

HUBERT SCHMIDBAUR, MAX SCHMIDT und WALTER SIEBERT

Die Protonenresonanzspektren der Sulfane, II^{1,2)}

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 11. Juni 1964)

Der Protonenaustausch zwischen den einzelnen Homologen der Reihe der Sulfane H_2S_x ($x = 1, 2, 3, \dots$) verläuft genügend langsam, um eine getrennte Messung der einzelnen Stoffe zu ermöglichen. Bis zu einer Kettenlänge von $x = 6$ ist auch der Substituenteneffekt eines jeweils neu hinzukommenden Schwefelatoms noch so groß, daß eine eindeutige Unterscheidbarkeit gewährleistet ist. Dadurch kann jetzt die Zusammensetzung von Sulfangemischen in einfacher Weise aufgeklärt werden. Als Beispiele wurden Sulfanrohöle und ihre Crackdestillate untersucht. „Reinsulfane“ lassen sich NMR-spektroskopisch leicht auf ihre Reinheit prüfen. Die gefundenen Werte der chemischen Verschiebung der Protonensignale der Polysulfane werden diskutiert.

Die Sulfane (Polyschwefelwasserstoffe) sind, obwohl seit ihrer Entdeckung über 185 Jahre vergangen sind³⁾, eine wenig untersuchte Verbindungsklasse geblieben. Der Hauptgrund für diese auffallende Vernachlässigung ist nicht in einem Mangel an Interesse für ihre Problematik zu suchen, sondern vor allem in einem Mangel an geeigneten Methoden, mit deren Hilfe sich stichhaltige Aussagen über diese Stoffklasse erarbeiten ließen. Es blieb praktisch den Arbeiten eines einzigen Arbeitskreises vorbehalten, unter Verfeinerung der schwierigen Arbeitstechnik in neuerer Zeit durch analytische und Raman-spektroskopische Untersuchungen einige grundlegende Kenntnisse über Zusammensetzung und Struktur von Sulfanen zu sammeln⁴⁾.

Im Rahmen vorliegender Arbeit haben wir die Anwendbarkeit der NMR-Spektroskopie auf die Probleme der Chemie der Polyschwefelwasserstoffe geprüft. Dabei konnte gezeigt werden, daß diese Methode sich gerade an diesem Beispiel als besonders leistungsfähig erweist. Es ist daher zu erwarten, daß sie künftige Untersuchungen über diese interessante Verbindungsklasse sehr erleichtern wird.

1. PROTONENRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die kernresonanzspektroskopische Unterscheidbarkeit der einzelnen Polyschwefelwasserstoffe H_2S_x ($x = 1, 2, 3, \dots$), d. h. ihre getrennte Registrierung im 1H -NMR-Spektrum, war von zwei wichtigen Voraussetzungen abhängig: Erstens mußte die Austauschgeschwindigkeit der Protonen zwischen den einzelnen Species, etwa über Wasserstoffbrückenbindungen, genügend langsam verlaufen, so daß die mittlere Verweilzeit der einzelnen Wasserstoffatome an Schwefelatomen genügend weit über der Relaxationszeit des Experiments liegt. Bekanntlich weisen etwa Gemische von

1) I. Mitteil.: H. SCHMIDBAUR und W. SIEBERT, Chem. Ber. 97, 2090 [1964].

