

HEINZ KREBS, HERBERT FASSBENDER und FRANZ JÖRGENS

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SCHWERMETALLPOLYSULFIDEN

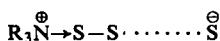
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 23. November 1956)

Zur Aufklärung der Wirkungsweise der zink- oder bleihaltigen Vulkanisationsbeschleuniger wurde die Umsetzung der Thiophenolate des Bleis, Zinks, Cadmiums, Quecksilbers, Kupfers, Arsens, Antimons und Wismuts mit elementarem Schwefel bei Gegenwart von Aminen untersucht. Es entstehen meist amorphe Polysulfide, die noch etwas Thiophenol enthalten. Diese Mercaptidpolysulfide bilden sich auch durch Umsetzung der Mercaptide mit Polysulfid-Schwefel. Salze anderer organischer Thiosäuren können zum Teil die gleichen Reaktionen geben.

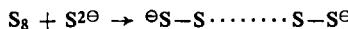
Der Mechanismus der Schwefelaktivierung wird diskutiert.

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Wirkungsweise der Vulkanisationsbeschleuniger auf einer Aktivierung des Schwefels beruht. Zusammenfassend über die älteren Versuchsergebnisse und ihre Deutung hat M. BÖGEMANN¹⁾ referiert. Neuere Literatur findet man berücksichtigt bei J. VAN ALPHEN²⁾.

Wir selbst konnten zeigen³⁾, daß die als Vulkanisationsbeschleuniger wirksamen organischen Stickstoffbasen den ringförmig gebauten und reaktionsträgen Schwefel (z. B. S₈) zu einer Reihe von chemischen Reaktionen befähigen durch die intermediäre Bildung eines betainartig gebauten Aminopolysulfids mit reaktionsfähigen Enden.

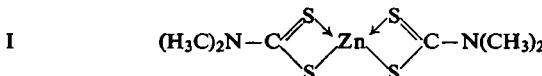


Auch Schwefelionen katalysieren die Reaktionen des elementaren Schwefels, indem sie die homöopolen Bindungen der Schwefelatome eines Ringes aufbrechen unter Bildung ionogener Enden einer Polysulfidkette,



die natürlich sehr reaktionsfähig sind.

In der Technik werden heute als Vulkanisationsbeschleuniger hauptsächlich Komplexsalze des Bleis und besonders des Zinks mit Thiosäuren benutzt wie z. B.



¹⁾ Handbuch der Katalyse II, S. 569–83, Springer-Verlag, Wien 1943.

²⁾ Rev. gén. Caoutchouc 27, 529 [1950].

³⁾ H. KREBS und E. F. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. 72, 288 [1953]; H. KREBS, Gummi u. Asbest 8, 68 [1955]; H. KREBS, Ber. Internat. Colloquium anorg. Chem. Münster 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. S. 107, 1955; vgl. auch A. JENNEN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 241, 1581 [1955]; A. JENNEN und M. HENS, ebenda 242, 786 [1956].

Schon BEDFORD⁴⁾ hat angenommen, daß intermediär Polysulfide der Formel $(R_2N-C(S)-S_x)_2Zn$ entstehen, die den Schwefel in reaktionsfähiger Form abgeben sollen.

Die Erhöhung der Löslichkeit der Zinkdithiocarbamate in Kautschuk durch Schwefel, von H. C. JONES und H. A. DEPEW⁵⁾ durch die Bildung von Polysulfiden erklärt, hat R. E. MORRIES⁶⁾ in Solvenzien wie Benzol und Cyclohexen untersucht, aber auf die Bildung einer Anlagerungsverbindung der Form $(R_2NCS_2)_2Zn \cdot S_8$ zurückgeführt. Nach C. W. BEDFORD und H. A. WINKELMANN⁷⁾ sollen Lösungen von Bleioxyd in Diphenylthioharnstoff und Anilin enthaltenden organischen Medien bei Zugabe von Schwefel ihre rote Farbe vertiefen. Die Autoren vermochten die vermuteten Polysulfide jedoch nicht zu isolieren.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Katalyse der Reaktionen des Schwefels setzten wir uns zum Ziel, die vermutete Reaktion der Salze von Thiosäuren mit elementarem Schwefel näher zu untersuchen.

Zunächst beschäftigten wir uns mit der Struktur und den chemischen Eigenschaften von Schwermetallsalzen der Thiosäuren und fanden⁸⁾, daß die Salze der Dithiosäuren allgemein recht reaktionsfähig sind, da die sie kennzeichnenden Nebenvalenzviererringe (vgl. I) sterische Spannungen enthalten und daher leicht aufspringen. Wir führten darauf die vermutete Reaktionsmöglichkeit mit elementarem Schwefel zurück.

MERCAPTID-POLYSULFIDE DES BLEIS UND ZINNS

Aufschlammungen von gewöhnlichem Bleioxyd und Diphenylthioharnstoff in organischen Medien zeigten nach unseren Versuchen keine Reaktion mit Schwefel⁷⁾ unabhängig davon, ob Amine zugegen waren oder nicht. Löst man den Niederschlag, der sich durch Umsetzung des Natriumsalzes des Diphenylthioharnstoffs mit Zink- oder Cadmiumacetat ergab (es entstehen dabei keine analysenreinen Substanzen), in Benzol oder Pyridin, so färbt sich nur das in Pyridin gelöste Cadmiumsalz beim Zusatz von Schwefel gelb.

Dann fanden wir, daß *Bleithiophenolat* mit elementarem Schwefel leicht reagiert. Versetzt man eine Lösung von Bleithiophenolat in Pyridin bei etwa 0° mit einer Schwefellösung, so entsteht zunächst eine rote Färbung, und dann flockt je nach den Versuchsbedingungen ein rot bis rotbraun gefärbter Niederschlag aus. Unterhalb von -30° tritt keine Reaktion ein. Oberhalb von 10° geht der Niederschlag unter der Mutterlauge schnell in Bleisulfid über. Getrocknet ist der Niederschlag etwas beständiger. Bei Zimmertemperatur beobachtet man im Laufe von Stunden eine langsame Verfärbung über Braun nach Schwarz. Das Zersetzungprodukt enthält außer Bleisulfid

⁴⁾ C. W. BEDFORD und Mitarbb. Ind. Engng. Chem. **12**, 31 [1920]; **13**, 125 [1921]; **13**, 1043 [1921]; **14**, 25 [1922].

