

Von Max Schmidt^[*]

Das System „elementarer Schwefel“ ist – obwohl eine der am längsten gebräuchlichen „chemischen Substanzen“ und heute in großer Reinheit billig zugänglich – eigenartigerweise immer noch in mancherlei Hinsicht recht unbekannt. Im folgenden wird zusammenfassend über einige neuere Untersuchungen zum besseren Verständnis dieses Systems berichtet.

1. Einleitung

Die vor vier Jahren veröffentlichten, sicherlich nur sehr unvollständigen Antworten auf eine weltweite Befragung akademischer Forschungseinrichtungen haben ergeben, daß derzeit in nicht weniger als 275 Laboratorien – ohne Industrie (!) – von mindestens $2\frac{1}{4}$ Tausend Wissenschaftlern Schwefelchemie betrieben wird^[1].

Fragen aus der Schwefelchemie stellen sich in allen Bereichen unserer Wissenschaft – von der Anorganischen Chemie über die Biochemie, Organische Chemie, Physikalische Chemie, Technische Chemie bis hin zur rein Theoretischen Chemie, nicht zuletzt auch im Umweltschutz.

Von den vielen bekannten und auch noch nicht bekannten Schwefelverbindungen interessieren in unserem Arbeitskreis gegenwärtig besonders solche Moleküle, in denen mindestens zwei Schwefelatome miteinander direkt verbunden sind, weil wir die Natur der Schwefel-Schwefel-Bindung für ein wichtiges, noch offenes Problem halten^[2].

Die scheinbar einfachste chemische Verbindung mit solchen Schwefel-Schwefel-Bindungen im Molekül ist naturgemäß der elementare Schwefel selbst, auf den dieser Fortschrittsbericht weitgehend beschränkt bleiben muß.

Die Geschichte des Schwefels können wir zurückverfolgen bis in die Tage von Sodom und Gomorrha^[3]. Heute ist Schwefel ein sehr billiges Material, technisch ungewöhnlich einfach in für ein Element ausgezeichneter Reinheit in riesigen Mengen zugänglich. Der jährliche Weltverbrauch an Schwefel beträgt zur Zeit ca. 40 Millionen Tonnen. Daß davon bisher nur ein verschwindend kleiner Teil direkt in elementarer Form verwendet wird, ist hauptsächlich dadurch bedingt, daß wir die Eigenschaften des Schwefels erstaunlicherweise noch viel zu wenig kennen und verstehen, um sie für praktische Zwecke sinnvoll beeinflussen zu können. Ein typisches Symptom dafür mag z. B. in der Tatsache gesehen werden, daß sich Wissenschaftler noch immer um den „Schmelzpunkt“ des Schwefels streiten (s. Abschnitt 2).

[*] Prof. Dr. M. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Nach Vorträgen vor der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Karlsruhe (17. September 1971) und dem GDCh-Ortsverband Leverkusen (10. Mai 1972).

2. Elementarer Schwefel

2.1. Allgemeines

Was ist eigentlich Schwefel? Eine aktuelle Frage? Gewiß nicht, wenn wir uns mit der heute trivialen Antwort der denkbar einfachsten stöchiometrischen Zusammensetzung aus lauter Atomen der Ordnungszahl 16 zufrieden geben. Diese Antwort aber klärt nur die jahrhundertewährenden Auseinandersetzungen über die „Zusammensetzung“ des Schwefels, etwa aus mindestens einem „Brennbaren“ und einem „Sauren“, die ja aufs engste verknüpft sind mit der Entwicklung der Chemie vom Altertum her über Alchemie bis zur modernen Zeit^[4]. Diese Antwort hilft jedoch nicht weiter, wenn wir mehr über den Schwefel wissen wollen, als daß es sich um ein Element handelt. Dieses Element stellt in Wirklichkeit ein außerordentlich kompliziertes, bei weitem noch nicht aufgeklärtes chemisches System dar. Darin liegen – abhängig von den äußeren Bedingungen – Schwefelmoleküle aus mindestens zwei bis zu mehreren hunderttausend Atomen vor, meist in großer Vielfalt nebeneinander:

$$S_x \quad (x = 2 \text{ bis } \approx 10^6!)$$

Dabei handelt es sich um echte dynamische Gleichgewichtsmischungen, die durch Lösung und Neuknüpfung chemischer Bindungen ihre molekulare Zusammensetzung verändern.

In diesem Zusammenhang sollte immer wieder auf ein fundamentales Mißverständnis hingewiesen werden, das häufig am Beginn der Chemie-Ausbildung eingepflegt wird, das Mißverständnis nämlich, daß ein prinzipieller Unterschied bestünde zwischen chemischen Elementen einerseits und chemischen Verbindungen andererseits. Es gibt aber gar keinen wesentlichen Unterschied zwischen Verbindungen aus gleichartigen Atomen und solchen aus verschiedenartigen Atomen. Sehen wir einmal von den Edelgasen ab, so sind auch alle Elemente chemische Verbindungen, deren jeweilige Eigenschaften stark von der Bindungsart und/oder Molekülgröße in der jeweiligen „Modifikation“ abhängen. Man denke etwa an die Paare Graphit–Diamant, weißer Phosphor–schwarzer Phosphor oder Ozon–molekularer Sauerstoff. Chemische Reaktionen bewirken dabei die Eigenschaftsänderungen, chemische Reaktionen, deren Studium und somit Verständnis und daraus folgende Beeinflussbarkeit eigenartig lange vernachlässigt wurde. Die Wechselwirkung zwischen Atomen – ob gleich oder verschieden spielt dabei keine entscheidende Rolle –

ist ein Hauptproblem der Chemie, die Frage also: Wie reagieren Atome über ihre Elektronenhüllen miteinander, und warum tun sie es so, wie sie es tun?

Betrachten wir das System „elementarer Schwefel“ von diesem Gesichtspunkt aus, so wird sofort klar, daß die eingangs aufgeworfene, scheinbar triviale Frage noch keineswegs erschöpfend beantwortet werden kann. Der Hauptgrund dafür ist in der ungewöhnlich stark ausgeprägten und nur noch vom Kohlenstoff übertroffenen Tendenz und Fähigkeit der Schwefelatome zu sehen, sich mit sich selbst zu Ketten oder Ringen zu verbinden. Schwefelatome haben sechs Außenelektronen, wovon die zwei ungepaarten 3p-Elektronen zur Ausbildung kovalenter Bindungen zu den Nachbaratomen benützt werden (Abb. 1). Daraus ergibt sich, daß die Ketten nicht linear sein können, sondern gewinkelt sein müssen.

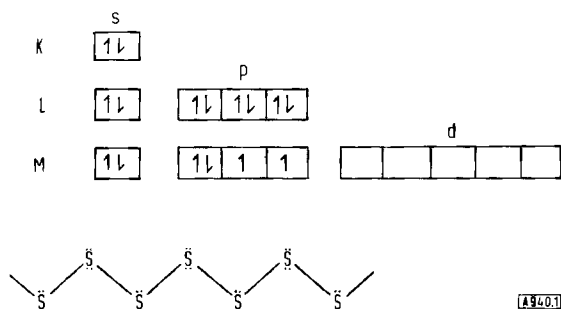


Abb. 1. Elektronenkonfiguration eines Schwefelatoms im Grundzustand; zweidimensionale Skizze einer dreidimensionalen Schwefel-Helix.

Solche Zick-Zack-Ketten sind nicht planar: jedes Schwefelatom hat ja noch zwei Elektronenpaare, welche die freie Drehbarkeit um die Schwefel-Schwefel-Bindung behindern und so einen Diederwinkel $\gamma \approx 100^\circ$ bedingen. Unter Diederwinkel sei dabei der Winkel verstanden, den die Ebenen von jeweils drei der aus einem Kettenabschnitt betrachteten vier Atome gegeneinander bilden (vgl. Abb. 2). Je nachdem ob wir vom dritten zum vierten Atom von der ersten Ebene aus nach oben oder nach unten gelangen, haben wir den Anfang einer rechtsgängigen oder linksgängigen Helix vor uns.

Schwefelketten (und natürlich auch kettenförmige Schwefelverbindungen, die wir Sulfan-Derivate nennen) sind demzufolge helixkonfiguriert. Eine Helix der Steigung Null führt zum gewellten Ring.

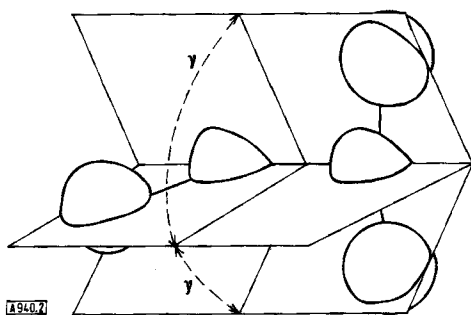


Abb. 2. Diederwinkel (γ) zwischen jeweils drei von vier Schwefelatomen, die eine rechts- oder linksgängige Helix beginnen.

