

Hermann Lux, Siegfried Benninger¹⁾ und Erwin Böhm²⁾

Über die blauen Lösungen des Schwefels, III³⁾

Lösungen des Schwefels in Dimethylformamid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 6. Februar 1968)

Stark verdünnte Lösungen von Na_2S und S_8 in DMF sind unter Ausschluß von Sauerstoff völlig stabil. Ihr Absorptionsspektrum zeigt 3 charakteristische Maxima bei 16,2, 23,0 und 28,8 kK, die 3 verschiedenen Depolymerisationsprodukten des Schwefels entsprechen. Der Extinktionskoeffizient der zuerst genannten Komponente S_x konnte zu $2040 \pm 50/\text{g-Atom S}$ bestimmt werden; es wurden Lösungen erhalten, in denen über 95% des neutralen Schwefels als S_x vorliegt. In Lösungen, die H_2S statt Na_2S enthalten, bildet sich S_x erst im Laufe von Stunden. Betain katalysiert die Einstellung der Gleichgewichte. Die Meßwerte stehen in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß neutrale Moleküle S_4 , S_3 und S_2 vorliegen.

1. Zerlegung in die Komponenten

Wie bereits gezeigt³⁾, enthalten die Lösungen des Schwefels in Oleum 3 voneinander unabhängige Komponenten S_x , S_z und S_t , die charakteristische Extinktionsmaxima bei 17, 25 und 30 kK (10^3 cm^{-1}) aufweisen. Die Lösungen des Schwefels in Oleum reagieren jedoch langsam zu SO_2 ab. Mit der Zeit veränderlich sind auch die blauen Lösungen des Schwefels in Gemischen von Dimethylformamid (DMF) (oder Dimethylsulfoxid) mit Pyrrolidin oder Piperidin, die wir eingehend untersucht haben. Im Gegensatz hierzu sind Lösungen von Na_2S und S_8 bzw. Alkalipolysulfid in reinem DMF unter Ausschluß von O_2 und H_2O völlig stabil. Die wichtigste Voraussetzung für quantitative Untersuchungen ist damit gegeben.

Auch hier mußten wir uns vorerst auf die Untersuchung von Lösungen mit niederem Schwefelungsgrad ($C_S/C_{\text{Na}_2\text{S}} \geq 1$) beschränken. Die Analyse der Extinktionskurven zeigte, daß bei höherem Schwefelungsgrad verschiedene Polysulfide auftraten, deren Spektren in DMF sich nur annähernd ermitteln ließen. Da die Löslichkeit von Na_2S in DMF bei Raum-

¹⁾ S. Benninger, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967.

²⁾ E. Böhm, Dissertat., Techn. Hochschule München 1964.

³⁾ II. Mittel.: H. Lux und E. Böhm, Chem. Ber. 98, 3210 (1965); I. Mittel.: H. Lux und H. Anslinger, ebenda 94, 1161 (1961).

temperatur nur etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l beträgt und genaue Extinktionsmessungen bei Konzentrationen unterhalb $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l zunehmend schwieriger werden, stand nur der genannte Bereich für unsere Messungen zur Verfügung.

Alle Lösungen mit niederem Schwefelungsgrad zeigten die starke Absorptionsbande von S_x , deren Maximum unabhängig von Temperatur und Schwefelungsgrad in DMF stets bei 16.2 kK lag. Die Höhe dieser Bande war dabei ungefähr proportional der angewandten Menge des neutralen S_8 -Schwefels. Die Bande bei 16.2 kK hatte eine Halbwertsbreite von 2.8 kK und war oberhalb 16.2 kK merklich verbreitert; sie zeigte trotz sorgfältigster Vermessung keinerlei Schwingungsstruktur. Die Umrechnung der bei annähernd gleicher Na_2S -Konzentration (etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l), aber verschiedener Schwefelkonzentration aufgenommenen Kurven auf genau gleiche Konzentration von angewandtem Na_2S zeigte, daß die Kurven im Bereich der Na_2S -Extinktion (33–36 kK) völlig übereinstimmten (siehe auch Abbild. 2, Kurven a und b)¹⁾. Daraus ging mit aller Eindeutigkeit hervor, daß zur Bildung von S_x kein Na_2S verbraucht wird, d. h. daß S_x keine negative Ladung trägt, es sei denn, S_x hätte zufällig im Bereich von 33–36 kK fast dieselbe Extinktion wie die äquivalente Menge Na_2S . Die von uns früher in Betracht gezogene Möglichkeit, daß es sich bei S_x um ein einfach negativ geladenes Molekül-Ion wie S_2^- handeln könnte, entfällt damit.

