

201. Hermann Staudinger und Günter Niessen: Beobachtungen über die Bestimmung des Schwefels bei Thioharnstoff-Derivaten*)

[Aus dem Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie in Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1953)

Im Gegensatz zu den meisten Thioharnstoff-Derivaten geben Tri- und Tetramethylen-thioharnstoff bei der Oxydation mit Salpetersäure im offenen Gefäß zu niedrige S-Werte, weil daneben Kohlenoxysulfid gebildet wird.

Beim Arbeiten mit höhermolekularen Thioharnstoff-Derivaten, über die an anderer Stelle berichtet wird, wurde der Schwefel durch direkte Oxydation in einem offenen Gefäß mit konz. Salpetersäure (*d* 1.40) bestimmt¹⁾.

Dabei wurde nach Zerstörung der organischen Substanz die Salpetersäure durch Salzsäure vertrieben und die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die Durchführung der Oxydation mit Salpetersäure erfolgte nach drei Methoden:

- a) durch direkte Zugabe von Salpetersäure;
- b) durch Lösen der Substanz in konz. Salzsäure (*d* 1.19) und Zugabe von Salpetersäure;
- c) durch Lösen der Substanz in konz. Salzsäure, Zugabe eines Überschusses an Brom und anschließende Oxydation mit Salpetersäure.

Dabei wurden in zwei Fällen auffallende analytische Befunde erhalten. Während Thioharnstoff, Dimethyl- und Äthylen-thioharnstoff stimmende Analysen ergaben, wurden beim Trimethylen-thioharnstoff in drei Fällen statt 27.6 % Schwefel übereinstimmend nur ca. 21 % erhalten. Wenn die Zusammensetzung des Körpers nicht bekannt gewesen wäre, hätte man auf Grund dieser übereinstimmenden Analysen diesem Stoff eine andere Zusammensetzung zugeschrieben. Wir versuchten nun die Oxydation auch unter anderen Bedingungen. Bei langsamerer Oxydation durch Zugabe von nur drei Tropfen Salpetersäure wurden ca. 25 %, bei Oxydation in Königswasser ca. 22.5 % und bei Zusatz von Brom ca. 26.5 % Schwefel gefunden. Es muß also bei der Analyse nach diesen Methoden ein flüchtiger Schwefelkörper entweichen. Schwefeldioxyd kommt hier nicht in Betracht, ebensowenig Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff. So lag die Vermutung nahe, daß sich bei der Spaltung dieses Thioharnstoff-Derivates Kohlenoxysulfid bildet.

In der Literatur findet sich von C. Than²⁾ die Angabe, daß Kohlenoxysulfid gegen konz. Salpetersäure beständig ist. Wir überzeugten uns davon selbst, daß es beim Durchleiten durch konz. Salpetersäure nicht angegriffen wird. Leitet man Kohlenoxysulfid mit Luft durch ein auf 500° erhitztes Quarzrohr mit fein verteiltem Platin als Katalysator, so wird es verbrannt. Das gebildete SO₃ wird sowohl von Wasser als auch von konz. Salpetersäure und von Alkohol nur spurenweise aufgenommen, von konz. Ammoniak in etwas größeren Mengen. Quantitativ wurde es gebunden von festem, trockenem Natriumcarbonat. Daraus wurde es nach Überführung von evtl. gebildeter Schwefliger Säure in Schwefelsäure durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd als Bariumsulfat bestimmt.

*) Seinem Freunde Ernst Weitz in Erinnerung an die gemeinsamen Jahre im Laboratorium von Johannes Thiele anlässlich seines 70. Geburtstages gewidmet. *H. Staudinger*

1) Unveröffentlichte Versuche von K. Wagner.

2) Liebigs Ann. Chem. Suppl. 5, 240 [1867].

Zum Nachweis des gebildeten Kohlenoxysulfids wurden dementsprechend die bei der Reaktion von Trimethylen-thioharnstoff mit Salpetersäure entweichenden Gase bei 500° über Platinkatalysatoren geleitet und an fester trockner Soda gebunden. Aus letzterer ließ sich tatsächlich der fehlende Schwefel als Bariumsulfat bestimmen, so daß es auf diese Weise gelang, den Gesamtschwefelgehalt des Trimethylen-thioharnstoffs zu erfassen. Das Verfahren kommt allerdings wegen seiner Umständlichkeit zur Schwefelbestimmung nicht in Frage. Bei der Oxydation des Tetramethylen-thioharnstoffs entstehen nur geringe Mengen Kohlenoxysulfid. Im Dimethyl-äthylen-thioharnstoff läßt sich der Schwefel wieder ohne Schwierigkeiten bestimmen.

