ist [78].

Das Primärprodukt der Wackenroder-Reaktion ist nach unserer Ansicht – wie schon lange vermutet [79] –, Thioschweflige Säure, die mit  $H_2S$  und  $H_2SO_3$  im Gleichgewicht steht [24, 41, 64, 80]. Die primär entstehende



unsymmetrische Form der Thioschwefligen Säure  $HO-SO-SH$  lagert sich langsam in die symmetrische Form  $HO-SS-OH$  um, die dann mit Schwefliger Säure zu Tetrathionsäure (5) kondensieren kann. (5) ist das erste Hauptprodukt der Wackenroderschen Reaktion [81]. Bei raschem Einleiten des  $H_2S$  in die  $SO_2$ -Lö-



sung kondensiert ein Teil der in hoher Konzentration entstehenden unsymmetrischen Thioschwefligen Säure zu dem tiefgelben Polysulfanoxyd, welches ausfällt („Wackenroder-Schwefel“) [siehe Gl. ( $\pi$ )]. Daß die ideale Zusammensetzung des Polysulfanoxyds,

[72] W. Holst, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1960.

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

[74] K. Sharada u. A. R. V. Murthy, J. Indian Inst. Sci., 44, 49 (1962).

[75] C. G. R. Nair u. A. R. V. Murthy, Canad. J. Chem. 41, 898 (1963).

[76] H. Stamm u. K.-D. Wiebusch, Naturwissenschaften 32, 42 (1944).

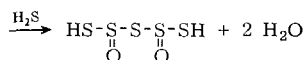
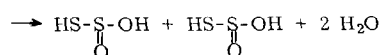
[77] W. Kretschmer, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1962.

[78] R. Ludwig, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1965.

[79] R. Foerster u. A. Hornig, Z. anorg. allg. Chem. 125, 86 (1922).

[80] H. Stamm u. M. Goehring, Naturwissenschaften 27, 317 (1939).

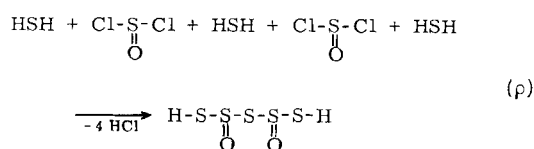
[81] R. Krämer, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1964.



$\text{H}(\text{S}_2\text{O})_n\text{SH}$ , nicht erreicht wird, liegt an seiner Wasserempfindlichkeit. Je weniger Wasser zugegen ist, um so sauerstoffreicher wird das Polysulfanoxyd. Das lockere Pulver ist bei  $-20^\circ\text{C}$  einige Tage haltbar. Monomeres  $\text{S}_2\text{O}$  ist bei der Wackenroder-Reaktion nicht nachweisbar [24].

## 2. Darstellung aus $\text{SOCl}_2$ und $\text{H}_2\text{S}$

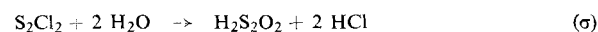
Flüssiges Thionylchlorid reagiert mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei Zimmertemperatur nach Schema ( $\rho$ ). Das gelbe, plastische Re-



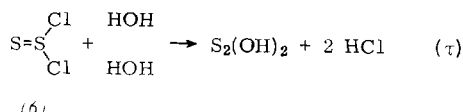
aktionsprodukt, das bisher für Schwefel gehalten wurde, konnte durch thermische Zersetzung im Vakuum und spektroskopischen Nachweis des entstandenen  $\text{S}_2\text{O}$  als Polysulfanoxyd identifiziert werden [57]. Leitet man  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Lösung von  $\text{SOCl}_2$  in absolutem Äther bei  $-10^\circ\text{C}$  ein, so fällt wieder Polysulfanoxyd als lockeres Pulver aus. Die Zusammensetzung eines so erhaltenen Produkts entsprach nach dem Trocknen im Vakuum etwa der Formel  $\text{H}_2\text{S}_{14}\text{O}_3$ . Die Kettenenden sind daher durch H, nicht aber Cl abgesättigt [78].

## 3. Darstellung aus $\text{S}_2\text{Cl}_2$ und $\text{H}_2\text{O}$

$\text{S}_2\text{Cl}_2$  wird, am besten gelöst in  $\text{CCl}_4$ , mit Eiswasser hydrolysiert, wobei offenbar über Thioschweflige Säure wie bei der Wackenroder-Reaktion Polysulfanoxyd entsteht, gemäß Gl. ( $\sigma$ ) [57, 63].



Besonders augenfällig wäre die Analogie zur Wackenroder-Reaktion, wenn das Dischwefeldichlorid nach Gl. ( $\tau$ ) als Thio-thionylchlorid (6) reagieren könnte.



Die Synthesen von  $\text{S}_2\text{O}$  aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Dampf lassen die Existenz eines solchen Isomeren (6) im Gleichgewicht mit dem nachgewiesenen Dichlordisulfan  $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$  vermuten. Auch verschiedene andere Reaktionen des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sprechen dafür [82]. Im Fall des  $\text{S}_2\text{F}_2$  sind die beiden Isomeren dargestellt und durch IR- und MW-Spektrum charakterisiert worden [83, 84].

