

169. Die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung wässriger Polysulfidlösungen

von G. Schwarzenbach und Adolphe Fischer

(7. VI. 60)

1. Feste Alkalipolysulfide. – Die existenzfähigen chemischen Individuen unter den Alkalipolysulfiden M_2S_x erkennt man am einfachsten aus dem Schmelzdiagramm der Komponenten M_2S und S. Beim Kalium werden dabei sämtliche Glieder der Reihe mit x -Werten von 2 bis 6 gefunden, während beim Natrium das Trisulfid fehlt¹⁾. Auch röntgenographisch ergab sich, dass bei der Zusammensetzung Na_2S_3 ein Gemenge von Di- und Tetrasulfid vorliegt.

Schon sehr früh ist die Kristallisation von Polysulfiden aus wässriger Lösung beschrieben worden²⁾. Alkali-di- und -trisulfid sind aber wahrscheinlich derart überhaupt nicht zu erhalten, sondern nur Tetra- und Pentasulfid, sowie vor allem deren Gemische. Auch entsteht stets etwas Thiosulfat, wenn man elementaren Schwefel zu in Wasser gelöstem Alkalisulfid hinzugibt³⁾. Für die Herstellung der röntgenographisch einheitlichen Alkalipolysulfide verwendet man am besten flüssiges Ammoniak⁴⁾ oder absoluten Alkohol⁵⁾ als Lösungsmittel. Derart sind auch die für diese Arbeit verwendeten Präparate gewonnen worden. Hexasulfid, das man nur nach dem Schmelzverfahren erhalten kann, ist von uns nicht hergestellt worden, weil es sich in Wasser nur unter Abscheidung von Schwefel lösen lässt.

Die Polysulfide enthalten zweifellos Anionen S_x^{2-} mit kettenförmig aneinandergereihten Schwefelatomen. Das geht eindeutig aus der röntgenographisch ermittelten Struktur von Bariumtetrasulfid und Cäsiumhexasulfid hervor⁶⁾. Auch die Tatsache, dass das Molvolumen der festen Salze vom Disulfid aufwärts für jedes neue hinzukommende Schwefelatom immer um denselben Betrag zunimmt⁷⁾, spricht für den immer wieder in derselben Weise erfolgenden Einbau dieses Atoms in eine wachsende Kette.

2. Sulfane. – Wenn Polysulfidlösungen angesäuert werden, so bildet sich Schwefel und H_2S . Lässt man aber umgekehrt eine Polysulfidlösung unter heftigem Rühren in möglichst kalte konz. Salzsäure einlaufen, so erhält man ein gelbliches Öl⁸⁾. Es

¹⁾ A. RULE & S. THOMAS, J. chem. Soc. 111, 1063 (1917).

²⁾ J. BERZELIUS, Ann. Chim. Phys. [2] 20, 113 (1822).

³⁾ W. BLOXAM, J. chem. Soc. 77, 753 (1900); *idem*, Z. anorg. allg. Chem. 60, 113 (1908).

⁴⁾ C. HUGOT, Ann. Chim. Phys. [7] 21, 72 (1900); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 129, 388 (1899); F. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. 43, 147 (1926); E. ZIJTEL, J. GOUBEAU & W. DÜLLENKOPF, Z. physikal. Chem. A 154, 1 (1931).

⁵⁾ A. RULE & S. THOMAS, J. chem. Soc. 105, 177 (1914). F. FÉHÈR & H. BERTHOLD, Z. anorg. allg. Chem. 273, 144 (1953); 274, 223 (1953).

⁶⁾ S. ABRAHAMS & E. GRISON, Acta crystallogr. (Copenhagen) 6, 206 (1953).

⁷⁾ F. FÉHÈR & H. BERTHOLD, Z. anorg. allg. Chem. 275, 241 (1954).

⁸⁾ C. SCHEELE, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, Upsala-Leipzig 1777, S. 153.

handelt sich um wasserunlösliche Polyschwefelwasserstoffe, wobei die Zusammensetzung dieses sog. Rohöls der Formel H_2S_x zwischen den x -Werten 4,6 und 6,3 liegt⁹⁾. Auch wenn die Polysulfidlösung nur ein halbes Atom Schwefel pro Formelgewicht Natriumsulfid enthält, entsprechend der Zusammensetzung $Na_2S_{1,5}$, entsteht ein Rohöl mit einem x -Wert von über 4,5, und es geht beim Ansäuern entsprechend viel Schwefelwasserstoff weg. Der Sulfidgehalt des Rohöls ist also wesentlich höher als derjenige des Alkalipolysulfides von dem ausgegangen wird, auch wenn man von Na_2S_4 und Na_2S_5 ausgeht. FÉHÈR konnte RAMAN-spektroskopisch zeigen, dass das Rohöl nie Disulfan und Trisulfan enthält, sondern nur H_2S_4 , H_2S_5 und H_2S_6 ¹⁰⁾. Das lässt die Vermutung aufkommen, dass vielleicht schon in der Polysulfidlösung, die als Ausgangsmaterial für das Rohöl diente, kein Di- und Trisulfid vorkommt, womit auch die oben beschriebenen Erfahrungen bei der Kristallisation der Alkalipolysulfide aus wässriger Lösung verständlich würden.

Reines Disulfan H_2S_2 (Sdp. = 74,5°) und Trisulfan H_2S_3 (Sdp. = 170°) muss durch Krackung des Rohöls¹¹⁾ hergestellt werden. Aus diesem kann man ferner reines H_2S_4 und H_2S_5 durch Dünnschichtdestillation gewinnen. Für die nicht mehr unzersetzt destillierbaren höhern Sulfane H_2S_6 , H_2S_7 und H_2S_8 entwickelte FÉHÈR¹²⁾ eine spezielle Synthese aus niederen Sulfanen und Chlorsulfanen.

Auch die Sulfane sind sicherlich kettenförmig gebaut. Mit einer derartigen Struktur sind die RAMAN-Spektren im Einklang¹⁰⁾, und dafür spricht auch die Additivität des Molvolumens und der Molrefraktion. Es handelt sich um farblose, mit steigendem Sulfurierungsgrad leicht gelblich und zunehmend viskoser werdende Flüssigkeiten, die insbesondere gegen basische Substanzen äusserst empfindlich sind. Schon die Alkalinität des Glases wirkt katalytisch zersetzend, besonders an rauen Stellen (Schliffe). Die Gefässe, die der Verarbeitung und Aufbewahrung der Sulfane dienen, werden deshalb zweckmässig vorher mit trockenem HCl-Gas behandelt, um die Glaswände stark acid zu machen. In mit HCl kräftig angesäuertem Wasser sind die Sulfane unlöslich, während mit neutralem Wasser, wegen seiner Basizität, stürmische Zersetzung eintritt. Ebenso tritt mit Alkohol augenblickliche Zersetzung ein. In ganz trockenem Äther oder Dioxan lassen sich Disulfan und Trisulfan unzersetzt lösen. Sobald man aber zu solchen Lösungen Wasser gibt, entwickelt sich stürmisch Schwefelwasserstoff, und es fällt Schwefel aus.

3. Problemstellung. – Aus dem Gesagten kann man entnehmen, dass offene Ketten aneinandergereihter Schwefelatome sowohl im alkalischen Gebiet als Anionen S_x^{2-} als auch im stark sauren Gebiet, wo die Polysulfid-Anionen völlig protoniert als Sulfanmolekeln H_2S_x vorkommen, einigermaßen beständig sind, während sie in mittleren pH-Regionen rasch zu Monosulfid, bzw. Schwefelwasserstoff und Schwefel disproportionieren. Wahrscheinlich verlangt der Mechanismus dieser Reaktion sowohl die Anwesenheit der Anionen als auch deren Protonierungsprodukte. Sie verläuft

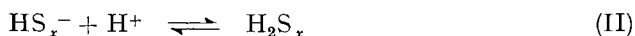
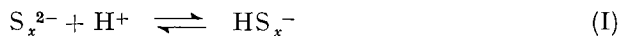
⁹⁾ F. FÉHÈR & M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. 258, 132 (1949).

¹⁰⁾ F. FÉHÈR & M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. 254, 251, 289 (1947); 253, 170 (1947); F. FÉHÈR, W. LAUE & G. WINKHAUS, *ibid.* 288, 113 (1956).

¹¹⁾ I. BLOCH & F. HÖHN, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1861 (1908); J. WALTON & L. PARSONS, J. Amer. chem. Soc. 43, 2539 (1921); K. BUTLER & O. MAASS, *ibid.* 52, 2184 (1930).

¹²⁾ F. FÉHÈR & G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. 288, 123 (1956).

deshalb in mittleren pH-Gebieten besonders rasch, in denen beide Partikelsorten vorhanden sind, insbesondere in den Puffergebieten der Reaktionen I und II.



Wir stellten uns die Aufgabe, in diese Puffergebiete vorzudringen und die Gleichgewichte (I) und (II) zu untersuchen, um eine Aussage machen zu können über die Acidität der Sulfane. Bei I und II handelt es sich um Protonenübertragungen von Oxonium-Ion H_3O^+ auf die Basen S_x^{2-} und HS_x^- , und solche müssen ausserordentlich rasch sein. Sehr wahrscheinlich benötigen alle Neutralisationsprozesse zwischen einem Protondonator und einem Protonacceptor überhaupt keine Aktivierungsenergie. Die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion konnte kürzlich mit Hilfe von Relaxationsmethoden¹³⁾, polarographischen Methoden¹⁴⁾ und Kernresonanzeffekten¹⁵⁾ in mehreren Fällen zu etwa 10^{11} Liter · Mol⁻¹Sec⁻¹ bestimmt werden. Eine Überschlagsrechnung mit dieser Geschwindigkeitskonstante zeigt, dass beim Zugeben einer starken Säure (H_3O^+ -Ionen) zu einer Base der pH-Wert der Mischung bereits nach 10^{-7} s bis auf 0,01 Einheiten an den Gleichgewichts-pH-Wert herankommt. Um die Lösungen der Reaktionsteilnehmer zu mischen, benötigt man aber mindestens 10^{-3} s, so dass gesagt werden kann, dass einfache Neutralisationsreaktionen (Protonenübertragungen) den Gleichgewichtszustand bereits erreicht haben, sobald wir mit der Mischung der Lösungen von Säure und Base fertig sind. In diesem Sinne können Neutralisationen als momentan bezeichnet werden.

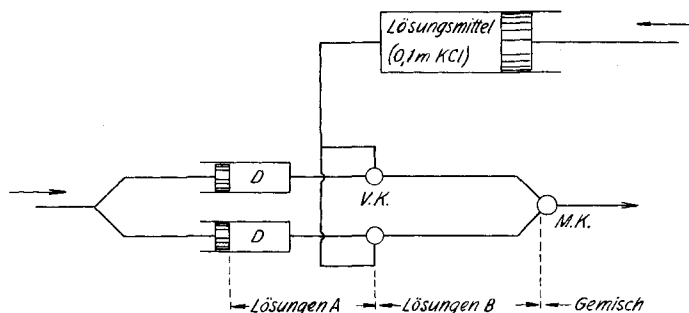


Fig. 1. Skizze der Strömungsapparatur.

Aus dem unter Abschnitt 2 Gesagten geht andererseits hervor, dass der Zerfall der Polysulfide in Schwefel und H_2S auch in mittleren pH-Regionen, wenngleich sehr schnell verlaufend, doch eine gewisse Zeit benötigen muss. Wenn dem nicht so wäre, so könnte man nicht beim raschen Durchlaufen der mittleren pH-Gebiete – beim Eintragen der Polysulfidlösung in starke Salzsäure – zu den Sulfanen gelangen. Wenn man die Polysulfidlösung mit einer unzureichenden Menge von Säure versetzt, so müssen wir also zuerst ins Puffergebiet kommen, dessen pH-Wert durch die einfachen

¹³⁾ M. EIGEN, *Discuss. Faraday Soc.* 7, 194 (1954).

¹⁴⁾ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, New York 1954, Chapter V.

¹⁵⁾ J. A. S. SMITH, *Quart. Reviews* 7, 279 (1953); R. E. RICHARDS, *ibid.* 10, 480 (1956).

¹⁶⁾ R. P. BELL, *Quart. Reviews* 13, 169 (1959).

Gleichgewichte I und II kontrolliert wird, und es fragt sich nur, ob es uns gelingen wird, diesen pH-Wert zu messen, bevor die Disproportionierung zu elementarem Schwefel und Monosulfid (H_2S , HS^- oder S^{2-}) zu einem wesentlichen Teil einsetzt. Wir werden hier zeigen, dass unsere Strömungsapparatur¹⁷⁾ dieses Kunststück in der Tat fertig bringt.

4. Konzentrationsverhältnisse. – Die Figur 1 zeigt das Schema unserer Strömungsapparatur. Lösungen von Polysulfid und Salzsäure von der Konzentration von etwa 0,05 (mit A bezeichnet) werden in die Druckgefäße D eingefüllt und daraus mit den angedeuteten Kolben mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 ml/min ausgepresst. In den mit V.K. bezeichneten Verdünnungskammern erleiden die Lösungen A eine etwa 25fache Verdünnung mit der aus dem Lösungsmittel ausgedrückten 0,1N KCl-Lösung. Das im Lösungsmittel enthaltene KCl dient im endgültigen Gemisch zur Erzeugung einer konstant bleibenden ionalen Stärke von $\mu = 0,1$. Aus den Verdünnungskammern fließen die immer noch getrennten Lösungen B von Polysulfid und Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von etwa 3/4 l/min und werden, nur etwa 1/2 s nach der Verdünnung, in der Mischkammer M. K. miteinander vermischt. Durch diese Mischkammer, die zugleich die Glaselektrode zur pH-Messung trägt, fließen also etwa 1,5 l/min. Das Mischen der Lösungen B und die Bestimmung des pH-Wertes des frischen Gemisches erfolgen innerhalb von nicht mehr als 10^{-2} Sec.