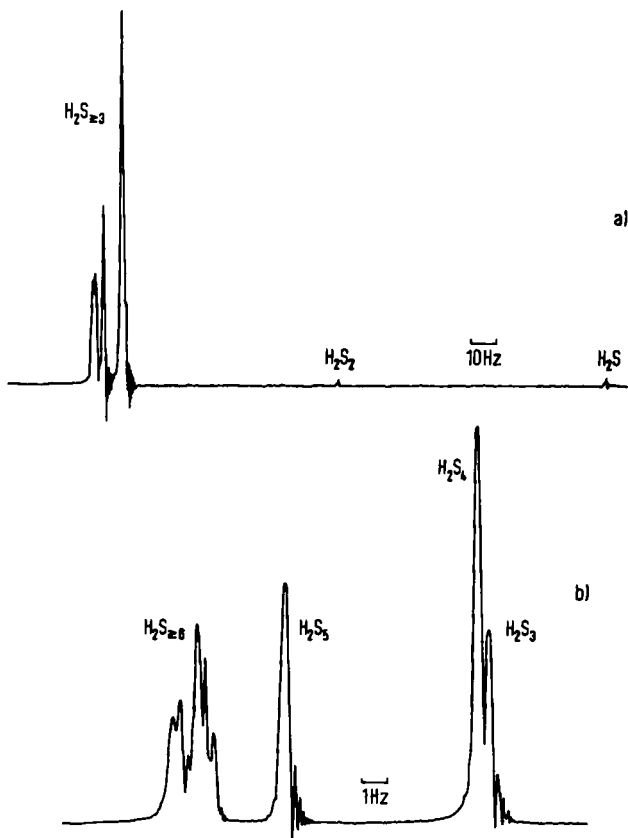
2) Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung in Freiburg (H. SCHMIDBAUR und W. SIEBERT, Angew. Chem. 76, 605 [1964]).

3) C. W. SCHEELE, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, S. 153, Upsala-Leipzig 1777.

4) F. FEHÉR und Mitarbb., referiert bei M. SCHMIDT, Sulfur Polymers, in Inorganic Polymers, ed. F. G. A. STONE und W. GRAHAM, Academic Press, New York 1962.

H_2O und H_2O_2 , bei denen diese Bedingung *nicht* erfüllt ist, nur *ein* gemeinsames Protonensignal auf. Die experimentelle Nachweisbarkeit der H-S-H-Kopplung im H_2S -Molekül¹⁾ zeigte aber bereits, daß beim Schwefelwasserstoff dieser Austausch genügend langsam erfolgt. Zweitens erfordert die Unterscheidbarkeit der Protonensignale der Polyschwefelwasserstoffe einen ausreichend großen Substituenteneffekt der beim Kettenwachstum jeweils neu hinzukommenden Schwefelatome. Es war vorauszu-sehen, daß dieser Effekt von einer bestimmten Kettenlänge ab zu gering werden würde.

Schon das erste NMR-Spektrum eines Gemisches von verschiedenen Sulfanen, wie es nach bekannten Verfahren⁴⁾ aus Natriumpolysulfiden und konz. Salzsäure erhalten wird, zeigte, daß offensichtlich beide Voraussetzungen gut erfüllt sind. Das Spektrum wies eine ganze Reihe von gut getrennten, teilweise sogar stark gegeneinander verschobenen Protonensignalen unterschiedlicher Intensität auf, von denen jedes einem bestimmten Reinsulfan zukommen mußte (Abbild. 1). Dieses an einem lösungsmittelfreien Rohsulfangemisch erhaltene Erscheinungsbild veränderte sich, abgesehen von einem für alle Signale etwa gleichartigen Lösungsmittelleffekt (s. u.), auch beim Ver-



Abbild. 1. a) NMR-Spektrum eines Sulfan-Rohöls bei normaler Auflösung, b) eines Sulfan-Rohöls ($\text{H}_2\text{S}_{n=3}$) unter hoher Auflösung

dünnen der Substanz mit hochgereinigtem Schwefelkohlenstoff nicht mehr wesentlich. Die nachfolgende Aufgabe der zweifelsfreien Zuordnung der einzelnen Signale konnte deshalb durch Vergleichsspektren von Reinsulfanen mit oder ohne Lösungsmittel in einfacher Weise gelöst werden.