Warum gerade Trimethylen-thioharnstoff beim Behandeln mit Salpetersäure Kohlenoxysulfid in größeren Mengen liefert, können wir auf Grund der bisherigen Versuche nicht angeben. Offensichtlich erfolgt aber die Aufspaltung des Sechsrings anders als die des Fünfringes. Es wäre von Interesse, die Spaltung dieses Thioharnstoff-Derivates mit anderen Säuren zu verfolgen, doch lag dies außerhalb unseres Arbeitsprogramms.

Beschreibung der Versuche

Die in vielen Fällen als Testsubstanz durchgeführten Analysen von Thioharnstoff (Schmp. 180°) gaben richtige Werte³⁾.

Ber. C 15.78 H 5.27 N 36.84 S 42.11 Gef. C 15.86 H 5.22 N 36.94 S 41.96

Ebenso ergab der Dimethyl-thioharnstoff, hergestellt aus Methylsenföl und Methylamin, richtige Analysen. Nach Reinigung durch Lösen in Essigester und Ausfällen mit Petroläther (Sdp. 60°) war der gefundene Schmp. 58° (Lit. Schmp. 52°; 61°)⁴⁾.

Ber. C 34.62 H 7.69 N 26.92 S 30.77 Gef. C 34.71 H 7.45 N 27.02 S 30.45

Gleiches ist der Fall beim bekannten Äthylen-thioharnstoff, hergestellt aus Äthylendiamin und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 197° nach Umkristallisieren aus Methanol (Lit. Schmp. 197—198°)⁵⁾.

Ber. C 35.29 H 5.88 N 27.46 S 31.37 Gef. C 35.35 H 5.94 N 27.51 S 31.27

Bei der Analyse des bekannten Trimethylen-thioharnstoffs war das Ergebnis der Schwefelanalyse nach dem oben beschriebenen Verfahren ein sehr merkwürdiges. Das aus Schwefelkohlenstoff und 1.3-Trimethylen-diamin in bekannter Weise hergestellte Produkt schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 206.5° (Lit. Schmp. 207°)⁶⁾. Die in der Literatur veröffentlichten Analysen stimmen mit der Berechnung überein⁶⁾.

Analysen:

Ber. C 41.38 H 6.9 N 24.14 S 27.59 Gef. C 41.40 H 7.03 N 24.20

Schwefelanalysen:

a) direkte Zugabe von 10 ccm Salpetersäure (schnelle Oxydation):

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
275.8 mg	417.0 mg BaSO ₄	20.77% S
219.6 mg	332.5 mg „	20.80% S
191.0 mg	286.8 mg „	20.62% S

³⁾ Die C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts von Hrn. O. Windisch durchgeführt.

⁴⁾ O. Hecht, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 286 [1890]; Schmp. 51.5°; M. Freund u. E. Asbrand, Liebigs Ann. Chem. **285**, 170 [1895]; Schmp. 61°.

⁵⁾ Org. Syntheses **26**, 34 [1946].

⁶⁾ W. Schacht, Arch. Pharmaz. **235**, 462 [1897]. Schwefelanalyse nach Carius, 5 Stdn. bei 180°.

direkte Zugabe von 3 Tropfen Salpetersäure (langsame Oxydation):

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
372.8 mg	673.8 mg BaSO ₄	24.82% S
340.1 mg	612.1 mg „	24.72% S

b) lösen in konz. Salzsäure und Zugabe von Salpetersäure:

169.7 mg	277.0 mg BaSO ₄	22.42% S
205.5 mg	335.1 mg „	22.40% S
177.5 mg	290.4 mg „	22.47% S
246.3 mg	411.8 mg „	22.96% S

c) lösen in konz. Salzsäure und Brom und Zugabe von Salpetersäure:

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
181.6 mg	352.5 mg BaSO ₄	26.66% S
151.0 mg	290.8 mg „	26.45% S

d) nach B. Wurzschnitt:

40.85 mg	79.36 mg BaSO ₄	26.78% S
42.25 mg	81.95 mg „	26.64% S

e) mit Salpetersäure langsam oxydiert, Gase an Platin zu SO₃ verbrannt, aufgefangen an festem Na₂CO₃:

341.3 mg		
Im Salpetersäureaufschluß	613.3 mg BaSO ₄	24.68% S
In der Na ₂ CO ₃ -Vorlage	66.7 mg „	2.68% S
Insgesamt	680.0 mg „	27.36% S

180.1 mg		
Im Salpetersäureaufschluß	322.7 mg BaSO ₄	24.61% S
In der Na ₂ CO ₃ -Vorlage	39.0 mg „	2.97% S
Insgesamt	361.7 mg „	27.58% S

Tetramethylen-thioharnstoff wurde hergestellt aus 1.4-Tetramethylen-diamin und Schwefelkohlenstoff; Schmp. 176.5° nach Umkristallisieren aus Methanol (Lit. Schmp. 177°⁷⁾). Bei diesem Thioharnstoff-Derivat wird nahezu der gesamte Schwefel beim Behandeln mit Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt. Eine kleine Menge entweicht auch hier als Kohlenoxysulfid, wie durch nachträgliches Verbrennen der entweichenden Gase, diesmal bei 300° ohne Platinkatalysator zu SO₂ und Auffangen in 12-proz. Wasserstoffperoxyd, und Bestimmung als Bariumsulfat festgestellt wurde.