Die bereits angedeuteten Konzentrationsverhältnisse in den verschiedenen Teilen der Strömungsapparatur sind in Tabelle I zusammengestellt. Sie sind für die noch getrennten Lösungen A und B von Polysulfid und Salzsäure mit $[\text{M}_2\text{S}_x]$ und $[\text{HCl}]$ bezeichnet (Formelgewichte pro Liter), für deren Gemisch aber mit $[\text{S}_x]_t$ und $[\text{H}]_t$, da ja in diesem die Neutralisation bereits stattgefunden hat. Für $[\text{S}_x]_t$ und $[\text{H}]_t$ gelten dann die Gleichungen (1) und (2). Anstelle von $[\text{S}_x]_t$ im Gleichgewichtsgemisch, wird häufig auch c geschrieben.

Tabelle I. *Konzentration in der Strömungsapparatur*

Druckgefäße (Lösungen A) . .	$[\text{M}_2\text{S}_x] \approx 5 \cdot 10^{-2}$	$[\text{HCl}] = 0 \text{ bis } 10 \cdot 10^{-2}$
nach Verdünnungskammer (Lösungen B)	$[\text{M}_2\text{S}_x] \approx 2 \cdot 10^{-3}$	$[\text{HCl}] = 0 \text{ bis } 4 \cdot 10^{-3}$
nach Mischkammer (Gleichgewichtsgemisch) . .	$c = [\text{S}_x]_t \approx$ $1 \cdot 10^{-3}$	$[\text{H}]_t = 0 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-3}$

Für die Herstellung der 0,05M Polysulfidlösung für das eine der Druckgefäße D wurde von analysenreinen, kristallisierten Präparaten der Stoffe Na_2S_2 , K_2S_2 , K_2S_3 , Na_2S_4 , K_2S_4 und K_2S_5 , deren Herstellung im experimentellen Teil beschrieben ist, ausgegangen. Die trockenen Salze wurden unter Stickstoff in kleine, dünnwandige Glasampullen eingefüllt und in diesen abgewogen. Diese Glaskölbchen sind sodann unter O_2 -freiem Wasser aufgebrochen und die entstehende Lösung durch eine Glasfritte in die Druckkammer D eingesaugt worden, wobei sie nie mit Luft in Berührung kommen konnte. Die Salzsäurelösung in der andern Druckkammer und das Lösungsmittel im Tank wurden hingegen nicht speziell entlüftet. Für die Zubereitung der Lösungen und das Einsaugen in die Druckgefäße D wurden durchschnittlich 15 min benötigt, und das ist etwa das Alter, welches die Polysulfidlösungen vor dem Einspritzen in die Mischkammern erreichten.

¹⁷⁾ J. MEIER & G. SCHWARZENBACH, *Helv. 40*, 907 (1957).

5. Protonierungskurven. – Wenn in der Polysulfidlösung ein einheitliches Anion S_x^{2-} vorhanden ist und in der Mischkammer lediglich dessen Protonierung stattfindet (Reaktionen I und II), so gelten folgende stöchiometrische Gleichungen (die Ladungen sind weggelassen):

$$[S_x]_t = c = [S_x] + [HS_x] + [H_2S_x], \quad (1)$$

$$[H]_t = a \cdot c = [H] - [OH] + [HS_x] + 2[H_2S_x]. \quad (2)$$

Wenn man den Neutralisationsgrad a von 0 bis auf 2 variiert und dann den pH-Wert der Gleichgewichtsmischung versus a aufträgt, so erhält man eine übliche Neutralisationskurve. Eine einfachere und grundlegendere Bedeutung hat die Protonierungskurve, bei der man pH gegen den Protonierungsgrad p aufträgt. Dieser ist folgendermassen definiert:

$$p = \frac{[H]_t - [H] + [OH]}{c} = a - \frac{[H] - [OH]}{c}. \quad (3)$$

Es ist klar, dass man p mit Hilfe von K_w aus der von der Glaselektrode gelieferten Wasserstoffionenkonzentration bekommt. Die galvanische Kette mit der Glaselektrode ist natürlich so geeicht worden, dass uns deren Potential $[H]$ liefert und nicht die Aktivität (H) .

Durch Kombination von (1), (2) und (3) erhält man für den Protonierungsgrad den Ausdruck:

$$p = \frac{[HS_x] + 2[H_2S_x]}{[S_x] + [HS_x] + [H_2S_x]}. \quad (4)$$

Ersetzt man darin die Partikelkonzentrationen mit Hilfe der folgendermassen definierten pK-Werte des Sulfans.:

$$\frac{[HS_x]}{[H] \cdot [S_x]} = K_1 = 10^{pK_1}; \quad \frac{[H_2S_x]}{[H] \cdot [HS_x]} = K_2 = 10^{pK_2}, \quad (5)$$

so erhält man die Gleichung (6), welche zeigt, dass p im Gegensatz zum Neutralisationsgrad a von der Konzentration unabhängig ist¹⁸⁾:

$$p = \frac{[H] \cdot K_1 + 2 \cdot [H]^2 \cdot K_1 \cdot K_2}{1 + [H] \cdot K_1 + [H]^2 \cdot K_1 \cdot K_2}. \quad (6)$$

Die Protonierungskurve kommt bei $p = 0$ aus dem Unendlichen ($pH = \infty$ oder $[H] = 0$) und verläuft, wenn $K_1 \gg K_2$, über die getrennten Puffergebiete mit den Mittelpunkten $pH = pK_1$ bei $p = 1/2$ und $pH = pK_2$ bei $p = 1 1/2$ nach $pH = -\infty$ bei $p = 2$.

Da es für das folgende wichtig ist, die Protonierungskurve des einfachen Sulfidions S^{2-} zu kennen, ist diese in Fig. 2 wiedergegeben und an Hand der Gleichungen (3) und (6) besprochen. Das gibt zugleich die Gelegenheit, die Genauigkeit zu erläutern, mit welcher Protonierungskurven experimentell erhalten werden können.

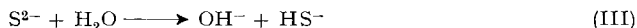
Die erste Dissoziationskonstante von H_2S bei $\mu = 0,1$ hat den Wert von $10^{-6,83}$ und ist leicht zu bestimmen¹⁹⁾. Für die zweite Konstante sind viele unrichtige Angaben gemacht worden. Im Laboratorium von OSTWALD hat KNOX²⁰⁾ 1906 den Wert 10^{-15} erhalten und die Ergebnisse

¹⁸⁾ G. SCHWARZENBACH, Helv. 33, 947 (1950).

¹⁹⁾ G. SCHWARZENBACH, O. GÜBELI & H. ZÜST, Chimia 12, 84 (1958).

²⁰⁾ J. KNOX, Z. Elektrochem 12, 477 (1906); Trans. Faraday Soc. 4, 29 (1908).

einiger anderer, älterer Autoren bewegen sich alle zwischen 14 und 15²¹⁾ für pK. Es ist sehr schwer, die Dissoziationskonstante einer so schwachen Säure wie HS⁻ zu bestimmen. Löst man reines Alkalisulfid auf, so erhält man eine Lösung, die fast genau so stark alkalisch reagiert wie eine Alkalihydroxyldlösung derselben molaren Konzentration. Es ist also weitgehende Hydrolyse nach (III) eingetreten:



Um das Ausmass von (III) zu bestimmen, muss in der Sulfidlösung die Konzentration [OH⁻] genau bestimmt werden, denn diese ist ja gleich [HS⁻] und als Differenz von der Totalkonzentration des Sulfids erhält man [S²⁻]. Eine Wasserstoffelektrode kann man aber zur Bestimmung des pH-Wertes nicht verwenden, da Sulfid eine solche vergiftet. Auch als Glaselektroden verfügbar

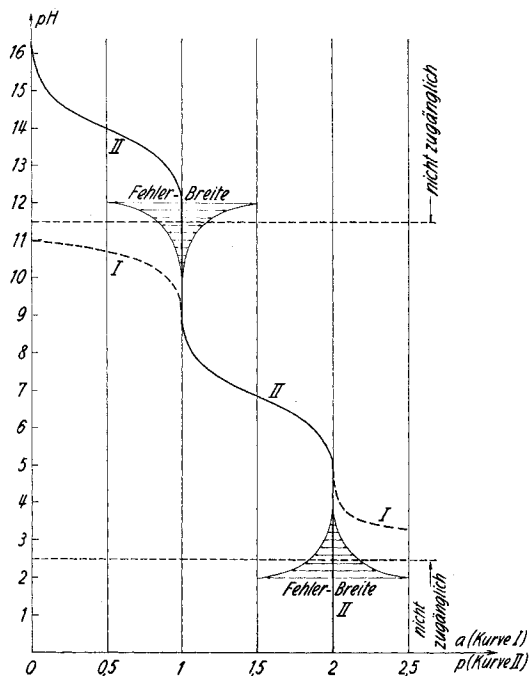


Fig. 2. Neutralisationskurve (I) und Protonierungskurve (II) für Monosulfid

wurden, war die Aufgabe noch nicht leicht zu lösen, da diese in stark alkalischen Lösungen einen wesentlichen Alkalifehler zeigen. Wenn man diesen vorher empirisch bestimmt, so stösst man auf die Schwierigkeit, dass die Elektrode über den pH-Wert den Logarithmus der OH⁻-Aktivität, aber nicht deren Konzentration liefert und man die Aktivitätskoeffizienten nicht kennt, um aus (OH⁻)[OH⁻] berechnen zu können. KUBLI²²⁾ hat es 1946 unternommen, die Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung zu berechnen und erhielt aus seinen Messungen mit der Glaselektrode für den pK-Wert von HS⁻ den Wert von nur 12,4; für K selbst also einen Wert, der 400mal grösser war als derjenige von KNOX. Einige Jahre später erhielt KONOPIK²³⁾ mit Hilfe spezieller, für das stark alkalische Gebiet entwickelter Farbenindikatoren ebenfalls einen erstaunlich niedrigen Wert, nämlich 13,1. Diese beiden modernen Autoren waren sich beide der Unsicherheit von berechneten Aktivitätskoeffizienten und der grossen Fehler, die durch die Bildung einer Differenz von Zahlen gleicher Grössenordnung (nämlich: [S²⁻] = c - [OH⁻]) ent-

²¹⁾ K. JELLINEK & J. CZERWINSKI, Z. physikal. Chem. 102, 438 (1922).

²²⁾ H. KUBLI, Helv. 29, 1962 (1946).

²³⁾ N. KONOPIK, Mh. Chem. 80, 781 (1949).

stehen können, nicht voll bewusst, und KUBLI machte zudem einen Überlegungsfehler. Man kann durch ein einfaches Experiment leicht zeigen, dass der pK-Wert von HS^- wesentlich höher liegen muss als 13. Ersetzt man nämlich in einer Lösung mit 0,9M NaCl und 0,1M NaOH (mit $[\text{OH}^-] = 0,1$ und $\mu = 1 = \text{konstant}$) einen Teil von NaCl durch NaHS (was die ionale Stärke praktisch nicht verändert), so kann man mit einer Glaselektrode keine ins Gewicht fallende pH-Reduktion feststellen²⁴). Das heisst, dass selbst bei $\mu = 1$ die OH^- -Ionen nicht in wesentlichem Ausmass mit HS^- reagieren, dass also das Gleichgewicht von Reaktion III weitgehend rechts liegen muss. Das bedeutet, dass die Gleichgewichtskonstante von (III) nicht weniger als 1 sein kann, was einem pK-Wert von HS^- von mindestens 13,5 entspricht. Bei der ionalen Stärke 0 (KUBLI und KONOPK geben die thermodynamischen Konstanten an), muss der pK-Wert also noch etwa eine Einheit höher liegen und muss also mindestens 14,5 betragen. Wir versuchten, durch Bestimmung der Löslichkeit von HgS in Natriumsulfid²⁵) bei verschiedenen pH-Werten zu dem pK-Wert von HS^- zu kommen und erhielten dabei $14,5 \pm 0,5$ bei $\mu = 1$. Am sichersten ist wohl eine direkte spektrophotometrische Bestimmung der Konzentration von HS^- und S^{2-} in den Gleichgewichtsgemischen. Diese ist bei den Wellenlängen um 230 m μ möglich und hat zu einem pK-Wert von etwa 14 geführt²⁶).

