

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 5

S. 1161—1402

HERMANN LUX und HERMANN ANSLINGER¹⁾

Über die blauen Lösungen des Schwefels

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hieber zum 65. Geburtstag gewidmet

Stabile, intensiv blaue Lösungen entstehen unter Ausschluß von Sauerstoff a) in Kaliumthiocyanat-Schmelzen bei 250–450° durch thermische Dissoziation von KSCN, bei der Einwirkung von Schwefeldampf oder flüssigem Schwefel und beim Zerfall von K₂S₂, K₂S₃, K₂S₄ und Na₂S₂O₃, b) durch Zerfall von K₂S₂, K₂S₃ und K₂S₄ in Dimethylsulfoxid bei 20–100°. — In den genannten Fällen tritt in sehr geringer Konzentration ein weder Stickstoff noch Sauerstoff enthaltendes Molekül oder Ion des Schwefels im Gleichgewicht auf, das durch ein steiles Extinktionsmaximum bei $\bar{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ ($\epsilon > 16000$) charakterisiert wird; eine zweite Substanz ähnlicher Art mit einem Extinktionsmaximum bei $\bar{\nu} = 24 \cdot 10^3/\text{cm}$ wurde unterhalb von 250° als Zwischenprodukt nachgewiesen. Die gleichen Extinktionsmaxima entstehen auch beim Zerfall von S₇NH in Dimethylsulfoxid. — Lösungen von Kaliumselenocyanat in KSCN-Schmelzen zeigen ein analoges Extinktionsmaximum bei $\bar{\nu} = 12.5 \cdot 10^3/\text{cm}$.

Als wir versuchten, Extinktionsmessungen an schmelzflüssigen Systemen aus wasserfreien Alkalisulfiden, Alkalipolysulfiden und Thiosalzen nach der von uns entwickelten Methode der hängenden Schmelzen auszuführen, zeigte sich, daß reine Alkalipolysulfid-Schmelzen wegen ihrer tiefroten Farbe und fast völligen Undurchsichtigkeit hierfür wenig geeignet sind; ebenso ungünstig war der relativ hohe Schmelzpunkt der Monosulfide. Wir mußten uns deshalb zunächst darauf beschränken, die genannten Komponenten in verdünnter Lösung aufeinander einwirken zu lassen; als Lösungsmittel kam hierbei fast nur Kaliumthiocyanat in Betracht, das schon bei 173° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die bei 250° Alkalimonosulfid merklich und Alkalipolysulfid gut löst.

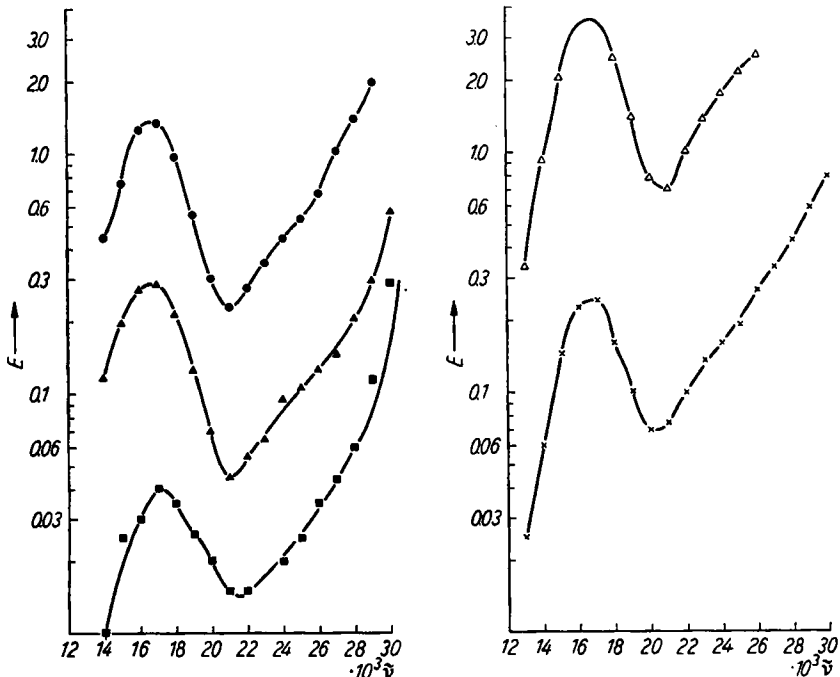
¹⁾ Aus der Dissertat. H. ANSLINGER, Univ. München 1960.

Seit über 100 Jahren ist jedoch bekannt²⁾, daß geschmolzenes Kaliumthiocyanat bei höherem Erhitzen *intensiv blau* wird und sich beim Abkühlen wieder entfärbt. Für uns ergab sich daraus die Notwendigkeit, die Herkunft der Blaufärbung und die Bedingungen ihres Auftretens in KSCN-Schmelzen und auch in anderen Lösungsmitteln³⁾ näher zu untersuchen. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir unsere Beobachtungen an KSCN-Schmelzen bei 250–450° und an Dimethylsulfoxid-Lösungen bei 20–100°, da hier besonders einfache und übersichtliche Verhältnisse vorliegen.

1. KALIUMTHIOCYANAT-SCHMELZEN ALS LÖSUNGSMITTEL

a) Thermische Dissoziation von KSCN

Extinktionsmessungen an reinen KSCN-Schmelzen unter Ausschluß von Sauerstoff bei 276, 347, 390 und 428° lieferten die in Abbild. 1a wiedergegebenen Kurven. Da bei 276° noch keinerlei Andeutung eines Extinktionsmaximums zu sehen war, durfte angenommen werden, daß die Zersetzung bei dieser Temperatur noch nicht begonnen hatte. Die entsprechenden Extinktionswerte wurden daher bei den anderen drei Meßreihen in Abzug gebracht, wobei ein geringer Temperaturfehler in Kauf



Abbild. 1. a) Extinktion reiner KSCN-Schmelzen ■ bei 347°; ▲ bei 390°; ● bei 428°
 b) Extinktion von KSCN-Schmelzen nach Zusatz von 130 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{kg}$; × bei 276°;
 Δ bei 317°

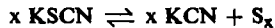
²⁾ C. NÖLLNER, Poggendorfs Ann. 98, 189 [1856]; E. PATERNO und A. MAZZUCHELLI, Gazz. chim. ital. 38 I, 129 [1908]; J. GREENBERG und B. R. SUNDHEIM, J. chem. Physics 29, 461 [1958].

