

ist nicht schwierig, Modelle für Tunnelprozesse zu entwerfen, die zu äquivalenten Strukturen führen und bei denen μ_c das Vorzeichen ändert. Beispiele sind eine innere Rotation oder ein Durchschwingen des SO_2 -Moleküls von einer Seite der a -Achse zur anderen, verbunden mit einer konzerten Bewegung des C_2H_4 -Moleküls. Da der Energieunterschied zwischen den Zuständen nur 24.45 MHz beträgt, hat die Barriere, die das Tunnellen behindert, eine merkliche Ausdehnung.

Zu diesem Zeitpunkt ist es schwierig abzuschätzen, wie ähnlich die mittleren Strukturparameter den Gleichgewichtswerten sind. Zur weiteren Verfeinerung der Struktur, zur Unterscheidung zwischen den möglichen Strukturen von Abbildung 2 und zum Erhellen des Tunnelprozesses sind Isotopenstudien notwendig. Auch kann die Möglichkeit von mehreren Tunnelprozessen mit unterschiedlichen Barrieren zwischen äquivalenten Strukturen ohne tiefergehende Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 19. Mai 1988 [Z 2768]

- [1] J. S. Muentner, R. L. DeLeon, A. Yokozeiki, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 73 (1982) 63.
- [2] R. L. DeLeon, J. S. Muentner, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 995.
- [3] K. W. Hillig, II, J. Matos, A. Sciolay, R. L. Kuczowski, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 359.
- [4] H. Pickett, *J. Chem. Phys.* 59 (1972) 1715.
- [5] M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczowski, R. H. Schwendman, D. A. Ramsey, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 619.
- [6] P. Kollman, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 365.
- [7] M. S. LaBarge, J. Matos, K. W. Hillig, II, R. L. Kuczowski, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7222.
- [8] M. R. Keenan, E. J. Campbell, T. J. Balle, L. W. Buxton, T. K. Minton, P. D. Soper, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3070.
- [9] J. K. G. Watson in J. R. Durig (Hrsg.): *Vibrational Spectra and Structure*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 1-88.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (22. September 1988): Bei einer anderen Zuordnung ist keine Veränderung von ν erforderlich und $\Delta\nu$ (Tabelle 1) liegt zwischen 0 und 10 kHz. Da die Neuzuordnung nur Schwingungsquantenzahlen betrifft, bleiben Rotationskonstanten und Strukturaussagen im wesentlichen unverändert. Nach dieser Zuordnung werden die Dubletts durch eine interne Bewegung, für die μ_c seine Richtung nicht ändert, verursacht. Dies könnte beispielsweise eine Rotation von Ethylen um die C-C-Bindungssachse sein.

Auflösung von elementarem Schwefel in Wasser durch kationische und anionische Tenside**

Von Ralf Steudel* und Gabriele Holdt

Elementarer Schwefel gehört zu den besonders hydrophoben Substanzen, die von Wasser weder benetzt noch gelöst werden. Die Löslichkeit von orthorhombischem α - S_8 in Wasser beträgt bei 20°C nur 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ^[1] und ist damit praktisch vernachlässigbar. Eine Auflösung größerer Mengen Schwefel in wässrigen Medien gelang bisher nur durch chemische Reaktionen, z. B. Oxidation oder nucleophilen Abbau mit Sulfiden. Wir haben nun gefunden, daß die Löslichkeit von α - S_8 in H_2O mindestens um den Faktor 5000 erhöht wird, wenn neutrale Tenside zugegen sind, die das S_8 -Molekül chemisch nicht verändern. Die amphiphilen Tenside^[2] 1–3 wurden auf ihre Eignung zur Solubilisierung von Schwefel untersucht.

[*] Prof. Dr. R. Steudel, G. Holdt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Sekr. C 2
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Schwefelverbindungen. 119. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. J.-G. Kuenen (Delft) für den Hinweis auf [12] und [13]. – 118. Mitteilung: D. M. Giolando, M. Papavassiliou, J. Pickardt, T. B. Rauchfuss, R. Steudel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2596.