Nach Abzug der ab 31 kK steil ansteigenden Extinktion, die der angewandten Menge Na_2S entsprach, hinterblieb stets ein schwaches Maximum bei 23.0 kK (S_z) und eine geringe Restextinktion im Bereich von 28–32 kK. Die Extinktion E_x *) änderte sich meist in entgegengesetztem Sinne wie E_z und die Restextinktion. Es konnte somit keinerlei Zweifel bestehen, daß E_x einer anderen stofflichen Komponente zugehörte als die beiden übrigen. E_z wies in reinen, praktisch polysulfidfreien Lösungen ein Maximum bei 23.0 kK auf; E_1 war insbesondere bei höherem Schwefelungsgrad oder höherer Konzentration in dem bei 26 kK beginnenden Anstieg der Bande nur schwer erkennbar; in günstigen Fällen trat jedoch E_1 als steiles Maximum bei 28.8 kK hervor. Anfänglich versuchten wir, E_z und E_1 als Extinktion der Polysulfidbanden zu betrachten. Das Verhältnis dieser beiden Extinktionen schwankte jedoch von Versuch zu Versuch innerhalb weiter Grenzen (1 : 1 bis 1 : 20), wobei die Bande E_1 bisweilen sogar etwas niedriger lag als E_z . Bei Polysulfid sollte aber E_1 wesentlich höher liegen als E_z ; abgesehen davon war für ein Polysulfid bei Raumtemperatur vielleicht eine Schulter, nicht aber ein steiles Maximum bei 28.8 kK zu erwarten.

Bei der Zerlegung hinterblieb nach Abzug von E_z und E_1 sowie von E_{Na_2S} stets eine Restextinktion, die einer im Bereich von 28.5–31.5 kK mäßig steil ansteigenden Bande entsprach. Sowohl die Steilheit des Anstiegs als auch die Rechnung zeigte, daß es sich hierbei keinesfalls um S_8 handeln konnte; zur Wahl blieb nur ein Polysulfid wie Na_2S_2 , das allerdings in wäßriger⁴⁾ und in äthanolischer Lösung in Na_2S_4 und Na_2S übergeht; die Extinktionskurve von Na_2S_2 in DMF ist nicht bekannt.

*) E_x = Extinktion von S_x , E_z von S_z usw.

4) G. Schwarzenbach und A. Fischer, Helv. chim. Acta 43, 1365 (1960).

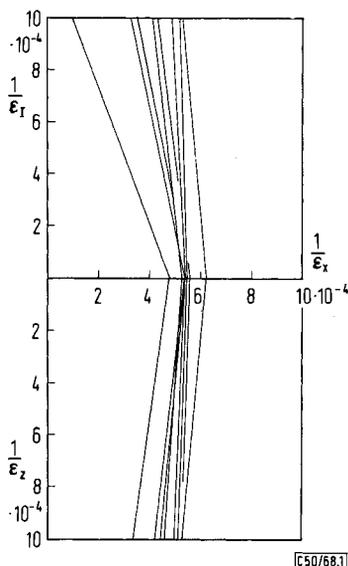
Für die Annahme von Na_2S_2 spricht, daß nach unseren Erfahrungen Na_2S_4 in DMF eine schwache Bande bei 21–22 kK aufweist, die bei den hier betrachteten Versuchen nie auftrat; der Schwefelungsgrad entsprach nach Abzug von S_x etwa der Formel $\text{Na}_2\text{S}_{1.02-1.2}$. Wie zu erwarten war, nahm der Betrag der Restextinktion (bei 31 kK) proportional dem nach Abzug von S_x vorliegenden Schwefelungsgrad zu, wie dies für ein Polysulfid zu erwarten ist. Die Gesamtextinktion dieses Polysulfids ergibt sich als Summe von Restextinktion und der Extinktion jener – vorläufig unbekanntes – Menge Na_2S , die zur Bildung des Polysulfids verbraucht wird. Problematisch ist noch die Zerlegung der zahlreichen Extinktionskurven, die wir bei höherem Schwefelungsgrad aufgenommen haben. Das Maximum E_x liegt auch in diesem Falle genau an der gleichen Stelle wie bei niederem Schwefelungsgrad; E_z und E_I sind jedoch mehr oder minder weitgehend von den Banden verschiedener Polysulfide überlagert.