³⁾ s. a. Diplomarb. H. BITTERER, Univ. München 1959.

genommen werden mußte. Die in den Kurven wiedergegebenen Extinktionswerte rühren somit allein von den Zersetzungsprodukten der KSCN-Schmelzen her. Die Messungen folgten aufeinander im Abstand von je einer Stunde; nach dieser Zeit war die Farbe voll entwickelt, und die Extinktion blieb *konstant*.

Bei allen drei Kurven erkennt man sofort ein steiles Extinktionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$; dieses für die rein blaue Färbung verantwortliche Extinktionsmaximum sowie die zugehörige Substanz werden im folgenden mit dem Symbol S_x gekennzeichnet. Die absoluten Mengen von S_x bei 347, 390 und 428° stehen im Verhältnis der Extinktionswerte bei $\tilde{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$, nämlich 0.04 : 0.29 : 1.35; im $\log E-1/T$ -Diagramm liegen die Werte auf einer Geraden. Die ansteigenden Extinktionswerte im rechten Teil des Bildes bei $\tilde{\nu} > 22 \cdot 10^3/\text{cm}$ stehen zur Extinktion S_x bei allen drei Temperaturen annähernd im gleichen Verhältnis. Die naheliegende Vermutung, es handle sich nur um eine einzige Substanz, trifft jedoch keineswegs zu, wie aus weiter unten angeführten Beobachtungen eindeutig hervorgeht. Die Lichtabsorption bei größerem $\tilde{\nu}$ rührt wahrscheinlich nur von gewöhnlichem Schwefel her.

Wie Abbild. 1a zeigt, ist das Extinktionsmaximum S_x auch unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in der KSCN-Schmelze bei 347° bereits deutlich nachweisbar. Der Farbträger kann somit *keine Sauerstoffverbindung des Schwefels* sein, sondern es ist anzunehmen, daß es sich um ein thermisches *Zerfallsgleichgewicht* von KSCN handelt, das sich nach der Gleichung:



einstellt; tatsächlich verschwindet der Farbträger S_x bei Abkühlung der Schmelze wieder völlig. Bei der hohen Temperatur verdampft jedoch stets ein Teil des Schwefels; am Deckglas, dem kältesten Teil der Apparatur, treten daher bei Temperaturen oberhalb von 450° Beschläge von Schwefel auf, und die Schmelze selbst enthält nach dem Versuch überschüssiges KCN, das mit Kupfersulfat-Benzidin-Reagenz leicht nachzuweisen ist.

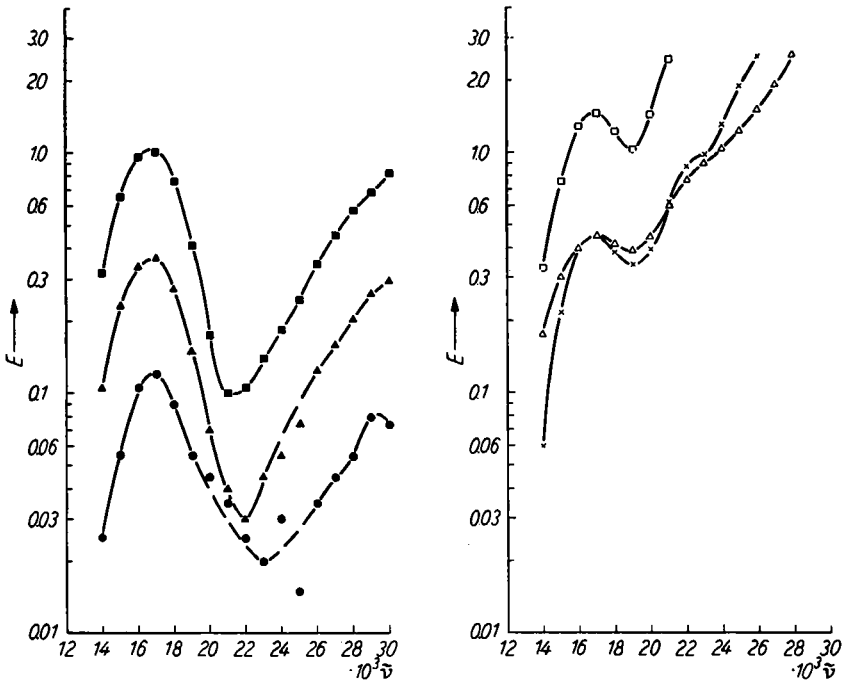
Im Sinne des obigen Gleichgewichtes wird die Schmelze in der Tat *innerhalb weniger Sekunden entfärbt*, wenn man ein winziges Körnchen KCN einwirft, und zwar für lange Zeit; erst beim Erhöhen der Temperatur tritt die Farbe bald wieder auf. Um einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Menge des Farbträgers S_x zu gewinnen, haben wir die Entfärbung bei 390° in Form einer „Titration“ durch Einwerfen und Verrühren bekannter Mengen einer Mischung von KSCN mit sehr wenig KCN (2.5 mg KCN/g KSCN) unter gleichzeitiger Extinktionsmessung durchgeführt. Das Gemisch war zuvor durch Schmelzen bei 250°, Abschrecken und Pulverisieren homogenisiert worden.