Die Aciditätskonstante des Hydrogensulfid-Ions ist also immer noch recht unsicher, liegt aber bestimmt selbst in Lösungen der ionalen Stärke 0,1 nicht unter 14, und das ist die Zahl, die hier adoptiert werden soll. Eventuelle Abweichungen vom richtigen Wert sind für das Folgende ohne Bedeutung. Die mit den Gleichungen (5) definierten Konstanten bekommen also die Werte $K_1 = 10^{14}$ und $K_2 = 10^{6,83}$ (man beachte, dass die Indizes 1 und 2 das erste und zweite anzulagernde Proton symbolisieren und nicht die erste und zweite Dissoziationskonstante der Säure H_2S), und wenn man diese in die Gleichung (6) einsetzt, so erhält man die in Fig. 2 wiedergegebene Protonierungskurve mit den Puffergebieten bei $\text{pH} = 14$ und $\text{pH} = 6,83$. Würde man diese Kurve experimentell in genau derselben Weise bestimmen, mit der wir, wie nachfolgend beschrieben, die Protonierung der Polysulfid-Anionen studiert haben, so müsste man von der Lösung eines Alkalisulfides der Konzentration $c = 10^{-3}$ in 0,1M KCl ausgehen. Der pH einer solchen Lösung hat den Wert 10,93, und da $[\text{H}] \cdot [\text{OH}^-]$ in 0,1M KCl den Wert von $10^{13,93}$ besitzt, so bekommt man für $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$. Setzt man das in Gleichung (3) ein, so wird $p = 1$ (a ist natürlich 0, da noch keine HCl zugefügt wurde), was selbstverständlich auf der theoretischen, mit Gleichung (6) berechneten Kurve liegen muss. Das Monosulfid S^{2-} ist also bei $c = 10^{-3}$ durch das Lösungsmittel praktisch völlig monoprotoniert worden, weil das Gleichgewicht (III) weitgehend rechts liegt. An dieser völligen Hydrolyse werden wir das Monosulfid in Polysulfidgemischen später erkennen, weshalb hier speziell darauf hingewiesen sei.

Würde man nun Salzsäure in die Lösung von Na_2S eintragen, so würde sich der pH-Wert senken, während der Protonierungsgrad bis $a = 1$ konstant bleibt. Das ist deshalb so, weil in Gleichung (3) die Summe von $[\text{H}]_i + [\text{OH}^-]$ immer 10^{-3} ergibt, während $[\text{H}]$ natürlich vernachlässigbar klein ist. Durch die eingetragene Salzsäure wird nämlich lediglich das durch Hydrolyse nach (III) entstandene Hydroxyl-Ion neutralisiert, während der p -Wert des Sulfid-Ions davon zunächst nicht berührt wird und konstant = 1 bleibt. Erst wenn mehr als ein Mol HCl pro Sulfid eingetragen wird, beginnt p zu wachsen und ist zwischen $a = 1$ und 2 identisch mit dem Neutralisationsgrad a . Werden mehr als zwei Mole HCl eingetragen ($a > 2$), so bleibt p wieder

²⁴) R. HÄUSLER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1957.

²⁵) H. GERLACH, Diplomarbeit ETH, Zürich 1959.

²⁶) J. ELLIS & R. GOLDING, J. chem. Soc. 1959, 127.

konstant = 2, denn die überschüssig zugegebene Salzsäure erscheint nun in Form freier H-Ionen in der stark sauer gewordenen Lösung, so dass die Differenz $[H]_t - [H]$ in Gleichung (3) stets $2 \cdot 10^{-3}$ ausmacht, während $[OH]$ verschwindend klein geworden ist.

Es muss noch ein Wort über die Genauigkeit gesagt werden, mit welcher der Protonierungsgrad p experimentell erhalten werden kann. Die Konzentration $[H]_t$ ist mit einer Unsicherheit von höchstens 1% behaftet (Wägefehler, Bürettenfehler) und das ist auch der Fehler, mit dem p nach Gleichung (3) in mittleren pH-Gebieten von 4–10 behaftet ist, wo $[H]$ und $[OH]$ klein sind gegenüber $[H]_t$, welches von der Grössenordnung von c sein muss. Unterhalb $pH = 4$ und oberhalb 10 wachsen aber die Fehler für das experimentell bestimmte p rasch an, weil $[H]$ und $[OH]$ ja logarithmisch als pH-Wert gemessen werden. Mit unserer Versuchsanordnung war die Messung des pH-Wertes in der strömenden Flüssigkeit mit einem Fehler von etwa $\pm 0,02$ Einheiten belastet, und wenn man die damit verbundene Unsicherheit von $[H]$, $[OH]$ und dann weiter diejenige von p berechnet, so erhält man die in der Fig. 2 ebenfalls angedeuteten Fehler des Protonierungsgrades, welche unterhalb $pH = 4$ und oberhalb $pH = 10$ zu erwarten sind. Diese Überlegungen gelten natürlich ganz allgemein und die erläuterten Fehlergrenzen sind auch bei der Beurteilung der nun zu besprechenden experimentellen Protonierungskurven der Polysulfide zu berücksichtigen.

6. Protonierung von Pentasulfid. – Wie erläutert, wurden die reinen, kristallisierten Polysulfide zu einer Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ Formelgewichte pro Liter unter Ausschluss von Luftsauerstoff gelöst und diese Lösung dann mit Salzsäure durch die Strömungsapparatur geschickt. Die Konzentration c des Polysulfides (s. Tab. 1) folgte aus der Einwage und $[H]_t$ aus der gewählten Konzentration der Salzsäure im zweiten der beiden Druckgefässe. Das Potential der Glaselektrode lieferte die Konzentration $[H]$ und dann wurde mit Gleichung (3) p ausgerechnet.

Wir wollen von den derart erhaltenen Protonierungskurven zuerst diejenige des Pentasulfids behandeln, weil sie die einfachste ist. Die Kurve ist in Fig. 3 dargestellt, aus der zu ersehen ist, dass die Messpunkte recht gut auf der Linie liegen, die mit Hilfe von Gleichung (6) unter Benutzung der pK-Werte 5,66 und 3,46 erhalten wurde. Das Pentasulfan H_2S_5 ist also eine Säure der erheblichen Stärke einer Halogenessigsäure und selbst das Ion HS_5^- reagiert noch stark acid, so dass eine Lösung mit dem Salz $NaHS_5$ einen pH-Wert von nur 4,5 aufweisen würde, wenn diese Lösung stabil wäre und nicht Schwefel und H_2S entständen.

7. Protonierung von Tetrasulfid. – Die mit den Salzen Na_2S_4 und K_2S_4 erhaltene Kurve wird von Fig. 4 gezeigt. Deren Verlauf zeigt auf den ersten Blick, dass es sich dabei nicht einfach um die Protonierung einer einheitlichen, zweiprotonigen Base handeln kann. Anfänglich wurde der Grund hierfür in der Uneinheitlichkeit des verwendeten Tetrasulfids gesucht und die Präparate immer wieder neu hergestellt und analysiert. Strömungsversuche mit mehreren unabhängig voneinander hergestellten, analysenreinen Präparaten ergaben aber Messpunkte, die alle auf derselben Kurve lagen, wie es in Fig. 4 zum Ausdruck kommt.

Der Beginn dieser Protonierungskurve ist besonders ungewöhnlich, denn die Tetrasulfidlösung ist vor dem Zumischen von HCl so stark alkalisch, dass die Konzentration $[OH]$, in Gleichung (3) eingesetzt, bei $a = 0$, einen p -Wert von 0,09 ergibt.

Wenn man dann wenig HCl beizumischen beginnt, fällt der pH, der Protonierungsgrad von 0,09 bleibt aber zunächst konstant, bis a den Wert von 0,09 zu überschreiten beginnt. Das bedeutet, dass die HCl anfänglich lediglich die durch Hydrolyse einer stark basischen Partikel entstandenen OH-Ionen neutralisiert und dass die Sulfid-Anionen erst in den sich nach $p = 0,09$ anschliessenden zwei Puffergebieten zwischen $\text{pH} = 7$ und 5 sowie 5 und 3 weiter Protonen aufzunehmen beginnen.

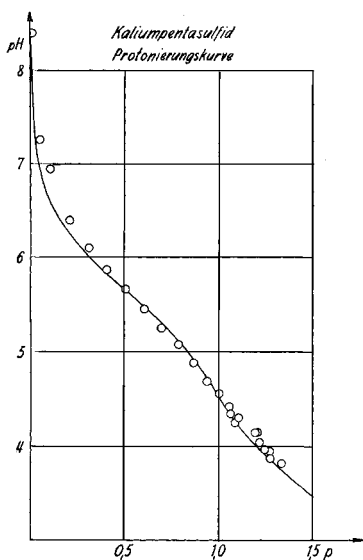


Fig. 3. Protonierungskurve erhalten mit K_2S_5

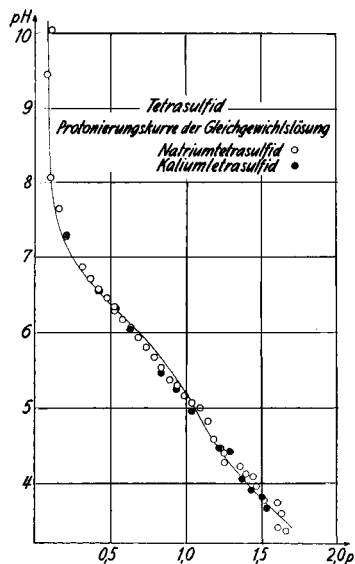
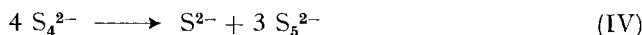
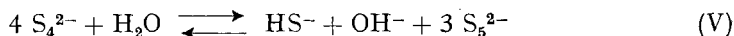


Fig. 4. Protonierungskurve erhalten mit K_2S_4 und Na_2S_4

Nach dem Auflösen des festen Alkalitetrasulfides müssen also 9% einer sehr starken Base entstanden sein, die bereits oberhalb $\text{pH} = 10$ durch das Lösungsmittel völlig protoniert wird, so dass nachher die äquivalente Menge OH^- vorliegt. Bei dieser Base kann es sich nur um das Monosulfid S^{2-} handeln, da Disulfid S_2^{2-} und Trisulfid S_3^{2-} kaum so stark basisch reagieren können, was aus folgender Überlegung hervorgeht: Die Konstante K_1 für S^{2-} beträgt 10^{14} und für S_5^{2-} nur $10^{5,7}$, und es wird sicher so sein, dass der Abfall der Basizität in der Reihe S^{2-} , S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} vom Monosulfid zum Disulfid am grössten ist, um nachher für jedes weiter hinzukommende Schwefelatom kleiner und kleiner zu werden. Di- und Trisulfid können aus diesem Grunde kaum pK-Werte haben, welche über 10 liegen, und deshalb kann das stark basische Teilchen, welches oberhalb $\text{pH} = 0$ völlig monoprotoniert vorliegt, nur Monosulfid sein. Wenn aber durch Disproportionierung des Tetrasulfides Monosulfid entsteht, so muss sich daneben noch ein Anion S_x^{2-} bilden mit einem x -Wert von über 4, und dieses kann nur Pentasulfid sein, da ja das Hexasulfid in wässriger Lösung unbeständig ist. Derart kommen wir zu der Reaktion IV, die sich abspielen muss, sobald wir das kristallisierte Tetrasulfid in Wasser lösen:



Wie im Abschnitt 5 erläutert, wird das Monosulfid bei einer Konzentration von weniger als 0,1 vom Lösungsmittel völlig protoniert (Reaktion III), so dass wir an Stelle von (IV) schreiben müssen:



Durch die wohlbegründete Annahme der teilweisen Bildung von Monosulfid und Pentasulfid kann der anfängliche Verlauf der experimentellen Protonierungskurve des Tetrasulfides qualitativ erklärt werden, denn dessen Lösung enthält dann die Basen OH^- , SH^- , S_4^{2-} und S_5^{2-} . Die Menge des Hydroxyl-Ions kann aus dem anfänglichen, zunächst beim Zufügen der HCl konstant bleibenden Protonierungsgrad von 0,09 entnommen werden und die Konzentration von $[\text{SH}]$ ist natürlich gleich derjenigen von $[\text{OH}]$. Nach (V) entstehen aber Monosulfid und Pentasulfid im Verhältnis von 1:3, so dass man auch die Konzentrationen von $[\text{S}_5]$ und $[\text{S}_4]$ angeben kann. Diese Überlegungen können durch die Gleichungen (7) bis (11) ausgedrückt werden:

c = Formelgewichte eingewogenes Tetrasulfid/Liter

$$\text{Monosulfid:} \quad [\text{S}_1]_t = [\text{S}] + [\text{HS}] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (7)$$

$$\text{Tetrasulfid:} \quad [\text{S}_4]_t = [\text{S}_4] + [\text{HS}_4] + [\text{H}_2\text{S}_4] \quad (8)$$

$$\text{Pentasulfid:} \quad [\text{S}_5]_t = [\text{S}_5] + [\text{HS}_5] + [\text{H}_2\text{S}_5] \quad (9)$$

$$\text{Ladungsbilanz:} \quad c = [\text{S}_1]_t + [\text{S}_4]_t + [\text{S}_5]_t \quad (10)$$

$$\text{Schwefelbilanz:} \quad 4 \cdot c = [\text{S}_1]_t + 4[\text{S}_4]_t + 5[\text{S}_5]_t \quad (11)$$

Aus (10) und (11) ergibt sich, dass Monosulfid und Pentasulfid im Verhältnis von 1:3 entstehen müssen, und da aus dem anfänglichen Protonierungsgrad von 0,09 die Monosulfidkonzentration hervorgeht, bekommt man:

$$\begin{aligned} [\text{S}_1]_t &= 0,09 \cdot c \\ [\text{S}_5]_t &= 0,27 \cdot c \\ [\text{S}_4]_t &= 0,64 \cdot c \end{aligned} \quad (12)$$

Es handelt sich also bei (V) um eine Gleichgewichtsreaktion. Das durch die Angaben (12) festgelegte Gleichgewicht zwischen Mono-, Tetra- und Pentasulfid muss sich dabei in der Lösung A des Druckgefäßes, welche durch Eintragen von $5 \cdot 10^{-2}$ Formelgewichten des kristall. Tetrasulfides pro Liter entstand, eingestellt haben. In der Verdünnungs- und Mischkammer der Strömungsapparatur können dann nur noch Protonierungsreaktionen ins Gleichgewicht kommen, während sich das Verhältnis zwischen Mono-, Tetra- und Pentasulfid nicht mehr verändern wird, da hierfür die Zeit nicht ausreicht. Wir titrieren also ein sich durch Auflösen von kristallisiertem Polysulfid entstehendes Gleichgewichtsgemisch zwischen Mono-, Tetra- und Pentasulfid so rasch mit Säure (innerhalb 10^{-2} s), dass dabei das ursprüngliche Konzentrationsverhältnis, wie es sich in Lösung A einstellte, erhalten bleibt.