2.2. Bisher bekannte Schwefel-Modifikationen

Rekapitulieren wir kurz, was Lehrbücher üblicherweise über das System „elementarer Schwefel“ berichten, an dem nicht selten der Allotropiebegriff ganz allgemein erläutert wird – oft leider in mustergültig interessetötender Manier. Nirgendwo sonst in der Chemie findet man ein solch heilloses Durcheinander an Nomenklatur als gerade an diesem Beispiel Schwefel. Nicht genug damit, daß buchstäblich fast das ganze griechische Alphabet und darüber hinaus noch sehr ehrbare Familiennamen mißbraucht werden zur Bezeichnung weitgehend unbekannter Stoffgemische – fast kein einziger Name wird einheitlich verwendet; dafür wird der gleiche Name nicht selten für verschiedene allotrope Formen und Gemische benützt^[5]. Man sollte das meiste davon besser vergessen und sich an das wenige halten, was wirklich feststeht. Der wichtigste Tatbestand davon ist, daß unter Normalbedingungen nur eine einzige Verbindung aus Schwefelatomen thermodynamisch stabil ist, der achthgliedrige, aus den vorhin erwähnten Gründen nicht eben, sondern kronenförmig gebaute und orthorhombisch kristallisierende Cyclooctaschwefel, S_8 (Abb. 3), der sich bei 95.4°C in eine monokline Kristallform umwandelt.

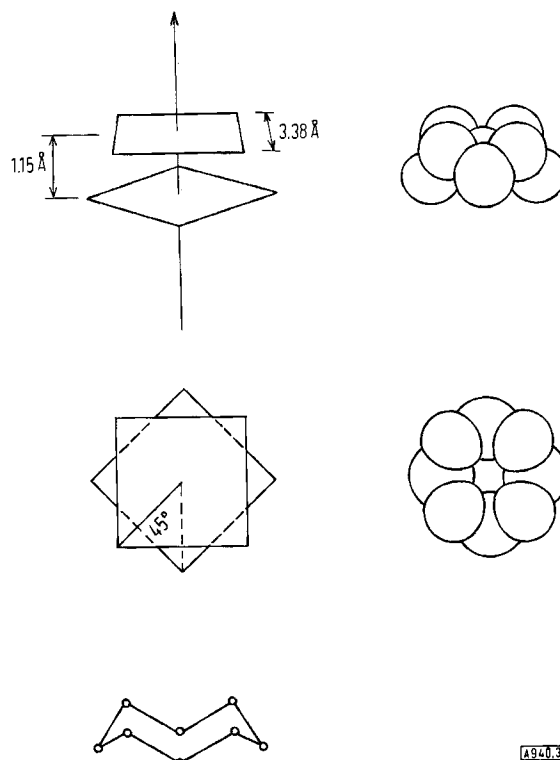


Abb. 3. Struktur von Cyclooctaschwefel; S—S-Abstand $\approx 2.06 \text{ \AA}$, Bindungswinkel $\beta \approx 108^\circ$, Diederwinkel $\gamma \approx 98^\circ$.

Dieser Cyclooctaschwefel ist es, den wir normalerweise meinen, wenn wir von Schwefel sprechen. Er ist gelb – eben „schwefelgelb“ – aber nur bei Raumtemperatur; bei tiefen Temperaturen wird er schneeweiß. Doch auf die Frage nach der Farbe bzw. den Farben von Schwefel soll später noch kurz eingegangen werden.

Bei $\approx 119^\circ\text{C}$ geht fester Cyclooctaschwefel in eine hellgelbe, dünnflüssige Schmelze über; die eigenartigerweise erst

4–5°C tiefer wieder erstarrt. Man spricht von diesem so oft und doch bisher erfolglos untersuchten Phänomen als Unterschied zwischen „idealem“ und „natürlichem“ Schmelzpunkt des Schwefels. Im Klartext heißt dies doch wohl nichts anderes, als daß S_8 gar keinen reversiblen Schmelzpunkt besitzt, sondern sich spätestens bei der Schmelztemperatur zum Teil unter Bildung anderer Moleküle zersetzt, die die Erstarrungstemperatur erniedrigen.

Weiteres Erhitzen der Schwefelschmelze führt bei $\approx 160^\circ\text{C}$ zu einem eigenartigen Phänomen, an das wir uns als Vorlesungsversuch aus dem ersten Semester erinnern: die Schmelze wird plötzlich hochviskos und plastisch – innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches steigt die Viskosität um den Faktor 2000 an! Erhitzt man weiter, dann nimmt die Viskosität langsam wieder ab, bis beim Siedepunkt bei 444°C wieder eine dünnflüssige Schmelze vorliegt – dabei ändert sich die Farbe von hellgelb nach tiefrot; Schwefel kann also nicht nur weiß und gelb, sondern auch tiefrot sein! Der Schwefeldampf schließlich soll die Moleküle mit gerader Atomzahl S_8 , S_6 , S_4 und S_2 enthalten.

Geht man mit der Temperatur langsam genug rückwärts, so kommt man aus der Gasphase über die Schmelze mit ihrer ausgefallenen Anomalie – diesmal naturgemäß in umgekehrter Reihenfolge – bei Raumtemperatur schließlich wieder zu Cyclooctaschwefel. Schreckt man die Schmelze oberhalb 160°C ab, dann erhält man den berühmten plastischen Schwefel – ein noch unbekanntes Gemisch aus in Schwefelkohlenstoff löslichen und unlöslichen Anteilen.

Gewissermaßen „außerhalb“ dieses Schwefelsystems steht der schon seit 80 Jahren als wenig beachtete Laboratoriumskuriosität bekannte Cyclohexaschwefel, S_6 (Abb. 4).

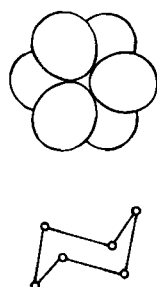
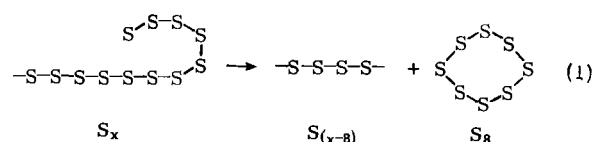


Abb. 4. Struktur von Cyclohexaschwefel; S—S-Abstand $\approx 2.06 \text{ \AA}$, Bindungswinkel $\beta \approx 102^\circ$, Diederwinkel $\gamma \approx 75^\circ$.

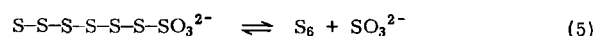
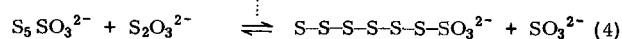
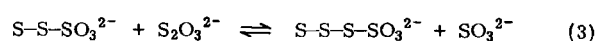
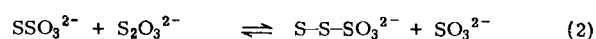
Seine sesselförmigen Moleküle bilden leuchtend orange-rote Kristalle. Diese neben S_8 bis vor kurzem einzige definierte Verbindung aus lauter Schwefelatomen weist eine beachtliche Ringspannung auf, die sich etwa darin äußert, daß S_6 bereits bei $\approx 50\text{--}60^\circ\text{C}$ polymerisiert. Chemisch reagiert Cyclohexaschwefel sowohl gegenüber nucleophilen als auch gegenüber elektrophilen Partnern in Redoxreaktionen bis zu 10000mal rascher als S_8 !^[6] Darüber hinaus ist S_6 extrem lichtempfindlich. Hier sollte vielleicht auf das eigenartigerweise kaum zur Kenntnis genommene Phänomen hingewiesen werden, daß alle Schwefel-Schwefel-Bindungen prinzipiell lichtempfindlich

sind, allerdings stark abhängig von der „Spannung“ der Bindung. Selbst die stabilste Schwefelform, S_8 , polymerisiert, etwa in benzolischer Lösung, schon unter Einwirkung starker Sonnenstrahlung. Der dabei gebildete polymere, chemisch recht reaktionsfähige „Photoschwefel“ depolymerisiert im Dunkeln rasch wieder zum Achtring!^[7] Mechanistisch hat man sich diese Bildung des stabilen Achtringes aus den längeren Kettenmolekülen so vorzustellen, daß das letzte Atom einer Kette infolge deren thermischer Bewegung das – wegen der bevorzugten Geometrie von S_8 – jeweils achte Atom bevorzugt angreift, wobei immer gleichzeitig eine Schwefel-Schwefel-Bindung geknüpft und gelöst wird. Dieses „Abrollen“ von Schwefelketten zu Ringen ist letzten Endes verantwortlich dafür, daß sich alle Verbindungen aus Schwefelatomen schließlich in S_8 umwandeln!^[8]



Schon ganz geringfügige Lichteinwirkung wandelt S_6 sowohl im festen Zustand als auch in Lösung in S_8 um. Dabei ist eine direkte Reaktion $4 S_6 \rightarrow 3 S_8$ logischerweise ausgeschlossen. Es müssen sich aus den aufbrechenden Sechsringen erst längere Helixmoleküle bilden, die sich dann in der eben skizzierten Weise zu Achtringen „abwickeln“.