Da der Einfluß der Verdampfung von Schwefel und KCN auch bei raschem Arbeiten nicht ganz auszuschließen ist und der KCN-Gehalt der Schmelze zu Beginn der Titration ebenfalls eine Rolle spielt, kann aus unseren bisherigen Versuchen dieser Art nur ein ungefährer Wert für die Menge von S_x abgeleitet werden. Wir konnten aber feststellen, daß die Extinktionswerte bei $\tilde{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ und bei $\tilde{\nu} = 29 \cdot 10^3/\text{cm}$ nach jedem Zusatz von KCN um jeweils den gleichen Betrag abnehmen, d. h., es reagiert nicht nur S_x , sondern auch Schwefel in anderer Form mit KCN, und der gefundene Wert kann daher nur einen Höchstwert für die Menge von

S_x darstellen. Bei 450° rief ein Zusatz von 45.3γ KCN zu 7 g KSCN eine Abnahme der Extinktion von 2.20 auf 0.62 , d. h. um 1.58 Einheiten bei $\bar{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ hervor. Die zugesetzte Menge KCN entsprach einer Konzentration von $3.3 \gamma S_x/\text{g KSCN}$ in der Schmelze. Die Schichtdicke konnte im vorliegenden Fall zu 1.19 cm , das Volum der Schmelze bei der Versuchstemperatur zu 4.36 ml abgeschätzt werden. Wenn man versuchsweise annimmt, daß es sich bei S_x um S_2 handelt, ergibt sich dessen Konzentration zu $< 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol } S_2/\text{l}$ und der spezifische molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{max}} > 16600$; da auch der in anderer Form vorliegende Schwefel mit KCN reagierte, dürfte der wirkliche Wert vielleicht bei 30000 , wenn nicht noch höher liegen.

b) Lösungen von Schwefel in Kaliumthiocyanat-Schmelzen

Da, wie gezeigt, die blaue Farbe durch den bei der thermischen Dissoziation von KSCN abgespaltenen Schwefel hervorgerufen war, erhob sich die Frage, wie gewöhnlicher Schwefel für sich allein in KSCN-Schmelzen wirkt. Belud man das Spülgas mit Schwefeldampf bei 250° , so trat die blaue Farbe in der Schmelze schon bei etwa 270° auf, ebenso, wenn sich geschmolzener Schwefel als Bodenkörper in der Schmelze befand. Zugabe von KCN brachte die blaue Farbe zum Verschwinden; die Durchführung einer „Titration“ wie bei a) gelang hier jedoch nicht, da sich der Schwefel unter Bildung blauer Schlieren zu schnell nachlöste.



Abbild. 2. a) Extinktion von KSCN-Schmelzen in Gegenwart von flüssigem Schwefel;

● bei 276° ; ▲ bei 317° ; ■ bei 347°

b) Extinktion von KSCN-Schmelzen nach Zusatz von Kaliumpolysulfid;

× $11 \text{ mMol } K_2S_2/\text{kg}$, 347° ; △ $10 \text{ mMol } K_2S_3/\text{kg}$, 317° ; □ $7 \text{ mMol } K_2S_4/\text{kg}$, 235°

Bei den Extinktionsmessungen wurden einige Schwefelkristalle vor dem Einschmelzen des Salzes auf den Boden des Meßtiegels gelegt. Die Messungen erfolgten wiederum bei vier verschiedenen Temperaturen; da die bei 235° aufgenommene Kurve keine Andeutung eines Maximums erkennen ließ, wurden die entsprechenden Werte bei den übrigen Meßreihen in Abzug gebracht. Die so erhaltenen Extinktionskurven sind in Abbild. 2a dargestellt. Sie unterscheiden sich nicht wesentlich in der Form, wohl aber in der Lage von jenen der zusatzfreien Schmelzen. Das Maximum S_x zeigt sich hier schon bei 276° und nimmt mit der Temperatur im gleichen Maße zu wie die Extinktion bei $\tilde{\nu} > 22 \cdot 10^3/\text{cm}$, von der ein geringer Teil auf den Schwefeldampf in der Gasphase entfällt; im Verhältnis tritt das Maximum S_x hier etwas mehr hervor als bei reinem KSCN. Die drei Werte von S_x liegen im $\log E-1/T$ -Diagramm nahezu auf einer Geraden.

Die Tatsache, daß das Maximum S_x bereits durch Schwefel allein hervorgerufen wird, *beweist erneut, daß der Träger der intensiv blauen Farbe der Schwefel selbst ist*. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich in der Schmelze gleichzeitig K_2S bzw. K_2S_x durch Einwirkung von Schwefeldampf auf KCN bilden kann nach der Gleichung $S + 2 CN^\ominus = S^{2\ominus} + (CN)_2$; nach Literaturangaben setzt diese Reaktion aber erst bei 500° ein.

c) Kaliumpolysulfide in Kaliumthiocyanat-Schmelzen

K_2S löst sich bei 250° in der KSCN-Schmelze mit *gelblich-roter* Farbe. Da es im sichtbaren Bereich nicht absorbiert, sollte bereits bei der Auflösung die Reaktion $K_2S + KSCN = K_2S_2 + KCN$ eintreten. In der Tat ließ sich in der Lösung einer Schmelze, die mit 3 mg K_2S/g KSCN drei Stunden auf 300° gehalten worden war, deutlich Cyanid nachweisen, nicht aber, wenn statt K_2S K_2S_2 zugefügt war. In Übereinstimmung damit zeigt die gelblich-rote Lösung von K_2S bei 400° noch *keine* Farbänderung, obwohl reines KSCN bei dieser Temperatur schon intensiv blau wird. Infolge der Anwesenheit von KCN wird die Farbe der K_2S -Lösung erst bei 450° grün. KSCN-Schmelzen entwickeln eine beständige, grüne Mischfarbe nach Auflösung von 0.015 Mol K_2S_2/kg KSCN schon bei 350°; bei Zugabe von 0.035 Mol K_2S_2/kg KSCN trat die grüne Farbe jedoch nicht auf, selbst nicht bei 450°. K_2S_3 (0.015 Mol/kg KSCN) entwickelte eine deutliche Grünfärbung bei ungefähr 300°, K_2S_4 in der gleichen Konzentration bereits bei etwa 250°.

Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen mit den Lösungen der wasserfreien Kaliumpolysulfide sind in Abbild. 2b wiedergegeben; die reine KSCN-Schmelze bei 235° diente jeweils zum Vergleich. Das Maximum S_x ist nach dem Eintragen von Disulfid, Trisulfid und Tetrasulfid deutlich zu sehen; es tritt hier wegen der hohen Eigenextinktion der Polysulfide, die in den Kurven mit enthalten ist, nur wenig hervor; tatsächlich sind aber die Absolutwerte der Extinktion bei $\tilde{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ im Vergleich zu den in Abschnitt a) und b) genannten recht hoch und treten zum Teil schon bei sehr niedriger Temperatur auf. Während bei alleiniger Gegenwart von Schwefeldampf bei 235° noch kein Maximum S_x zu erkennen war, erreicht die K_2S_4 -Lösung bei der gleichen Temperatur schon die hohe Extinktion von 1.46, von der nur etwa 0.3 auf K_2S_4 selbst entfallen dürfte.

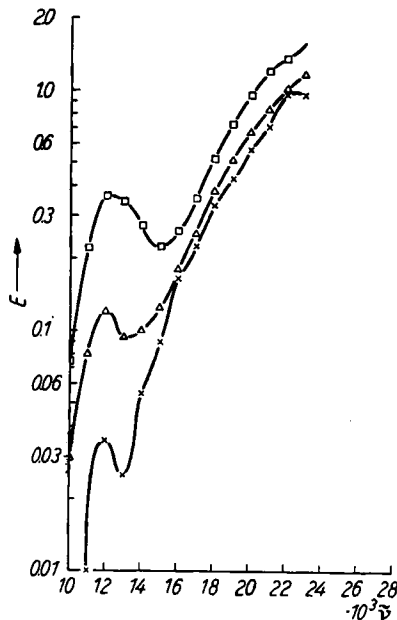
d) *Natriumthiosulfat in Kaliumthiocyanat-Schmelzen*

Wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ruft in KSCN -Schmelzen ebenfalls die intensiv blaue Farbe hervor. Sie entwickelt sich in Stickstoffatmosphäre bei 300° , bei Zutritt von Luft-sauerstoff bereits bei 250° . Die Farbintensität bleibt nicht nur in Stickstoff, sondern auch bei Gegenwart von Sauerstoff stundenlang unverändert. Es ist dagegen möglich, die Farbe durch Zugabe von Na_2SO_3 rasch zum Verschwinden zu bringen; offenbar handelt es sich auch hier um einen Dissoziationsvorgang, bei dem S_x entsteht.

Die in Abbild. 1 b wiedergegebenen, nach Abzug der KSCN -Extinktion bei 235° erhaltenen Kurven zeigen wieder deutlich das Extinktionsmaximum S_x bei $\tilde{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$. Die blaue Farbe wird also auch hier durch die gleiche Substanz hervorgerufen und erscheint bei wesentlich tieferer Temperatur als bei der Dissoziation von KSCN selbst.

e) *Kaliumselenocyanat in Kaliumthiocyanat-Schmelzen*

KSeCN löst sich in KSCN bei 276° mit roter Farbe auf. Die sofortige Messung zeigte einen gleichmäßigen, starken Anstieg der Extinktion, der schon bei $\tilde{\nu} = 13 \cdot 10^3/\text{cm}$ begann. Nachdem die Schmelze vier Stunden in Stickstoffatmosphäre bei der gleichen Temperatur gehalten worden war, zeigte die Messung ein Maximum bei $\tilde{\nu} = 12 \cdot 10^3/\text{cm}$. Weitere Messungen bei 317° und 347° sind in Abbild. 3 wiedergegeben; die gezeigten Kurven ergaben sich nach Abzug der bei 276° sofort aufgenommenen Meßwerte.



Abbild. 3. Extinktion von KSCN -Schmelzen nach Zusatz von 1.61 Mol KSeCN/kg ; \times bei 276° nach insges. 4 Stdn.; \triangle bei 317° nach insges. 5 Stdn.; \square bei 347° nach insges. 6 Stdn.

Mit steigender Temperatur wird das Extinktionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 12 \cdot 10^3/\text{cm}$ stärker. *Merkwürdigerweise tritt aber das Extinktionsmaximum S_x hier nicht auf*, obwohl die Temperatur von 347° völlig ausreicht, um in der reinen KSCN -Schmelze ein deutliches Maximum hervorzurufen. Man darf daraus schließen, daß der Farb-

träger nicht dem Selen allein zukommt, sondern Schwefel enthält, wie es etwa bei SeS der Fall wäre. Allerdings muß noch bewiesen werden, daß das Maximum bei $\bar{\nu} = 12 \cdot 10^3/\text{cm}$ in Abwesenheit von Schwefel nicht auftritt.

2. DIMETHYLSULFOXID (DMSO) ALS LÖSUNGSMITTEL

a) Lösungen von Kaliumdisulfid in Dimethylsulfoxid

K_2S löst sich in DMSO nur spärlich; K_2S_2 , K_2S_3 und K_2S_4 sind jedoch bei Raumtemperatur gut löslich. 0.1-proz. Lösungen von K_2S_2 haben bei Raumtemperatur eine tiefgelbe Farbe, die bei etwa 150° grünlich-blau wird; beim Schütteln mit ein wenig konz. Kalilauge werden die Lösungen schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten grünlich-blau. 0.02-proz. Lösungen von K_2S_2 ohne Zusatz zeigen bereits bei Raumtemperatur einen grünlich-blauen Farbton, dessen blaue Komponente mit steigender Temperatur immer mehr hervortritt.