- 1: „SDS“, Natrium-dodecylsulfat [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$]
- 2: „Tergitol 7“, Natrium-[4-ethyl-1-(3-ethylpentyl)octyl]-sulfat [$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{SO}_4\text{Na}$]
- 3: „CTAB“, Hexadecyl(trimethyl)ammoniumbromid [$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$]

Cyclooctaschwefel im Überschuß (α - S_8 , umkristallisiert aus CS_2 ; 1 mg mL^{-1}) der Partikelgröße 160–200 μm wurde mit 10–50 mL H_2O und einer definierten Masse Tensid in einem Kolben bei definierter Temperatur für eine gewisse Zeit magnetisch gerührt. Kleine Proben (ca. 1 mL) wurden mit einer Spritze gezogen, durch ein Filter von 0.45 μm Porenweite^[3] gepreßt und durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie unter Verwendung einer Octadecylsilan-Trennsäule quantitativ auf S_8 untersucht^[4]. Blindproben ohne Tensid ergaben keinen S_8 -Peak, da die Nachweigrenze unserer Apparatur bei ca. 0.1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ liegt. Abbildung 1 zeigt die zeitliche Zunahme der S_8 -Konzentration

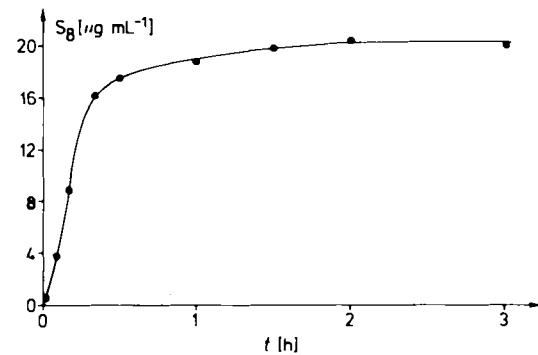


Abb. 1. Zeitabhängige Zunahme der S_8 -Konzentration in einer wässrigen Lösung von SDS 1 bei 22°C (50 mg 1 mL^{-1}) nach dem Mischen der Komponenten bei $t = 0$.

für den Fall von SDS 1 bei 22°C und einer Tensidkonzentration von 50 mg mL^{-1} . Die nach 90 min erreichte Sättigungskonzentration beträgt 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ S_8 , d. h. 4000mal mehr als in reinem Wasser. Bei 10 mg 1 mL^{-1} wurde eine Sättigungskonzentration von 2.8 $\mu\text{g S}_8 \text{ mL}^{-1}$ erreicht. Auch bei Verwendung von 2 oder 3 (je 10 mg mL^{-1}) wurde völlig analog nach 90 min der S_8 -Sättigungswert erreicht, der bei 22°C für 2 7.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ und für 3 8.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ beträgt^[6]. Bezogen auf die gleiche Masse Tensid löst 3 also am meisten S_8 auf. Eine gesättigte Lösung von 3 ergab nach 60 min eine S_8 -Konzentration von 26.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (22°C) – das ist das 5300fache der Löslichkeit in reinem Wasser.

In Abbildung 2 ist die Abhängigkeit der S_8 -Sättigungskonzentration von der Tensidkonzentration bei 22°C dargestellt. Für alle drei untersuchten Tenside ergaben sich

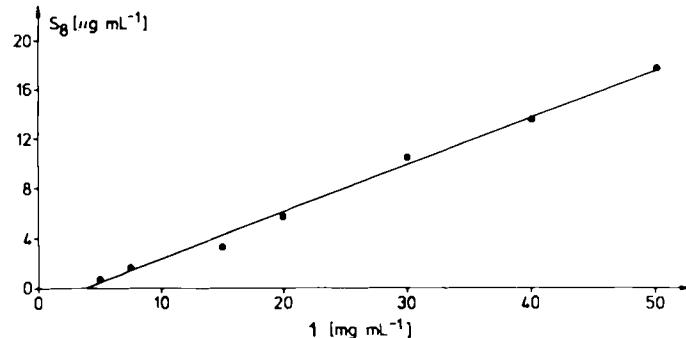


Abb. 2. Abhängigkeit der S_8 -Sättigungskonzentration in wässrigem SDS 1 bei 22°C von der Tensidkonzentration. Die Ausgleichsgerade hat die Form $y = 0.38x + 3.9$ (Korrelationskoeffizient: 0.994).