⁵⁾ Ind. Engng. Chem. **23**, 1467 [1931]. ⁶⁾ Ind. Engng. Chem. **34**, 503 [1942].

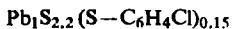
⁷⁾ System. Survey of Rubber Chemistry, Chemical Catalog Co, New York, **39**, 1923; zitiert nach K. Memmler, Handbuch der Kautschukwissenschaften, S. Hirzel, Leipzig 1930, S. 360.

⁸⁾ H. KREBS, E. F. WEBER und H. FASSBENDER, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 128 [1954]; H. KREBS und R. RASCHE, ebenda **276**, 236 [1954].

elementaren Schwefel und Diphenyldisulfid. Die analytische Zusammensetzung schwankt je nach Darstellung. Wir fanden



Zum Nachweis des Thiophenolrestes wurde außerdem das ebenfalls rote Derivat des *p*-Chlorthiophenols dargestellt; die Analyse ergab die Zusammensetzung



Bei schwachem Erwärmen mit halbkonzentrierter Salzsäure bildet sich Bleichlorid, Schwefelwasserstoff, Thiophenol und Schwefel. Mit Jod im Überschuß entstehen in alkoholischer Aufschlämmung unter anderem Bleijodid und Diphenyldisulfid, mit wenig Jod ziegelrote, violett-rote bis violett-braune Substanzen. Zur Entfernung etwa gebildeten Bleijodids wurden zwei Proben mit konz. Kaliumjodidlösung gewaschen. Die Rückstände enthielten je nach Jodzugabe nur wenig oder kein Thiophenol, statt dessen aber Jod.



Mit dem Jodgehalt steigt die Stabilität der Verbindungen an. Sie können einige Zeit ohne Farbänderung auf 80° erhitzt werden.

Ähnliche ziegelrote Verbindungen erhielt schon K. A. HOFMANN⁹⁾, indem er eine gesättigte wäßrige Bleijodid-Lösung bei 10° mit einer stark verdünnten Ammoniumpolysulfid-Lösung versetzte. Er gab folgende Zusammensetzung an: $\text{Pb}_3\text{S}_4\text{J}_2 = \text{Pb}_1\text{S}_{1.33}\text{J}_{0.67}$ und führte sie auf eine kettenförmige Moleköl J—Pb—S—S—Pb—S—S—Pb—J zurück. Da unser Bleijodidpolysulfid röntgenamorph war, sind Blei, Jod und Schwefelatome sowie Schwefelketten über Haupt- und Nebenvalenzen unregelmäßig miteinander verknüpft, wie in Mischpolymerisaten.

Zu diesem Bilde paßt gut, daß die entsprechende chlorhaltige Verbindung, die man aus dem Mercaptidpolysulfid durch Umsetzung mit verd. Salzsäure in der Kälte erhalten kann, instabiler ist (Schwarzfärbung bei Zimmertemperatur in ca. 2 Std.), da das Chlor elektronegativer als Jod und sein koordinatives Bindungsvermögen wesentlich schwächer ist.

Eine alkoholische Aufschlämmung des Bleimercaptidpolysulfids wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nur braunviolett und nicht schwarz. Das getrocknete Umsetzungsprodukt zersetzt sich bei Zimmertemperatur sehr schnell und kann nur unterhalb von 0° aufbewahrt werden.

Die Zersetzungskinetik der roten Verbindungen wird ebenfalls erhöht durch Einführung einer Nitrogruppe in *o*- oder *p*-Stellung. Das entsprechende Derivat des *m*-Thiophenols zeigt fast die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit wie die des Thiophenols selber¹⁰⁾.

Rote, zersetzbare Bleimercaptidpolysulfide bilden sich wie die entsprechende Jodverbindung auch durch Umsetzung von Bleithiophenolaten mit Polysulfidlösung, z. B. Ammoniumpolysulfid.

⁹⁾ K. A. HOFMANN und V. WÖLFL, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 249 [1904].

¹⁰⁾ Vgl. die Dissoziationskonstanten d. Nitrophenole z. B. in L. F. FIESER und M. FIESER, Lehrbuch d. organ. Chemie, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr., S. 715, 1954.

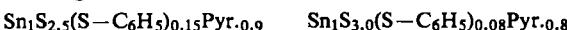
Negativiert man den Schwefel des Thiophenolrestes, z. B. durch Einführung mehrerer Chloratome in den Kern, so wird die Reaktionsfähigkeit mit elementarem Schwefel in Pyridin als Lösungsmittel herabgesetzt. Während das 2.4.6-Trimethylthiophenolat des Bleis in gleicher Weise reagiert wie das unsubstituierte Thiophenolat, gibt das Pentachlorthiophenolat des Bleis unter gleichen Bedingungen mit Schwefel keinen Niederschlag mehr, es tritt lediglich eine langsame Rotfärbung auf. Aliphatische Mercaptide¹¹⁾ des Bleis reagieren ebenfalls schnell mit Schwefel unter Bildung des roten Niederschlags.

Die Bleialze der Xanthogensäuren und des Mercaptobenzothiazols reagieren unter den genannten Bedingungen nicht mit elementarem Schwefel. Mit dem letzteren Salz tritt selbst bei 120° keine Reaktion ein. Löst man aber das Salz in einem Gemisch aus Pyridin und dem stärker basischen Triäthylamin (1:3), so tritt Reaktion ein. Das Mercaptidpolysulfid wird aber nicht beobachtet, es entsteht gleich Bleisulfid. Versetzt man die Lösung des Bleimercaptobenzothiazols in Pyridin mit einer alkoholischen Lösung eines Polysulfids (z. B. Kalium-pentasulfid), so entstehen wieder Mercaptidpolysulfide des Bleis, wie an der roten Farbe der Lösung und der Ausflockung eines roten Niederschlages, der bei Zimmertemperatur schwarz wird, zu erkennen ist.