Gerade umgekehrt, also durch schrittweisen Aufbau von Schwefelketten, entsteht, wie wir das heute verstehen, S_6 , wenn auch nur in mäßigen Ausbeuten, bei der bereits im vergangenen Jahrhundert aufgefundenen Zersetzung von Thiosulfaten durch Mineralsäuren bei tiefer Temperatur:

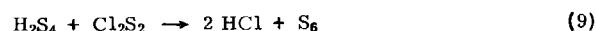
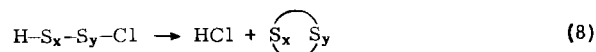
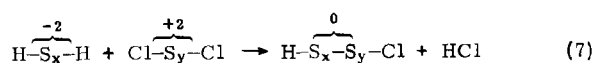
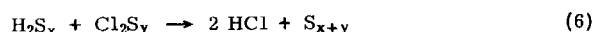


Dabei wird von der Monosulfan-monosulfonsäure (Thioschwefelsäure) aus stufenweise eine zunehmend längerkettige Spezies der von uns früher aufgefundenen Sulfan-monosulfonsäuren^[9] aufgebaut, bis die Kette lang genug geworden ist für einen intramolekularen Angriff des endständigen Schwefelatoms am anderen Ende der Sulfankette, der zur Verdrängung des Sulfat-Ions unter Ringschluß führt!^[8] Bei Gegenwart von genügend Sulfat verlaufen diese Gleichgewichtsreaktionen umgekehrt: Es handelt sich dabei ja um den sich in Stufen vollziehenden nucleophilen „Sulfatabbau“ des Schwefels, der zu Thiosulfat führt!^[9] Daß in diesem speziellen Fall der Cyclohexaschwefel vom Hauptprodukt S_8 getrennt werden kann, liegt am stark unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten der beiden Modifikationen!^[10]

2.3. Neue Schwefel-Modifikationen aus Sulfanen und Chlorsulfanen

Seit man die Natur der früher als „Engel'scher“ oder „Aten'scher“ Schwefel bezeichneten Modifikation erkannt hatte, hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch andere Schwefelringe als S_8 und S_6 zu isolieren. Sie sind alle erfolglos verlaufen. Auch an theoretischen Versuchen zu Berechnungen und Prognosen über die Stabilität oder Instabilität hypothetischer Schwefelringe hat es nicht gefehlt^[11].

Angesichts dieser wenig befriedigenden Situation haben wir uns die Frage gestellt, ob es nicht möglich sei, durch kinetisch kontrollierte Synthesen gezielt neue thermodynamisch instabile Verbindungen aus lauter gleichen Atomen, also neue Elementmodifikationen aufzubauen. Ein solches Ziel wird um so leichter erreichbar sein, je weniger Reaktionsschritte man braucht, um genau definierte Molekülbausteine zum gewünschten Ring zusammenzufügen. Erste Erfolge waren uns nach diesem Prinzip durch Anwendung einer zweistufigen Redoxreaktion zwischen Sulfanen und Chlorsulfanen beschieden:



In den kettenförmigen Sulfanen kommt der Schwefelkette insgesamt die Oxidationsstufe -2 , in den Chlorsulfanen entsprechend $+2$ zu. Die formal so einfache Summengleichung (6) ist experimentell aus verschiedenen Gründen nur äußerst schwierig so zu realisieren, daß reiner Schwefel und nicht länger-kettige Sulfane oder

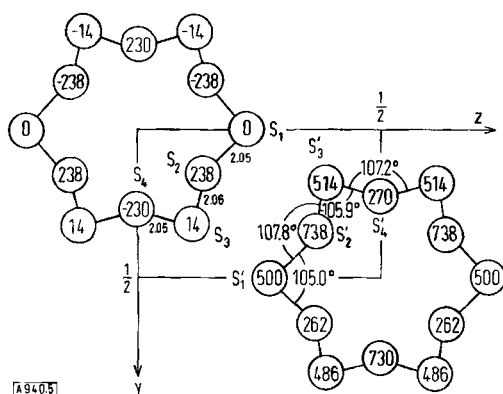


Abb. 5. Struktur von Cyclododekaschwefel.

Chlorsulfane entstehen. Die Anwendung des Verdünnungsprinzips ist unerlässlich, um dem unsymmetrisch substituierten Zwischenprodukt mit der mittleren Oxidationszahl ± 0 für die Schwefelatome die Gelegenheit zu bieten, bei geeigneter geometrischer Orientierung intramolekular Chlorwasserstoff abzuspalten [Gl. (8)].

Wir haben dieses Verfahren am Beispiel des Cyclohexaschwefels [Gl. (9)] studiert, weil dessen Eigenschaften bekannt waren. Nachdem so erstmals eine instabile Schwefelmodifikation in reiner Form präparativ zugänglich geworden war, nahmen wir die Synthese neuer Ringe in Angriff. Aus den geeigneten Komponenten ($x+y$ in der allgemeinen Summengleichung $=12$) erhielten wir dabei als neue Schwefelmodifikation Cyclododekaschwefel, S_{12} ^[12]. Entgegen einer Prognose von Pauling^[13] ist diese in blaßgelben Nadeln kristallisierende Verbindung verblüffend stabil; erheblich höher als alle bekannten Formen des Schwefels „schmilzt“ sie scharf erst bei 148°C , allerdings nicht reversibel, sondern unter Zersetzung. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigte den hochsymmetrischen Bau des Zwölfringes (Abb. 5), in dem die Atome in drei Ebenen angeordnet sind (sechs in der mittleren Ebene und je drei symmetrisch darüber und darunter)^[14].

S_{12} bildet wie S_8 in Schwefelkohlenstoff „reguläre“ Lösungen, doch ist seine Löslichkeit darin über 150mal geringer als die von S_8 ^[15]. Dieses unerwartete Löslichkeitsverhalten eröffnete eine Möglichkeit, die so beständige neue Form von einem großen Überschuß S_8 abzutrennen und somit auch eine Möglichkeit, in „normalem“ Schwefel nach ihr zu suchen. In der Tat gelang es, aus abgekühlten Schwefelschmelzen – es genügt dazu bereits kurzzeitiges Erhitzen auf $\approx 120^\circ\text{C}$ – Cyclododekaschwefel zu isolieren^[15]; dieser Befund wirft ein neues Licht auf die Zusammensetzung von Schwefelschmelzen, deren bisherige Interpretation dadurch einer Überprüfung bedarf, worauf später noch einmal kurz eingegangen werden soll. Als kleine Kuriosität sei hier angemerkt, daß S_{12} in geringen Mengen auch aus gesättigten benzolischen S_6 -Lösungen auskristallisiert, wenn man diese einige Zeit am Licht beläßt^[16].

Auch ein recht beständiger Cyclooktadekaschwefel, S_{18} , vom Zersetzungspunkt 126°C sowie ein Cycloikosa-schwefel, S_{20} , vom Zersetzungspunkt 121°C können aus Sulfanen und Chlorsulfanen erhalten werden^[16]. Die Aufklärung ihrer interessanten Strukturen ist (Abb. 6 und 7) erst kürzlich gelungen^[16a, 16b]. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Diederwinkel sind vergleichbar denen in S_8 und S_{12} .

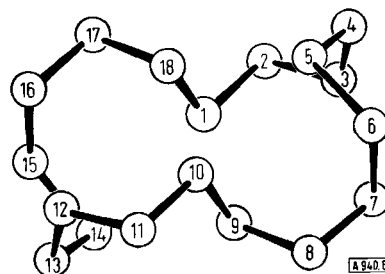


Abb. 6. Struktur von Cyclooktadekaschwefel; S—S-Abstand $\approx 2.06 \text{ \AA}$, Bindungswinkel $\beta \approx 106^\circ$, Diederwinkel $\gamma \approx 85^\circ$.

Unser Optimismus, weitere relativ kleine Schwefelringe nach dem skizzierten Verfahren zu erhalten, wurde durch ungewöhnliche experimentelle Schwierigkeiten arg gedämpft. So ist es fast unmöglich, 100-proz. reine, einheitliche Sulfane einzusetzen; da diese extrem labile Verbindungs-

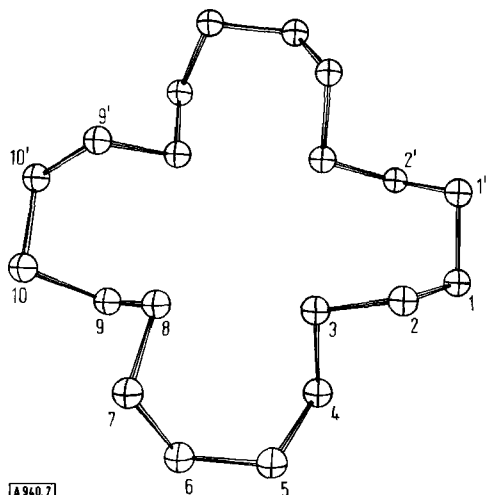


Abb. 7. Struktur von Cycloikosaschwefel; S—S-Abstand $\approx 2.04 \text{ \AA}$, Bindungswinkel $\beta \approx 106^\circ$, Diederwinkel $\gamma \approx 85^\circ$.

klasse leicht Gleichgewichtsgemische verschiedener Kettenlänge ausbildet, was dann zwangsläufig zu Gemischen verschiedener Ringmoleküle führt, die teilweise bei Raumtemperatur flüssig sind. Flüssiger Schwefel bei Raumtemperatur – ein interessantes Phänomen zwar, aber eben wiederum nur ein undefiniertes Gemisch wie die schon lange bekannten Schmelzen. Wegen der ausgeprägten Empfindlichkeit der gespannten Ringe gegen Wärme, Licht, ja sogar raue Oberflächen sind alle Trennversuche – etwa durch chromatographische Verfahren – bis jetzt erfolglos geblieben, wenn nicht besonders günstige Löslichkeitsunterschiede vorliegen wie zwischen S_6 , S_8 , S_{12} , S_{18} und S_{20} .