ähnliche, in gewissen Bereichen lineare Funktionen. Im Falle von 1 schneidet die Ausgleichsgerade die Abszisse bei etwa 3.9 mg mL^{-1} (0.014 mol L^{-1}), d. h. eine stärkere Solubilisierung von S_8 findet erst oberhalb dieser Konzentration statt, die gut mit der kritischen Micellbildungskonzentration von 1 bei Raumtemperatur (0.011 mol L^{-1}) übereinstimmt. Allerdings wurden auch bei nur 1 oder 2 mg mL^{-1} noch kleine S_8 -Konzentrationen ($0.5 \pm 0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$) gemessen. Das UV-Absorptionsspektrum einer S_8 -Lösung in wäßrigem Tergitol 7 2 ist den Spektren gleich konzentrierter S_8 -Lösungen in Methanol/Wasser (80/20 v/v)^[8] und in Cyclohexan sehr ähnlich; die Extinktionen im Bereich 235–300 nm liegen bei S_8 in 2 zwischen denen in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ und C_6H_{12} (siehe Abb. 3).

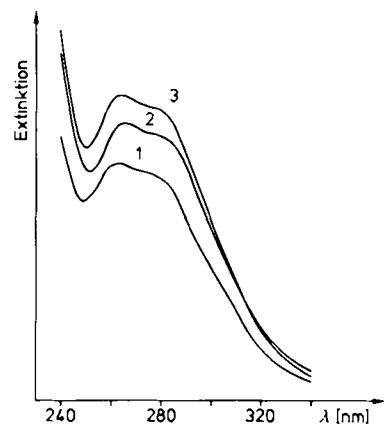


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren von S_8 in Methanol/Wasser (80/20 v/v; 16.0 mg mL^{-1} ; Kurve 1), in wäßrigem Tergitol 7 2 ($16.7 \text{ mg S}_8 \text{ mL}^{-1}$; Kurve 2) und in Cyclohexan ($17.1 \text{ mg S}_8 \text{ mL}^{-1}$; Kurve 3). Alle drei Spektren wurden mit Vergleichsküvette gemessen.

Mit steigender Temperatur nimmt die S_8 -Sättigungskonzentration bei konstanter Tensidkonzentration erwartungsgemäß zu, und zwar besonders im Bereich 40 bis 60°C (siehe Abb. 4).

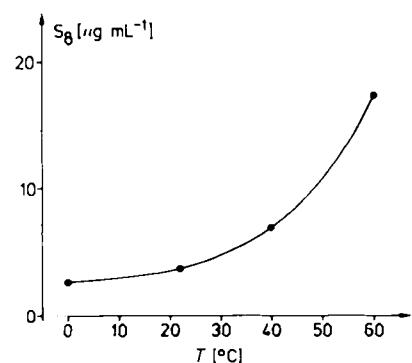


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der S_8 -Sättigungskonzentration in einer wäßrigen Lösung von Tergitol 7 2 ($10 \text{ mg } 2 \text{ mL}^{-1}$).

1, 2 und 3 bilden in Wasser oberhalb einer kritischen Konzentration sphärische oder stabförmige Micellen, wobei im Falle von 1 die mittlere Teilchenzahl pro Micelle ca. 55 beträgt^[8]. Im Inneren der Micelle befinden sich die unpolaren Kohlenwasserstoffreste, die sich wie ein flüssiges Lösungsmittel verhalten und S_8 -Moleküle einlagern können^[9]. Diese Sättigungskonzentration ist um so größer, je länger die Kohlenwasserstoffketten sind, da diese das Volumen des unpolaren Micellanteils bestimmen. Mit steigender Tensidkonzentration nehmen Anzahl und Größe der Micellen zu, und dementsprechend steigt die S_8 -Sättigungskonzentration linear an. Nimmt man bei 1 eine Mi-

cellgröße von 55 Anionen an, dann entspricht die S_8 -Konzentration von $0.77 \mu\text{g mL}^{-1}$ bei einer Tensidkonzentration von 5 mg mL^{-1} rund einem S_8 -Molekül auf 100 Micellen oder auf 5500 Moleküle 1. Diese Zahl ist als unterer Grenzwert anzusehen, da bei der Rechnung diejenigen Tensidanteile vernachlässigt wurden, die an den Phasengrenzen gebunden oder die monomer gelöst sind. Die Löslichkeit von α - S_8 in vergleichbaren Kohlenwasserstoffen wie n -Heptan beträgt bei 25°C ein S_8 -Molekül auf 700 Heptanmoleküle.