Durch Umsetzung von Metallsalzlösungen mit „Schwefelleber“ will H. SCHIFF¹²⁾ neben anderen hoch schwefelhaltigen Schwermetallpolysulfiden ein PbS₃ erhalten haben. Diese Angabe ist aber schon von R. FOLLENIUS widerlegt worden¹³⁾.

Die Reaktion des Bleithiophenolats mit Schwefel lässt sich als empfindliche Nachweisreaktion für elementaren Schwefel ausnutzen¹⁴⁾. Ferner kann man aus Bleimercaptiden durch Umsetzung mit elementarem Schwefel leicht Disulfide darstellen¹¹⁾.

Zinnthiophenolat reagiert in Pyridinlösung auch mit elementarem Schwefel. Es bildet sich momentan eine orange-rote Färbung, und nach etwa 1/2 Min. beginnt ein bei Zimmertemperatur beständiges zitronengelbes Zinnmercaptidpolysulfid mit relativ hohem Schwefelgehalt auszufallen. Wir fanden in zwei Beispielen:



Mit Polysulfidionen lassen sich diese gelben Niederschläge ebenfalls ausfällen.

MERCAPTIDPOLYSULFIDE DES ZINKS, CADMIUMS UND QUECKSILBERS

Zinkthiophenolat gibt in Pyridinlösung mit elementarem Schwefel lediglich eine intensive Gelbfärbung. Auch aus konzentrierten Lösungen oder mittels Eiskühlung konnten keine Niederschläge erhalten werden. Beim Einengen entstanden spröde, glasartige Massen. Mit Wasser lässt sich aber ein gelbes, röntgenamorphes, pyridinhaltiges Produkt fällen. Wir fanden analytisch

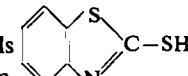


Das frisch gefällte Produkt ist in Pyridin wieder löslich und setzt sich mit Blei-acetat zu dem roten Bleimercaptidpolysulfid um. Beim Lagern wird langsam Pyridin

11) Vgl. auch P. BERGSTROM, L. M. ELLIS und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 51, 3649 [1929].

12) Liebigs Ann. Chem. 115, 74 [1860]. 13) Z. analyt. Chem. 13, 41 [1874].

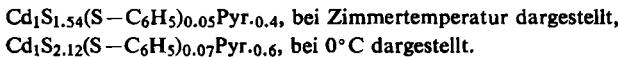
14) H. KREBS, H. FASSBENDER und FR. JÖRGENS, Z. analyt. Chem., im Druck.



abgegeben, und die Löslichkeit in Pyridin nimmt ab. Sonst ist das Produkt lagerbeständig und bildet kein Zinksulfid.

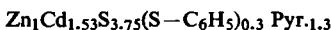
Wie das Thiophenolat reagieren mit Schwefel die Zinksalze des „Dithiols“, der Monothiobenzosäure (in der Hitze) und des 2.4.6-Trimethyl-thiophenols, während die des 2.4.6-Trichlor-thiophenols, des Pentachlorthiophenols, des Mercaptobenzothiazols und von Xanthogensäuren keine Gelbfärbung verursachen.

Die *Cadmiummercaptidpolysulfide* bilden sich in entsprechender Weise wie die Zinkverbindungen. Da sie aber in Pyridin unlöslich sind, fallen sie beim Zusammengehen der Reaktionskomponenten als gelbe bis orangefarbene, röntgenamorphe Niederschläge aus. Wir fanden bei zwei Präparaten die Zusammensetzung



Erst beim Erhitzen auf 70° wird langsam etwas Schwefel abgespalten, der mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden kann.

Läßt man äquimolare Lösungen von Zink- und Cadmiumthiophenolat in Pyridin mit Schwefel reagieren, so fällt ein gemischtes Zink-Cadmium-Mercaptidpolysulfid aus. In einem Beispiel wurde gefunden



E. GRILLOT¹⁵⁾ hat angenommen, daß ZnS_2 und CdS_2 nach der Reaktion



entstehen. Wir konnten nach dieser Methode, die allerdings nur unzulänglich beschrieben ist, lediglich Produkte mit Atomverhältnissen $\text{Zn:S} = 1:1$ bis 1.2 und $\text{Cd:S} = 1:1$ bis 1.3 gewinnen.

Es fällt auf, daß die Mercaptidpolysulfide des Bleis, Zinks und Cadmiums einen Gehalt von zwei Atomen Schwefel pro Metallatom kaum überschreiten. Die Disulfidgruppe zeichnet sich anscheinend auch hier durch eine höhere Beständigkeit gegenüber Verbindungen mit längeren Schwefelketten aus.

*Quecksilberthiophenolat*¹⁶⁾ gibt in Pyridinlösung mit elementarem Schwefel zunächst eine Trübung, dann einen schwarzen Niederschlag, der sicherlich im wesentlichen aus Quecksilbersulfid besteht.

Zum Unterschied von den oben genannten Thiophenolaten ist das des Quecksilbers auch in Benzol löslich. In diesem entsteht mit Schwefel nach 6 Tagen ein gelber Niederschlag, sicherlich ein Mercaptidpolysulfid. Zugabe aliphatischer Amine kürzt seine Bildungszeit von Tagen auf Minuten. Bei Gegenwart von Amin wird das gebildete Mercaptidpolysulfid aber schnell katalytisch zu schwarzem Quecksilbersulfid zersetzt.

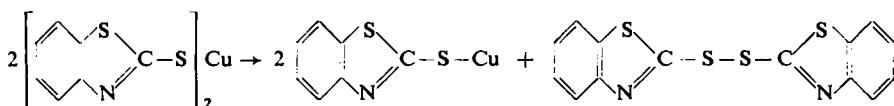
MERCAPTIDPOLYSULFIDE DES KUPFERS

Bei unseren Versuchen, Mercaptidpolysulfide des Kupfers zu erhalten, traten eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Der Übersichtlichkeit halber seien die Reaktionen von Kupfersalzen mit *Mercaptobenzothiazol* vorweggenommen.