[82] Vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Schwefel B, Lieferung 3. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963, S. 1765.

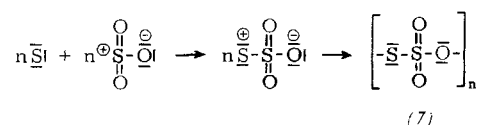
## E. Dischwefeltrioxyd $\text{S}_2\text{O}_3$

### I. Bildung des $\text{S}_2\text{O}_3$

Das blaugrüne feste Dischwefeltrioxyd entsteht in heftiger Reaktion beim Eintragen von Schwefel in flüssiges Schwefeltrioxyd. Nach einigen Stunden wird die Substanz durch Dekantieren vom überschüssigen  $\text{SO}_3$  getrennt; anhaftende  $\text{SO}_3$ -Reste entfernt man im  $\text{CO}_2$ -Strom [85] oder Wasserstrahlvakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit [77].

### II. Konstitution des $\text{S}_2\text{O}_3$

Das Dischwefeltrioxyd soll als hochmolekulare Substanz (7) vorliegen [85], die durch Einlagerung von Schwefel in die Elektronenlücke der Lewis-Säure  $\text{SO}_3$  entsteht.



Der Schwefel fungiert hier als Elektronendonator; er kann dementsprechend durch stärkere Donatoren verdrängt werden. So kann man  $\text{S}_2\text{O}_3$  z. B. mit Pyridin zum Addukt  $\text{Pyridin} \cdot \text{SO}_3$  und Schwefel abbauen; der anfallende Schwefel ist dabei besonders reaktionsfähig [85]. Diese Reaktion und der Befund, daß ein aus radioaktivem elementarem Schwefel und  $\text{SO}_3$  synthetisiertes  $\text{S}_2\text{O}_3$  nach dem Abbau nur inaktives  $\text{SO}_3$  liefert, während alle Aktivität im abgeschiedenen Schwefel auftritt, stützen die Konstitutionsformel (7) [86].

### III. Eigenschaften des $\text{S}_2\text{O}_3$

Dischwefeltrioxyd färbt sich leicht braun und ist nur bei  $-80^\circ\text{C}$  unter  $\text{CO}_2$  einige Stunden haltbar [85]. Es ist unlöslich in flüssigem Schwefeltrioxyd, löslich mit tiefblauer Farbe in rauchender Schwefelsäure. Ähnlich blaue Lösungen erhält man auch durch direktes Eintragen von Schwefel in rauchende Schwefelsäure.

In diesen Lösungen lassen sich je nach dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt zwei verschiedene Schwefelradikale durch ihr ESR-Spektrum nachweisen, und zwar eine blaue Verbindung bei hohem  $\text{SO}_3$ -Gehalt und eine braune Substanz bei geringem  $\text{SO}_3$ -Gehalt [87]. Aus vergleichenden Untersuchungen über das sichtbare, UV- und ESR-Spektrum der Schwefellösungen in Oleum wurde geschlossen, daß die blaue paramagnetische Substanz monomeres  $\text{S}_2\text{O}_3$  ist, das langsam zum farblosen  $(\text{S}_2\text{O}_3)_x$  polymerisiert. Die Lösungen entfärben sich nämlich beim Stehen; gelindes Erwärmen bringt jedoch die blaue Farbe wieder hervor [88]. Das braune Radikal der Lösungen geringen  $\text{SO}_3$ -Gehalts soll den Radikalen in der S-Schmelze [89] ähneln,

[83] F. Seel u. R. Budenz, *Chimia* 17, 355 (1963); F. Seel u. H. D. Göllitz, *Z. anorg. allg. Chem.* 327, 32 (1964).

[84] R. L. Kuczkowski, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3617 (1963).

[85] R. Appel u. M. Goehring, *Z. anorg. allg. Chem.* 265, 312 (1951).

[86] R. Appel, *Naturwissenschaften* 40, 509 (1953).

[87] D. J. E. Ingram u. M. C. R. Symons, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 2437.

[88] M. C. R. Symons, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 2440.

[89] D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3279 (1956).



indem es eine Zwischenstufe zwischen dem  $S_2O_3$  und dem beim Verdünnen der Schwefel/Oleum-Lösungen ausfallenden Schwefel darstellt.

Die Hydrolyse von  $S_2O_3$  führt außer zu Schwefel nur zu  $H_2SO_4$  und  $H_2SO_3$ , etwa im Verhältnis 5:1. Die Schwefelige Säure entsteht durch Reduktion von  $SO_3$  durch elementaren Schwefel [85].