Die unter Ausschluß von Sauerstoff bei 20° und 100° aufgenommenen Extinktionskurven von K_2S_2 -Lösungen veränderten sich mit steigender Temperatur und nahmen in wenigen Minuten einen konstanten Wert an. Beim Abkühlen stellten sich die Gleichgewichte bedeutend langsamer ein, so daß die ursprünglichen Werte nach einer Stunde erst annähernd und nach drei Stunden fast wieder erreicht waren.

Einen sehr einfachen Verlauf zeigte die Kurve der $11.7 \cdot 10^{-3} m$ K_2S_2 -Lösung bei 20° ; sie dürfte dem unveränderten K_2S_2 entsprechen. Bei der Konzentration $4.8 \cdot 10^{-3} m$ und $1.9 \cdot 10^{-3} m$ zeigte sich jedoch ein deutliches Extinktionsmaximum sowohl bei $\bar{\nu} = 16 \cdot 10^3/\text{cm}$ wie bei $\bar{\nu} = 24 \cdot 10^3/\text{cm}$. Das erste soll hier wie bei den KSCN-Schmelzen mit S_x , das zweite mit S_z gekennzeichnet werden. S_x tritt bei der verdünntesten Lösung am deutlichsten hervor (vgl. Abbild. 4); dies gilt nicht nur für 20° , sondern auch für etwa 100° . Bei dieser Temperatur ist die Extinktion S_x durchweg erheblich

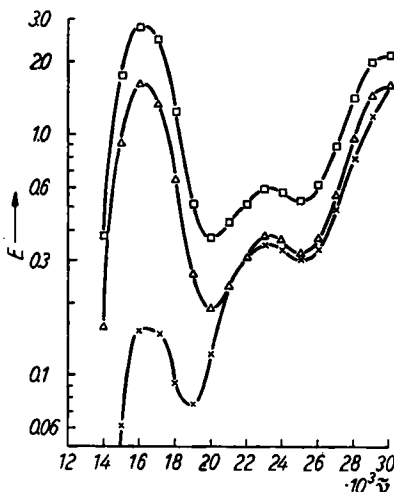


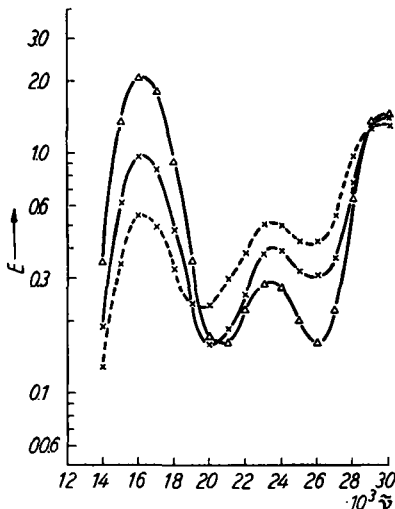
Abbildung 4

Extinktion von K_2S_x in DMSO bei 20° ;
 $c = 1.9 \cdot 10^{-3}$; \times K_2S_2 ; Δ K_2S_3 ; \square K_2S_4

größer als die von S_z . Aus den angeführten Kurven geht deutlich hervor, daß für die Bildung von S_x und von S_z weder Stickstoff noch Sauerstoff erforderlich ist, wobei im zweiten Falle vorausgesetzt wird, daß das Lösungsmittel nicht in Reaktion tritt.

b) *Lösungen von Kaliumtrisulfid und Kaliumtetrasulfid in DMSO*

Abbild. 4 zeigt die bei 20° aufgenommenen Extinktionskurven je dreier Lösungen, die $1.9 \cdot 10^{-3} m$ an K_2S_2 , K_2S_3 und K_2S_4 waren. Auch hier trat das Maximum S_x ($\bar{\nu} = 16 \cdot 10^3/cm$) in verdünnter Lösung in jedem Falle deutlicher hervor als in konzentrierter. Wie die Abbildung zeigt, steigt die Menge von S_x mit dem Schwefelungsgrad des Polysulfids. Berücksichtigt man, daß die Extinktion im rechten Teil der Abbildung auf Zusatz von Schwefel infolge der Bildung höherer Polysulfide durchweg erheblich ansteigt, so kommt man zu dem Schluß, daß die Menge von S_z ($\bar{\nu} = 24 \cdot 10^3/cm$) bei Zusatz von Schwefel annähernd unverändert bleibt. Wenn man $1.9 \cdot 10^{-3} m$ K_2S_2 -Lösungen bei 100° und 20° in Abbild. 5 vergleicht, so ist S_x bei 100° merklich größer als bei 20°, S_z jedoch kleiner; beim Abkühlen dieser Lösung von 100 auf 20° nimmt demzufolge S_x ab, S_z aber zu. Beim Übergang von K_2S_2 zu K_2S_3 gleicher Konzentration bei 100° (Abbild. 5) nimmt S_x stark zu, S_z jedoch ab. Dies zeigt deutlich, daß S_z nicht mit Polysulfid identisch sein kann; überdies zeigt die Extinktion von Polysulfid keinen Wiederabfall mit steigender Wellenzahl⁴⁾. Bei $4.8 \cdot 10^{-3} m$ Lösungen (100°) bleibt im gleichen Falle die Extinktion bei $\bar{\nu} = 24 \cdot 10^3/cm$ (S_z) im Absolutwert unverändert und steigt beim Übergang zu K_2S_4 -Lösungen, wie weitere, hier nicht mehr wiederzugebende Kurven zeigen. Charakteristisch ist in jedem Falle die Abnahme von S_x , vor allem aber die erhebliche Zunahme von S_z beim Abkühlen der Lösungen; sie zeigt sich besonders bei K_2S_4 .



