

Hermann Lux, Siegfried Benninger<sup>1)</sup> und Erwin Böhm<sup>2)</sup>

Über die blauen Lösungen des Schwefels, III<sup>3)</sup>

## Lösungen des Schwefels in Dimethylformamid

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

Stark verdünnte Lösungen von Na<sub>2</sub>S und S<sub>8</sub> 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<sub>x</sub> konnte zu  $2040 \pm 50/\text{g-Atom S}$  bestimmt werden; es wurden Lösungen erhalten, in denen über 95% des neutralen Schwefels als S<sub>x</sub> vorliegt. In Lösungen, die H<sub>2</sub>S statt Na<sub>2</sub>S enthalten, bildet sich S<sub>x</sub> erst im Laufe von Stunden. Betain katalysiert die Einstellung der Gleichgewichte. Die Meßwerte stehen in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß neutrale Moleküle S<sub>4</sub>, S<sub>3</sub> und S<sub>2</sub> vorliegen.

### 1. Zerlegung in die Komponenten

Wie bereits gezeigt<sup>3)</sup>, enthalten die Lösungen des Schwefels in Oleum 3 voneinander unabhängige Komponenten S<sub>x</sub>, S<sub>z</sub> und S<sub>t</sub>, die charakteristische Extinktionsmaxima bei 17, 25 und 30 kK ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) aufweisen. Die Lösungen des Schwefels in Oleum reagieren jedoch langsam zu SO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>S und S<sub>8</sub> bzw. Alkalipolysulfid in reinem DMF unter Ausschluß von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>S in DMF bei Raum-

<sup>1)</sup> S. Benninger, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967.

<sup>2)</sup> E. Böhm, Dissertat., Techn. Hochschule München 1964.

<sup>3)</sup> 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)<sup>1)</sup>. 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 wäßriger<sup>4)</sup> 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).

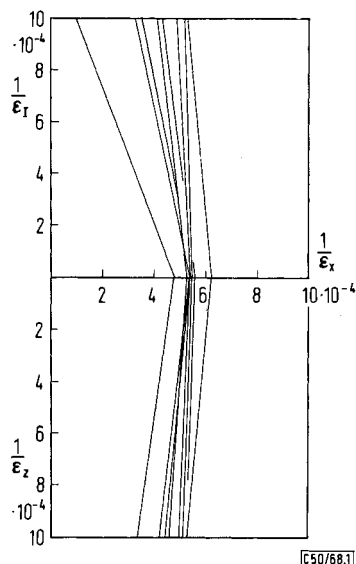
Für die Annahme von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  spricht, daß nach unseren Erfahrungen  $\text{Na}_2\text{S}_4$  in DMF eine schwache Bande bei 21–22 kK aufweist, die bei den hier betrachteten Versuchen nie auftrat; der Schwefelungsgrad entsprach nach Abzug von  $S_x$  etwa der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_{1.02-1.2}$ . 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  $\text{Na}_2\text{S}$ , 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  $\epsilon$  auf g-Atome (bei  $\text{Na}_2\text{S}_2$ : 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

( $C_S/c_{\text{Na}_2\text{S}} \cong 1$ ,  $C_S \cong 5 \cdot 10^{-4}$  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  $\text{Na}_2\text{S}_2$  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  $\text{Na}_2\text{S}_2$  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  $\text{S}_x$  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 ( $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{S}_8$ ) 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  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{S}_8$  in DMF bei  $20^\circ$  mit Betain gesättigt;  $d = 1 \text{ cm}$

$c_{\text{Na}_2\text{S}}$ Mol/l	$c_{\text{S}}$ 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  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$  und  $\text{S}_4$  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  $\text{S}_x$ ,  $\text{S}_z$  und  $\text{S}_1$  zu den Molekülgrößen ist auf sechserlei Weise möglich (Tab. 2).

Tab. 2. Sechs mögliche Zuordnungen von  $\text{S}_x$ ,  $\text{S}_z$  und  $\text{S}_1$  zu den Molekülgrößen

	$\text{S}_2$	$\text{S}_3$	$\text{S}_4$
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  $-60^\circ$  ESR-Signale. Ein ESR-Signal von  $S_4$  wurde vor kurzem in bestrahltem, schwefelhaltigem Kaliumchlorid gefunden<sup>5)</sup>.

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*

<sup>5)</sup> 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<sup>2,3)</sup>. 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

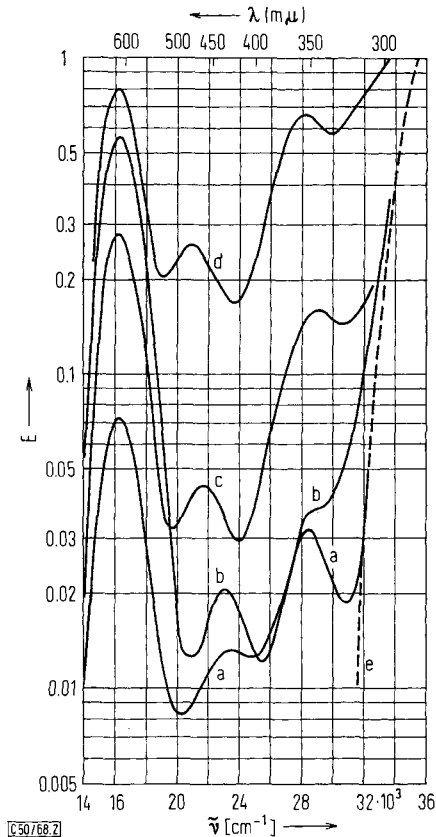
Eine  $5.85 \cdot 10^{-4}$  m Lösung von  $Na_2S$  in Dimethylformamid, der  $S_8$ -Schwefel entsprechend  $C_S/C_{Na_2S} = 0.5$  zugesetzt worden war, wurde bei  $+15^\circ$ ,  $+20^\circ$ ,  $+25^\circ$  und  $+70^\circ C$  nach je 45 Min. vermessen, wobei die Lösungen stets im Dunkeln aufbewahrt wurden. 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  $\epsilon$  von  $Na_2S$  in DMF

$\tilde{\nu}$	32	33	34	35	36 kK
$20^\circ C$	131	505	1510	3080	4450
$0^\circ$	75	303	1030	2400	3950
$-20^\circ$	41	146	553	1550	3180
$-44^\circ$		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  $-60^\circ$  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  $-34^\circ$  nach  $-44^\circ$  ein Maximum bei 21.0 kK auf. Bei einem Schwefelungsgrad von 3 konnte dieser Übergang schon bei  $-15^\circ$  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  $-60^\circ$  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  $\text{Na}_2\text{S}$ -Extinktion zustande.



Abbild. 2. Extinktionen in DMF

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

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*<sup>6)</sup> gereinigt. Zur Herstellung von  $\text{Na}_2\text{S}$  diente die Umsetzung von Natrium und Schwefel in flüssigem Ammoniak<sup>7)</sup>; aller Schwefel war von organischen Verunreinigungen befreit<sup>8)</sup>. *NaHS* war aus Natriumäthylat und Schwefelwasserstoff zugänglich<sup>9)</sup>. *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 Vorrichtungen<sup>1)</sup>.

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).