a) *Die Spektren der Reinsulfane:* Schwefelwasserstoff und seine höheren Homologen H_2S_x haben wir bis zu einer Kettenlänge von $x = 6$ nach bekannten Verfahren⁴⁾ hergestellt und ihre Protonensignale in Substanz mit Ausnahme des gasförmigen H_2S bzw. in CS_2 -Lösung registriert. Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Protonensignale der Polyschwefelwasserstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln *)

	in CS_2		in H_2S_2		in Rohsulfan	
	a *)	b **)	a *)	b **)	a *)	b **)
H_2S	0	-51.0	0	-93.0	0	-99.0
H_2S_2	-112.0	-163.0	-116.0	-209.0	-109.0	-208.0
H_2S_3	-193.5	-244.5	-198.5	-291.5	-194.0	-293.0
H_2S_4	-195.0	-246.0	-200.5	-293.5	-195.0	-294.0
H_2S_5	-202.5	-253.5	-207.5	-300.5	-202.0	-301.0
$H_2S_{\geq 6}$	-207.5	-258.5	-210.7	-303.7	-206.0	-305.0

*) Alle Werte in Hz bei 60 MHz. Negative Werte geben die Lagen des Signals bei niedrigeren Feldstärken, bez. auf den Standard Schwefelwasserstoff. Fehlergrenzen ± 2 Hz, bei kleinen Differenzen ± 1 Hz. Temperatur $35 \pm 2^\circ$.

**) Wie unter *) , jedoch gegen den äußeren Standard Tetramethylsilan.

Als Bezugspunkt wählten wir in allen Fällen das Signal des Schwefelwasserstoffs H_2S , was nicht nur theoretisch sinnvoll erschien, sondern auch einige rein experimentelle Vorteile mit sich brachte.

Spuren von H_2S sind in fast allen „Reinsulfanen“ und ihren Gemischen ohnehin immer vorhanden, so daß sich die Zugabe eines Fremdstandards erübrigt. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil die höheren, nur metastabilen Sulfane bei Zugabe von geringsten Mengen Fremdstanz oft sehr rasch katalytisch zerfallen, wobei stürmisch H_2S und Schwefel gebildet werden. Dieser plötzliche Zerfall, für den zuweilen schon die rauhen Kanten eines NMR-Rohres genügen, kann während der Messung für die Apparatur sehr gefährlich werden. In wirklich H_2S -freie Sulfanproben kann durch Einkondensieren geringer Mengen des Gases eine für ein Standardsignal ausreichende Menge eingebracht werden. Das H_2S -Signal ist überdies am weitesten von den Resonanzen der übrigen Sulfane weg nach höheren Feldstärken verschoben und dadurch von diesen klar getrennt.

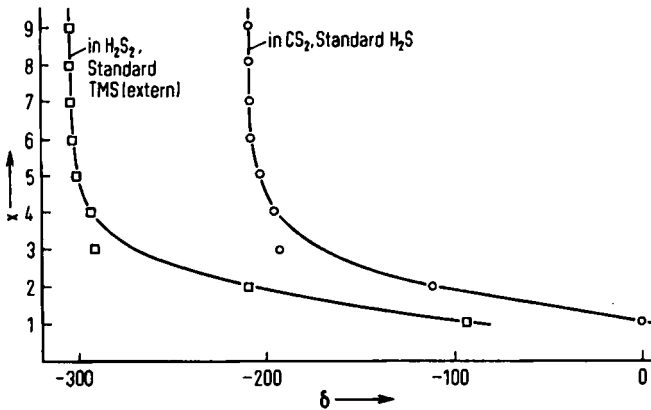
Die relative Lage des H_2S -Signals gegen Tetramethylsilan als inneren Standard in CS_2 wurde bereits bestimmt¹⁾. Vergleichende Messungen von Sulfangemisch-Proben in Reinsubstanz und in H_2S_2 bzw. CS_2 als Lösungsmittel gegen den äußeren Standard Tetramethylsilan zeigten für CS_2 einen Lösungsmittelleffekt, der für alle Sulfane etwa 47 ± 3 Hz betrug. Dieses Ergebnis wurde an Reinsulfanproben in CS_2 bestätigt. Reinsulfane mit einer Kettenlänge $x > 6$ haben wir bisher nicht hergestellt, da aus den Spektren der Sulfangemische zu entnehmen war, daß sich ihre Protonensignale nur noch um sehr kleine Beträge unterscheiden, die bereits in die Erfassungsgrenze des Experiments (± 1 Hz) fallen. Sämtliche Sulfane mit einer Kettenlänge $x \geq 6$, von denen mit Sicherheit eine große Zahl in den von uns untersuchten Rohsulfangemischen ent-