¹⁵⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 543, 1159 [1950].

¹⁶⁾ H. LECHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1425 [1915].

Kupfer kann nach Angaben der Literatur¹⁷⁾ mit Mercaptobenzothiazol quantitativ gefällt und gravimetrisch bestimmt werden. Wie wir fanden, fällt dabei aber nicht, wie von den Autoren angegeben, das Salz des zweiwertigen Kupfers aus, sondern gemäß



ein Gemisch aus Bis-benzthiazolyl-disulfid und dem Salz des einwertigen Kupfers. Die Genauigkeit der analytischen Methode ist trotzdem verständlich, da aus diesem Gemisch das Disulfid durch kalte Lösungsmittel wie Alkohol oder Benzol zunächst nicht herausgewaschen wird. Im Soxhlet geht es aber mit Benzol in Lösung, und im Rückstand verbleibt die analysenreine Verbindung des einwertigen Kupfers. Eine weniger reine Substanz erhält man auch durch Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid in wäßrigem Ammoniak mit Mercaptobenzothiazol.

Das Salz ist in Pyridinlösung bei Sauerstoffausschluß beständig. Durchleiten von Luft führt schon nach 2–3 Stdn. zur Bildung ultramarinblauer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Kristalle, die sich nach analytischer und röntgenographischer Charakterisierung als $(\text{CuPyr}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erwiesen. Bei dieser Autoxydation wird also mindestens eines der Schwefelatome des Mercaptobenzothiazols zum Sulfat oxydiert. Den Mechanismus der Reaktion, der sicher in einer Parallelie steht zu der schwefelübertragenden Wirkung vieler Salze des Mercaptobenzothiazols und zu der sauerstoffübertragenden Fähigkeit einer Reihe von Komplexsalzen¹⁸⁾, haben wir noch nicht untersucht.

Schon in der älteren Literatur¹⁹⁾ ist ein *Kupferthiophenolat* beschrieben, das durch Umsetzung von Kupfer(II)-acetat mit Thiophenol in alkoholischer Lösung entstehen soll. Wir fanden, daß es erst nach Methanol-Extraktion als analysenreines Cu^I-Salz erscheint; aus dem Extrakt ist das gebildete Diphenyldisulfid quantitativ isolierbar.

Kupfer(I)-thiophenolat verfärbt sich, in Pyridin gelöst, auf Zusatz von Schwefel rot. Ein Mercaptidpolysulfid fällt aber nicht aus und läßt sich auf dem üblichen Wege nicht isolieren. Nach längerer Zeit bildet sich in ganz geringer Menge ein schwarzer Niederschlag mit einem Atomverhältnis Cu:S=1:1.3. Beim Stehenlassen der Lösungen an der Luft tritt wieder Autoxydation ein, es bilden sich ultramarinblaue, pyridinhaltige kristalline Substanzen. Analytisch ergab sich ein Atomverhältnis Cu:S=1:1.04; röntgenographisch konnten wieder die Linien des $(\text{CuPyr}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden.

In Pyridin tritt bei Umsetzung mit Polysulfidionen nur wieder Rotfärbung auf, die Reaktionsprodukte bleiben gelöst bzw. zersetzen sich bei dem Versuch der Isolierung. Aus ammoniakalisch wäßriger Lösung lassen sich aber die Polysulfide als dunkelbraune, im wesentlichen röntgenamorphe Niederschläge fällen. Das Kupfer(I)-thiophenolat ist in wäßrigem Ammoniak nicht löslich. Analytisch werden Atomverhältnisse Cu:S = 1:2.4 bis 3 gefunden. Die Niederschläge enthalten Ammoniak,

¹⁷⁾ G. SPACU und M. KURAS, J. prakt. Chem. 144, 108 [1936]; Z. analyt. Chem. 102, 24 [1935].

¹⁸⁾ Vgl. F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel Leipzig 1954, S. 485 ff.

¹⁹⁾ C. VOGT, Liebigs Ann. Chem. 119, 146 [1861].

welches langsam abgespalten wird. In einem geschlossenen Gefäß erfolgt unter Schwarzfärbung Zersetzung, katalysiert durch das freiwerdende Ammoniak. Als Fällungsmittel empfiehlt sich Ammoniumpolysulfidlösung, da die stärkere Alkalität der Alkalipolysulfide eine langsame Zersetzung unter Schwarzfärbung bewirkt.

Wir stellten auch noch gemischte Kupfer-Zink-Polysulfide dar durch Fällen ammoniakalischer Lösungen von Kupfer- und Zinksalzen mit gelbem Schwefelammonium. Die Niederschläge werden mit steigendem Zinkzusatz heller. Bei einem Atomverhältnis Cu:Zn=1:1 ist die Substanz gelb wie Kupfer(I)-Salze von Thiosäuren, so daß man daraus schließen kann, daß das Kupfer einwertig vorliegt. Bei der Darstellung der kupferhaltigen Polysulfide aus den Rhodaniden scheinen die Niederschläge etwas beständiger zu sein als bei Kupferchlorid oder -acetat als Ausgangssubstanzen. Analytisch wurde gefunden (Cu + Zn):S = 1:2 bis 2.5.