Abbild. 5. Extinktion von K_2S_x in DMSO;
 $c = 1.9 \cdot 10^{-3} m$; \times — K_2S_2 bei 110°;
 \times - - - - dasselbe nach Abkühlen auf 20°;
 Δ K_2S_3 bei 115°

c) *Lösungen von Heptaschwefelimid in DMSO*

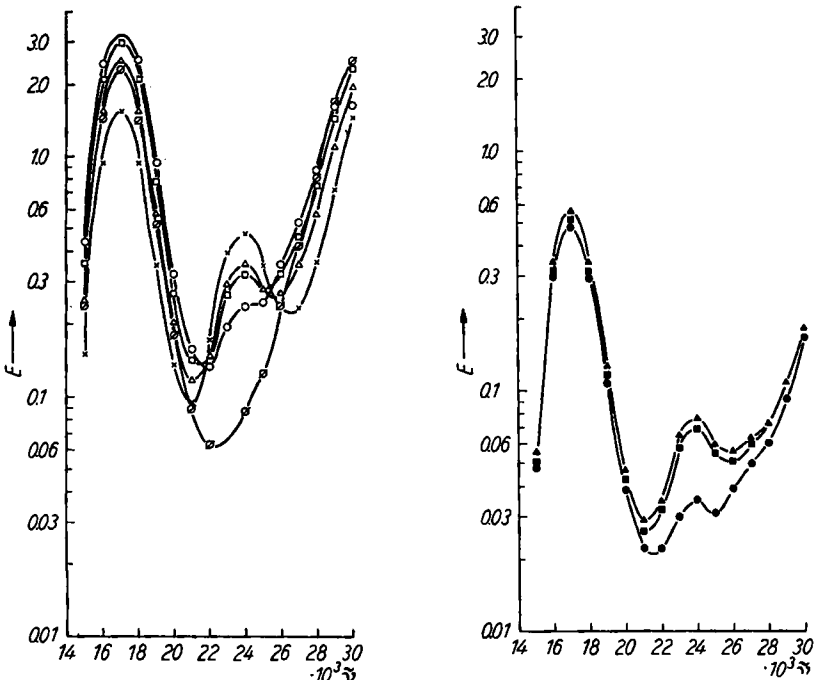
S_7NH in DMSO beginnt bereits ohne Zusatz von Alkalihydroxid oder -methylat bei Raumtemperatur sofort die blaue Farbe zu entwickeln; sie ist in diesem Lösungsmittel an der Luft in verdünnter und konzentrierter Lösung über Tage hinaus beständig. Die blauen Lösungen entfärben sich bei Raumtemperatur sofort auf Zusatz von Säuren, z. B. beim Durchschütteln mit Weinsäure oder NH_4Cl in fester Form

⁴⁾ G. SCHWARZENBACH und A. FISCHER, *Helv. chim. Acta* 43, 1365 [1960].

oder beim Zugeben starker Oxydationsmittel wie KBrO_3 . Festes NaNO_3 oder NaF lassen jedoch die Farbe unverändert. In Berührung mit allen alkalisch reagierenden Stoffen tritt zunächst eine erhebliche Vertiefung der Farbe auf, der aber die Entfärbung im Laufe von etwa 30 Minuten folgt. In dieser Weise verhalten sich $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , NaNO_2 , Na_2SO_3 , KCN und schließlich NaOCH_3 oder KOH selbst. In allen diesen Fällen dürfte es sich nur um die Einwirkung des OH^- -Ions handeln; es wird dabei verbraucht, so daß Zusätze sehr geringer Mengen einer Lösung von NaOCH_3 in Methanol immer wieder von neuem zum Auftreten der Blaufärbung führen. Bemerkenswert erscheint, daß auch Na_2SO_3 und KCN bei Raumtemperatur zunächst eine Vertiefung der Farbe hervorrufen und damit nicht anders reagieren als alle basischen Stoffe.

Extinktionsmessungen wurden bei den Konzentrationen $3.2 \cdot 10^{-5} m$, $3.2 \cdot 10^{-4} m$ und $3.2 \cdot 10^{-3} m$ in bestimmten Zeitabständen in Gegenwart von Luft durchgeführt. Aus den oben genannten Gründen konnten die Vergleichsmessungen nur an reinem DMSO vorgenommen werden, so daß die angeführten Kurven die Extinktion von S_7NH mit enthalten.

Wie aus Abbild. 6 hervorgeht, wird der Maximalwert von S_x ($\bar{\nu} = 17 \cdot 10^3/\text{cm}$) in der konzentrierteren $3.2 \cdot 10^{-3} m$ Lösung in etwa 80 Stunden, in der $3.2 \cdot 10^{-4} m$ Lösung bereits nach 3 Stunden erreicht. Bei der Konzentration $3.2 \cdot 10^{-5} m$ ist die Extinktion



Abbild. 6. Extinktion von S_7NH in DMSO bei 20°

- a) $c = 3.2 \cdot 10^{-3} m$; \times nach 5 Min.; Δ nach insges. 23 Std., \square 46 Std.,
 \circ 78 Std., \emptyset 181 Std.
 b) $c = 3.2 \cdot 10^{-4} m$; \bullet nach 5 Min.; \blacktriangle nach 3 Std., \blacksquare nach insges. 5 Std.