3. Heteroatomhaltige Schwefelringe

3.1. Ringe mit Metallatomen

Aus dieser wenig hoffnungsvollen Lage fanden wir einen Ausweg, der uns wenigstens einige Schritte weiter gebracht hat, nämlich im Austausch der Sulfane durch eine viel beständigere Schwefelverbindung genau definierter Zusammensetzung als ein Ausgangsmaterial der Redoxreaktion zur Schwefelringbildung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über metallorganische Schwefelverbindungen hatten wir bereits vor einigen

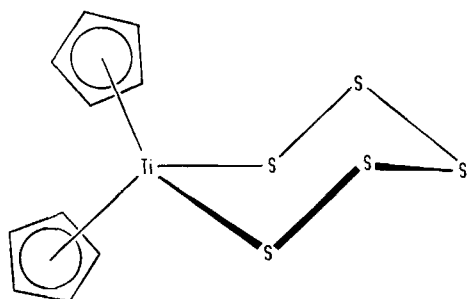


Abb. 8. Struktur von Bis(π-cyclopentadienyl)titan(IV)-pentasulfid.

Jahren einen sesselförmig gebauten Sechsring aus fünf Schwefelatomen und einem Titanatom synthetisiert, in dem das Metallatom noch zwei Cyclopentadienyl-Liganden π -gebunden trägt^[17]. Dieses Bis(π-cyclopentadienyl)titan(IV)-pentasulfid (Abb. 8) ist der Prototyp einer Verbindungsgruppe von Schwefelringen mit Übergangsmetallatomen als Heteroatome, die zur Zeit intensiv untersucht wird.

Interessant ist, daß ungefähr zur gleichen Zeit eine Röntgen-Strukturuntersuchung von Katz und Jones gezeigt hat, daß eine fast 70 Jahre bekannte, aber kaum je beachtete Verbindung, ein Salz der etwas ungewöhnlichen stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{PtS}_{15}$, in diese Gruppe gehört^[18]. Im PtS_{15}^{2-} -Ion ist das oktaedrisch koordinierte Pt-Atom zugleich Heteroatom dreier sesselförmiger Sechsringe aus je fünf Schwefelatomen und dem allen drei Ringen gemeinsamen Platinatom – eine nicht ganz alltägliche Struktur in der Schwefelchemie (vgl. Abb. 9).

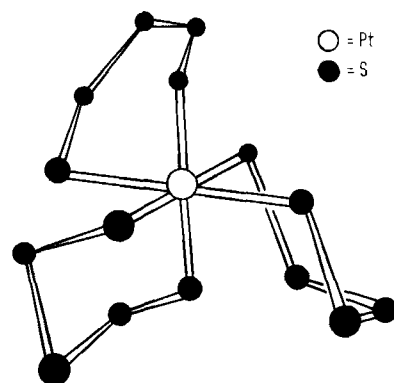


Abb. 9. Struktur des Ions PtS_{15}^{2-} .

Es soll hier nicht näher auf diese bemerkenswerten metallhaltigen Schwefelringe eingegangen werden. Nur eine im Zusammenhang aktuelle Frage aus deren Chemie sei angeführt, ohne daß darauf bis heute eine überzeugende Antwort möglich wäre: Warum sind bei diesen Verbindungen Ringgrößen bevorzugt und stabil, die bei reinen Schwefelringen sehr unbeständig oder gar nicht existenzfähig sind, wie etwa die genannten Sechsringe oder wie – mit Molybdän^[19] – ein Fünfring aus vier Schwefelatomen und einem Metallatom? Bleiben wir beispielhaft bei der beschriebenen Titanverbindung. Auch unter, wie man annehmen sollte, für die Bildung anderer Ringgrößen günstigen Bedingungen entsteht immer nur der offenbar extrem bevorzugte Sechsring. Die permanganatfarbigen Kristalle schmelzen erst bei 201°C – eine für Schwefelchemiker noch vor kurzer Zeit unvorstellbare thermische Stabilität von Schwefelketten aus immerhin fünf Atomen.

3.2. Ringe mit Methylengruppen

Die Frage nach Ringgröße und Stabilität gilt neben den reinen Schwefelringen auch für andere Schwefelheterocyclen als solche mit Übergangsmetallatomen. Nur zwei Beispiele dafür: Wir haben als „Modellsubstanz“ für Cyclooktaschwefel ohne Schwefel-Schwefel-Bindungen ei-

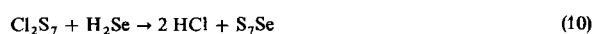
nen tetrameren Thioformaldehyd aufgebaut^[20], in dem jedes zweite Schwefelatom des S₈-Ringes durch eine isoelektronische CH₂-Gruppe ersetzt ist. Das bei 48°C schmelzende 1,3,5,7-Tetrathiacyclooctan ist in diesem System wesentlich unbeständiger als der Sechsring, das schon seit langem bekannte 1,3,5-Trithian; es kann leicht irreversibel in ein dem instabilen polymeren Schwefel entsprechendes, bei 245°C unzersetzt schmelzendes kristallines Hochpolymeres umgewandelt werden.

Den starken Einfluß der Methylengruppe als „Heteroatom“ auf die Größe cyclischer Schwefelmoleküle haben auch Arbeiten von Fehér et al. in letzter Zeit deutlich aufgezeigt^[21].

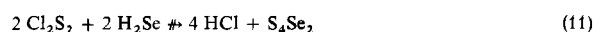
3.3. Ringe mit Selenatomen

Welche Verhältnisse liegen vor, wenn wir den nächsten Verwandten des Schwefels, wenn wir Selenatome als Heteroatome zwischen Schwefelatome binden? Im Gegensatz zu Schwefel ist Cyclooktaselen sehr unbeständig und wandelt sich spontan in das thermodynamisch stabile, helixkonfigurierte hochpolymere Selen um. Warum? Wir wissen es noch nicht sicher. Wie steht es mit Verbindungen aus Schwefel und Selen? Bei welcher stöchiometrischen Zusammensetzung „kippen“ die Stabilitätsverhältnisse Achtring/Kettenpolymeres um? Vereinzelte Antwortversuche durch Zusammenschmelzen der Elemente in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen und massenspektroskopische Untersuchung der Gasphase über solchen Gemischen führen hier nicht weiter. Bedenkt man, daß allein im zunächst noch hypothetischen Achtringsystem S₇Se bis SSe₇ aufgrund der unterschiedlichen denkbaren Nachbarschaftsverhältnisse der so eng verwandten Atome über 40 voneinander verschiedene Isomere vorkommen können, dann sieht man rasch ein, daß – wenn überhaupt – nur klar gezielte, chemische Synthesen eine Isolierung definierter Verbindungen möglich erscheinen lassen. Wir sind bei solchen Untersuchungen noch nicht überlitten weit gekommen. Immerhin kennen wir heute von den im achthgliedrigen Ring möglichen sieben „Stöchiomeren“ drei, nämlich S₇Se, S₆Se₂ und S₅Se₃. Für die Frage nach dem Einfluß der Heteroatome auf die Molekülgröße ist bedeutsam, daß wir jetzt schon sicher folgendes aussagen können: Im System Schwefel-Selen ist mindestens bis zur Stöchiometrie 62:38 Atom-% Schwefel zu Selen der Schwefel dominierend. Denn wie im reinen Schwefelsystem ist der (noch gar nicht realisierte) Sechsring gewiß erheblich unbeständiger als die polymere Helix, die sich wiederum spontan in die thermodynamisch stabilste Form des Achtrings umwandelt.

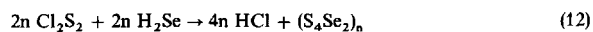
Der strukturell problemlose Monoselena-cyclooktaschwefel, S₇Se, wurde von Cooper und Culka nach unserem Syntheseverfahren für Chalkogenringe dargestellt^[22] aus Dichlorheptasulfan und Selenwasserstoff:



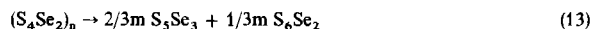
Wir selbst wollten nach



die Existenzmöglichkeit eines Sechsrings aus vier Schwefel- und zwei Selen-Atomen prüfen, allerdings bisher ohne Erfolg. Unter den für die Synthese von Cyclohexaschwefel ausreichend milden Bedingungen erhielten wir intermediär immer nur ein Polymeres der gleichen Stöchiometrie nach



In dieser Helix wechseln jeweils zwei Schwefelatome mit einem Selenatom ab. Sie wandelt sich recht rasch nach



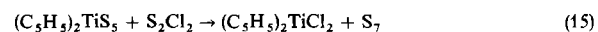
in die neuen Achtringe S₅Se₃ und S₆Se₂ nach dem in Abschnitt 2.2 für reinen polymeren Schwefel beschriebenen „Abwickelmechanismus“ um, erwartungsgemäß im Verhältnis 2:1. Der bei 124°C schmelzende, zitronengelbe Diselena-cyclooktaschwefel, S₆Se₂, und der prächtig orangefarben kristallisierende, bei 120°C schmelzende Triselena-cyclooktaschwefel, S₅Se₃, sind wegen ihrer ausreichenden Löslichkeitsunterschiede präparativ trennbar und beachtlich beständig^[23].