2. Ermittlung der Extinktionskoeffizienten

Wenn man die Einzelkonzentrationen c und ebenso die Extinktionskoeffizienten ϵ auf g-Atome (bei Na_2S_2 : angelagerten) Schwefel bezieht, ergibt sich mit den auf 1 cm Schichtdicke bezogenen Extinktionswerten E als Gesamtbilanz:

$$\frac{16.2 E_x}{16.2 \epsilon_x} + \frac{23.0 E_z}{23.0 \epsilon_z} + \frac{28.8 E_I}{28.8 \epsilon_I} = C_S - c_{\text{Na}_2\text{S}_2} \quad (1)$$

Vernachlässigt man zunächst $c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ und dividiert durch die angewandte Konzentration des neutralen Schwefels C_S , so erhält man mit den Achsen $1/\epsilon_x$, $1/\epsilon_z$ und $1/\epsilon_I$ die Abschnittsgleichungen von Ebenen, die sich alle in einem Punkt schneiden sollten; Abbild. 1 zeigt die Schnittpuren dieser Ebenen. Bei den hier betrachteten Versuchen



Abbild. 1. Schnittpuren im Raumdiagramm

($C_S/c_{\text{Na}_2\text{S}} \geq 1$, $C_S \geq 5 \cdot 10^{-4}$ g-Atom/l) entsprachen die Schnittpuren bei etwa 15 Versuchen einer zur $1/\varepsilon_x$ -Achse fast senkrechten Ebene mit Abschnitten $1/\varepsilon_x = 5.4$ bis $5.6 \cdot 10^{-4}$, nur in einem Fall trat $4.8 \cdot 10^{-4}$ auf. Durch die Vernachlässigung von Na_2S_2 bedingt, lagen die Abschnitte auf der $1/\varepsilon_x$ -Achse bei wenigen weiteren Versuchen sowie bei allen Versuchen mit höherem Schwefelungsgrad bei größeren Werten. Da auch bei Abschnittswerten $1/\varepsilon_x$ von 5.4 – $5.6 \cdot 10^{-4}$ noch geringe Mengen Na_2S_2 an der Restextinktion deutlich zu erkennen waren, wurden in Gleichung (1) für $c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ geeignete Werte eingesetzt, so daß sich die Ebenen nach kleineren Abschnittswerten von $1/\varepsilon_x$ verschoben. Als bester Wert ergab sich hierbei für $1/^{16.2}\varepsilon_x$ $4.9 \pm 0.1 \cdot 10^{-4}$ pro Schwefelatom. Dieser Wert besagt, daß unter den oben genannten Bedingungen zwischen 80 und 95% des gesamten neutralen Schwefels als S_x vorlagen.

Als Restbilanz ergab sich:

$$\frac{23.0E_Z}{23.0\varepsilon_Z} + \frac{28.8E_I}{28.8\varepsilon_I} + \frac{31.0E_{\text{Na}_2\text{S}_2}}{31.0\varepsilon_{\text{Na}_2\text{S}_2}} = C_S - c_x \quad (2)$$

Da die nunmehr bekannte Restkonzentration $C_S - c_x$ sehr klein war und stark von dem für $1/\varepsilon_x$ gewählten Wert abhing, war es nur annähernd möglich, die Lage des gemeinsamen Schnittpunktes aller Ebenen zu ermitteln. Als die vorläufig wahrscheinlichsten Werte betrachten wir

$$\frac{1}{23.0\varepsilon_Z} = 2 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{1}{28.8\varepsilon_I} = 2 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{1}{31.0\varepsilon_{\text{Na}_2\text{S}_2}} = 6.5 \cdot 10^{-4}$$

pro neutrales Schwefelatom.