UMSETZUNGSPRODUKTE ZWISCHEN SCHWEFEL UND THIOPHENOLATEN DES ARSENS, ANTIMONS UND WISMUTS

Die Thiophenolate des Arsen, Antimons und Wismuts reagieren in benzolischer Lösung schnell mit elementarem Schwefel, sofern ein basisches Amin zugesetzt wird. Es entstehen gelbe (Arsen), orangefarbene (Antimon) und schwarze (Wismut) Niederschläge, für die wir folgende Zusammensetzungen fanden:

$\text{AsS}_{1.63}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_{0.33}$	+ ca. 5% Rest
$\text{AsS}_{1.47}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_{0.39}$	+ ca. 5% Rest
$\text{SbS}_{1.76}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_{0.24}$	
$\text{SbS}_{1.65}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_{0.25}$	$\text{BiS}_{1.89}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_{0.16}$

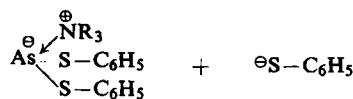
Bei allen Umsetzungen entstand Diphenyldisulfid. Die Arsenverbindung zeigte röntgenographisch neben starker Untergrundschwärzung die Linien des As_2S_3 . Auch die antimon- und wismuthaltigen Verbindungen zeigten Linien neben mehr oder weniger starker Untergrundschwärzung. Man kann dies wohl so deuten, daß neben den normalen Sulfiden unlösliche Mischpolymerisate, bestehend aus einem Element der Arsengruppe, aus Schwefel, Polysulfidschwefel und Mercaptanresten, entstehen. Diese sind sicherlich den röntgenamorphen glasigen Produkten verwandt, die man z. B. durch Verschmelzen von Arsen und Schwefel bzw. Selen erhalten kann.

Wie das Quecksilberthiophenolat sind die oben genannten Thiophenolate in Benzol löslich, was gestattet, auch hier den katalytischen Einfluß von Aminen zu studieren.

Dazu wurden $1/10$ mMol der nachstehenden Thiophenolate in 2 ccm Benzol gelöst und mit 26 mg Schwefel in 2 ccm Benzol versetzt. Diese Ansätze wurden verglichen mit denen, die zusätzlich noch 10 mg Triäthylamin enthielten.

Substanz	Amin	Verhalten
$\text{P}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	ohne	nach 6 Wochen keine Reaktion sichtbar
	mit	nach 6 Wochen keine Reaktion sichtbar
$\text{As}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	ohne	nach 6 Wochen keine Reaktion sichtbar
	mit	nach 1 Min. gelber Niederschlag (1 mg Amin, nach 8 Min.)
$\text{Sb}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	ohne	nach 3 Stdn. Trübung, nach 12 Stdn. orangefarbener Niederschlag
	mit	nach wenigen Sekunden orangefarbener Niederschlag
$\text{Bi}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	ohne	nach 1/2 Min. schwarzer Niederschlag
	mit	nach etwa 1 Sek. schwarzer Niederschlag

Methyldibenzylamin und Pyridin wirken bei der Reaktion des Arsenithiophenolats noch katalytisch, Anilin ist bereits zu wenig basisch. Bei der durch Amine bewirkten Katalyse der Umwandlung des glasigen Selens in das hexagonal kristallisierte beobachtet man fast den gleichen Basizitätseinfluß²⁰⁾. Es bestünde auch die Möglichkeit, daß das Amin weniger über ein Aminopolysulfid katalytisch wirkt, sondern z. B. nach



eine Ionisation und damit Reaktionsfähigkeit hervorruft.

Bei den Reaktionen ohne Aminzusatz erkennt man deutlich, wie die mit schwerer werdendem Zentralatom schwächer werdende Bindung zwischen diesem und dem Schwefel des Thiophenolats beim Übergang vom Phosphorthiophenolat zum Wismutthiophenolat eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Vermutlich bilden sich primär teilweise Verbindungen wie $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{Sb}^{\oplus} \rightarrow \text{S} \cdots \cdots \text{S}^{\ominus}$, die dann weiter zerfallen. Alkyl-phosphine und -stibine katalysieren auch die Umwandlung des glasigen Selens in das hexagonale. Dabei kann man die Entstehung von Phosphinseleniden $\text{R}_3\text{P}^{\oplus} \rightarrow \text{Se}^{\ominus}$ ²⁰⁾ beobachten.

DIE REAKTION DES SCHWEFELKOHLENSTOFFS MIT PYRIDIN

In der Technik werden den Vulkanisationsgemischen sog. Zinkseifen, das sind Zinksalze langkettiger Fettsäuren, zugesetzt. Wir studierten deshalb auch die Reaktion zwischen Zinkpalmitat in Pyridinlösung und elementarem Schwefel, den wir in Schwefelkohlenstoff lösten. Nach 1–2 Std. trat eine intensive Gelbfärbung auf. Diese Lösungen gaben dann mit Blei-acetat-Lösung sofort rote Niederschläge, die schnell schwarz wurden, ein Zeichen, daß sich Polysulfidionen gebildet hatten. Die gleiche Reaktion gaben auch andere Zinksalze, selbst Zinksulfat und das in Pyridin unlösliche Zinkoxyd. Die Reaktionen fanden ihre Aufklärung darin, daß die im Pyridin (purissimum) vorhandenen Verunreinigungen²¹⁾ bei Zimmertemperatur langsam mit durch Quecksilber gereinigtem, destilliertem und über Kupfer aufbewahrtem Schwefelkohlenstoff reagierten unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Dieser reagiert in dem basischen Milieu mit Schwefel zu Polysulfidionen, die die Gelbfärbung verursachen. Aus diesem Grunde wurde bei den weiter oben genannten Versuchen, soweit notwendig, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Schwefel vermieden, zumal er mit den Thiophenolaten zu Trithiocarbonaten reagieren könnte.