4. Neue Schwefelmodifikationen aus metallhaltigen Schwefelringen

Nach dieser Exkursion in das Gebiet heteroatomhaltiger Schwefelmoleküle nun aber noch einmal zurück zu den gesuchten Ringen aus lauter gleichen Atomen. Der Austausch der so labilen Sulfane in der bereits besprochenen Redoxreaktion mit Chlorsulfanen gegen den sehr stabilen Titan-Schwefel-Sechsring hat uns hier etwas weiter gebracht. Bis(π-cyclopentadienyl)titan(IV)-pentasulfid reagiert mit Dichlormonosulfan, SCl₂, quantitativ nach



unter Bildung von Di-cyclopentadienyl-titandichlorid und Schwefel, der in 87% Cyclohexaschwefel (n=1) und 11% Cyclododekaschwefel (n=2) aufgetrennt werden konnte^[24]. Hierin zeigte sich die erste Chance, auch einen Ring mit ungerader Gliederzahl zu synthetisieren durch Umsetzung der Titanverbindung mit Dichlordisulfan, S₂Cl₂, nach



Theoretische Voraussagen lassen relativ kleine ungeradzählige Schwefelringe wie S₇ unwahrscheinlich erscheinen; so ist, wenn wir von einem aus bindungstheoretischen Gründen ausgeschlossenen ebenen Ring mit einheitlichem Diederwinkel von 180° einmal absehen, ein Siebenring mit gleichen Bindungslängen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln nicht konstruierbar. Trotzdem gelingt die Reaktion nach Gl. (15) schon unter recht milden Bedingungen^[24]. Cycloheptaschwefel kristallisiert in gelben Nadeln. Er schmilzt reversibel bei 39°C. Röntgen-Strukturuntersuchungen^[25] haben deutliche Unterschiede in den Diederwinkeln ergeben. In dem sesselförmigen Siebenring (Abb. 10) befinden sich vier Atome praktisch auf einer Ebene.

Es liegt also eine Elementmodifikation vor, in der die identischen Atome unterschiedliche elektronische Umgebung und damit unterschiedlichen Energieinhalt aufweisen. Die

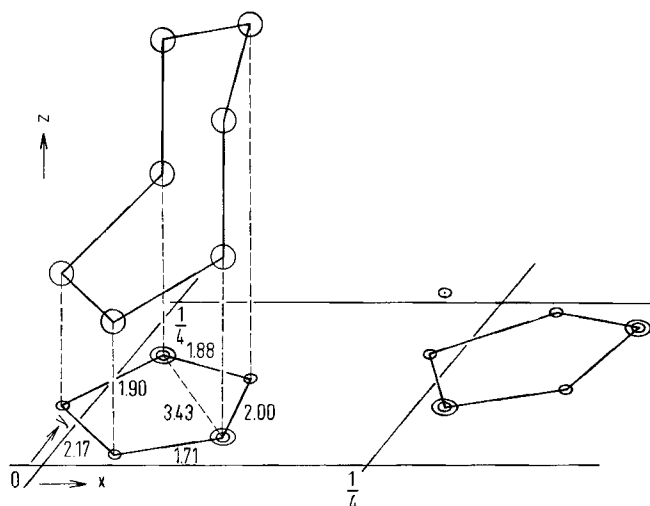
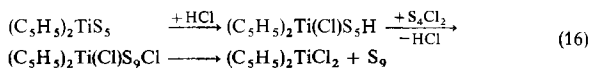


Abb. 10. Perspektive eines Cycloheptaschwefelmoleküls und seine xy-Projektion (Abstände in Å).

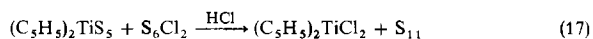
Ringspannung äußert sich unter anderem in einer beträchtlichen Empfindlichkeit gegen Licht und Wärme – bereits bei ca. 45°C polymerisiert S₇ – so daß Cycloheptaschwefel nur im Dunkeln und in der Kälte längere Zeit aufbewahrt werden kann. Selbst dabei wandelt er sich langsam – während eines Jahres etwa zur Hälfte – in eine neue unlösliche, aber kristalline Schwefelform um, deren Kristallstruktur noch untersucht wird.

Als zweiten Ring aus einer ungeraden Zahl von Schwefelatomen konnten wir Cyclononaschwefel aus dem Titan-Schwefel-Ring und Dichlortetrasulfan herstellen^[26]:



Da sich die Reaktionsfähigkeit von Chlorsulfanen mit steigender Kettenlänge merklich verringert, kann S₄Cl₂ die Titan-Schwefel-Bindung nicht mehr spalten. Wir machten uns deshalb einen Trick zunutze: Die Zugabe einer geringen Menge Chlorwasserstoffs spaltet den ursprünglichen Ring zum Sulfanderivat mit fünf Schwefelatomen, welches mit S₄Cl₂ unter Rückbildung von HCl eine Kette mit neun Atomen aufbaut, die sich unter Eliminierung des komplexierten Titandichlorids zum erweiterten Ring schließt. Seine Stabilität entspricht ungefähr der von S₆.

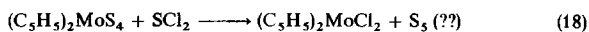
In jüngster Zeit gelang uns auch eine analoge Umsetzung mit S₆Cl₂ nach



wobei als dritter ungeradzahliges Schwefelring Cycloundekaschwefel gebildet wird^[27]. Auch diese neue Schwefelmodifikation ist nur im Dunkeln sowie unter Kühlung aufzubewahren.

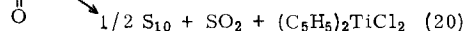
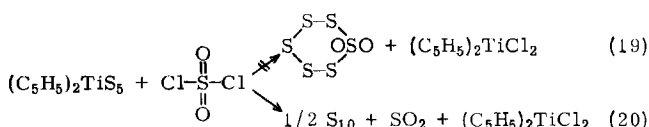
Gibt es auch kleinere Ringe als S₆? Wir wissen es noch nicht. Aus unseren Versuchen geht bisher jedenfalls hervor, daß ein Cyclopentaschwefel, S₅, wenn er überhaupt je rein

dargestellt werden kann, sehr instabil sein wird. Bis-(π-cyclopentadienyl)molybdän-tetrasulfid, der bereits erwähnte Fünfring aus vier Schwefelatomen und einem Molybdänatom, reagiert mit SCl₂



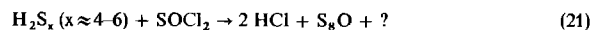
unter Bildung des Dichlorids neben elementarem Schwefel, der bei Raumtemperatur flüssig ist. Seine ausgeprägte Neigung zur Polymerisation hat eine Charakterisierung bis jetzt verhindert. Das Massenspektrum einer frischen Probe zeigt zwar eine starke S₅⁺-Linie, daneben aber auch Massenlinien größerer Schwefel-Ionen, von denen wir noch nicht wissen, ob sie bereits direkt bei der Synthese oder erst in der Folge durch Polymerisation entstanden sind^[27]. Die Frage nach der Existenz eines Schwefel-Fünfrings ist also noch offen.

Gibt es definierte Schwefelringe mit einem oxidierten Schwefelatom der Oxidationsstufe +6, mit einer Sulfonylgruppe also, im Ring? Diese bindungstheoretisch interessante Frage müssen wir nach unseren Experimenten bis jetzt mit Nein beantworten. Nur ein Beispiel dafür: Setzt man den Titan-Schwefel-Ring nicht mit SCl₂, sondern mit Sulfonylchlorid um, so wäre die Bildung eines Sechsrings-Sulfons denkbar;



wegen der offensichtlichen Instabilität einer —S—SO₂—S-Gruppierung wird jedoch quantitativ Schwefeldioxid abgespalten.

Als besonders interessant muß hier das Ergebnis neuer Untersuchungen von Steudel eingeschoben werden, dem es kürzlich gelungen ist^[28], aus dem Umsetzungsprodukt von „Rohsulfan“ mit Thionylchlorid nach



Cyclooctaschwefelmonoxid rein zu isolieren. Dies ist der erste Schwefelring mit einem gebundenen Sauerstoffatom. Wichtig ist, daß auch nach Gl. (20) kein isolierbarer Schwefel-Fünfring entsteht, sondern als weitere neue Schwefelmodifikation Cyclodekaschwefel^[24], dessen Kristalle wie – abgesehen von S₁₂, S₁₈ und S₂₀ – auch alle anderen neuen Ringe gegen Licht und Wärme nur wenig beständig sind. Damit stehen zur Zeit die Verbindungen S₆, S₇, S₈, S₉, S₁₀, S₁₁, S₁₂, S₁₈ und S₂₀ für vergleichende Studien zur Verfügung, die noch lange nicht abgeschlossen sind. Der sichere Nachweis ihrer Existenz aber wirft bereits jetzt einige Fragen bezüglich der Interpretation des gesamten Schwefelsystems auf, auf das wir im folgenden noch einmal kurz zurückkommen wollen. Zunächst seien jedoch ein paar Bemerkungen eingeflochten über geladene Schwefelmoleküle, von denen einige in jüngster Zeit großes Interesse gefunden haben.