Diese Werte führten zu einer zufriedenstellenden Stoffbilanz bei allen hier betrachteten Versuchen. Die noch verbleibende Unsicherheit ergibt sich einerseits aus der begrenzten Meßgenauigkeit, andererseits aus der Schwierigkeit des Problems, bei dem mit mindestens 6 Komponenten zu rechnen war, wobei die Extinktionskurve bei nur 2 Komponenten (Na_2S und S_8) direkt bestimmt werden konnte.

3. Gleichgewichtsbeziehungen

Die oben genannten Beziehungen ergeben sich aus der Stöchiometrie und gelten auch dann, wenn kein Gleichgewichtszustand vorliegt. Unsere nächste Aufgabe war die Ermittlung von Gleichgewichtsbeziehungen, die über die Molekülgröße Auskunft geben konnten. Wie eine Reihe von Versuchen gezeigt hatte, gelang es nicht, den bei Raumtemperatur bestehenden Zustand durch Abschrecken einzufrieren; die Blaufärbung verschwand stets vollständig. Man durfte daher erwarten, daß sich nach genügend langer Zeit bei Raumtemperatur ein Gleichgewichtszustand einstellt. Unsere Versuchsergebnisse waren jedoch zunächst enttäuschend. Auch nach sorgfältiger Ausschaltung von mancherlei Fehlerquellen, bei konstanter Temperatur sowie unter Lichtabschluß streuten die Werte erheblich. Wir untersuchten deshalb eine Reihe von Stoffen, die als Puffer geeignet schienen, so z. B. Betain ($(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}_2^\ominus$). Hierbei zeigte sich, daß der Zusatz von Betain allein die Einstellung des Gleichgewichts, d. h. vor allem den Zerfall des zunächst gebildeten Polysulfids *erheblich beschleunigt*, so daß brauchbare Werte erhalten wurden. Betain ist allerdings in

DMF nur wenig löslich; nach 2stdg. Absitzen der Suspension war die Lösung jedoch genügend klar. Tab. 1 gibt die Werte für 4 Versuche dieser Reihe (s. a. Abbild. 2).

Tab. 1. Lösungen von Na_2S und S_8 in DMF bei 20° mit Betain gesättigt; $d = 1$ cm

$c_{\text{Na}_2\text{S}}$ Mol/l	c_{S} g-Atom/l	$16.2E_x$	$23.0E_z$	$28.8E_1$
$3.67 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-4}$	0.385	0.015	0.028
$3.67 \cdot 10^{-4}$	$3.00 \cdot 10^{-4}$	0.560	0.020	0.033
$3.67 \cdot 10^{-4}$	$4.50 \cdot 10^{-4}$	0.825	0.031	0.040
$3.67 \cdot 10^{-4}$	$7.51 \cdot 10^{-4}$	1.371	0.041	0.050

Wenn man annimmt, daß die offenbar vorliegenden Bruchstücke der Depolymerisation des Schwefels die Molekülgrößen S_2 , S_3 und S_4 haben, sollten bei vollständiger Einstellung des Gleichgewichts für die bei 1 cm beobachteten Extinktionen E_2 , E_3 und E_4 folgende Beziehungen gelten.

$$E_2^2 = K_{2,4} \cdot E_4 \quad E_2^3 = K_{2,3} \cdot E_3^2 \quad E_3^4 = K_{3,4} \cdot E_4^3 \quad (3)$$

Eine Zuordnung der 3 Komponenten S_x , S_z und S_1 zu den Molekülgrößen ist auf sechserlei Weise möglich (Tab. 2).