Nachdem der Anfang der experimentellen Protonierungskurve des Alkalitetrasulfides besprochen worden ist, wollen wir nun auch deren weiteren Verlauf quantita-

tiv untersuchen. Es handelt sich um die Protonierung eines Gemisches, zu dessen Beschreibung wir die individuellen Protonierungsgrade der Bestandteile definieren wollen:

$$\phi_1 \equiv \frac{[\text{HS}] + 2[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}_1]_t}, \quad (4')$$

$$\phi_4 \equiv \frac{[\text{HS}_4] + 2[\text{H}_2\text{S}_4]}{[\text{S}_4]_t}, \quad (4'')$$

$$\phi_5 \equiv \frac{[\text{HS}_5] + 2[\text{H}_2\text{S}_5]}{[\text{S}_5]_t}. \quad (4''')$$

Der experimentelle, mit (3) erhaltene Protonierungsgrad ist aber durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\phi = \frac{[\text{HS}] + 2[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}_4] + 2[\text{H}_2\text{S}_4] + [\text{HS}_5] + 2[\text{H}_2\text{S}_5]}{c}. \quad (13)$$

In Kombination mit 4', 4'', 4''' und 10 bekommen wir also:

$$\phi \cdot c = \phi_1 \cdot [\text{S}_1]_t + \phi_4 \cdot [\text{S}_4]_t + \phi_5 \cdot [\text{S}_5]_t. \quad (14)$$

Nun sind aber die pK-Werte von Monosulfid und Pentasulfid bekannt, und man kann deshalb deren Protonierungsgrade ϕ_1 und ϕ_5 für jeden pH-Wert mit Hilfe von (6) ausrechnen. Das ist mit $K_1 = 10^{14}$, $K_2 = 10^{6,83}$ für das Monosulfid und $K_1 = 10^{5,66}$,

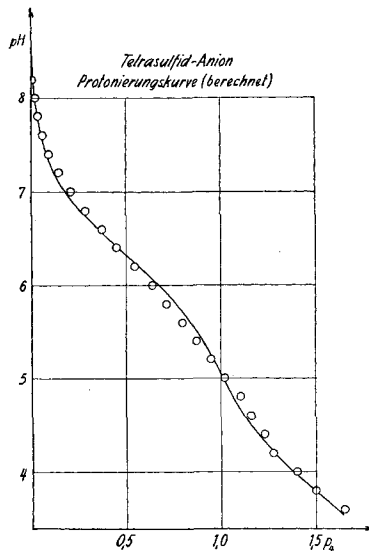


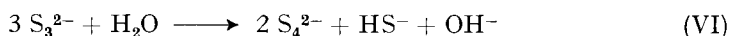
Fig. 5. Berechnete Protonierungskurve des Ions S_4^{2-}

$K_2 = 10^{3,46}$ für das Pentasulfid gemacht und mit (14) sodann ϕ_4 erhalten worden, unter Verwendung der in (12) angegebenen Werte für die Totalkonzentrationen. Das dabei erhaltene Resultat für ϕ_4 findet sich in Fig. 5 als Funktion von pH aufgetragen. Man erkenne, dass es sich um die Protonierungskurve für das Anion S_4^{2-} handelt, welche aus der Kurve für das Gemisch herausgeschält werden konnte. Durch die Punkte ist wiederum die beste Linie nach Gleichung (6) hindurchgelegt, nämlich die-

jenige, die in Fig. 5 eingezeichnet ist und den pK-Werten 6,30 und 3,80 für das Tetrasulfan entspricht.

Nachdem man nun die pK-Werte für Mono-, Tetra- und Pentasulfid kennt und auch die Zusammensetzung des Gemisches (Gleichung 12), so kann man rückwärts mit Hilfe von (14) für jeden pH-Wert wiederum p ausrechnen. Es handelt sich um die in Fig. 4 eingezeichnete Linie, welche die experimentellen Daten in der Tat recht gut wiedergibt.

8. Protonierung von Kaliumtrisulfid. – Nach den Erfahrungen mit dem Tetrasulfid war es nicht verwunderlich zu finden, dass auch die Protonierung des Trisulfides eine Kurve liefert, die sofort als solche eines Gemisches erkannt wird. Es kamen allerdings zwei Präparate zur Untersuchung, die etwas mehr Schwefel enthielten, als reines Trisulfid, entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung von $K_2S_{3,03}$ und $K_2S_{3,07}$. Die damit erhaltenen Resultate ergaben die Figuren 6 und 7. Die Kurven beginnen wiederum nicht bei $p = 0$, und zwar wird noch ein wesentlich grösserer Teil schon durch das Lösungsmittel protoniert als beim Tetrasulfid, indem p vor Zugabe der Salzsäure bereits den Wert von 0,35 hat und dann zunächst bis zu $a = 0,35$ konstant bleibt. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, kann es sich bei diesem stark basischen Anteil wieder nur um das Monosulfid handeln. Wenn daneben bei der Disproportionierung lediglich Tetrasulfid entstände, und die folgende Reaktion vollständig nach rechts abliefe:



so könnten nur 33% Monosulfid entstehen. Der anfängliche p -Wert zeigt aber, dass die Lösung von Trisulfid sogar 35% Monosulfid enthält, was bedeutet, dass nicht nur der Vorgang VI völlig nach rechts abgelaufen sein muss, sondern auch das entstandene Tetrasulfid zu einem geringen Teil nach V noch weiter disproportioniert ist. Mit der Annahme, dass kein Trisulfid zurückbleibt und sich kein Disulfid bildet, sondern alles Monosulfid seine Entstehung den Reaktionen V und VI verdankt, können wir die Konzentrationen an Tetra- und Pentasulfid mit Hilfe von (15), (16) und (17) ausrechnen:

$$[S_1]_t = p_{a=0} \quad (15)$$

$$[S_1]_t + [S_4]_t + [S_5]_t = c \quad (16)$$

$$[S_1]_t + 4[S_4]_t + 5 \cdot [S_5]_t = x \cdot c, \quad (17)$$

wobei $p_{a=0}$ den anfänglichen Protonierungsgrad, also 0,35, und x den Sulfurierungsgrad des angewandten Sulfides K_2S_x bedeutet, also 3,03 für das eine und 3,07 für das andere der verwendeten zwei Präparate. Damit findet man in Prozenten von c :

	Lösung von $K_2S_{3,03}$	Lösung von $K_2S_{3,07}$
$[S_1]_t =$	35%	35%
$[S_4]_t =$	57%	53%
$[S_5]_t =$	8%	12%

In der Tat kann man mit diesen Zahlen nicht nur den Anfang, sondern den ganzen Verlauf der experimentellen Kurven quantitativ erklären. Da die pK-Werte von Mono-, Tetra- und Pentasulfid bekannt sind, ist nämlich mit der gegebenen Zusam-

mensetzung die Protonierungskurve festgelegt. Um sie zu bekommen, werden für jeden pH-Wert mit (6) die Protonierungsgrade p_1 , p_4 und p_5 berechnet und diese in (14) eingesetzt, womit man p hat. Derart wurden die in den Figuren 6 und 7 eingezeichneten Linien erhalten. Diese geben die experimentellen Messpunkte gut wieder, was die Annahme bestätigt, dass die Trisulfidlösung wirklich kein S_3^{2-} und kein S_2^{2-} enthält, sondern wiederum nur OH^- , SH^- , S_4^{2-} und S_5^{2-} .

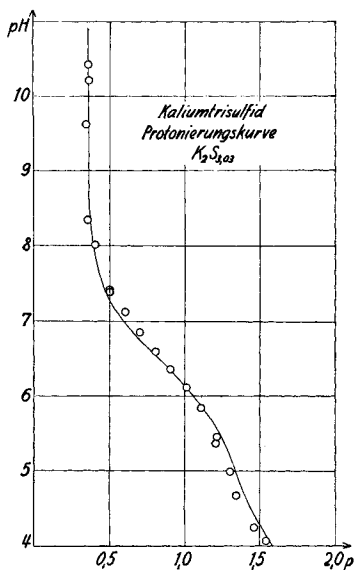


Fig. 6. Protonierungskurve erhalten mit $K_2S_{3,03}$

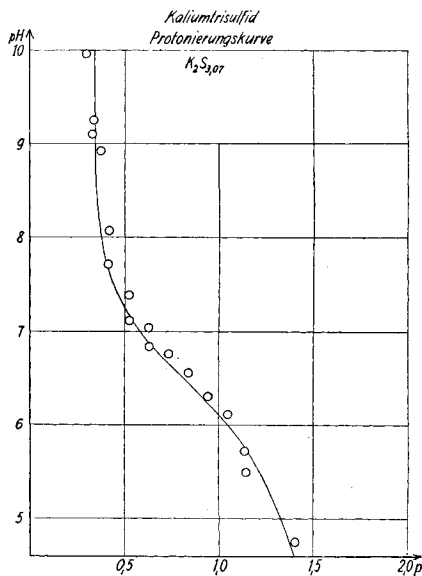


Fig. 7. Protonierungskurve erhalten mit $K_2S_{3,07}$

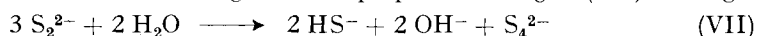
Der Monosulfidgehalt wird durch den anfänglichen Protonierungsgrad bei $a = 0$ festgelegt. Diese 35% Monosulfid wären auch verträglich mit einem gewissen Gehalt an Di- und Trisulfid, wobei gleichzeitig dann mehr Pentasulfid als oben angegeben vorhanden sein müsste und weniger Tetrasulfid. Dann würde aber die mit obiger Zusammensetzung und den pK-Werten von Mono-, Tetra- und Pentasulfid berechneten p-Werte nicht mit dem experimentellen Verlauf der Kurve übereinstimmen. Die Lösungen von Trisulfid können also keine wesentlichen Mengen der Ionen S_2^{2-} und S_3^{2-} enthalten. Die oben angegebene Zusammensetzung der Trisulfidlösung gilt natürlich wiederum für die Lösung A im Druckgefäß, welche $5 \cdot 10^{-2}$ Formelgewichte pro Liter der Salze K_2S_x enthielt.

Die Gleichungen (15), (16) und (17) gelten allgemein, also auch für ungerade x -Werte. Bei den verschiedenen Ansätzen zur Herstellung von Trisulfid erhielten wir auch einmal aus alkoholischer Lösung grössere Mengen eines Kristallisats der Zusammensetzung $K_2S_{3,65}$. Auch dieses wurde in der Strömungsapparatur protoniert und dabei folgende Zusammensetzung seiner Lösung erhalten:

$$[S_1]_t = 18\% \quad [S_4]_t = 62\% \quad [S_5]_t = 20\%.$$

9. Protonierung von Alkalidisulfid. – Die mit {kristallisiertem Na_2S_2 erhaltene Protonierungskurve ist in Fig. 8 dargestellt. Einige ihrer Punkte entstammen

Messungen mit K_2S_2 und diese zeigen, dass auch mit dem Kaliumsalz dieselbe Kurve erhalten wird. In den Lösungen dieser Disulfide von der Konzentration $c = 10^{-3}$ (nach der Mischkammer) beträgt die Hydroxylionenkonzentration $6,7 \cdot 10^{-4}$, einem anfänglichen Protonierungsgrad $p_{a=0} = 0,67$ entsprechend, und die zugemischte Salzsäure dient auch hier zunächst nur zur Neutralisation dieser Hydroxylionen, so dass p konstant bleibt (senkrecht absteigendes Stück der Protonierungskurve). Diese Hydroxylionen können wiederum nur durch Hydrolyse von Monosulfid entstanden sein, dessen Menge 67% des eingebrachten Disulfides entspricht. Das ist genau so viel, wie es die Stöchiometrie der folgenden Disproportionierungen (VII) verlangt:



In der Tat kann man die ganze experimentelle Protonierungskurve berechnen auf Grund der Annahme, dass die Lösung des kristallisierten Disulfides folgendes Gemisch darstellt:

$$[S_1]_t = c \cdot p_{a=0} = 2/3 \text{ von } c; \quad [S_4]_t = c \cdot (1 - p_{a=0}) = 1/3 \text{ von } c.$$

Zur Berechnung benötigt man wiederum die pK-Werte von Mono- und Tetrasulfid, rechnet nach (6) die Protonierungsgrade p_1 und p_4 aus und setzt die Resultate in (14) ein. So wurde die in Fig. 8 eingezeichnete Linie erhalten. Dass diese durch die Messpunkte geht, ist ein Beweis dafür, dass auch die Lösungen von Disulfid die Ionen S_2^{2-} und S_3^{2-} nicht enthalten. Es ist noch zu bemerken, dass $p_{a=0}$ mit einem Fehler von mindestens $\pm 0,02$ behaftet ist, so dass die Monosulfidmenge zwischen 65 und 69% betragen kann. In der Tat glauben wir, dass $p_{a=0}$ etwas grösser als $2/3$ ist und die Lösung des Tetrasulfides noch 2% Pentasulfid enthält, welches nach (V) entstanden ist, doch ist die Bestimmung von p zu ungenau, um diese Frage experimentell mit Sicherheit entscheiden zu können.