halten sind, erschienen nämlich in praktisch identischen Positionen des Spektrums (mit ± 0.5 Hz). Überdies erwies sich die wirkliche Reindarstellung solcher Sulfane angesichts der jetzt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wesentlich verfeinerten Kontrollmöglichkeit als äußerst problematisches Unterfangen, das selbst bei sorgfältiger Versuchsführung nur selten befriedigende Resultate lieferte.

b) *Die Spektren der Sulfangemische:* Durch die beschriebene relative Lage der Signale der einzelnen Sulfane ist nicht nur ein sicherer *qualitativer Nachweis*, sondern durch die relativen Flächenverhältnisse auch eine *quantitative* Aussage über die Zusammensetzung eines Gemisches möglich. Für Sulfane mit $x > 6$ verbleibt nur eine summarische Erfassung. Eine exakte quantitative Erfassung von H_2S_3 und H_2S_4 ist wegen der geringen Verschiebungsdifferenz der Signale dieser Verbindungen etwas erschwert. Eventuell vorhandener Schwefel kann natürlich im NMR-Spektrum prinzipiell nicht nachgewiesen werden. Man ist hier auf eine indirekte Erfassung aus der analytisch gefundenen Bruttoformel und dem NMR-spektroskopisch ermittelten Sulfangehalt angewiesen.

2. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Mit zunehmender Kettenlänge der Sulfane verschieben sich die Protonensignale nach niedrigeren Feldstärken. Diese Verschiebungen sind bei den Übergängen von H_2S zu H_2S_2 und von H_2S_2 zu H_2S_3 mit etwa 2 bzw. 1 ppm noch beachtlich groß, nehmen aber rapide ab, um bei $\text{H}_2\text{S}_{\geq 6}$ vernachlässigbar klein zu werden (Abbild. 2). Die Kurven lassen eine deutliche Unstetigkeit erkennen: Die Differenz der δ -Werte von H_2S_2 und H_2S_3 ist unverhältnismäßig groß und jene zwischen H_2S_3 und H_2S_4 damit ungewöhnlich klein, so daß sich der Wert für H_2S_3 nicht in die erhaltene Kurve einfügt. Während der allgemeine Kurvenverlauf gut den Erwartungen entspricht, wonach der Substituenteneffekt eines weiteren, neu eingeführten Schwefelatoms mit zunehmender Kettenlänge des Moleküls rasch abnehmen sollte, kann für die Abweichung des Wertes bei H_2S_3 noch keine zwingende Erklärung gegeben werden. Eine



Abbild. 2. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonensignale von Sulfanen von der Kettenlänge

zur intramolekularen Wechselwirkung der Kettenenden, etwa über H-Brücken, besonders günstige Konstellation des Moleküls ist am wahrscheinlichsten, jedoch sind auch spezifische Anisotropie- oder Dispersionswirkungen nicht auszuschließen⁵⁾.

Der gegenüber dem Sulfanmedium beobachtete Lösungsmittelleffekt des Schwefelkohlenstoffs ist nach höheren Feldstärken gerichtet und ergibt für alle Sulfane etwa gleiche Beträge. Zu seiner Interpretation kann neben reinen Feldeffekten die Einschränkung der (ohnehin nicht sehr starken) intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen herangezogen werden. Dementsprechend ist der beobachtete Effekt von etwa 1 ppm erwartungsgemäß wesentlich geringer als bei Wasser, Alkoholen oder Silanolen, wo Werte von mehreren ppm registriert wurden⁶⁻⁸⁾.