Tab. 2. Sechs mögliche Zuordnungen von S_x , S_z und S_1 zu den Molekülgrößen

	S_2	S_3	S_4
a	I	x	z
b	I	z	x
c	x	z	I
d	x	I	z
e	z	I	x
f	z	x	I

Betrachtet man zunächst E_z und E_x , die beide als isolierte Maxima am genauesten gemessen werden können, so ergibt sich beim Auftragen von $\log E_z$ (als Ordinate) gegen $\log E_x$ eine lineare Abhängigkeit mit einem Richtungskoeffizienten von $3/4$. Damit sind *alle Zuordnungen bis auf den Fall b ausgeschlossen*. Zieht man E_1 heran, das allerdings wegen der Zerlegung im Bereich der steil ansteigenden Extinktion nicht ebenso genau ermittelt werden kann, so erhält man für E_1 gegen E_x und E_1 gegen E_z ebenfalls lineare Abhängigkeiten, wobei man mit sehr guter Annäherung die Richtungskoeffizienten $1/2$ und $2/3$ findet, die wiederum nur im Fall b zutreffen. Daß im Fall b die richtige Zuordnung vorliegt, ergibt sich mit noch größerer Deutlichkeit daraus, daß in allen anderen Fällen auch Werte auftreten, die zu den erwarteten reziprok sind. Erfreulicherweise entspricht die Zuordnung b, nämlich $\text{S}_x = \text{S}_4$, $\text{S}_z = \text{S}_3$ und $\text{S}_1 = \text{S}_2$ auch der zu erwartenden Lage der Extinktionsmaxima, die sich mit zunehmender Molekülgröße nach kleineren Wellenzahlen verschieben sollten.

Aus den Extinktionen ist nicht abzuleiten, ob S_4 als Kette, Ring oder Tetraeder vorliegt. Jede Molekülgröße ist aber nur einmal vertreten, da in keinem Fall der Richtungskoeffizient 1 auftritt.

Die hier untersuchten Lösungen von Na_2S oder $NaHS$ und S in DMF lieferten weder bei Raumtemperatur noch bei -60° ESR-Signale. Ein ESR-Signal von S_4 wurde vor kurzem in bestrahltem, schwefelhaltigem Kaliumchlorid gefunden⁵⁾.

In den betrachteten Lösungen liegen zwei Gleichgewichtssysteme vor; das eine ist das Depolymerisationsgleichgewicht des neutralen Schwefels mit den Komponenten S_8 , S_4 , S_3 , S_2 , das andere besteht in den Gleichgewichten der verschiedenen Polysulfide. Die Aufspaltung des S_8 -Ringes erfolgt nur in Gegenwart von Sulfid-Ionen oder anderen starken Basen.

4. Saure Lösungen

Die Verwendung von wasserfreiem $NaHS$ lieferte dieselben Ergebnisse wie mit Na_2S . Anders war es jedoch, wenn lediglich H_2S in DMF unter Ausschluß von Sauerstoff gelöst wurde. Während auf Zusatz von S_8 -Schwefel zunächst keine Blaufärbung auftrat, bildete sich überraschenderweise *im Laufe einiger Stunden* auch hier die Komponente S_x in erheblicher Konzentration. Die Extinktionskurve, die zwei Schultern bei 23 und 30 kK aufwies, veränderte ihre Gestalt hierbei nur wenig. Die quantitative Auswertung unter Benutzung der oben angegebenen Extinktionskoeffizienten führte zu dem Schluß, daß der zugesetzte Schwefel zu einem erheblichen Anteil als Polysulfid und bei größerem Schwefelzusatz auch als S_8 vorlag. Da die Polysulfidkurve von S_y^{2-} und HS_y^- (bei unbekanntem y) herrührt und dazu noch die Extinktion von S_z und S_I enthält, während ein weiterer Teil des Schwefels als H_2S_y und S_8 vorliegen kann, ist eine sichere Zerlegung und Auswertung vorerst nicht möglich.

Versetzt man eine blaue Lösung von Na_2S und S_8 in DMF mit starker Säure, so verschwindet die Blaufärbung sofort, Polysulfid zersetzt sich und man erhält das Absorptionsspektrum des S_8 -Schwefels. Mit Eisessig fällt S_8 -Schwefel aus. Versuche zur Titration einer blauen Lösung mit H_2SO_4 in DMF unter Luftabschluß verliefen nicht sehr aufschlußreich. Die Glaselektrode zeigte lediglich zwei flache Sprünge, die etwa den beiden Dissoziationsstufen des Schwefelwasserstoffs entsprachen; die Extinktion aller Komponenten einschließlich der des Polysulfids ging bei jedem Säurezusatz zurück, ohne daß eindeutige Zusammenhänge zu erkennen waren.