10. Deprotonierung von Disulfan und Trisulfan. – Wir kommen also zum Schluss, dass die Lösungen der kristallisierten Polysulfide die Ionen S_2^{2-} und S_3^{2-} nicht enthalten, und wir konnten deshalb die Protonierungskurven dieser Ionen nicht bekommen und damit auch nicht die pK-Werte von Disulfan und Trisulfan. Es wurde nun noch versucht, diese Kurven durch Deprotonierung von H_2S_2 und H_2S_3 zu erhalten. Diese beiden Sulfane wurden deshalb präparativ sauber hergestellt, in Dioxan gelöst und diese Lösung unter Umgehung der Verdünnungskammer (V.K. in Fig. 1) direkt in die Mischkammer injiziert und dort mit verschiedenen Mengen NaOH gemischt, die aus der zweiten der beiden Druckkammern D kamen und in der Verdünnungskammer etwa 40mal verdünnt wurden. Der Protonierungsgrad des in der Mischkammer entstehenden Polysulfides berechnet sich wiederum nach (3), wobei diesmal $[H]_t$ folgendermassen zu erhalten ist:

$$[H]_t = 2 [H_2S_x] - [NaOH], \quad (18)$$

während bei der Aufprotonierung des Anions mit HCl, $[H]_t$ identisch ist mit $[HCl]$, der Konzentration der eingebrachten Salzsäure im endgültigen Gemisch. $[H_2S_x]$ bedeutet dabei die Konzentration des Disulfans, bzw. Trisulfans im Gemisch, erhältlich aus dessen Konzentration in der Dioxanlösung und der in der Mischkammer erfolgten Verdünnung, während $[NaOH]$ analog die Konzentration der injizierten Natronlauge ist. Die Verdünnung der Dioxanlösung ist so stark, dass die Dioxankonzentration in der Mischkammer lediglich 2–3% beträgt und die Mischungen deshalb als praktisch rein wässrig betrachtet werden konnten.

Bei diesen Deprotonierungen der zwei reinen Sulfane wurde bemerkenswerterweise einfach die Protonierungskurve des Monosulfids erhalten, was durch die Fig. 9 gezeigt wird, in welche die mit H_2S_2 erhaltenen Messpunkte eingetragen worden sind. Das bedeutet, dass beim Eintragen von H_2S_2 und H_2S_3 in wässrige Lösungen von NaOH der Zerfall in Schwefel und Monosulfid ($= \text{S}^{2-}, \text{HS}^-, \text{H}_2\text{S}$) so rasch vor sich geht, dass die Puffergemische $\text{H}_2\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{HS}_2^- \rightleftharpoons \text{S}_2^{2-}$, bzw. $\text{H}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{HS}_3^- \rightleftharpoons \text{S}_3^{2-}$ wiederum nicht erhalten werden. Die Disproportionierungen von Disulfid und Trisulfid finden also so rasch statt, dass sie spätestens 10^{-2} Sekunden nach dem Mischen praktisch beendet sind.

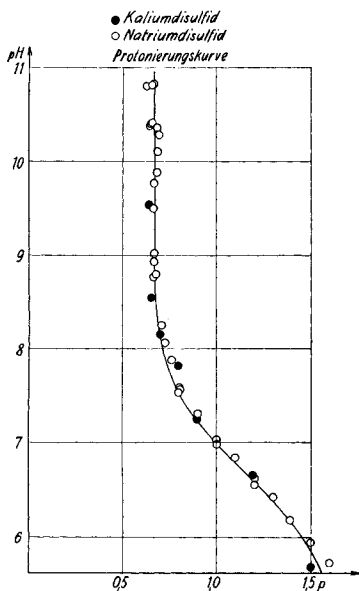


Fig. 8. Protonierungskurve erhalten mit Na_2S_2 und K_2S_2

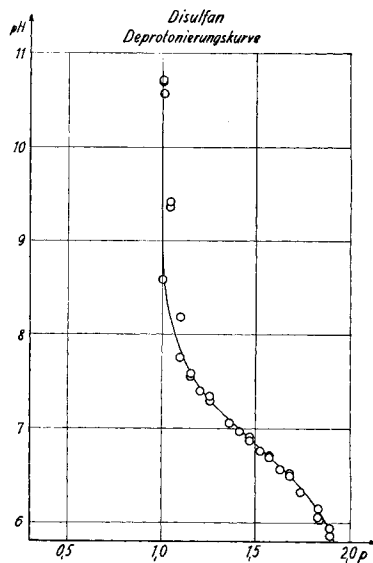


Fig. 9. Kurve erhalten beim Deprotonieren von H_2S_2

Tabelle II. Aciditätskonstanten (Konzentrationskonstanten) gültig für $\mu = 0,1$ (KCl) und 20°C

$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^-$ pK = 6,83	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^-$ pK = 15,7
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ pK \approx 14 $\Delta\text{pK} = 7,2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^-$ pK \approx 12 ²⁷⁾
$\text{H}_2\text{S}_4 \rightleftharpoons \text{HS}_4^-$ pK = 3,8	$\text{H}_2\text{Ox} \rightleftharpoons \text{HOx}^-$ pK = 1,2
$\text{HS}_4^- \rightleftharpoons \text{S}_4^{2-}$ pK = 6,3 $\Delta\text{pK} = 2,5$	$\text{HOx} \rightleftharpoons \text{Ox}^{2-}$ pK = 3,8 $\Delta\text{pK} = 2,6$
$\text{H}_2\text{S}_5 \rightleftharpoons \text{HS}_5^-$ pK = 3,5	$\text{H}_2\text{Mal} \rightleftharpoons \text{HMal}^-$ pK = 2,7
$\text{HS}_5^- \rightleftharpoons \text{S}_5^{2-}$ pK = 5,7 $\Delta\text{pK} = 2,2$	$\text{HMal}^- \rightleftharpoons \text{Mal}^{2-}$ pK = 5,2 $\Delta\text{pK} = 2,5$
$(\text{H}_2\text{S}_2: \text{pK} = 5,0 \text{ und } 9,7 \Delta\text{pK} = 4,7)$	
$(\text{H}_2\text{S}_3: \text{pK} = 4,2 \text{ und } 7,5 \Delta\text{pK} = 3,3)$	

11. Die pK-Werte der Sulfane. – Die Tabelle II enthält die in dieser Arbeit gefundenen pK-Werte für Tetra- und Pentasulfan zusammen mit denjenigen für Monosulfan. Die Aciditätskonstanten von H_2S_2 und H_2S_3 sind weder durch Protonieren der Polysulfide noch durch Deprotonieren der Sulfane zu erhalten. Man kann sie

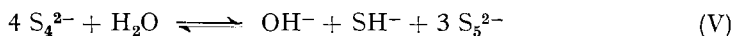
²⁷⁾ A. G. MITCHELL & W. F. K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. 52, 824 (1956).

aber abschätzen, wenn man pK_1 und pK_2 für H_2S , H_2S_4 und H_2S_5 als Funktion der Zahl der Schwefelatome aufträgt und dann eine stetige Kurve durch die drei Punkte legt. Derart gelangte man zu der in der Tabelle in Klammern angegebenen Zahlen.

Es war zu erwarten, dass die höheren Sulfane acider sein würden als H_2S , doch ist es zunächst überraschend, dass es sich um Säuren handelt, welche sogar die Essigsäure in ihrer Stärke erheblich übertreffen. Man kann nun aber die beim Übergang von H_2S zu H_2S_2 festgestellte Acidifizierung mit derjenigen beim Übergang von H_2O zu H_2O_2 vergleichen und bemerkt dann, dass die letztere noch wesentlich grösser ist. Die Differenz $\Delta pK = (pK_1 - pK_2)$ hängt mit der Energie zusammen, die für den Herantransport des zweiten Protons im Felde des ersten (in dem Ion HS_x^-) aufzuwenden ist und muss deshalb mit wachsendem Abstand der Haftstellen der beiden Protonen, also mit steigendem x -Wert, abnehmen²⁸⁾. Die Zahlen zeigen, dass diese Erwartung erfüllt ist und dass die ΔpK -Werte für Tetrasulfan und Pentasulfan nur wenig kleiner sind als bei Oxalsäure (= H_2Ox) und Malonsäure (= H_2Mal)²⁹⁾, in deren Molekeln die beiden aciden Protonen ebenfalls durch eine Atomkette von 4 bzw. 5 Gliedern voneinander getrennt sind. Sogar der bei den Sulfanen gegenüber den entsprechenden Dicarbonsäuren etwas kleinere Wert für die Differenz ΔpK ist zu erwarten, da der Atomradius von S grösser ist als derjenige von C und O, und deshalb die beiden aciden Protonen in H_2S_4 etwas weiter voneinander entfernt sind als in der Oxalsäure, und in H_2S_5 etwas weiter als in der Malonsäure.

Unsere Resultate für die Aciditätskonstanten der höheren Sulfane entsprechen also weitgehend den Erwartungen.

12. Die Zusammensetzung der Polysulfidlösungen. – Wie in den Abschnitten 6, 7, 8 und 9 erläutert, löst sich nur das Alkalipentasulfid unzersetzt in Wasser unter Bildung der Anionen S_5^{2-} und frei beweglicher Alkali-Ionen. Beim Tetra-, Tri- und Disulfid kommt es zu Disproportionierungsreaktionen. In den Lösungen A, die stets $5 \cdot 10^{-2}$ Formelgewichte des Alkalisulfids pro Liter enthielten, wurde durch die rasche, innerhalb von 10^{-2} s durchgeführte «acidimetrische Titration» stets nur Monosulfid, Tetrasulfid und Pentasulfid festgestellt, und zwar bei einem bestimmten Sulfurierungsgrad (x – Wert der Formel M_2S_x) stets in gleichbleibenden Mengenverhältnissen, unabhängig davon, ob vom Natrium- oder Kaliumsalz ausgegangen wurde und unabhängig davon, ob die Lösung nach dessen Herstellung mehr oder weniger lang stehen blieb (10 Minuten bis etwa 2 Stunden). Das beweist, dass sich ein Disproportionierungsgleichgewicht nach Gleichung (V) einstellt, wobei in der Formulierung berücksichtigt ist, dass das Monosulfid gleichzeitig durch das Wasser protoniert wird:



Mit den durch die rasche Titration gefundenen Gehalten an Mono-, Tetra- und Pentasulfid kann man die Gleichgewichtskonstante von (V) erhalten, wobei wir die Konzentrationen von OH^- und SH^- gleichsetzen dürfen:

$$\frac{[S_5^{2-}]^3 \cdot [OH^-] \cdot [SH^-]}{[S_4^{2-}]^4} = \frac{[S_5]_t^3 \cdot [S_1]_t^2}{[S_4]_t^4} = K = 4,5 \cdot 10^{-5} \quad (19)$$

²⁸⁾ N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. 106, 219 (1923); G. SCHWARZENBACH, Z. physikal. Chem. A 176, 133 (1936).

²⁹⁾ Für die pK -Werte von H_2Ox und H_2Mal siehe Stability Constants of Metal Complexes, compiled by J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLEN, Part. I, London 1957.

Für die Berechnung der Konstanten stehen allerdings nur die Resultate, die mit den Salzen M_2S_4 , $M_2S_{3,65}$, $M_2S_{3,03}$ und $M_2S_{3,07}$ erhalten worden sind, zur Verfügung, da beim M_2S_2 experimentell kein Pentasulfid gefunden wurde. Das kommt davon her, dass die Konzentrationen $[S_1]_t$, $[S_4]_t$ und $[S_5]_t$ mit einem Fehler von einigen Prozenten behaftet sind und deshalb ein kleiner Gehalt an Pentasulfid nicht bemerkt wird. Da die Konzentrationen mit hohen Potenzen in Gleichung (19) eingehen, kann wegen den recht grossen Fehlern kein sehr genauer Wert für die Gleichgewichtskonstante K herauskommen. Immerhin sind die mit den vier erwähnten Salzen erhaltenen Einzelwerte für K von leidlicher Konstanz; sie betragen: $4,75 \cdot 10^{-5}$; $8,9 \cdot 10^{-5}$; $1,4 \cdot 10^{-5}$ und $2,9 \cdot 10^{-5}$ und ergeben das Mittel $4,5 \cdot 10^{-5}$.

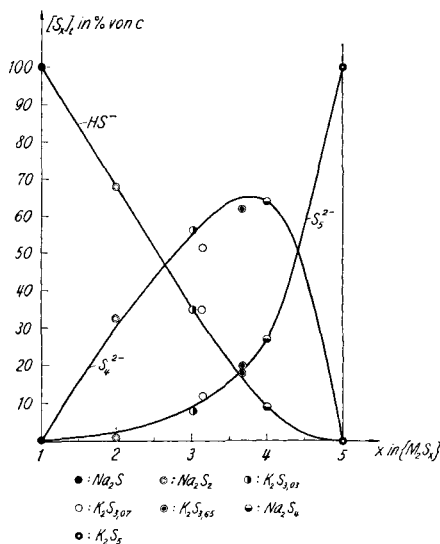


Fig. 10. Zusammensetzung der Lösungen der Salze M_2S_x von der Konzentration $c = 0,05$. Monosulfid, Tetrasulfid und Pentasulfid sind in Prozenten von c aufgetragen.

Mit diesem Wert kann man wieder rückwärts die Gehalte an Mono-, Tetra- und Pentasulfid der Lösungen von Salzen M_2S_x mit beliebigen Sulfurierungsgraden ausrechnen. Ausser (19) stehen uns hierfür die Gleichungen (16) und (17) zur Verfügung und für c ist $5 \cdot 10^{-2}$ zu setzen. Das Resultat dieser Berechnung ist als stetige Linien in die Fig. 10 eingetragen worden, welche auch die Punkte der experimentellen Werte enthält.