3. ANWENDUNGSBEISPIELE

a) *Die Zusammensetzung von Sulfan-Rohölen:* Die Auswertung der NMR-Spektren von Rohsulfangemischen, wie sie als sog. „Rohöle“ entweder durch Umsetzung von Alkalipolysulfiden mit halbkonz. Salzsäure oder aus der Reaktion von flüssigem Schwefelwasserstoff mit elementarem Chlor bei -78° erhalten werden, erlaubt eine einfache Bestimmung ihrer Zusammensetzung. Wir haben mit dieser Methode u. a. die Ergebnisse in Tab. 2 erhalten. Es zeigte sich dabei, daß entgegen früheren Annahmen bereits im Sulfanrohöl auch die einfachsten Homologen H_2S und H_2S_2 enthalten sind und nicht erst bei der Crackdestillation entstehen. Neben beträchtlichen Mengen an H_2S_3 stellen dann H_2S_4 und H_2S_5 den Hauptanteil, wie das auch mit Hilfe der bisher zur Verfügung stehenden Methoden nachgewiesen worden war. Der Rest besteht aus H_2S_6 und seinen höheren Homologen. Ihr Gesamtanteil an der Bruttozusammensetzung ist entgegen den Erwartungen noch überraschend gering. Die weit höheren

Tab. 2. NMR-Spektroskopisch bestimmte quantitative Zusammensetzung (Mol-%) von Sulfangemischen (Fehlergrenzen $\pm 3\%$)

	Rohöl 1 ^{a)}	Rohöl 2 ^{b)}	Rohöl 3 ^{c)}	1. Frakt. ^{d)}	Crackung 2. Frakt. ^{e)}	Rückstand
H_2S	1	1.4	3.0	<0.5	0.5	—
H_2S_2	1	1.5	1.0	98	35.0	1.0
H_2S_3	15	13.0	14.0	1.5	51.0	6.0
H_2S_4	24.5	30.3	19.0	—	9.0	14.0
H_2S_5	18.0	13.3	15.5	—	2.5	8.5
$H_2S_{\geq 6}$	40.5	40.5	47.5	—	2.0	70.5

a) Aus Na_2S und konz. Salzsäure.

b) Wie a), aber bei schonenderen Bedingungen.

c) Aus flüssigem H_2S und elementarem Chlor bei -78° (Einleitdauer 4 Stdn.).

d) $Sdp_{15} < 25^\circ$.

e) $Sdp_{15} < 100^\circ$.

Molekulargewichte dieser Homologen verschaffen ihnen jedoch eine weit größere Bedeutung für die analytische Bruttoformel H_2S_x . Die Angabe einer solchen mittleren Bruttoformel allein aus den NMR-Daten ist aus diesem Grunde und wegen der Nichterfaßbarkeit des evtl. vorhandenen elementaren Schwefels nur in relativ grober Weise

⁵⁾ Vgl. Literaturangaben bei H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 94, 1639 [1964], und H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, Inorg. Chem. 3, 599 [1964].

⁶⁾ W. C. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN und J. A. POPLE, J. chem. Physics 28, 601 [1958].

⁷⁾ E. D. BECKER, U. LIDDEL und J. M. SHOOLERY, J. molecular Spectroscopy 2, 1 [1958].

⁸⁾ H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 97, 830 [1964].

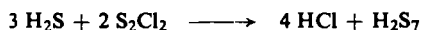
möglich. Demgegenüber kommt jedoch der wirklichen Zusammensetzung weit größere Bedeutung zu, so daß dieser Mangel nicht sehr ins Gewicht fällt.