Ein scheinbarer Widerspruch besteht darin, daß die durch S_x verursachte Blaufärbung der Lösungen von S_8 und Na_2S in DMF relativ säureempfindlich ist, obwohl S_x als ungeladenes Molekül dagegen unempfindlich sein sollte; andererseits muß sogar angenommen werden, daß die gleiche Komponente S_x auch in den blauen Lösungen des Schwefels in Oleum vorliegt. Die genannten Komponenten S_x , S_z und S_I treten jedoch stets nur in Gegenwart von Stoffen auf, die als *Schwefelspender*

⁵⁾ J. Schneider, B. Dischler und A. Rüber, *Physica Status solidi* [Berlin] **13**, 141 (1966).

fungieren. In den zuerst genannten Lösungen wird diese Rolle vom Polysulfid-Ion übernommen, das bei höherer Säurekonzentration verschwindet. In Oleum ist als Schwefelspender S_2O_3 zugegen; in Abwesenheit von SO_3 tritt auch keine Blaufärbung mehr auf^{2,3)}. In Alkalithiocyanatschmelzen bestehen Gleichgewichte des Thiocyanat-Ions mit Cyanid-Ion und Schwefel; auch Alkalipolysulfid oder Alkalithiosulfat können hier als Schwefelspender wirken; bei genügend hoher Temperatur kann schließlich auch Schwefeldampf selbst die Blaufärbung z. B. von KCl-Schmelzen hervorrufen.

5. Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums

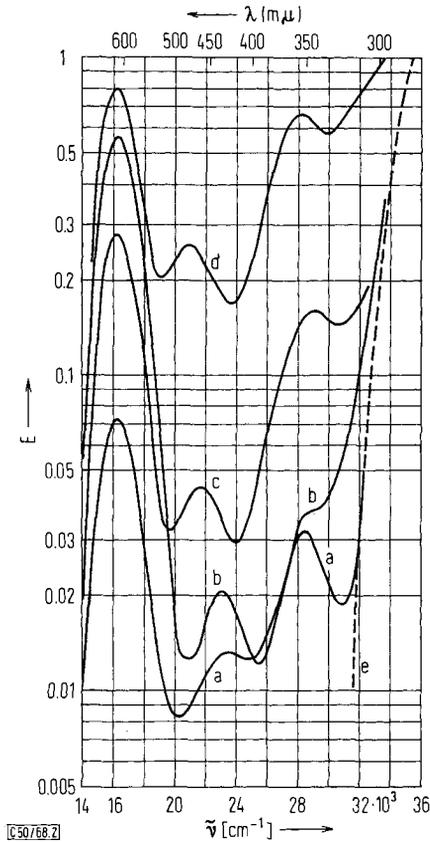
Eine $5.85 \cdot 10^{-4} m$ Lösung von Na_2S in Dimethylformamid, der S_8 -Schwefel entsprechend $C_S/C_{Na_2S} = 0.5$ zugesetzt worden war, wurde bei $+15^\circ$, $+20^\circ$, $+25^\circ$ und $+70^\circ C$ nach je 45 Min. vermessen, wobei die Lösungen stets im Dunkeln aufbewahrt wurden. Die genau meßbaren Lagen der Maxima von S_x und S_z blieben hierbei mit 16.2 und 23.0 kK völlig unverändert. Auch der Betrag der Extinktion von S_x , S_z und S_1 verminderte sich beim Erwärmen von $+15^\circ$ auf $+70^\circ$ nur um rund 10% — dies entspricht etwa der durch die höhere Temperatur verursachten Bandenverbreiterung —, während die Extinktion im Bereich >31 kK um etwa 100% größer wurde. Die starke Zunahme erklärt sich jedoch dadurch, daß sich die steile Extinktionskurve von Na_2S beim Erhöhen der Temperatur nach kleinerer

Tab. 3. Extinktionskoeffizienten ϵ von Na_2S in DMF

$\tilde{\nu}$	32	33	34	35	36 kK
$20^\circ C$	131	505	1510	3080	4450
0°	75	303	1030	2400	3950
-20°	41	146	553	1550	3180
-44°		52	195	915	2280