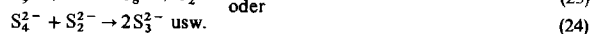
5. Geladene Schwefelmoleküle

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen neutralen Schwefelmoleküle verändern sowohl bei der Reduktion zur Oxidationsstufe -2 als auch bei der Oxidation zur Oxidationsstufe $+2$ ihre Struktur in charakteristischer Weise.

Schon sehr lange weiß man, daß Cyclooctaschwefel von Sulfid- oder Hydrogensulfid-Ionen zu, in Wasser naturgemäß teilweise protonierten, Polysulfid-Ionen S_x^{2-} reduziert wird. Der nucleophile Angriff des S^{2-} -Ions auf den elektrophil wirkenden S_8 -Ring ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt:



Der Ring wird zum offenkettigen Nonasulfid-Ion aufgebrochen. Solche offenkettigen Polysulfid-Ionen werden von Sulfid-Ionen rasch weiter abgebaut (= weiter reduziert) zu kürzeren Ketten^[29], z. B. nach

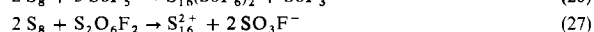
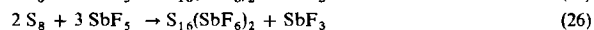


Solche negativ geladenen Schwefel-Ionen lassen sich auch leicht wasserfrei darstellen, etwa durch Reduktion von elementarem Schwefel mit unedlen Metallen. Sie sind alle offenkettige, zweifach negativ geladene Fragmente aus einer Schwefelhelix^[30]. Über interessante neueste Untersuchungen an den farbigen Radikalanionen $\cdot S_x^-$ berichteten Seel et al.^[30a].

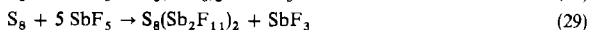
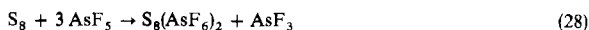
Der S_8 -Ring kann hingegen beim umgekehrten Vorgang, nämlich der Oxidation, unter Umständen erhalten bleiben, allerdings unter Veränderung seiner Konformation.

Schon seit 1804^[31] weiß man, daß Schwefel sich in Oleum löst unter Bildung farbiger Verbindungen – je nach den Bedingungen rot, gelb oder blau. Als bekannteste „Verbindung“ davon existiert blaues „ S_2O_3 “ seit fast 100 Jahren in der Literatur^[32] – auch heute noch in vielen Lehrbüchern. $S_2^{[33]}$ und neuerdings Radikalanionen $(X_2S-SX_2)^{+[34]}$ oder $S_x^{+[35]}$ wurden ebenfalls für die Farben verantwortlich gemacht. Es gilt nun als gesichert, daß als Ursache der verschiedenen Farben die Kationen S_{16}^{2+} , S_8^{2+} und S_4^{2+} anzusehen sind, auf die noch kurz eingegangen werden soll. Neben diesen diamagnetischen Ionen müssen in der Lösung von Schwefel in Oleum aber auch noch andere Spezies vorliegen, da solche Lösungen paramagnetisch sind, wie man bereits seit 16 Jahren weiß^[36]. Die Natur der paramagnetischen Ionen ist zur Zeit noch nicht endgültig geklärt. Diskutiert werden S_4^+ , S_5^+ , S_7^+ und $S_8^{+[37, 38]}$, wobei nach letzten Untersuchungen S_5^+ favorisiert wird.

Die diamagnetischen Ionen wurden hauptsächlich von Gillespie et al.^[39] untersucht. Es gelang ihnen, elementaren Schwefel in verschiedenen Reaktionen zum roten Kation S_{16}^{2+} zu oxidieren^[40–42].



Das tiefblaue S_8^{2+} -Ion wurde durch weitere Oxidation nach



erhalten.

Die Kristallstrukturbestimmung^[43] ergab, daß in diesem Fall der Achtring erhalten bleibt, aber seine Konformation von *exo-exo* („Kronenform“ von Cyclooctaschwefel) nach *exo-endo* verändert wird (Abb. 11).

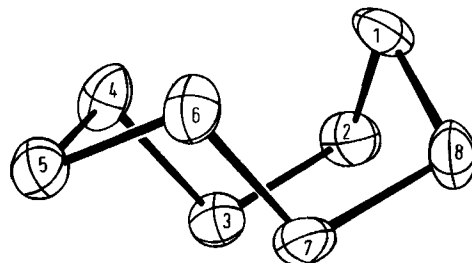
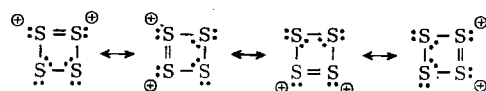


Abb. 11. Struktur des S_8^{2+} -Ions.

Der durchschnittliche S—S-Abstand im Ring doppelt positiver Ladung ist mit 2.04 Å identisch mit dem Abstand im neutralen Ring.

Das hellgelbe S_4^{2+} -Ion erhält man aus S_8 und $S_2O_6F_2$ in flüssigem Schwefeldioxid sowie aus S_8 und SbF_5 bei 150°C. Die Verbindungen $S_4(SbF_6)_2$ und $S_4(SO_3F)_2$ sind diamagnetisch. Spektroskopische Befunde^[44] legen recht zwingend nahe, daß das Kation S_4^{2+} analog dem durch Röntgen-Strukturuntersuchungen^[45] bekannten Ion Se_4^{2+} als ebener „Hückel-Aromat“ vorliegt:



Diese geladenen Schwefelmoleküle werden die Forschung wohl noch einige Zeit beschäftigen – ihre Untersuchung läßt noch viele interessante Ergebnisse erwarten. Sie werden auch Einfluß auf unsere Vorstellungen vom elementaren Schwefel selbst ausüben, dem wir uns nunmehr noch einmal kurz zuwenden wollen.

6. Schwefeldampf

Zunächst nur wenige Worte zur Gasphase über Schwefelschmelzen, die – massenspektrometrisch nachgewiesen und entgegen den eingangs erwähnten Lehrbuchangaben – sämtliche denkbaren Bruchstücke von S_8 , daneben auch Spuren von S_9 und S_{10} enthält^[30].

Blaues S_2 , also blauer Schwefel, der auch in seinem Paramagnetismus dem Sauerstoffmolekül entspricht, konnte von Meyer aus der Gasphase unter geeigneten Bedingungen, besser noch durch Photolyse von S_2Cl_2 rein gewonnen und, in einer Matrix eingefroren, spektroskopisch sehr genau untersucht und charakterisiert werden^[46]. Als besonders interessant seien hier die jüngsten Ergebnisse von

Ginsberg et al. vermerkt^[47, 48], denen es gelang, S₂ analog zu O₂ π -gebunden an Rhodium oder Iridium in Phosphan-komplexen bei Raumtemperatur zu stabilisieren (Abb. 12).

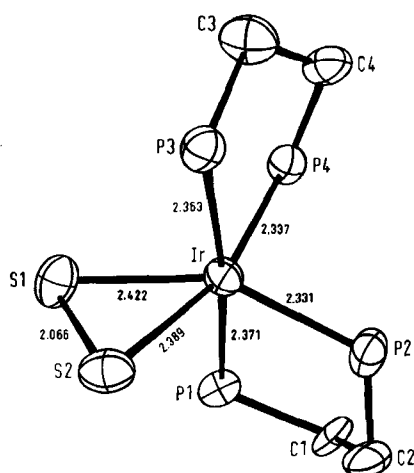
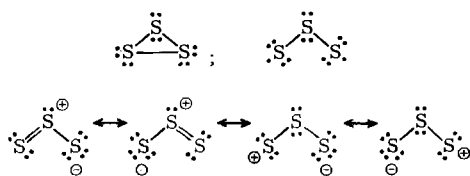


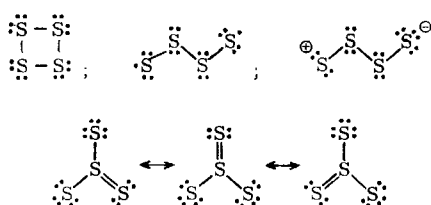
Abb. 12. Struktur des Komplexes von S₂ mit Iridium.

Was jedoch wissen wir über die Natur der übrigen Bestandteile der Gasphase? Die Masse, d. h. die Atomzahl der höheren Aggregate von S₃ ab sagt darüber ja noch gar nichts aus. Es erscheint als eine unerlaubt grobe Vereinfachung, mit der Bestimmung der Masse solcher im Massenspektrometer ja dazu noch als positive Ionen vorliegenden Aggregate von Schwefelatomen deren Probleme für „erledigt“ zu halten. Viele Fragen fangen hier erst an! Ist S₃ ein Ring, eine Diradikalkette, ein Trithioozon oder Dithioschwefeldioxid?



Interessant ist in diesem Zusammenhang die neue Beobachtung am durch Photolyse von S₃Cl₂ und S₄Cl₂ in einem organischen Glas hergestellten S₃ bzw. S₄, daß ihre Absorption und damit ungewöhnlich intensive grüne bzw. dunkelrote Farbe der Farbe heißer Schwefelschmelzen sowie heißen Schwefeldampfes, fast schwarzrot, genau entspricht und somit noch mehr: diese Farbe erst bedingt^[46].