Der Befund, dass wässrige Lösungen von Polysulfid stets nur Mono-, Tetra- und Pentasulfid enthalten, wurde noch durch einige optische Messungen zu stützen versucht. Oberhalb $\lambda = 290 \text{ m}\mu$ absorbiert das Monosulfid nicht mehr, und in diesem Wellenlängengebiet sollte sich deshalb die Lichtabsorption von Polysulfidlösungen mit nur zwei molaren Extinktionskoeffizienten, denjenigen für S_4^{2-} und S_5^{2-} , beschreiben lassen. Das ist in der Tat der Fall.

Da die optische Dichte der Polysulfidlösungen im erwähnten Gebiet recht hoch ist, muss man mit viel verdünnteren Lösungen arbeiten als sie für die Titrationen zur Anwendung gelangten. Beim starken Verdünnen fällt nun aber das pH, und es kommt in vielen Fällen zur langsamen Schwefelausscheidung. Aus diesem Grunde wurden die kristallisierten Polysulfide in verdünnter NaOH gelöst und so vorgegangen, dass die Konzentration von OH^- stets 10^{-2} betrug. Zudem

wurde mit NaCl für eine konstante ionale Stärke von 0,1 gesorgt und der Luftsauerstoff stets rigoros ferngehalten.

Für solche Lösungen konstanten pH-Wertes gilt nun aber nach (19):

$$\frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{S}_5^{2-}]^3}{[\text{S}_4^{2-}]^4} = \frac{K}{[\text{OH}^-]} = K' (= 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ für } [\text{OH}^-] = 10^{-2}). \quad (20)$$

Wenn man in dieser Gleichung die Konzentrationen der Sulfid-Ionen durch die Produkte $\alpha_x \cdot c$ ersetzt, wobei $100 \cdot \alpha_x$ den Anteil des Sulfides S_x in Prozenten der Totalkonzentration c bedeutet:

$$\alpha_1 \equiv [\text{S}_1]_t/c; \quad \alpha_4 \equiv [\text{S}_4]_t/c; \quad \alpha_5 \equiv [\text{S}_5]_t/c,$$

so erhält man die Gleichung (21):

$$\alpha_1 \cdot \alpha_5^3 / \alpha_4^4 = K'. \quad (21)$$

Aus dieser erkennt man, dass das Verhältnis der drei Sulfidsorten zueinander von der Konzentration c unabhängig ist. Neben (21) gelten in Abwandlung der Gleichungen (16) und (17) auch die folgenden:

$$\alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5 = 1 \quad (22)$$

$$\alpha_1 + 4 \cdot \alpha_4 + 5 \alpha_5 = x \quad (23)$$

Da K' bekannt ist, kann man für jeden x -Wert α_1 , α_4 und α_5 berechnen. Derart sind die Zahlen der Tabelle III erhalten worden.

Tabelle III. *Anteile an Mono-, Tetra- und Pentasulfid von Lösungen der Salze Na_2S_x bei $\text{pH} = 12$.*

x -Wert	= 5,0	4,5	4	3,5	3	2,5	2
α_1	= 0	0,002	0,08	0,22	0,37	0,52	0,68
α_4	= 0	0,49	0,68	0,62	0,53	0,41	0,29
α_5	= 1	0,51	0,24	0,16	0,10	0,07	0,04

Für die Lichtabsorption einer Polysulfidlösung setzen wir

$$\log^{10} I_0/I = E_M \cdot d \cdot c, \quad (24)$$

wobei d die Schichtdicke und E_M den molaren Extinktionskoeffizienten des betreffenden Polysulfides Na_2S_x bedeutet. Da die α -Werte von c unabhängig sind, so bleibt auch E_M konstant bei einer Variation von c , d. h. es gilt das BEER'sche Gesetz, solange x und pH konstant gehalten werden. Dieses wurde verifiziert mit Lösungen, die etwa $c = 10^{-3}$ Formelgewichte Polysulfid Na_2S_x pro Liter enthielten, gelöst in 0,01M NaOH + 0,09M NaCl (entsprechend $\text{pH} = 12$ und $\mu = 0,1$). Aus der Neigung der beim Auftragen von $\log I_0/I$ gegen c erhaltenen Geraden wurde E_M gefunden. Da im untersuchten Wellenlängenbereich nur Tetra- und Pentasulfid absorbieren, so können wir schreiben:

$$E_M = \epsilon_4 \cdot \alpha_4 + \epsilon_5 \cdot \alpha_5. \quad (25)$$

Hier bedeuten ϵ_4 und ϵ_5 die molaren Extinktionskoeffizienten der Ionen S_4^{2-} und S_5^{2-} . Man kann den Zahlenwert für ϵ_5 am besten mit einer Lösung des Salzes Na_2S_5 finden, welche kein Tetrasulfid enthält, und denjenigen für ϵ_4 mit einer Lösung von Na_2S_2 , deren Lichtabsorption fast ausschließlich vom Ion S_4^{2-} herrührt (s. Tab. III). Die derart ermittelten Werte für ϵ_4 und ϵ_5 werden durch Fig. 11 gezeigt.

Nachdem man die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_4 und ϵ_5 kennt, kann man die Lichtabsorption E_M für die Lösungen beliebiger Polysulfide Na_2S_x mit den α -Werten der Tabelle III unter Benützung von (25) vorhersagen. Die berechneten Werte stimmten dabei recht gut mit den direkt gemessenen überein, womit gezeigt ist, dass die Lichtabsorption der Polysulfidlösungen mit dem titrimetrisch in der Strömungsapparatur erhaltenen Befund, wonach diese Lösungen nur die Ionen HS^- , S_4^{2-} und S_5^{2-} enthalten, in Übereinstimmung ist.

Aus Gleichung (20) geht hervor, dass K' und damit das Verhältnis von Mono-, Tetra- und Pentasulfid vom pH der Lösung abhängt. Bei $\text{pH} = 9$ beträgt z. B. K' 4,5 gegenüber $4,5 \cdot 10^{-3}$

bei $\text{pH} = 12$. Die Auswirkung dieses Anstieges von K' bei fallendem pH wirkt sich algebraisch dahin aus, dass das Ion S_5^{2-} gegenüber S_4^{2-} in den Vordergrund rückt. Für Lösungen des Salzes Na_2S_2 findet man z. B. mit Hilfe von (21), (22) und (23):

$$\text{Lösungen von Na}_2\text{S}_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{bei pH} = 12: \alpha_1 = 0,68 \quad \alpha_4 = 0,29 \quad \alpha_5 = 0,04 \\ \text{bei pH} = 9: \alpha_1 = 0,71 \quad \alpha_4 = 0,14 \quad \alpha_5 = 0,14 \end{array} \right.$$

In der Tat kann man sogar von Auge Farbänderungen der Polysulfidlösungen wahrnehmen, wenn man deren pH -Wert ändert. Die Lösungen eines Ammoniumpolysulfides sind z. B. stets rötlicher als die Lösungen des entsprechenden Alkalipolysulfides von demselben Sulfurierungsgrad x , was offenbar auf den grösseren Gehalt an S_5^{2-} der acideren Ammoniumsalzlösung zurückzuführen ist.

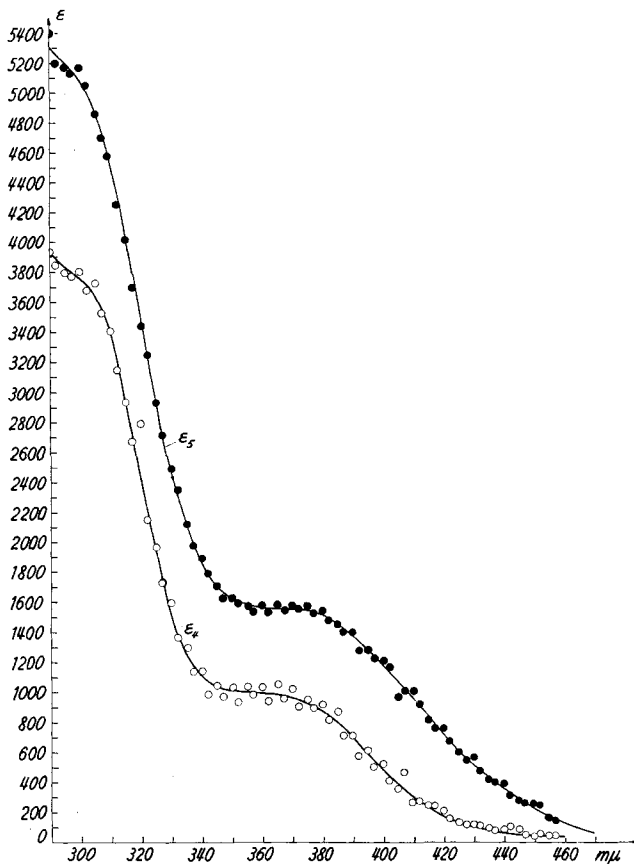


Fig. 11. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Ionen S_4^{2-} und S_5^{2-}

Da sich ϵ_4 und ϵ_5 nicht stark voneinander unterscheiden und die Lösungen sehr verdünnter Polysulfidlösungen schwacher Alkalinität instabil sind und gerne Trübungen von ausgeschiedenem Schwefel entstehen, ist es nicht leicht, quantitative Messungen über die pH -Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Polysulfid-Anionen zu machen. Immerhin konnten wir zeigen, dass die Extinktion E_M von Na_2S_2 und Na_2S_3 in der Tat zunimmt, wenn man zu Lösungen vom pH -Wert 11, 10 und 9 übergeht. Die Extinktionszunahme ist aber etwas grösser als sie theoretisch sein sollte, was die Vermutung aufkommen lässt, dass in diesen nur schwach alkalischen Lösungen, die mit Glycin und Triäthanolamin gepuffert waren, eventuell auch das

Ion S_6^{2-} auftreten könnte. Dasselbe kann man aus dem Verhalten der Lösung von Na_2S_5 schliessen, deren Extinktion beim Senken des pH nicht konstant bleibt, sondern leicht absinkt, was durch eine teilweise Disproportionierung in HS^- und S_6^{2-} verständlich würde.

Die Verhältnisse, wie sie in Figur 10 dargestellt sind, gelten also sicher nur für einen engeren pH-Bereich in der Gegend von 12. Beim Senken des pH-Wertes erfolgt eine Verlagerung des Gleichgewichtes zugunsten von längeren Ketten, S_5^{2-} und eventuell S_6^{2-} , während eine pH-Erhöhung S_4^{2-} in den Vordergrund treten lässt. Das lässt die Vermutung aufkommen, dass in sehr alkalischen Lösungen von pH 13 oder 14 vielleicht sogar S_3^{2-} und S_2^{2-} bestandfähig werden könnten. Diese Gleichgewichtsverschiebungen zwischen den Polysulfid-Ionen hängen wahrscheinlich mit der Instabilität der protonierten Teilchen HS_x^- zusammen, die, sobald sie gebildet werden, sofort disproportionieren. Da die pK-Werte von HS_2^- und HS_3^- verhältnismässig hoch sind, (s. Tab. II), entstehen diese protonierten Ionen im pH-Gebiet 9–12 in erheblicher Konzentration, was zu deren Disproportionierung zu HS^- , S_4^{2-} , S_5^{2-} führt und eventuell auch S_6^{2-} , welche letztere wegen der tiefer liegenden pK nicht protoniert werden.

In letzter Zeit ist das Gleichgewicht zwischen den Polysulfid-Ionen auch elektrochemisch untersucht worden. Wie schon KÜSTER angibt³⁰⁾, stellt sich an einer Platinelektrode in einer Polysulfidlösung ein bestimmtes, reproduzierbares Potential ein. VALENSI & MARONNY³¹⁾ nehmen nun an, dass es sich dabei um ein Redoxpotential der folgenden Vorgänge handelt:



Aktivitäten der in (VIII) auftretenden Ionen werden dann mit den notwendigen hohen Potenzen in die NERNST'sche Gleichung eingesetzt und die entsprechenden Normalpotentiale mit einer Genauigkeit von sogar 10^{-5} Volt ermittelt, woraus weiter auch das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Polysulfid-Ionen folgt. Als Ergebnis finden die Autoren, dass die Polysulfidlösungen nicht nur – wie es in dieser Arbeit gezeigt wird – Mono-, Tetra- und Pentasulfid-Ionen enthalten, sondern dass auch erhebliche Mengen der Ionen S_2^{2-} und S_3^{2-} anwesend sind. Das ganze Verfahren steht oder fällt aber mit der Richtigkeit der gemachten Annahme, dass die Reaktionen (VIII) wirklich Potential-bestimmend sind. Das scheint eigentlich wenig wahrscheinlich, wenn man an die komplizierten Verhältnisse denkt, die bei der Potentialeinstellung durch das System Cystein–Cystin vorliegen³²⁾. Unsere andersartigen Befunde zeigen, dass die Annahmen von VALENSI & MARONNY offenbar nicht zutreffen und ihre Ergebnisse mit der Wirklichkeit kaum etwas zu tun haben.