Bei der thermischen Zersetzung des festen Dischwefeltrioxyds bei Temperaturen bis  $150^\circ C$  entstehen Schwefel,  $SO_2$  und  $SO_3$  [85]. Schon früh ist vermutet worden, daß intermediär  $SO$  auftritt, das dann nach Gl. (a) zerfällt [90]. Das Experiment brachte jedoch keinen Hinweis auf niedrigere Schwefeloxyde als Zwischenprodukte [24]. Es wurde dabei versucht, Schwefelmonoxyd UV-spektroskopisch durch sein Folgeprodukt  $S_2O$  zu er-

[90] L. Wöhler u. O. Wegwitz, Z. anorg. allg. Chem. 213, 129 (1933).

kennen. Eine neuerliche Prüfung, die im Hinblick auf einen anders lautenden Befund [91] vorgenommen wurde, bestätigte die früheren Ergebnisse, indem weder das  $S_2O$ -Spektrum noch ein Polyschwefeloxyd-Rückstand beim Verdampfen der kondensierten Gase entdeckt werden konnten [77].

Man darf daher annehmen, daß der Zerfall nach Gleichung ( $\varphi$ )



erfolgt, wobei der besonders reaktionsfähige Schwefel einen Teil des  $S_2O_3$  zu  $SO_2$  reduziert [Reaktion ( $\chi$ )].



Eingegangen am 7. Dezember 1964 [A 441]

[91] A. R. V. Murthy, Nature (London) 168, 475 (1951).

## Die Prostaglandine

VON DR. B. SAMUELSSON

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, KAROLINSKA INSTITUTET, STOCKHOLM (SCHWEDEN)

*Die Prostaglandine, die in vielen Geweben zahlreicher Tierarten vorkommen, sind lipoidlösliche  $C_{20}$ -Carbonsäuren. Sie enthalten einen fünfgliedrigen Ring, eine Oxo- und zwei Hydroxygruppen (oder drei Hydroxygruppen), außerdem eine bis drei Doppelbindungen. Die Strukturaufklärung gelang durch eine Kombination chemischer, radiochemischer und physikalischer Methoden mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Im Organismus bilden sich die Prostaglandine aus essentiellen Fettsäuren. Die Prostaglandine stimulieren die glatte Muskulatur und wirken auf den Fettstoffwechsel ein.*

### Einleitung

Goldblatt [1,2] und von Euler [3] wiesen 1933–1934 unabhängig voneinander einen gefäßerweiternden und die glatte Muskulatur stimulierenden Stoff in der menschlichen Samenflüssigkeit und in der Gl. vesicularis des Schafs nach. Von Euler zeigte auch, daß der neue Faktor – Prostaglandin – lipoidlöslich und sauer ist [4–7].

1957 isolierten Bergström und Sjövall zwei biologisch aktive kristalline Verbindungen aus der Gl. vesicularis des Schafs,  $PGE_1$  und  $PGF_{1\alpha}$  [8–10].  $PGE_1$  wirkt stark gefäßerweiternd (vasodepressorisch) und regt die glatte Muskulatur kräftig an, während  $PGF_{1\alpha}$  nur die Muskeln

stimuliert. Später wurden aus dem gleichen Gewebe noch  $PGE_2$  und  $PGE_3$  mit ähnlicher biologischer Aktivität isoliert [11]. Die Prostaglandine, die in tierischen Geweben weit verbreitet sind, gehen aus dem Stoffwechsel der essentiellen Fettsäuren hervor.

### I. Die Chemie der Prostaglandine

Mehrere physikalische Methoden erbrachten den Nachweis, daß das Prostaglandin  $PGE_1$  (1) eine  $C_{20}$ -Carbonsäure ( $C_{20}H_{34}O_5$ ) mit zwei Hydroxylgruppen, einer Oxogruppe in einem fünfgliedrigen Ring und einer trans-Doppelbindung ist.  $PGE_1$  (1) liefert mit 1N NaOH bei  $37^\circ C$  die Verbindung (2) ( $PGE_1-278$ ),  $\lambda_{max} = 278 m\mu$ ,  $\epsilon = 26800$  (Äthanol) [12,13]. Der

[1] M. W. Goldblatt, Chem. and Ind. 52, 1056 (1933).

[2] M. W. Goldblatt, J. Physiology 84, 208 (1935).

[3] U. S. v. Euler, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 175, 78 (1934).

[4] U. S. v. Euler, Klin. Wschr. 33, 1182 (1935).

[5] U. S. v. Euler, J. Physiology 88, 213 (1936).

[6] U. S. v. Euler u. S. Hammarström, Skand. Arch. Physiol. 77, 96 (1937).

[7] U. S. v. Euler, Skand. Arch. Physiol. 81, 65 (1939).

[8] S. Bergström u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 11, 1086 (1957).

[9] S. Bergström u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 14, 1693 (1960).

[10] S. Bergström u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 14, 1701 (1960).

[11] S. Bergström, F. Dressler, R. Ryhage, B. Samuelsson u. J. Sjövall, Ark. Kemi 19, 563 (1962).

[12] S. Bergström, R. Ryhage, B. Samuelsson u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 16, 501 (1962).

[13] S. Bergström, R. Ryhage, B. Samuelsson u. J. Sjövall, J. biol. Chemistry 238, 3555 (1963).