Eine Veränderung der Darstellungsbedingungen für Sulfanrohöl führt zu NMR-spektroskopisch klar nachweisbaren Änderungen der quantitativen Zusammensetzung, und es ist daher jetzt möglich, in kontrollierter Weise Gemische zu erhalten, die besonders reich an einem bestimmten Sulfan sind. Dies gilt in gleichem Maße für die $\text{Na}_2\text{S}_x/\text{HCl}$ - und die $\text{H}_2\text{S}/\text{Cl}_2$ -Methode (Tab. 2).

b) *Die Crack-Destillation von Sulfanrohölen:* Die Crack-Destillation von Sulfanrohölen ist ein wichtiges Standardverfahren zur Darstellung der niedrigen, noch flüchtigen Sulfanhomologen. Unsere NMR-Untersuchungen an den dabei erhältlichen Fraktionen haben in Übereinstimmung mit früheren Angaben gezeigt, daß alle Sulfane bis zu einer Kettenlänge von $x \leq 6$ noch ausreichend flüchtig sind und im Destillat nachgewiesen werden können. Die Ausbeuten nehmen jedoch von $x = 2$ bis $x = 6$ rasch sehr stark ab und sind für Hexasulfan schon verschwindend gering. Eine exakte Trennung der Homologen gelingt nur für H_2S_2 und H_2S_3 noch in relativ einfacher Weise, wogegen sich eine wirkliche Reindarstellung von H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 auf diesem Wege als außerordentlich schwierig bzw. nahezu undurchführbar erwies. Es wird aber keineswegs bezweifelt, daß durch eine höchste Vervollkommnung der Experimentierkunst dies bereits einmal gelungen ist.

Der Rückstand der Crack-Destillation enthält zwar immer noch geringe Mengen der niedrigeren Sulfane H_2S bis H_2S_5 , ist zu fast $4/5$ aber aus H_2S_6 und seinen höheren Homologen zusammengesetzt. Der Nachweis der noch vorhandenen niedrigeren Sulfane war auf anderem Wege bisher nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß sich die höheren Sulfane vor allem auf die Homologen H_2S_6 bis H_2S_8 verteilen, da alle noch länger-kettigen Sulfane unter Crackbedingungen besonders leicht zu elementarem Schwefel S_8 und H_2S bzw. H_2S_2 usw. zerfallen können. Die schon früher analytisch bestimmten Bruttoformeln H_2S_7 bis H_2S_8 bestätigen diese Annahme.

c) *Die Synthese von Reinsulfanen aus Schwefelwasserstoffen und Schwefelchloriden:* Bei den Syntheseversuchen zur Darstellung der Reinsulfane H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 aus H_2S und H_2S_2 mit S_2Cl_2 bzw. SCl_2 haben wir unsere Produkte in allen Fällen NMR-spektroskopisch auf Reinheit geprüft. Bei der *Darstellung von H_2S_4* (nach $2 \text{H}_2\text{S} + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{S}_4$) waren bei normaler Versuchsführung vor allem H_2S_7 , nicht aber H_2S_2 , H_2S_3 und H_2S_5 bzw. H_2S_6 als Nebenprodukte zu erkennen. Es gelang, durch geeignete Veränderungen eine Nebenproduktbildung praktisch völlig zu unterdrücken. Wichtigste Voraussetzung hierfür ist ein großer Überschuß an eingesetztem H_2S ($> 10 : 1$), bez. auf S_2Cl_2 . Das Auftreten von H_2S_7 bei geringerem Überschuß an H_2S entspricht interessanterweise genau den Erwartungen nach:



Das gebildete H_2S_7 läßt sich hier NMR-spektroskopisch identifizieren, weil alle anderen höheren Sulfane nicht vertreten sind, so daß eine Überlagerung von sehr nahe beieinander liegenden Signalen entfällt. Die *H_2S_5 -Synthese* (nach $2 \text{H}_2\text{S}_2 + \text{SCl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{H}_2\text{S}_5$) führte außer zu dem gewünschten Produkt zusätzlich zu den schwer abtrennbaren Homologen H_2S_3 und H_2S_4 , die vermutlich durch Disproportionierung des labilen H_2S_2 entstehen. Auch geringe Mengen höherer Sulfane wurden beobachtet.