Wellenzahl verschiebt (Tab. 3). Während somit bei Erhöhung der Temperatur keine wesentliche Verschiebung der Gleichgewichte eintritt, ist beim Übergang zu tieferen Temperaturen bis -60° eine starke Veränderung zu erkennen (Abbild. 2). Besonders auffallend ist hierbei das Verhalten des normalerweise bei 23.0 kK liegenden Maximums; statt seiner tritt beim Übergang von -34° nach -44° ein Maximum bei 21.0 kK auf. Bei einem Schwefelungsgrad von 3 konnte dieser Übergang schon bei -15° deutlich beobachtet werden. Das Maximum bei 23.0 kK gehört somit offensichtlich einer anderen stofflichen Komponente an als das Maximum bei 21 kK. Eine Schulter bzw. bei tieferen Temperaturen ein Maximum bei 21 kK scheint für Na_2S_4 charakteristisch zu sein; weitere Messungen bis -60° wurden bei höheren Schwefelungsgraden bis 10 ausgeführt; die Bildung höherer Polysulfide führt hierbei zu einer weiteren Verschiebung dieses Maximums bis 19 kK. Soweit es sich um Lösungen handelt, die neben S_x im wesentlichen nur Polysulfid als S_4^{2-} enthalten,

treten beim Abkühlen isobestische Punkte bei 19 und 35 kK auf; der letztere liegt jedoch bereits an der Grenze des Meßbereichs und kommt anscheinend durch die starke Temperaturabhängigkeit der Na_2S -Extinktion zustande.



Abbild. 2. Extinktionen in DMF

- a: $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 3.62 \cdot 10^{-4} m$, $c_{\text{S}} = 0.37 \cdot 10^{-4} \text{ g-Atom/l}$; 20°
 b: $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 3.67 \cdot 10^{-4} m$, $c_{\text{S}} = 3.00 \cdot 10^{-4} \text{ g-Atom/l}$; 20°
 c: $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 2.60 \cdot 10^{-4} m$, $c_{\text{S}} = 2.60 \cdot 10^{-4} \text{ g-Atom/l}$; -44°
 d: $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 2.71 \cdot 10^{-4} m$, $c_{\text{S}} = 8.12 \cdot 10^{-4} \text{ g-Atom/l}$; -25°
 e: $c_{\text{Na}_2\text{S}} = 3.62 \cdot 10^{-4} m$, 20°

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir aufs beste für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Dimethylformamid wurde nach *Thomas* und *Rochow*⁶⁾ gereinigt. Zur Herstellung von Na_2S diente die Umsetzung von Natrium und Schwefel in flüssigem Ammoniak⁷⁾; aller Schwefel war von organischen Verunreinigungen befreit⁸⁾. *NaHS* war aus Natriumäthylat und Schwefelwasserstoff zugänglich⁹⁾. *Schwefelwasserstoff* wurde durch mehrmaliges Umkondensieren i. Hochvak. sauerstoff-frei erhalten.

Alle Versuche waren unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff durchzuführen. Als Schutzgas diente Stickstoff, der mit BTS-Katalysator und Magnesiumperchlorat gereinigt war; für Leitungen wurden nur Glasrohre oder Tombakschläuche verwendet. Die Extinktionsmessungen wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQII meist im Abstand von 500/cm mit einer konstanten Bandbreite von 30/cm mit temperierbaren Küvettenhaltern in der Regel bei 20° vorgenommen. Quarzküvetten QS, die mit einem Spezialglas verschmolzen und mit einem Teflonstopfen und Silikonfett verschlossen waren, genügten den Anforderungen; normale verkittete Quarzküvetten waren nicht sauerstoffdicht. Zum Pipettieren und zur Aufnahme von Tieftemperaturspektren dienten spezielle Vorrichtungen¹⁾.

6) *A. B. Thomas* und *E. G. Rochow*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1843 (1957).

7) *F. Fehér* und *H. J. Bertold*, *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 144 (1953); **274**, 223 (1953).

8) *T. J. Murphy*, *W. S. Clabaugh* und *R. Gilchrist*, *J. Res. nat. Bur. Standards* **64A**, 355 (1960).

9) *W. Teichert* und *W. Klemm*, *Z. anorg. allg. Chem.* **243**, 86 (1939).