nur im Bereich des Maximums ($\tilde{\nu} = 17 \cdot 10^3/\text{cm}$) noch gut meßbar. In Abbild. 6a zeigen die zwei isosbestischen Punkte bei $\tilde{\nu} = 21.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ und $\tilde{\nu} = 25.5 \cdot 10^3/\text{cm}$, daß bis zur Ausbildung der maximalen Färbung im wesentlichen nur zwei Komponenten S_x und S_z zugegen sind, außerdem unzersetztes S_7NH in annähernd unveränderter, weil vergleichsweise sehr hoher Konzentration. Da S_7NH jedoch nur bei $\tilde{\nu} = 28 \cdot 10^3/\text{cm}$ stark absorbiert, macht sich seine Gegenwart nur bei der verdünnten Lösung durch Fehlen der isosbestischen Punkte bemerkbar. Im Bereich von $\tilde{\nu} = 26$ bis $30 \cdot 10^3/\text{cm}$ steigt indessen die Extinktion mit der Zeit an, obwohl S_7NH zweifellos verbraucht wird. Außer S_x und S_z entsteht somit eine weitere Komponente, die in diesem Bereich absorbiert, wahrscheinlich gewöhnlicher Schwefel. Das Verhalten von S_z ist recht bemerkenswert; während S_x in der $3.2 \cdot 10^{-4} m$ Lösung schon wenige Minuten nach dem Ansetzen der Lösung nahezu konstant ist, steigt S_z noch an. In der $3.2 \cdot 10^{-3} m$ Lösung erreicht jedoch S_x sofort einen hohen Wert. Im gleichem Maße wie S_x mit der Zeit ansteigt, nimmt hier S_z jedoch ab; nach 180 Stunden ist S_z völlig verschwunden, während S_x nur wenig kleiner geworden ist.

3. DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Die Meinung, daß die hier näher untersuchte, intensive Blaufärbung durch ein kolloides System verursacht werde, kann heute mit Sicherheit als falsch ausgeschlossen werden. v. WEIMARN konnte schon 1925 zeigen⁵⁾, daß alle für kolloide Lösungen charakteristischen Merkmale bei den intensiv blauen Lösungen des Schwefels fehlen; u. a. geben die Lösungen weder einen Tyndall-Effekt noch sind kolloide Teilchen im Ultramikroskop erkennbar. Die an kolloiden, wäßrigen Schwefellösungen auftretenden Extinktionskurven⁶⁾ zeigen keinerlei spezifische Maxima. Die Annahme kolloider Lösungen erscheint auch deshalb absurd, weil die intensive Blaufärbung in zahlreichen Lösungsmitteln auftritt, in denen sich über tausendmal mehr Schwefel löst, als zur Herstellung der Blaufärbung erforderlich ist. So kann z. B. die Blaufärbung in Aceton (Löslichkeit bei 25° 20.8 g S/l) zum Nachweis des elementaren Schwefels mit hoher Empfindlichkeit (2 mg/l) benutzt werden.

Aus den in Abschnitt 1 und 2 mitgeteilten Beobachtungen folgt eindeutig, daß für die intensive Blaufärbung sowohl der KSCN-Schmelzen wie der Lösungen in Dimethylsulfoxid eine hier mit S_x bezeichnete Substanz verantwortlich zu machen ist, die eine *starke, schmale Absorptionsbande* bei $\tilde{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ aufweist. Außerdem konnte eine zweite, mit S_z bezeichnete Substanz nachgewiesen werden, die ihr Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 24 \cdot 10^3/\text{cm}$ hat. Beide treten unter Bedingungen auf, die eindeutig beweisen, daß es sich *nicht um Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff oder Sauerstoff handelt, sondern um Moleküle oder Ionen des Schwefels selbst.*

In den meisten hier untersuchten Lösungen steht S_x im stabilen Gleichgewicht mit gewöhnlichem Schwefel oder Polysulfidion. Infolge der hohen Lichtabsorption ist die Menge von S_x außerordentlich gering; ihr Anteil nimmt durchweg mit der Verdünnung und der Temperatur zu.

Weniger eindeutig ist das Verhalten von S_z ; es tritt nur bei Temperaturen unterhalb etwa 250° auf. Beim Abkühlen von Lösungen bildet es sich auf Kosten von S_x ; andererseits ist es beim Zerfall von S_7NH in DMSO zu dem Zeitpunkt bereits vollständig

⁵⁾ P. v. WEIMARN, Kolloidchem. Beih. 22, 38 [1926], Kolloid-Z. 20, 278 [1917].

⁶⁾ H. R. KRUYT, Colloid Science, I. S. 102, Elsevier, Amsterdam 1952.

verschwunden, bei dem S_x den Höchstwert erreicht. S_z scheint daher nur in stationärer Konzentration als Zwischenprodukt aufzutreten.

Das für S_x charakteristische, steile Absorptionsmaximum bei $\bar{\nu} = 16.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ tritt aber nicht nur in den oben genannten Fällen, sondern auch in zahlreichen anderen organischen Lösungsmitteln ebenso wie in anderen schmelzflüssigen Systemen auf, wie aus weiteren, von uns ausgeführten Extinktionsmessungen hervorgeht. S_x ist aber auch identisch mit dem Farbträger im Ultramarin⁷⁾ und in den durch Schwefel intensiv blau gefärbten Alkaliboratschmelzen⁷⁾. DIETZEL stellte fest, daß diese blauen Alkaliboratgläser bei 1400° (1) sogar an der Luft umgeschmolzen werden können, ohne ihre Farbe zu ändern.