Ber. C 46.15 H 7.69 N 21.54 S 24.62 Gef. C 46.13 H 7.78 N 21.35

Schwefelanalysen:

a) lösen in konz. Salzsäure und Zugabe von Salpetersäure:

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
201.2 mg	340.5 mg BaSO ₄	23.24% S

b) lösen in konz. Salzsäure und Brom und Zugabe von Salpetersäure:

160.0 mg	279.3 mg BaSO ₄	23.98% S
----------	----------------------------	----------

c) mit Salpetersäure langsam oxydiert, Gase verbrannt bei 300° ohne Platin, aufgefangen in 12-proz. H₂O₂:

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
365.7 mg		
Im Salpetersäureaufschluß	614.8 mg BaSO ₄	23.09% S
In der H ₂ O ₂ -Vorlage	35.1 mg „	1.32% S
Insgesamt	649.9 mg „	24.41% S

⁷⁾ E. Strack, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 180, 198 [1929].

Angewandt:	Gefunden:	Ergibt:
411.4 mg		
Im Salpetersäureaufschluß	694.2 mg BaSO_4	23.18% S
In der H_2O_2 -Vorlage	39.8 mg „	1.32% S
Insgesamt	734.0 mg „	24.50% S

Dimethyl-äthylen-thioharnstoff wurde hergestellt durch Hydrieren von Dimethylglyoxim zum 2.3-Diamino-butan und anschließende Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol war der Schmelzpunkt 198.5° (Lit. Schmp. 198°)⁹⁾. Bei diesem Präparat ließ sich der Schwefel durch Behandeln mit Salpetersäure wieder quantitativ in Schwefelsäure überführen.

Ber. C 46.15 H 7.69 N 21.54 S 24.62 Gef. C 46.29 H 7.86 N 21.75 S 24.44

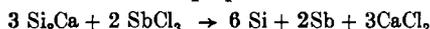
Nach Carius wurden diese Schwefelbestimmungen nicht vorgenommen, da die Oxydation von Thioharnstoff und seinen Derivaten mit Salpetersäure außerordentlich stürmisch verläuft und deshalb im geschlossenen Bombenrohr unangenehm zu arbeiten ist⁹⁾.

202. Hans Kautsky und Lieselotte Haase*): Ein Versuch, das CaSi_2 -Gitter zu freien zweidimensionalen Siliciumnetzen abzubauen**)

[Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg]

(Eingegangen am 3. September 1953)

Das Problem dieser Arbeit war, die im CaSi_2 -Kristall enthaltenen Silicium-Sechsringnetze unsubstituiert als freie zweidimensionale Silicium-Kristallnetze herauszupräparieren. Das nach



gewonnene Silicium entspricht seinem Verhalten nach dieser zweidimensionalen Kristallstruktur.

Oft ist die chemische Wechselwirkung fester Stoffe mit fremden Molekülen ihrer Umgebung auf eine Umwandlung der die Phasengrenzfläche bildenden Kristallbausteine beschränkt. Derartige Oberflächenverbindungen entziehen sich häufig dem Nachweis oder gar einer eingehenderen Charakterisierung. In der eigentlichen Festkörperchemie finden sie wenig Berücksichtigung. Mit zunehmendem Zerteilungsgrad gewinnen jedoch solche Grenzflächenvorgänge mehr Gewicht. Im Grenzfall, beim Übergang dreidimensionaler Kristallgitter in zweidimensionale, verschwindet das Phaseninnere vollständig und die Festkörperchemie wird zur reinen Oberflächenchemie. Damit treten grundlegende Änderungen in dem Verhalten der festen Körper auf. Ein zweidimensionales Gitter, wie etwa das des Siloxens, vermag sich ohne Änderung seiner Struktur quantitativ chemisch umzuwandeln, weil es nur aus Oberfläche besteht und beliebige Fremdmoleküle an sämtliche reaktionsfähigen Gruppen herandiffundieren können.

⁹⁾ L. Zahlová, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 2, 108 [1930].

⁹⁾ W. Loewenstamm, Dissertat. Berlin 1901, S. 15, Anm. 3.

*) Herrn Professor Weitz mit den herzlichsten Glückwünschen zu seinem 70. Geburtstag.

**) Darstellung einer neuartigen, besonders reaktionsfähigen Form des Siliciums. L. Haase, Dissertat., Marburg 1952 (D4); H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7b, 174 [1952]; H. Kautsky u. L. Haase, Z. Naturforsch. 8b, 45 [1953].

Bezüglich präparativer und analytischer Einzelheiten wird auf die Dissertation verwiesen.