Eine Modifizierung der Versuchsbedingungen führte nur teilweise zu einer Verhinderung der Nebenproduktbildung. Die H_2S_6 -Darstellung (nach $2 H_2S_2 + S_2Cl_2 \rightarrow 2 HCl + H_2S_6$) schließlich lieferte neben H_2S_6 auch geringe Mengen aller niedrigeren Homologen. Diese Produkte waren auch bei sorgfältiger Versuchsführung fast immer nachzuweisen und waren wegen der Zersetzlichkeit der Sulfane bei höheren Temperaturen (Destillation) praktisch nicht mehr zu entfernen. Wo immer der Einsatz wirklich reiner Sulfane erforderlich ist, dürfte deshalb in Zukunft eine NMR-spektroskopische Prüfung ihrer Reinheit von entscheidender Bedeutung sein. Zur Auswertung der gefundenen Art und Menge an Nebenprodukten hinsichtlich des Reaktionsablaufs werden jetzt weitere Versuche unternommen.

Anmerkung

Nach Abschluß dieser Untersuchungen^{1,2)} erschien eine Arbeit von J. R. VAN WAZER und D. GRANT⁹⁾ über die NMR-Spektren von Organopolysulfiden $R-S_x-R$ mit $R = CH_3$, $C(CH_3)_3$ und $CH_2C_6H_5$. Die Autoren finden ganz analoge Verhältnisse; die beobachteten Effekte sind jedoch wegen der Einschlebung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome zwischen Wasserstoff und Schwefel erwartungsgemäß geringer. Beim Übergang von Tri- zu Tetrasulfan-Derivaten werden hier aber hinsichtlich der chemischen Verschiebung keine Anomalien festgestellt. Dies läßt erneut annehmen, daß es sich bei den reinen Sulfanen um einen spezifischen Effekt der endständigen Protonen handelt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Überlassung des NMR-Spektrometers zu großem Dank verpflichtet. Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die gewährte Unterstützung. Den Herren Dipl.-Chem. A. ENGL und E. WILHELM danken wir für die Darstellung reiner Sulfane.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Die NMR-Spektren:* Die Spektren wurden mit einem Varian A 60 Spektrometer bei 60 MHz und $35 \pm 2^\circ$ aufgenommen. Angaben über Lösungsmittel und Standardsubstanzen sowie über die Fehlergrenzen sind bereits in Tab. 1 bzw. im Text gemacht worden. Die in der Tab. 2 aufgeführten Gehaltsangaben für die einzelnen Sulfane und deren Gemische wurden aus den Messungen mit dem automatischen Integrator des Geräts abgeleitet. Das Gesamtintegral des jeweiligen Spektrums wurde als Bezugsgröße (100%) gewählt. Da jedes Sulfan nur 2 Wasserstoffatome enthält, werden direkt die Molprozent der einzelnen Sulfane erhalten. Die nur ungenügende Trennung der Signale von H_2S_3 und H_2S_4 (Verschiebungsdifferenz 1–2 Hz!) erlaubt keine separate Registrierung dieser Sulfane. Es wurde hier das Gesamtintegral für beide Sulfane bestimmt und so auf H_2S_3 und H_2S_4 verteilt, wie es nach einer Aufnahme des Spektrums unter höchster Auflösung und Abschätzen des relativen Flächenverhältnisses sinnvoll erschien (Abbild. 1). Die Angaben erreichen hier nur eine Genauigkeit von etwa $\pm 5\%$. Wo es für spezielle Zwecke nötig erscheint, kann durch Ausschneiden der Signalfächen und Auswiegen eine höhere Genauigkeit erzielt werden.

2. *Darstellung der Präparate:* Sämtliche untersuchten Sulfane wurden nach bekannten Verfahren⁴⁾ ohne wesentliche Modifizierungen dargestellt. Es wurde jedoch in allen Fällen besonders auf die Abwesenheit von Feuchtigkeit und Halogenwasserstoffen geachtet, von denen Störungen der Messungen zu erwarten waren. Die Präparate wurden deshalb, wenn nötig, über Phosphoroxid getrocknet und i. Vak. von Halogenwasserstoffen befreit.

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **86**, 1450 [1964].