Gehen wir noch einen Schritt weiter: Wie ist S₄ gebaut, das wir aus der Gasphase kennen? Ist es ein Ring, eine diradikalische, eine bipolare oder eine Kette mit Doppelbindungen? Neue HMO-Berechnungen^[46] ergaben völlig unerwartet eine besondere Stabilität für eine verzweigte Struktur, ein Trithioschwefeltrioxid.



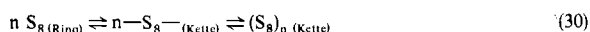
Dieses Rechenergebnis sollte eine Herausforderung an präparativ arbeitende Chemiker sein.

Über den Bau der in der Gasphase nachgewiesenen Aggregate S₅, S₆, S₇, S₈, S₉, S₁₀, S₁₁ und S₁₂ wissen wir noch gar nichts.

7. Schwefelschmelze

Wenden wir uns kurz der so komplizierten und noch weitgehend unverstandenen Schmelze zu, dem sicherlich kompliziertesten Teil der Schwefelchemie^[49]. Nach vielen vergeblichen Deutungsversuchen des eigenartigen Phänomens Schwefelschmelze bedient man sich zur Zeit der Hypothese von Tobolsky und Eisenberg, die mathematisch recht ausgefeilt ist^[50].

Danach ist die Schwefelschmelze ein reversibles Monomer-Polymer-Gleichgewicht mit Cyclooctaschwefel als „Monomerem“, das sich über Catenaoktaschwefel mit dem hochpolymeren Polycatenaschwefel im thermischen Gleichgewicht befindet:



Diese Deutung kann jedoch heute nicht mehr unverändert aufrecht erhalten werden. Der Beweis für die Existenz anderer Schwefelbestandteile als Vielfache von S₈ in der Schmelze ist eindeutig. Das Problem ist so wiederum offen, es wird auch theoretisch wieder intensiv bearbeitet. Nach neueren Berechnungen von Semylen^[51] etwa enthält die dünnflüssige, hellgelbe S₈-Schmelze bereits bei 120°C, also knapp oberhalb des Schmelzpunkts, 8,2 Gew.-% größere Ringe mit durchschnittlich 13,8 Atomen. Der „Schmelzpunkt von Schwefel“ ist danach eindeutig ein Zersetzungspunkt – wir haben nach der Theorie „regulärer Lösungen“ für S₈ einen echten Schmelzpunkt von $\approx 133^\circ\text{C}$ abgeschätzt^[10]. Bei 150°C enthält die immer noch dünnflüssige Schmelze schon knapp 20% Ringe mit durchschnittlich 17,6 Atomen, bei 160°C sollen bereits 30% größere Ringe vorliegen. Was geschieht nun wirklich bei der kritischen Temperatur, bei der die Schmelze schlagartig so hochviskos wird, daß man das offene Gefäß auf den Kopf stellen kann, ohne daß etwas ausläuft? Wir sollten zugeben, daß wir das noch nicht wissen. Vermutlich haben wir es dabei mit riesigen Makromolekülen zu tun. Wie entstehen sie so plötzlich? Wie sind sie gebaut? Handelt es sich um Ringe oder Ketten, und wenn Ketten, sind es Diradikale, polare Ketten, oder enthalten sie fluktuierende Doppelbindungen? Die Frage nach der Konformation erscheint hoffnungslos, wenn wir bedenken, daß jedes kettenverlängernde Atom zwei gleichberechtigte Alternativen hinsichtlich seines Diederwinkels hat. Daraus ergeben sich rein rechnerisch für die Kette 2⁽ⁿ⁻³⁾ (!) Möglichkeiten (n = Zahl der Kettenglieder) – das sind bei 10 Atomen schon etwa 130, bei 20 Atomen bereits 9000 verschiedene Möglichkeiten. Die Angabe theoretischer Konformationsmöglichkeiten bei Molekülen mit mehreren Hunderttausend Atomen, wie sie in Schwefelschmelzen bei $\approx 200^\circ\text{C}$ wohl vorliegen, führt zu astronomischen Zahlen.

Warum sollte man diese Verhältnisse trotzdem aufklären? Weil die Kenntnis der Vorgänge in Schwefelschmelzen

deren Beeinflussung ermöglichen und damit diesen in riesigen Mengen sehr billig anfallenden Schwefel als Werkstoff vielseitiger nutzbar machen könnte.

Die Schwefelschmelze wird bei weiterem Erhitzen langsam wieder dünnflüssig und dabei immer tiefer rot, schließlich fast schwarzrot. Die Viskosität nimmt wegen der thermischen Crackung der Makromoleküle in kleinere Bruchstücke ab bis zum Siedepunkt bei 444°C. Die Zusammensetzung der Schmelze bei dieser Temperatur ist völlig unbekannt. Die Farbe des Schwefels wird nach Untersuchungen von Meyer immer intensiver, weil zunächst von der Temperatur der flüssigen Luft, bei der Schwefel schneeweiß ist, bis zu etwa 200°C, eine regelmäßige Rotverschiebung der Absorptionskante und damit Intensivierung der sichtbaren Absorption bedingt ist durch zunehmende thermische Population angeregter Schwingungszustände von S₈ und später auch durch die Absorption höherer Polymerer. Die viel stärkere Rotverschiebung der Absorptionskanten und dadurch Farbzunahme bei höheren Temperaturen schließlich – es handelt sich um neu auftretende Absorptionsmaxima bei 4100 und 5300 Å – ist auf die Bildung von S₃- und S₄-Molekülen zurückzuführen, die bereits in einer Konzentration von ≈2% heißen polymeren Schwefel und auch den Dampf so intensiv färben^[46]. Längere Radikalketten – denken wir an die isoelektronischen Alkandiyld-Radikale – sollten danach praktisch schwarz sein. Ich kann mich mit der Vorstellung nicht ganz anfreunden, daß abgeschreckter, unlöslicher Schwefel wieder hell ist, weil die Kettenenden durch Verunreinigungen, etwa durch Wasserstoffatome, abgesättigt sind – theoretisch ist das – polymere Alkane sind farblos – nicht auszuschließen. Aber auch Cycloalkane sind farblos! Es ist eher zu vermuten, daß „unlöslicher“ Schwefel aus Ringmolekülen besteht, die, wie wir etwa aus der Kenntnis des Löslichkeitsverhaltens von Cyclododekaskchwefel her wissen, gar nicht allzu groß sein müssen.

Der Nachweis von so reaktionsfähigen Molekülen wie S₃ und S₄ in Schwefelschmelzen wirft auch auf die so interessanten Reaktionen von heißem Schwefel mit Kohlenwasserstoffen ein neues Licht, auf die wir hier von der Thematik aus nicht eingehen können.

Noch ein kurzes Wort zur so viel diskutierten „kritischen Temperatur“ des Schwefels. Sie ist nach unserer Meinung prinzipiell gar nicht festlegbar. Der langedauernde Streit um die exakte Polymerisationstemperatur – oft als Reinheitsfrage des Schwefels ausgetragen – scheint heute irrelevant. Einige einfache Versuchsergebnisse sollen diese Behauptung belegen. Zuvor sei jedoch ein interessanter Deutungsvorschlag für die Verhältnisse in Schwefelschmelzen erwähnt, der bereits vor mehreren Jahren vorgetragen, aber noch kaum beachtet wurde^[52]. Wiewiorowski et al. haben die Verhältnisse in Schwefelschmelzen unterhalb der kritischen Temperatur so gedeutet, daß diradikalische Schwefelketten mit thermisch noch nicht aufgebrochenen S₈-Ringern als Kettenenden Charge-transfer-Komplexe bilden. Wie wäre es, wenn bei der „kritischen Temperatur“ die Konzentration der noch im Gleichgewichtsgemisch vorhandenen Achtringe einfach nicht mehr zur Stabilisierung der relativ kurzen Ketten ausreichte und diese sich deswegen zu den beobachteten Makromolekülen ver-

einigten, die den schlagartigen Viskositätszuwachs bewirken?

Wir kennen heute hochviskosen und damit polymeren Schwefel bereits bei ≈45°C – es ist das hellgelbe Polymerisat aus Cycloheptaskhwefel. Auch S₆, S₉, S₁₀ und S₁₁ bilden zwischen 60 und 80°C ein solches Polymerisat, das bei weiterem Erhitzen oberhalb ≈120°C wieder dünnflüssig und dann erneut plastisch wird, bevor es bei 444°C wiederum wenig viskos ist und siedet. Aber auch die „kritische Temperatur“ von „gewöhnlichem“ Schwefel können wir beachtlich beeinflussen. Ein Zusatz von nur ≈2% S₆ zu Schwefelschmelzen bei ≈150°C führt zu einer Erniedrigung der Polymerisationstemperatur um ≈10°C, die immerhin ca. 20 Minuten anhält. Auch das Umgekehrte ist möglich: wir können die Polymerisation von Schwefel zu hochviskosen Verbindungen bis mindestens 200°C verhindern, also Schwefelschmelzen dünnflüssig halten, durch Zugabe von nur 1–2% thermisch stabiler, schwefelhaltiger Ringverbindungen wie etwa Trithian oder trimerer Thioacetaldehyd. Ob diese Ringe die stabilisierende Rolle der instabileren S₈-Ringe bei der Komplexbildung von Schwefelketten übernehmen? Sie können jedenfalls unverändert und quantitativ aus dem Schwefel zurückgewonnen werden^[53]. Wir müssen die Spekulation darüber und damit auch die Besprechung des elementaren Schwefels hier abbrechen.