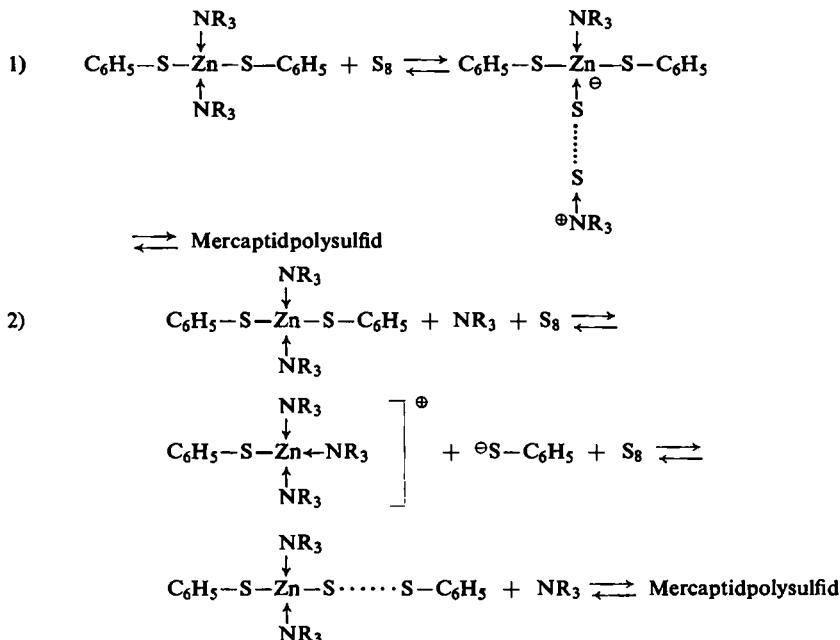
ZUR WIRKUNGSWEISE DER VULKANISATIONSBESCHLEUNIGER

Unsere Versuche zeigen, daß Thiophenolate von einigen Elementen aus den Gruppen I b bis V b des Periodensystems mit elementarem Schwefel reagieren können. Meistens ist die gleichzeitige Gegenwart basischer Amine erforderlich. Die Reaktion wird über

20) H. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 156 [1951].

21) D. JERCHEL und E. BAUER, Angew. Chem. **68**, 61 [1956].

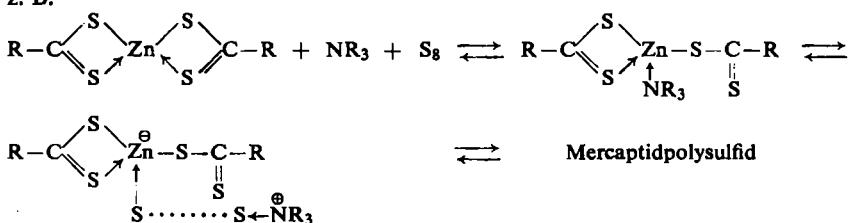
eine intermediäre Aufsprengung des S₈-Ringes erfolgen. Im Falle des Thiophenolzinks bestehen folgende Reaktionsmöglichkeiten bzw. -gleichgewichte:



Die Tatsache, daß Metallsalze von durch Negativierung stärker sauer gemachten Thiophenolaten nur langsam oder überhaupt nicht mit elementarem Schwefel reagieren, spricht gegen die zweite Annahme einer Katalyse durch ionogene Zwischenstufen.

Die Zwischenprodukte bzw. das Mercaptidpolysulfid enthalten reaktionsfähigen Schwefel, der mit Doppelbindungen offensichtlich reagieren kann.

In der Vulkanisationstechnik werden Thiophenolate im allgemeinen nicht benutzt, da sie im Kautschuk unlöslich sind. Infolge ihrer guten Löslichkeit in organischen Medien verwendet man vor allem die innerkomplexen Zinksalze von Dithiosäuren und des Mercaptobenzothiazols. Durch die Komplexsalzbildung werden die oben angeschriebenen Gleichgewichte offensichtlich nach der linken Seite verschoben, wie z. B.



Bleimercaptobenzothiazol reagiert ja bei Gegenwart basischer Amine mit elementarem Schwefel. Die stärkere Acidität der Dithiosäuren kann ebenfalls eine Erschwerung der

Reaktion mit elementarem Schwefel zur Folge haben wie die Negativierung der Thio-phenole durch Kernsubstituenten.

Bei der Vulkanisation gehen die als Beschleuniger verwandten Bleisalze in Bleisulfid über, während die Zinksalze nicht in Zinksulfid übergehen²²⁾, da sich offensichtlich röntgenamorphe Mercaptidpolysulfide bilden.

Mit unseren Versuchen ist gezeigt, daß die Wirkungsweise der als Vulkanisationsbeschleuniger verwandten komplexen Zink- und Bleisalze von Thiosäuren, wie schon von BEDFORD vermutet^{4,7)}, auf einer primären Reaktion mit dem elementaren Schwefel beruht, dessen Ringe aufgebrochen und damit in eine reaktionsfähige Form übergeführt werden.

Dem MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND VERKEHR DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Analysenmethoden

a) *Bestimmung des Schwefels:* Die Substanz wurde in der Mikrobombe nach WURZ-SCHMITT mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Die Schwermetallionen wurden in alkalischer Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällt und das entstandene Sulfat als Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt.

b) *Bestimmung der Metalle:* Der Aufschluß der Thiophenolatpolysulfide für die komplexometrischen Titrationen (Pb-, Zn-, Cd-, und Cu-Verbindungen) erfolgte durch Kochen mit Königswasser. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit *n*/100 Komplexon-III-Lösung gegen Eriochromschwarz (Pb, Zn, Cd) bzw. Murexid (Cu) titriert. Die Arsen-, Antimon- und Wismut-Schwefel-Polymerisate ließen sich durch heiße konz. Schwefelsäure aufschließen und die erhaltenen Lösungen durch Zusatz einer geringen Menge Natriumnitrat entfärbten. Arsen und Antimon wurden mit KBrO₃-Lösung titriert, Wismut gravimetrisch als Bi₂S₃, Zinn als SnO₂ bestimmt.

c) *Bestimmung des Halogens:* Nach Aufschluß in der Mikrobombe erfolgte die Bestimmung gravimetrisch als AgCl bzw. AgJ.

Viele Mercaptidpolysulfide sind zersetztlich und verlieren an der Luft Pyridin. Da ihre Zusammensetzung schwankt, legten wir keinen Wert auf große Analysengenauigkeit. Wegen der Zersetztlichkeit der Substanzen liegen die Fehlergrenzen daher höher als üblich (vgl. Summenwerte über 100%).