Experimenteller Teil

1. *Alkalimetalle.* Das für die folgenden Präparate verwendete Natrium oder Kalium ist stets in dünnwandigen Glasampullen abgefüllt und abgewogen worden. Das Metall wurde in grossen Stücken in ein Saugrohr eingefüllt und die tarierten, kugeligen Ampullen mit ihren kapillarartigen langen Stilöffnungen nach unten ebenfalls eingestellt. Nun wurde das Rohr zunächst mehrmals evakuiert und wieder mit N_2 gefüllt. Nachdem derart aller Sauerstoff im Rohr und den Ampullen verdrängt war, wurde das Alkalimetall geschmolzen, nochmals Vakuum angelegt und schliesslich dieses wieder mit N_2 aufgehoben. Dabei wird das flüssige Metall durch die Kapillaröffnungen in die Ampullen gepresst. Deren Enden wurden nach dem Zurückwägen mit Paraffin verschlossen. Derart gelang es, die Alkalimetalle sehr genau abzuwägen und ohne jeglichen Oxydübergang in

³⁰⁾ F. Küster, Z. Elektrochem. 44, 431 (1905)

³¹⁾ G. MARONNY & G. VALENSI, Proc. 6. Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet. S. 180, Butterworth (London) 1955. Bull. Soc. chim. France 1956, 1555; 1958, 589, 922; Electrochimica Acta 7, 58 (1959); J. Chim. Physique 56, 180, 203 (1959).

³²⁾ L. MICHAELIS, Oxydations-Reduktions-Potentiale. Verlag Springer, Berlin 1929.

den Alkohol oder das flüssige Ammoniak zu bringen, unter deren Oberfläche die Ampullen jeweils aufgebrochen worden sind.

2. *Natriumdisulfid*. 6,2113 g Natrium (0,27 g-At.) wurden in 200 ml absolutem Äthanol gelöst und in die entstandene Äthylatlösung H_2S bis zur Sättigung eingeleitet. Der dazu verwendete Schwefelwasserstoff war aus FeS erzeugt, mit P_2O_5 getrocknet und dann verflüssigt worden und wurde direkt aus der Kühlfalle in die Äthylatlösung eingeleitet. Nach Erreichen der Sättigung wurde nach Umschalten auf N_2 -Gas 12,95 g fein zerkleinerter, kristall. Schwefel (0,40 g-At.) hinzugegeben. Unter Entwicklung an H_2S geht der Schwefel in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbt. Nun wurde zum Sieden erhitzt und so lange N_2 eingeleitet, bis die H_2S -Entwicklung zu Ende war. Nach Angaben der Literatur soll diese Lösung das Tetrasulfid enthalten. Das Disulfid entsteht, wenn man in die erkaltete Lösung nochmals Natrium einträgt, wozu 12 g des Metalls verwendet wurden. Das Natriumdisulfid scheidet sich an der Oberfläche der heftig reagierenden Metallkugeln ab. Nach halbstündiger Einwirkung wurde abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und das Produkt 24 Std. bei 1 Torr und 100° getrocknet. Während der ganzen Prozedur kam das Disulfid nicht mit Luft in Berührung. Ausbeute 14 g. Zusammensetzung: $Na_2S_{2,02}$ mit 99,2% Gehalt.

3. *Kaliumdisulfid*. 9,3255 g Kalium (0,2385 g-At.) in dünnwandigen Ampullen und 7,645 g reiner Schwefel (0,2385 g-At.) wurden mit einem als Hammer dienenden dicken Glasstab in einen Rohrautoklaven aus V_4A -Stahl gebracht, die Luft mit N_2 verdrängt und 150 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert. Nun wurde das Rohr verschlossen, aus dem Kältebad genommen und durch Drehbewegungen der Hammer in Tätigkeit gesetzt, um die Ampullen mit dem Kalium aufzubrechen. Schliesslich wurde 12 Std. bei 50° gehalten und dabei oft geschüttelt, der Autoklav wieder auf -60° abgekühlt, geöffnet und das Ammoniak abdestilliert. Der Rückstand wurde schliesslich bei 100° im Vakuum einer guten Rotationspumpe getrocknet. Das Reaktionsprodukt ist ein zitronengelbes Pulver, das unter N_2 aus dem Stahlrohr genommen und dann in eine grössere Zahl von Glasampullen abgefüllt und in diesen tariert wurde.

4. *Kaliumtrisulfid*. 10,4574 g Kalium (0,2675 g-At.) wurden in 100 ml abs. Äthanol gelöst, die Lösung auf 200 ml verdünnt und in zwei Teile von je 100 ml geteilt. In die eine Hälfte wurde vorkondensierter, trockener H_2S eingeleitet und nach erreichter Sättigung der überschüssige Schwefelwasserstoff mit Stickstoff ausgespült unter Erwärmen bis in die Nähe des Siedepunktes. Nach dem Erkalten wurde die zweite Hälfte der Alkoholatlösung zugegeben und dann 8,58 g Schwefel (0,2675 g-At.) eingebracht. Nun wurde erwärmt, wobei der Schwefel rasch in Lösung geht. Aus der dunklen Lösung beginnen sich beim Sieden orangefarbene Kristalle des Trisulfides abzuscheiden. Die Kristallisation wurde durch Stehen der erkalteten Lösung vervollständigt, das Salz bei 0° unter N_2 -Atmosphäre abfiltriert und mit kaltem, abs. Alkohol gewaschen. Schliesslich wurde 12 Std. bei 30° im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 10 g. Die Zusammensetzung entsprach nie ganz genau dem Trisulfid; zwei grössere Ansätze ergeben z. B.: $K_2S_{3,03}$, $K_2S_{3,07}$. Wird mehr als 1 S pro K zugefügt, so entstehen schwefelreichere Produkte. Derart wurde erhalten: $K_2S_{3,65}$.

5. *Kaliumtetrasulfid*. Dieses Salz wurde genau so hergestellt wie K_2S_2 , durch Einbringen der stöchiometrischen Mengen Kalium und Schwefel, diesmal im Verhältnis von 2:4, in flüssiges Ammoniak, 12-stdg. Erhitzen der Lösung im Stahlautoklaven auf 50° und nachheriges Abdestillieren des Lösungsmittels. Wiederum wurde das Produkt bei 100° im Hochvakuum getrocknet. Die Analyse zeigte, dass das gelbe Pulver genau die Zusammensetzung K_2S_4 aufwies, so dass keine Nebenreaktionen eingetreten sein können.

6. *Natriumtetrasulfid*. 9,3845 g Natrium (0,408 g-At.) wurden in 200 ml abs. Äthanol gelöst und in die Lösung trockener H_2S bis zur Sättigung eingeleitet. Jetzt wurde der Gasstrom auf N_2 umgestellt und 19,61 g Schwefel (0,612 g-At.) eingetragen. Unter guter Rührung wurde 30 Min. auf der Siedetemperatur gehalten, dann Vakuum angelegt und die Lösung eingengt, wobei Natriumtetrasulfid auszukristallisieren beginnt. Es wurde unter N_2 filtriert, mit Alkohol gewaschen und 24 Std. im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 10 g. Zusammensetzung: $Na_2S_{4,00}$ von 95,1% Gehalt.

7. *Kaliumpentasulfid*. 11,1673 g Kalium (0,2855 g-At.) wurden in abs. Äthanol gelöst und die Lösung auf ein Volumen von 250 ml gebracht. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde mit H_2S gesättigt und dann der Überschuss von Schwefelwasserstoff mit N_2 vertrieben. Nun wurde die andere Hälfte der Äthylatlösung zugegeben und 18,30 g Schwefel (0,571 g-At.) eingetragen.

Unter Durchleiten von N_2 wurde dann gekocht und nach 15 Min. Vakuum angelegt, um rasch zu kühlen und einzuengen. Das dabei ausfallende Pentasulfid war sehr schön kristallisiert und hatte nach dem Trocknen bei Raumtemperatur im Vakuum genau die Zusammensetzung $K_2S_{5,00}$ 100-proz.; Ausbeute 25 g.

8. *Rohes Polysulfan*. 1000 g des Nonahydrates $Na_2S_9 \cdot 9H_2O$ (4,17 Formelgewicht) wurden in 500 ml Wasser gelöst und 250 g pulverisierter Schwefel (7,8 g-At.) eingetragen. Das Gemisch wurde so lange erhitzt, bis sich der Schwefel vollständig gelöst hatte, dann abgekühlt und auf ein Volumen von 2,5 l verdünnt. – 1 l 6N HCl wurde auf -15° abgekühlt und nun unter heftigem Rühren (Vibromischer) 750 ml der oben erwähnten Polysulfidlösung mit einer solchen Geschwindigkeit eingetropft, dass die Temperatur nie über -10° anstieg. Es entstand dabei ein hellgelbes Öl – Rohöl genannt –, welches in einem Scheidetrichter gesammelt, mehrmals mit 1N HCl gewaschen und schliesslich mit P_2O_5 getrocknet wurde. Ausbeute 97 g der Zusammensetzung von etwa H_2S_5 .

9. *Kracken des Rohöls*. Der Krackprozess ist von FÉHÉR eingehend beschrieben worden. Die von uns verwendete Ganzglasapparatur (Zeichnung s. Dissertation FISCHER³³⁾) – ohne Stopfen und Schliffe – besteht aus drei Pyrexkolben von 100, 50 und 50 ml Inhalt, die über Rohre von 1 cm lichter Weite miteinander verbunden sind, und steht während der ganzen Operation unter Vakuum. Der erste, grösste Kolben wird mit einem Ölbad auf 130° gehalten und hier wird, sobald die Temperatur erreicht ist, das Rohöl langsam eingetropft. Die an der heissen Glaswand entstehenden Dämpfe passieren nun zunächst ein mit einem Dampfmantel auf 100° gehaltenes aufsteigendes Rohrstück, wo elementarer Schwefel rückkondensiert wird, und gelangen dann durch ein absteigendes, mit Leitungswasser gekühltes Stück, wo sich das Trisulfan abscheidet und in den zweiten Kolben abtropfen kann. Das Disulfan wird erst im dritten Kolben kondensiert, der mit Trockeneis-Aceton auf -78° gehalten wird.

Aus 97 g Rohöl wurden 10 g rohes *Trisulfan* und 15 g rohes *Disulfan* gewonnen.

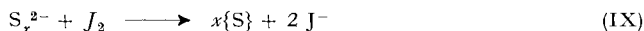
Sowohl das rohe Di- als auch das rohe Trisulfan wurden dann der Vakuumdestillation unterworfen in ebenfalls vollständig aus Glas bestehenden Apparaturen unter Vermeidung von Schliffstücken.

10. *Analyse der Alkalipolysulfide*. – Für die *Gesamtschwefelbestimmung* wurde das Polysulfid gelöst, H_2O_2 und NaOH zugegeben, um allen Schwefel in SO_4^{2-} überzuführen, wieder angesäuert und das Sulfat mit Barium gefällt und gewogen.

Das Kalium wurde nach der Überführung des Sulfides in Sulfat mit Tetraphenylborat gefällt und ebenfalls gravimetrisch bestimmt.

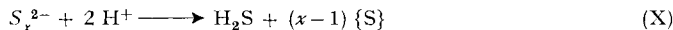
Sulfidschwefel. Darunter sei der Schwefel des M_2S verstanden, der durch formale Zerlegung von M_2S_x in M_2S und $(x-1) S$ entsteht. Dem Sulfidschwefel sind zwei Atome Na oder K äquivalent, so dass die Bestimmung des Sulfidschwefels zugleich ein Resultat für den Alkaligehalt liefert.

Der Sulfidschwefel-Gehalt kann einmal jodometrisch bestimmt werden, indem man die Lösung des Polysulfides in eine mit HCl auf pH = 1 angesäuerte Jodlösung einlaufen lässt. Dabei spielt sich folgender Vorgang quantitativ ab:



Der Jodüberschuss wird nachträglich mit Thiosulfat zurücktitriert.

Man kann den Sulfidschwefel-Gehalt auch acidimetrisch ermitteln. Die Polysulfidlösung wird dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, wobei folgende Reaktion vor sich geht:



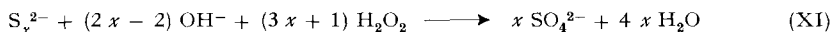
Durch Kochen der Lösung wird der entstehende Schwefelwasserstoff entfernt und darauf der Überschuss der Schwefelsäure zurücktitriert.

Unterschiede im Sulfidschwefel-Resultat der jodometrischen und der acidimetrischen Methode lassen auf die Anwesenheit von Thiosulfat schliessen.

Polysulfidschwefel. Darunter versteht man die Schwefelmenge $(x-1) S$, die bei der formalen Zerlegung von M_2S_x neben M_2S entsteht. Diesen Polysulfidschwefel kann man ebenfalls acidi-

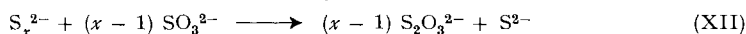
³³⁾ A. FISCHER, Dissertation ETH, Zürich 1960.

metrisch ermitteln. Bei der Oxydation des Polysulfides mit H_2O_2 in alkalischer Lösung lautet die Reaktion folgendermassen:



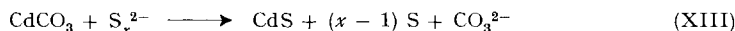
Man erkennt, dass pro Polysulfidschwefel $(x-1)$ zwei Hydroxylionen verbraucht werden. Man gibt also für die Oxydation eine bestimmte Menge eingestellte NaOH hinzu und titriert nachher den Überschuss wieder zurück. Jeder ml 0,1N NaOH, die bei der Oxydation verbraucht worden ist, entspricht dann $0,5 \cdot 10^{-4}$ g-At. Polysulfidschwefel.