Orientierende Versuche zeigen, daß auch andere Schwefelallotrope (z. B. S_6) in wäßrigen Tensidlösungen aufgelöst werden können, obwohl hierbei eine langsame Umwandlung in das stabilere S_8 erfolgt. Es ist zu erwarten, daß auch andere unpolare und in Wasser praktisch unlösliche Molekülverbindungen (z. B. weißer Phosphor P_4 , cyclische Selensulfide Se_2S_y , Diorganosulfane $R_2\text{S}_n$, Schwefelstickstoffverbindungen wie S_4N_4 , etc.) auf diese Weise in wäßrigen Phasen gelöst werden können, so daß chemische Reaktionen dieser Stoffe in Wasser durch Tenside erheblich beschleunigt werden sollten.

Unsere Befunde erklären jetzt, wie es möglich ist, daß bestimmte Schwefelbakterien elementaren Schwefel trotz seiner Unlöslichkeit schon bei 20–25°C enzymatisch oxidierten. Hierzu gehören z. B. *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans*, die bei der bakteriellen Erzlauung eine entscheidende Rolle spielen^[11]. Diese Organismen wachsen direkt auf den im Kulturmedium suspendierten Schwefelpartikeln, aus denen S_8 offenbar dadurch herausgelöst wird, daß einerseits das Bakterium Tenside ausscheidet (z. B. Hydroxyfettsäuren, Phosphatidylinositol oder Ornithinderivate^[12]), andererseits sich die S_8 -Moleküle in den hydrophoben Regionen der äußeren Bakterienmembranen, die den Tensidmicellen ähneln, auflösen^[13]. Auf diese Weise wird S_8 wahrscheinlich in das Zellinnere transportiert, wo der chemische Abbau – Oxidation zu Sulfat – stattfindet.

Eingegangen am 13. Mai,
ergänzte Fassung am 21. Juni 1988 [Z 2758]

- [1] J. Boulegue, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 127; in hydrophilen Schwefelsoßen liegt S_8 kolloidal gelöst in Wasser vor, wobei Polythionatmicellen oder -vesikel als eigentliches Lösungsmedium fungieren (siehe R. Steudel, T. Göbel, G. Holdt, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* 43 (1988) 203).
- [2] 1: Merck, Gehalt 99%; 2: Fluka, wäßrige Lösung (25%); 3: Fluka, Gehalt ca. 98%.
- [3] Bei Verwendung anderer Filter (z. B. Faltenfilter aus Papier oder Glasfritte G4) ergaben sich höhere S_8 -Werte.
- [4] Elutionsmittel: Methanol (1 mL min^{-1}), Säule: Radial-Pak 10C18 (Waters), UV-Detektor (254 nm), S_8 -Retentionszeit: ca. 5 min; weitere experimentelle Einzelheiten einschließlich der Kalibrierung des chromatographischen Systems siehe [5].
- [5] R. Strauss, R. Steudel, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326 (1987) 543.
- [6] Ein sehr kleiner Teil des Schwefels (<1%) liegt in diesen Tensidlösungen als S_7 und S_6 vor.
- [7] R. Steudel, D. Jensen, P. Winchen, P. Hugo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 118.
- [8] H. G. Hauthal (Hrsg.): *Alkansulfonate*, VEB Deutscher Verlag für die Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, S. 87, 118–119.
- [9] In ähnlicher Weise können wahrscheinlich auch wasserlösliche Cyclophane [10] S_8 und andere hydrophobe anorganische Moleküle in ihren hydrophoben Hohlräumen einlagern.
- [10] F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362.
- [11] S. A. Waksman, I. S. Joffe, *J. Bacteriol.* 7 (1922) 239; K. Bösecker, *Forum Mikrobiol.* 2 (1980) 98; K. Bösecker in P. Präve, U. Faust, W. Sittig, D. A. Sukatsch (Hrsg.): *Handbuch der Biotechnologie*, 2. Aufl., Odenseburg-Verlag, München 1984, S. 535.
- [12] J. L. Beebe, W. W. Umbreit, *J. Bacteriol.* 108 (1971) 612; H. W. Knoche, J. M. Shively, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 170; C. Dees, J. M. Shively, *J. Bacteriol.* 149 (1982) 798.
- [13] T. A. Pivovarova, G. I. Karavaiko, *Mikrobiologiya* 44 (1975) 269; L. A. Gromova, G. I. Karavaiko, A. V. Sevtsov, N. A. Pereverzev, *ibid.* 52 (1983) 455.