Bleithiophenolatpolysulfide: 0.42 g (1 mMol) Bleithiophenolat werden in wenig Pyridin und 0.13 g Schwefel (4 mAt) in Schwefelkohlenstoff gelöst, auf 0° gekühlt und dann vereinigt. Der gebildete rote Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Schwefelkohlenstoff, Methanol und Äther gewaschen. Analyse der lufttrockenen, teilweise zersetzenen Substanz:

Pb 70.50% S 24.66% C 2.94% (= 3.15% C₆H₅) H 0.43% Summe 100.74%
 $\text{Pb}_1\text{S}_{2.13}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)_{0.12}$

Die entsprechend dargestellte Verbindung des *p-Chlorthiophenols* ergab:

Pb 68.10% S 25.25% Cl 1.65% C 3.60% H 0.36% Summe 98.96%
 $\text{Pb}_1\text{S}_{2.23}(\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_{0.15}$

²²⁾ R. P. STIEHLER und J. H. WAKELIN, Ind. Engng. Chem. 39, 1647 [1947].

Zinnthiophenolatpolysulfid: 0.34 g (1 mMol) *Zinnthiophenolat*, in Pyridin bei Zimmertemperatur vereinigt mit 0.16 g (5 mAt) *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff, gaben einen zitronengelben Niederschlag, der nach 1/2 Stde. abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde.

Sn 39.27% S 32.29% N 4.11% (= 23.21% Pyridin)

C 19.49% (entspricht 1.9% Rest C = 2.0% C₆H₅) H 2.09% Summe 97.25%

Sn₁S_{2.97}(S-C₆H₅)_{0.08} · Pyr. 0.8

Gleicher Ansatz nur mit weniger Schwefel: 0.34 g (1 mMol) *Zinnthiophenolat*, 0.096 g (3 mAt) *Schwefel*.

Sn 40.34% S 28.81% N 4.27% (= 24.11% Pyridin)

C 21.90% (3.6% Rest C = 3.9% C₆H₅) H 2.05% Summe 97.37%

Sn₁S_{2.50}(S-C₆H₅)_{0.15} · Pyr. 0.9

Zinkthiophenolatpolysulfid: 1.1 g (4 mMol) *Zinkthiophenolat*, in Pyridin gelöst, + 0.5 g (16 mAt) *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff werden vereinigt. Aus der sofort gelb werdenden Lösung wird mit Wasser ein gelber Niederschlag gefällt.

Zn 35.70% S 35.93% N 4.62% (= 26.09% Pyridin)

C 22.95% (3.1% Rest C = 3.4% C₆H₅) H 2.14% Summe 101.35%

Zn₁S_{1.95}(S-C₆H₅)_{0.08} · Pyr. 0.6

Gleicher Ansatz nur mit weniger Schwefel: 1.1 g *Zinkthiophenolat*, 0.25 g *Schwefel*.

Zn 34.10% S 32.45% N 5.37% (= 30.32% Pyridin)

C 25.30% (2.9% Rest C = 3.1% C₆H₅) H 2.72% Summe 99.94%

Zn₁S_{1.85}(S-C₆H₅)_{0.08} · Pyr. 0.8

Cadmiumthiophenolatpolysulfid: 0.66 g *Cadmiumthiophenolat* (2 mMol), in Pyridin gelöst, werden bei Zimmertemperatur vereinigt mit 0.26 g (8 mAt) *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff. Die sofort sich gelbrot färbende Lösung scheidet nach 1–2 Min. einen gelb-orangen Niederschlag ab, der abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff, Methanol und Äther gewaschen wird.

Cd 55.92% S 25.26% N 2.80% (= 15.81% Pyridin)

C 13.80% (1.8% Rest C = 1.9% C₆H₅) H 1.43% Summe 99.21%

Cd₁S_{1.54}(S-C₆H₅)_{0.05} · Pyr. 0.4

Derselbe Versuch, bei 0° ausgeführt, ergibt:

Cd 48.08% S 30.00% N 3.50% (= 19.76% Pyridin)

C 17.07% (2.1% Rest C = 2.2% C₆H₅) H 1.63% Summe 100.28%

Cd₁S_{2.12}(S-C₆H₅)_{0.07} · Pyr. 0.6

Zink-cadmium-thiophenolatpolysulfid: 0.33 g (1 mMol) *Cadmiumthiophenolat* und 0.28 g (1 mMol) *Zinkthiophenolat*, in Pyridin gelöst, werden mit 0.26 g (8 mAt) *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff vereinigt. Allmählich bildet sich ein gelber Niederschlag.

Zn 13.00% Cd 34.24% S 25.81% N 3.73% (= 21.06% Pyridin)

C 20.21% (4.2% Rest C = 4.5% C₆H₅) H 2.29% Summe 99.28%

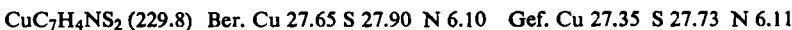
Zn₁Cd_{1.53}S_{3.75}(S-C₆H₅)_{0.3} · Pyr. 1.3

Derselbe Versuch mit 0.03 g (1/10 mMol) *Cadmiumthiophenolat* und 0.26 g (9/10 mMol) *Zinkthiophenolat* gab nur eine sehr geringe Menge eines gelben Niederschlags.

Kupfer(I)-thiophenolat: Eine Lösung von 8 g *Thiophenol* in Methanol wird langsam unter Röhren vereinigt mit 8 g *Kupfer(II)-acetat*, in 150 ccm 40-proz. Methanol gelöst. Der Niederschlag wird 10 Stdn. mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Schmutzig-grünes Pulver, welches in Pyridin mit gelbgrüner Farbe löslich ist.

CuSC₆H₅ (172.7) Ber. Cu 36.80 S 18.56 Gef. Cu 37.06 S 18.10

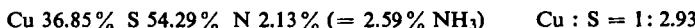
Kupfer(I)-mercaptobenzothiazol: Zunächst wird nach¹⁷⁾ ein Rohprodukt durch Fällen einer wässrigen *Kupfer(II)-acetat*-Lösung mit *Mercaptobenzothiazol* in Alkohol dargestellt und dieses mit Alkohol und Wasser gründlich ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird 50 Stdn. im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Ockerfarbene Substanz, von der sich ca. 8 g in 1 l heißem Pyridin lösen.