8. Allgemeine Schlußbemerkungen

Es ist zu erwarten, daß das Problem Schwefel noch lange interessant bleiben wird, auch wenn gar keine weiteren Atomsorten bemüht werden. Schon die Notwendigkeit, im Rahmen des Umweltschutzes in Zukunft das Schwefeldioxid aus den Rauchgasen fossiler Brennstoffe zu entfernen und – aus praktischen Gründen zweckmäßigerweise – in elementaren Schwefel zu überführen^[54], wird den Schwefelpreis beeinflussen. Die so lange schwankenden Weltmarktpreise für Schwefel werden dadurch endgültig in einem „Tal“ bleiben, das vielleicht tiefer ist, als wir bisher annehmen. Diese voraussehbare Entwicklung legt es nahe, aus der Not eine Tugend zu machen. Schaffen wir durch die Lösung des Umweltproblems SO₂ einen neuen billigen Werkstoff, der uns in großen Mengen zur Verfügung steht! Die wenigen, willkürlich ausgewählten, stichwortartig aufgeführten potentiellen Verwendungsmöglichkeiten basieren auf seriösen Experimenten verschiedener Laboratorien: Schwefel als modifizierendes Füllmaterial organischer Polymerer, als Überzug für langwirkende Depot-Dünger, als Material für Straßenmarkierungen, als qualitätsverbessernder Zusatz zu bituminösem Material im Straßenbau, im Hochbau schließlich – hier scheint eine besonders wichtige potentielle Anwendungsmöglichkeit gegeben zu sein – als verblüffend stabiler Mörtel zur Verbindung konventioneller Bausteine, mit Sand gefüllter oder geschäumter Schwefel aber auch als eigenständiges Bauelement, usw., usw. Der Gedanke an eine „gute Stube“ aus Schwefel ist sicher ungewöhnlich – das ist auch nicht gemeint. Aber denken wir nur an die so häufig auftretende Notwendigkeit der raschen Herstellung von Fertigbau-

elementen in Notstandsgebieten etwa: entsprechend erhitzter Sand, gemischt mit Schwefel, ist nach dem Abkühlen sofort einsatzbereit.

Ein Wort noch zur Brennbarkeit in diesem Zusammenhang. Mehrere Untersuchungen der letzten Zeit haben ergeben, daß die Brennbarkeit von Schwefel durch Zusätze von wenigen Prozenten geeigneter Stoffe wie z. B. Styrol und Maleinsäure drastisch und für die Praxis ausreichend vermindert wird, und daß umgekehrt – auch wenn dies paradox klingt – der Zusatz von Schwefel zu Polystyrol oder Polyurethan-Schäumen etwa deren Feuerbeständigkeit deutlich erhöht^[55]. Je mehr wir durch geeignete Modifizierung die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Systems „elementarer Schwefel“ zu beeinflussen vermögen, desto vielseitiger wird es uns in Zukunft als Werkstoff dienen können. Diese Beeinflussung wird um so besser gelingen, je mehr wir vom Schwefel wissen und verstehen.

Soweit in dem vorstehenden Bericht Ergebnisse aus dem eigenen Arbeitskreis behandelt wurden, sind diese der engagierten und geschickten Arbeit folgender Mitarbeiter zu verdanken: Frau B. Jutzi, Dr. H. D. Block, Frau Dr. B. Block, Dr. G. Knippschild, Dr. H. Köpf und Dr. E. Wilhelm, der sich davon am längsten und intensivsten mit dem elementaren Schwefel beschäftigt hat. Für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen danke ich herzlich der Bayer AG, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Sulfur Institute Washington/London.

Eingegangen am 31. Juli 1972 [A 940]

- [1] Current Academic Research in Sulphur Chemistry 1968. The Sulphur Institute, Washington, D. C. und London, Dezember 1968; Current Academic Research in Sulphur Chemistry, North America 1969. The Sulphur Institute, Washington, D. C. und London, September 1969.
- [2] M. Schmidt, Oesterr. Chem. Zt. 64, 236 (1963).
- [3] z. B.: Genesis 19, Vers 24.
- [4] z. B.: F. A. v. Wasserberg: Chemische Abhandlung vom Schwefel. J. P. Krauss, Wien 1788.
- [5] J. Donohue u. B. Meyer in B. Meyer: Elemental Sulfur. Wiley-Interscience, New York 1965, S. 1.
- [6] G. Knippschild, Dissertation, Universität Würzburg 1968.
- [7] M. Schmidt u. D. Eichelsdörfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 330, 122 (1964).
- [8] H. D. Block, Dissertation, Universität Würzburg 1969.
- [9] M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 394 (1961).
- [10] M. Schmidt u. H. D. Block, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 119 (1971).
- [11] F. Tuinstra: Structural Aspects of the Allotropy of Sulphur and the other Divalent Elements. Uitgeverij Waltman, Delft 1967.
- [12] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 964 (1966).
- [13] L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 35, 495 (1949).
- [14] A. Kutoglu u. E. Hellner, Angew. Chem. 78, 1021 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 965 (1966).
- [15] M. Schmidt u. H. D. Block, Angew. Chem. 79, 944 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 955 (1967).
- [16] M. Schmidt u. E. Wilhelm, noch unveröffentlicht.

- [16a] T. Debaerdemaeker u. A. Kutoglu, Naturwissenschaften 60, 49 (1973).
- [16b] M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker u. A. Kutoglu, Naturwissenschaften, im Druck.
- [17] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).
- [18] P. E. Jones u. L. Katz, Chem. Commun. 1967, 842.
- [19] H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).
- [20] M. Schmidt, K. Blättner, P. Kochendörfer u. H. Ruf, Z. Naturforsch. 21b, 622 (1966).
- [21] z. B.: F. Fehér, B. Degen u. B. Söhngen, Angew. Chem. 80, 320 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 301 (1968).
- [22] R. Cooper u. J. V. Culka, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1857 (1970).
- [23] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Z. Naturforsch. 25b, 1348 (1970).
- [24] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 632 (1968).
- [25] I. Kawada u. E. Hellner, Angew. Chem. 82, 390 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 379 (1970).
- [26] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Chem. Commun. 1970, 111.
- [27] M. Schmidt u. E. Wilhelm, noch unveröffentlicht.
- [28] R. Steudel, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 302 (1972); R. Steudel, P. Luger, H. Bradaczek u. M. Rebsch, Angew. Chem. 85, 452 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 423 (1973).
- [29] M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 (1957).
- [30] M. Schmidt u. W. Siebert in A. Trotman-Dickenson: Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 8. Pergamon Press, Oxford, im Druck.
- [30a] F. Seel u. G. Simon, Z. Naturforsch. 27b, 1110 (1972); F. Seel u. H.-J. Güttler, Angew. Chem. 85, 416 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 420 (1973).
- [31] C. F. Buchholz, Gehlen's News, J. Chem. 3, 7 (1804).
- [32] R. Weber, Ann. Phys. (Leipzig) [2] 156, 531 (1875).
- [33] R. Auerbach, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 121, 337 (1926).
- [34] D. A. C. McNeil, M. Murray u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A 1967, 1019.
- [35] H. Lux u. E. Böhm, Chem. Ber. 98, 3210 (1965).
- [36] M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1957, 2440.
- [37] M. Stillings, M. C. R. Symons u. J. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1971, 3201.
- [38] M. C. R. Symons u. J. G. Wilkinson, Nature Phys. Sci. 236, 127 (1972).
- [39] R. J. Gillespie u. J. Passmore, Accounts Chem. Res. 4, 413 (1971).
- [40] R. J. Gillespie u. J. Passmore, Chem. Commun. 1969, 1333.
- [41] R. J. Gillespie, J. Passmore, P. K. Ummat u. O. C. Vaidya, Inorg. Chem. 10, 1327 (1971).
- [42] J. Barr, R. J. Gillespie u. P. K. Ummat, Chem. Commun. 1970, 264.
- [43] C. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park u. J. Passmore, Inorg. Chem. 10, 2781 (1971).
- [44] P. J. Stevens, Chem. Commun. 1969, 1496.
- [45] I. D. Brown, D. B. Crump u. R. J. Gillespie, Inorg. Chem. 10, 2319 (1971).
- [46] B. Meyer, Advan. Chem. Ser. 110, 53 (1972).
- [47] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, Chem. Commun. 1971, 232.
- [48] W. D. Bonds u. J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3413 (1972).
- [49] M. Schmidt, Inorg. Macromol. Rev. 1, 101 (1970).
- [50] A. V. Tobolsky u. A. J. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc. 81, 780 (1959).
- [51] J. A. Semylen, Trans. Faraday Soc. 64, 1396 (1968).
- [52] T. K. Wiewiorowski, A. Parthasarathy u. B. Slaten, J. Phys. Chem. 72, 1890 (1968).
- [53] M. Schmidt u. B. Jutzi, noch unveröffentlicht.
- [54] M. Schmidt, Int. J. Sulfur Chem., Part B, 7, 91 (1972).
- [55] Für potentielle Anwendungsmöglichkeiten von elementarem Schwefel in der Praxis siehe z. B. die seit 1965 vierteljährlich erscheinende Zeitschrift Sulphur Inst. J. sowie H. L. Fike, Advan. Chem. Ser. 110, 208 (1972).