Vielleicht ist es nur Zufall, daß die Extinktionskurve von Thiobenzophenon⁸⁾ das gleiche, scharfe Extinktionsmaximum aufweist und daß auch gewisse andere leicht zersetzliche Thioketone intensiv blau sind. Möglicherweise liegt aber auch hier ebenso wie bei $(\text{NS})_x$, S_2O_3 und in zahlreichen anderen Fällen der Schwefel- und Stickstoffchemie⁹⁾ der gleiche Farbträger S_x vor, der infolge seiner geringen Menge der analytischen Erfassung auf anderen Wegen notwendigerweise entgeht. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Über die Natur von S_x und S_z lassen sich bis jetzt nur Vermutungen anstellen. Ob es sich um eine geladene oder ungeladene Partikel handelt, sollte sich durch Elektrophorese-Versuche entscheiden lassen, die im Gange sind. Da S_x bei hoher Temperatur noch stabil ist und im Ultramariningitter Platz findet, kommt für x nur eine sehr kleine Zahl, wie 1, 2 oder 3, in Frage. Die Bildung von S_1 ist energetisch schwer zu begründen, und man sollte von ihm sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erwarten. In Wirklichkeit vermag S_x bei Temperaturen bis 400° und darüber als stabile Komponente von Gleichgewichten aufzutreten; es reagiert aber mit KCN oder Na_2SO_3 in Aceton oder DMSO bei Raumtemperatur noch nicht. Andererseits ist das neutrale S_2 -Molekül spektroskopisch gut bekannt¹⁰⁾; es weist intensive Absorptionsbanden im Bereich von $\bar{\nu} = 35 - 40 \cdot 10^3/\text{cm}$ auf, während bei kleinerer Wellenzahl nur äußerst schwache Banden auftreten. Durch Abschrecken von S_2 -Dampf auf Temperaturen unterhalb von -100° erhält man feste Beschläge aus S_2 , die aus noch nicht näher bekannten Gründen grüne, blaue oder violette Farben zeigen¹¹⁾. Die Möglichkeit besteht, daß diese Farben durch Spuren von S_x , S_z und höher polymerem Schwefel zustandekommen; ähnliche Farben sind auch beim Ultramarin bekannt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe; der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützte die Arbeit außerdem durch Gewährung einer Studienbeihilfe, für die wir ebenfalls aufs beste danken.

⁷⁾ A. DIETZEL, *Glastechn. Ber.* 16, 293 [1938]; G. YAMAGUCHI und H. MATUSHITA, *J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect.* 54, 23 [1951].

⁸⁾ G. N. LEWIS und M. KASHA, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 997 [1945]; R. W. BOST und B. O. COSBY, ebenda 57, 1404 [1935].

⁹⁾ M. GOEHRING, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel- und Stickstoffverbindungen*, Berlin 1957; über die Blaufärbung von Borimid durch Schwefel vgl. A. STOCK und M. BLIX, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34, 3045 [1901].

¹⁰⁾ A. CHRISTY und S. M. NAUDÉ, *Physic. Rev.* 37, 903 [1931]; A. M. BASS, *J. chem. Physics* 21, 80 [1953]; G. HERZBERG und L. G. MUNDIE, ebenda 8, 263 [1940].

¹¹⁾ B. MEYER und E. SCHUMACHER, *Helv. chim. Acta* 43, 1333 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Extinktionsmessungen wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQII ausgeführt. Bei Raumtemperatur und mit Lösungen, welche der Luft ausgesetzt werden konnten, wurde es in der normalen Aufstellung benutzt, bei der die Küvetten hinter dem Monochromator sitzen. Die jeweils kurz vorher bereiteten Lösungen wurden in 1-cm-Quarzküvetten in verschiedenen Zeitabständen gemessen.

Das benutzte Kaliumsulfid und -polysulfid wurde aus Kalium und Schwefel in flüssigem Ammoniak hergestellt. Wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit der Alkalisulfid- und -polysulfid-Lösungen erfolgten die Extinktionsmessungen hier mit je zwei mit Rohransatz versehenen, runden Quarzküvetten von 20 mm \varnothing und 5 mm Schichtdicke, von denen die eine elektrisch beheizt und von reinem Stickstoff durchspült werden konnte. Beide waren zwischen Lampengehäuse und Monochromator aufgestellt und ließen sich auf einer Schiene parallel verschieben. Die Lösungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff bereitet und mit einem geeigneten Aufsatz unter Spülung mit Stickstoff in die Küvetten eingefüllt¹²⁾. Bei der mit reinem DMSO beschickten Vergleichsküvette unterblieb die Beheizung, da die Extinktionskurven bei 20 und 150° keinen Unterschied zeigten.

Alle Messungen an KSCN-Schmelzen wurden ebenfalls unter dauernder Spülung mit reinem Stickstoff nach der Methode der hängenden Schmelzen durchgeführt. Die Anordnung entsprach im Prinzip der früher beschriebenen¹³⁾; durch die Verwendung des Zeiss-Spektralphotometers waren jedoch verschiedene Abänderungen notwendig, die an anderer Stelle näher beschrieben werden sollen. Der Meßtiegel war aus reinem Rhodium¹⁴⁾, das sich gegenüber Alkalisulfid- und -polysulfid-Schmelzen als besonders widerstandsfähig erwiesen hatte¹⁵⁾. Die Beschickung bestand jeweils aus 7 g KSCN (p. a.); wenige schwarze Flöckchen, die nach dem Schmelzen des Salzes an der Oberfläche schwammen, wurden vor Beginn der Messungen mit einem Platindraht beseitigt. Da die Verwendung einer Vergleichsschmelze mit reinem Lösungsmittel nicht angängig war, wurde jeweils unter Vergleich mit einem zweiten Strahlengang in Luft zunächst das reine Lösungsmittel aufgenommen, dann erfolgten Zusätze bei unverändert bleibender Justierung des Tiegels.

12) H. LUX, *Anorganisch-chemische Experimentierkunst* S. 248, Leipzig 1959.

13) H. LUX und T. NIEDERMAIER, *Z. anorg. allg. Chem.* **285**, 246 [1956].

14) Der Tiegel wurde uns freundlicherweise durch die Firma W. C. Heraeus Platinschmelze, Hanau, zur Verfügung gestellt.

15) Diplomarb. H. ANSLINGER, Univ. München 1959.