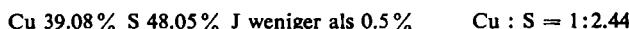
Autoxydation des Kupfer(I)-mercaptobenzothiazols: Eine gesätt. Lösung von *Kupfer(I)-mercaptobenzothiazol* in Pyridin, die mit dem gleichen Vol. Benzol verdünnt ist, beginnt an der Luft nach 1–2 Tagen, beim Durchleiten von Luft nach 2 Stdn., ultramarinblaue Kristalle abzuscheiden, die in Alkohol und Wasser löslich, in Benzol unlöslich sind und Sulfatreaktionen geben.



Kupferpolysulfide: 1–2 g eines *Cu^I-Salzes* werden in 50 ccm konz. Ammoniak gelöst und mit konz. *Ammoniumpolysulfid*-Lösung, der das gleiche Vol. Wasser zugesetzt wird, gefällt. CuSCN gibt einen dunkelbraunen, röntgenamorphen Niederschlag, der an der Luft liegend beständig ist. Analyse der an der Luft getrockneten und mit Schwefelkohlenstoff gewaschenen Substanz:

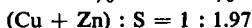
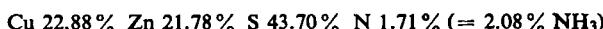


Bei CuJ als Ausgangsmaterial wurden die gleichen Ergebnisse erzielt:



Die Substanz ist ammoniakhaltig.

Kupfer-Zink-Mischpolysulfide: Eine Lösung von 1.7 g CuCl und 2.3 g ZnCl₂ in 150 ccm 10-proz. Ammoniak ergeben bei der Fällung mit *Ammoniumpolysulfid* einen zunächst hellbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen rostbraun wird und röntgenographisch Kristallinterferenzen neben starker Untergrundschwärzung zeigt.

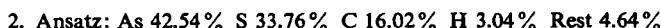
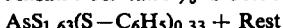
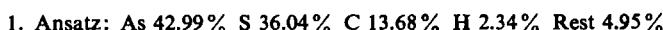


Der gleiche Ansatz mit den entsprechenden *Rhodaniden* führt zu einer röntgenamorphen, braunen Substanz.



Man kommt auch zu röntgenamorphen Produkten, wenn der Lösung von CuCl und ZnCl₂ 10 Mol% Ammoniumrhodanid zugesetzt werden.

Umsetzung des Arsenithiophenolats mit Schwefel: 0.8 g *Arsenthiophenolat*²³⁾ und 0.2 g Triethylamin in 20 ccm Benzol werden mit 20 ccm einer gesätt. Lösung von *Schwefel* in Benzol versetzt. Nach etwa 1 Min. beginnt die Abscheidung eines gelben Niederschlags, der nach dem Absitzen filtriert und mit Schwefelkohlenstoff, Methanol und Äther gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet wird. Der Niederschlag ist in den üblichen organ. Medien, auch in heißem Pyridin unlöslich und zeigt röntgenographisch die Linien des As₂S₃ neben einer starken Untergrundschwärzung, die auf amorphe Anteile schließen lässt.

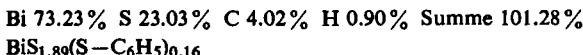


²³⁾ R. KLEMENT und R. REUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1761 [1935].

Umsetzung des Antimonthiophenolats²³⁾ mit Schwefel: Bei gleichmolaren Konzentrationen wie oben entsteht schon nach einigen Sekunden ein orangeroter Niederschlag, der röntgenographisch hauptsächlich Kristallinterferenzen zeigt.

1. Ansatz: Sb 60.07% S 31.54% C 8.40% H 1.47% Summe 101.48%
 $Sb_{1.76}(S-C_6H_5)_{0.24}$
2. Ansatz: Sb 60.02% S 30.07% C 8.82% H 1.96% Summe 100.87%
 $SbS_{1.65}(S-C_6H_5)_{0.25}$

Umsetzung des Wismuthiophenolats²⁴⁾ mit Schwefel: Die Reaktionsbedingungen werden wie oben gewählt mit dem einzigen Unterschied, daß kein Triäthylamin zugesetzt zu werden braucht. Der sofort entstehende schwarze Niederschlag ist wiederum im wesentlichen röntgenographisch kristallin.



In den Filtraten all dieser Ansätze ist Diphenyldisulfid nachzuweisen.

Reaktionsvermögen substituierter Thiophenolate mit Schwefel

Zur Prüfung der Reaktion werden jeweils 1/10 mMol des Thiophenolats in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 2 ccm einer gesätt. Lösung von Schwefel (0.8 mMol) in Benzol versetzt.

Metall	Thiophenol	Verhalten
Zn	Thiophenol	sofort gelb
Cd	Thiophenol	sofort gelb und gelber Niederschlag
Pb	Thiophenol	sofort rot und roter Niederschlag
Zn	2.4.6-Trimethyl-thiophenol	sofort gelb
Cd	2.4.6-Trimethyl-thiophenol	sofort gelb und gelber Niederschlag
Pb	2.4.6-Trimethyl-thiophenol	sofort rot und roter Niederschlag
Cd	2.4-Dichlor-thiophenol	sofort gelb, nach 3 Min. gelber Niederschlag
Pb	2.4-Dichlor-thiophenol	sofort gelb-rot und roter Niederschlag
Zn	2.4.6-Trichlor-thiophenol	farblos
Cd	2.4.6-Trichlor-thiophenol	gelbstichig, kein Niederschlag
Pb	2.4.6-Trichlor-thiophenol	sofort gelb, dann dunkel werdend und roter Niederschlag
Zn	Pentachlorthiophenol	farblos
Cd	Pentachlorthiophenol	nach 2 Stdn. schwach gelb
Pb	Pentachlorthiophenol	nach 2 Stdn. langsame Rotfärbung

²⁴⁾ L. VANINO und F. MUSSGNUG, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 24 [1917].