Man kann den Polysulfidschwefel-Gehalt weiter durch den sog. Sulfitabbau ermitteln³⁴⁾. Fügt man zu der Lösung eines Polysulfides überschüssiges Natriumsulfit und lässt die Mischung stehen bis sie farblos geworden ist, so entsteht für jedes Polysulfidschwefelatom eine Molekel Thiosulfat:

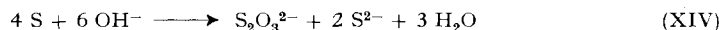


Nach beendeter Reaktion wird das Sulfid mit einer acetatgepufferten Lösung von Cadmiumacetat ausgefällt, das CdS abfiltriert, im Filtrat der Überschuss an zugegebenem Sulfit mit Formaldehyd maskiert und das Thiosulfat mit einer eingestellten Jodlösung gemessen.

Thiosulfatgehalt. Es war wichtig zu ermitteln, ob unsere Polysulfide Thiosulfat enthalten. In der Literatur³⁵⁾ wird angegeben, dass man die Polysulfidlösung mit frisch gefälltem Cadmiumcarbonat behandeln solle, wobei CdS und Schwefel entsteht, die man abfiltrieren kann, um nachträglich im Filtrat das in Lösung bleibende Thiosulfat zu titrieren:



Bei diesem Vorgehen verbrauchte das Filtrat stets kleine Mengen Jod, was auf einen Thiosulfatgehalt von etwa 1% unserer Präparate schliessen liess. Dieser war aber keineswegs verständlich, besonders nicht bei den aus flüssigem Ammoniak gewonnenen Polysulfiden, die nie mit Luftsauerstoff in Berührung gekommen waren. Schliesslich wurde entdeckt, dass das Thiosulfat durch Disproportionierung aus dem Polysulfidschwefel entsteht, weil die Lösung durch das auftretende Carbonat alkalisch wird:



Wenn man zwar von elementarem Schwefel ausgeht, so entsteht erst bei längerem Kochen mit NaOH langsam Thiosulfat und Sulfid. Mit dem Polysulfidschwefel ist die Reaktion aber viel rascher und geht schon mit Carbonat vor sich. Ist noch Cadmium da, so entsteht die Fällung von CdS und man kann sich vorstellen, dass der dabei frei werdende elementare Schwefel (Reaktion XIII) in einer sehr reaktionsfähigen Form entsteht (angebrochene Schwefelketten, bevor sie sich zu den S_8 -Ringen umformen), der stets zu einem kleinen Prozentsatz zu Sulfid und Thiosulfat disproportioniert.

Man kann die Thiosulfatbildung während der Fällung von CdS verhindern, wenn man an Stelle von Cadmiumcarbonat eine mit Acetat und Essigsäure abgepufferte Lösung von Cadmiumacetat zugibt. Im Filtrat der entstehenden Fällung konnten wir mit dieser Methode bei unseren Präparaten in keinem Fall Thiosulfat nachweisen.

11. *Analyse der Sulfane.* Die sehr labilen Sulfane H_2S_2 und H_2S_3 können dadurch analysiert werden, dass man zu der abgewogenen Probe eine tarierte Menge Quarzpulver zugibt. Dabei tritt eine katalytisch bedingte Zersetzung in Schwefel und H_2S ein, von denen der erstere durch Zurückwägen bestimmt wird.

Für die Bestimmung des Polysulfidschwefels ist auch der Sulfitabbau praktisch. Man löst das abgewogene Sulfan in Äther und trägt diese Lösung in eine wässrige Sulfitlösung ein³⁶⁾. Dabei entsteht nach (XII) Thiosulfat und Sulfid.

12. *Aufnahme der Protonierungskurven.* Die trockenen Polysulfide wurden stets unter N_2 in Mengen von etwa 0,5 g in kleine Ampullen abgefüllt und diese nach dem Wägen im Vakuum abgeschmolzen. Für die Herstellung der $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen (Lösung A in Fig. 1) wurde die dem Polysulfidgewicht entsprechende Menge reines Wasser vorgelegt und mit N_2 der Sauerstoff ver-

³⁴⁾ A. KURTENACKER & K. BITTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 142, 115 (1925).

³⁵⁾ A. KURTENACKER, Analytische Chemie u. Sauerstoffsäuren des Schwefels, Verlag Enke, Stuttgart 1938.

³⁶⁾ M. SCHMIDT & G. TALSKEY, Chem. Ber. 90, 1673 (1957).

trieben; dann wurde die Ampulle im Wasser aufgebrochen und die dabei entstehende Lösung durch eine Glasfritte in die Druckkammer der Apparatur eingesaugt.

In den folgenden Tabellen sind die durch Verdünnung und Mischung entstehenden Konzentrationen $c = [S_x]_t$; $[H]_t$ = Salzsäurekonzentration in der Mischung, aufgeführt, sowie die direkt abgelesenen pH-Werte. Mit Hilfe der Gleichung (3) kann man aus diesen experimentellen Daten die in den Figuren 3, 4, 6, 7 und 8 aufgetragenen Protonierungsgrade p berechnen. Die in der Strömungsapparatur erreichte Verdünnung wurde jeweils so gewählt, dass c für eine Serie von Messungen denselben Wert annahm.

Natriumdisulfid

$c \cdot 10^3$	1,11	1,10	1,11	1,11	1,11	1,105	1,105	1,105	1,105
$[H]_t \cdot 10^3$	0	0	0	0,444	0,444	0,444	0,50	0,555	0,611
pH	10,82	10,82	10,80	10,41	10,40	10,38	10,36	10,28	10,10
$c \cdot 10^3$	1,105	1,134	1,134	1,102	1,11	1,10	1,134	1,134	1,134
$[H]_t \cdot 10^3$	0,667	0,689	0,711	0,722	0,734	0,734	0,756	0,800	0,822
pH	9,88	9,77	9,50	8,87	9,02	8,93	8,79	8,25	8,06
$c \cdot 10^3$	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
$[H]_t \cdot 10^3$	0,834	0,889	0,889	0,889	1,00	1,11	1,11	1,22	1,33
pH	7,87	7,57	7,58	7,53	7,31	7,03	6,98	6,84	6,62
$c \cdot 10^3$	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11				
$[H]_t \cdot 10^3$	1,334	1,445	1,555	1,667	1,778				
pH	6,55	6,42	6,18	5,94	5,72				

Kaliumdisulfid: $c = \text{stets } 1,00 \cdot 10^{-3}$

$[H]_t \cdot 10^3$	0,60	0,65	0,80	0,80	0,90	1,20	1,50	1,50	1,60
pH	9,55	8,56	8,16	7,82	7,26	6,65	5,68	5,56	4,96

Kaliumtrisulfid $K_2S_{3,03}$ $c = \text{stets } 1,122 \cdot 10^{-3}$

$[H]_t \cdot 10^3$	0	0,114	0,228	0,342	0,399	0,455	0,569	0,569	0,684	0,798
pH	10,71	10,42	10,21	9,62	8,34	8,01	7,39	7,44	7,12	6,85
$[H]_t \cdot 10^3$	0,912	1,025	1,14	1,25	1,366	1,366	1,48	1,595	1,707	1,822
pH	6,59	6,36	6,11	5,84	5,45	5,36	4,99	4,66	4,24	4,06

Kaliumtrisulfid $K_2S_{3,07}$ $c = \text{stets } 1,085 \cdot 10^{-3}$

$[H]_t \cdot 10^3$	0	0,114	0,228	0,342	0,342	0,399	0,455	0,455	0,569	0,569
pH	10,46	10,16	9,96	9,25	9,10	8,92	8,07	7,71	7,12	7,39
$[H]_t \cdot 10^3$	0,684	0,684	0,797	0,912	1,025	1,14	1,25	1,363	1,574	
pH	6,84	7,04	6,76	6,56	6,30	6,11	5,72	4,49	4,75	

$K_2S_{3,65}$ $c = \text{stets } 3,73 \cdot 10^{-4}$

$[H]_t \cdot 10^3$	0,108	0,130	0,141	0,152	0,162	0,172	0,184	0,195	
pH	7,14	7,00	6,92	6,80	6,78	6,75	6,71	6,58	
$[H]_t \cdot 10^3$	0,206	0,217	0,228	0,238	0,249	0,260	0,271	0,282	
pH	6,58	6,45	6,40	6,35	6,31	6,24	6,18	6,12	
$[H]_t \cdot 10^3$	0,292	0,303	0,347	0,390	0,433	0,477	0,519	0,563	
pH	6,05	5,96	5,66	5,31	4,96	4,65	4,39	4,20	
$[H]_t \cdot 10^{-3}$	0,606	0,650	0,693	0,736	0,78	0,822	1,082		
pH	4,05	3,93	3,80	3,72	3,66	3,59	3,31		

Natriumtetrasulfid $c = \text{stets } 1,025 \cdot 10^{-3}$

$[\text{H}]_t \cdot 10^3$ pH	0 10,04	0,054 9,45	0,107 8,07	0,161 7,65	0,215 7,27	0,323 6,87	0,377 6,71	0,430 6,57	0,484 6,45	0,538 6,32
$[\text{H}]_t \cdot 10^3$ pH	0,592 6,17	0,645 6,05	0,699 5,93	0,753 5,80	0,807 5,67	0,860 5,53	0,914 5,37	0,968 5,30	1,02 5,16	1,08 5,07
$[\text{H}]_t \cdot 10^3$ pH	1,13 5,00	1,18 4,82	1,24 4,58	1,29 4,47	1,35 4,40	1,40 4,27	1,45 4,22	1,51 4,12	1,56 4,08	1,61 3,95
$[\text{H}]_t \cdot 10^3$ pH	1,72 3,77	1,83 3,73	1,94 3,58	2,04 3,40	2,15 3,35					

Kaliumtetrasulfid $c = \text{stets } 9,2 \cdot 10^{-4}$

$[\text{H}]_t \cdot 10^3$ pH	0,192 7,29	0,384 6,53	0,384 6,55	0,480 6,33	0,480 6,29	0,576 6,03	0,768 5,46	0,864 5,24
$[\text{H}]_t \cdot 10^3$ pH	0,960 4,95	1,152 4,45	1,247 4,22	1,344 4,05	1,44 3,90	1,535 3,81	1,63 3,65	

Kaliumpentasulfid $c = \text{stets } 2,084 \cdot 10^{-4}$

$[\text{H}]_t \cdot 10^4$ pH	0,00 8,40	0,108 7,27	0,215 6,95	0,430 6,40	0,646 6,10	0,860 5,87	1,075 5,68	1,29 5,45	1,505 5,25	1,72 5,08	1,935 4,88			
$[\text{H}]_t \cdot 10^4$ pH	2,15 4,69	2,37 4,56	2,58 4,42	2,69 4,35	2,80 4,30	2,82 4,25	3,01 4,28	3,16 4,15	3,23 4,14	3,44 4,04	3,66 3,97	3,87 3,95	4,09 3,87	4,30 3,82

Bei der Aufnahme der Deprotonierungskurven wurde, wie erläutert, das Sulfan in Dioxan gelöst und diese Lösung in die eine der Druckkammern *D* eingesaugt, während die andere Kammer NaOH enthält. Die Zahlen der Tabelle gelten wieder für die Konzentrationen in der Mischkammer.

Disulfan $c = \text{stets } 1,88 \cdot 10^{-3}$

$[\text{NaOH}]_t \cdot 10^3$ pH	0,2 5,86	0,2 5,94	0,3 9,03	0,4 6,26	0,4 6,35	0,5 6,33	0,6 6,50	0,6 6,53	0,7 6,57	0,8 6,70	0,8 6,71	0,9 6,76	1,0 6,87
$[\text{NaOH}]_t \cdot 10^3$ pH	1,0 6,91	1,1 6,97	1,2 7,06	1,2 7,06	1,4 7,34	1,4 7,29	1,5 7,40	1,6 7,55	1,6 7,58	1,7 7,75	1,7 8,18	1,9 8,59	
$[\text{NaOH}]_t \cdot 10^3$ pH	2,0 9,42	2,0 9,36	2,3 10,57	2,4 10,69	2,5 10,78								

Trisulfan $c = \text{stets } 1,14 \cdot 10^{-3}$

$[\text{NaOH}]_t \cdot 10^3$ pH	0,2 6,42	0,3 6,69	0,4 6,89	0,5 7,02	0,6 7,20	0,7 7,38	0,8 7,55	0,9 7,81	1,0 8,06	1,1 8,83	1,2 9,77	1,4 10,52
------------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------

SUMMARY

The pure salts Na_2S_2 , K_2S_2 , K_2S_3 , Na_2S_4 , K_2S_4 and K_2S_5 have been prepared. Titration curves of these polysulfides in aqueous solution have been obtained with a special streaming apparatus, with which the mixing of the polysulfide solution with HCl and the pH determination of the fresh mixture is accomplished within 10^{-2} seconds. This time is too short for decomposition of the protonated polysulfide anions into sulfur and monosulfide or H_2S respectively to occur. With K_2S_5 the buffer regions

$S_5^{2-} \rightleftharpoons HS_5^- \rightleftharpoons H_2S_5$ were obtained readily, furnishing the pK's of H_2S_5 . The solutions of the lower polysulfides, however, do not contain simply the anions present in the lattice of the solid salt. As soon as the solid salts are dissolved disproportionation reactions take place giving rise to mixtures. From the protonation curves of these mixtures—taken with the streaming device mentioned—their composition can be deduced, and it was found that all solutions contain the ions OH^- , SH^- , S_4^{2-} and S_5^{2-} . The ions S_2^{2-} and S_3^{2-} were never detected. The equilibrium between mono-, tetra- and pentasulfide has been elucidated and the pK's of H_2S_4 have been obtained. The results have been checked with photometric measurements on the polysulfide solutions.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

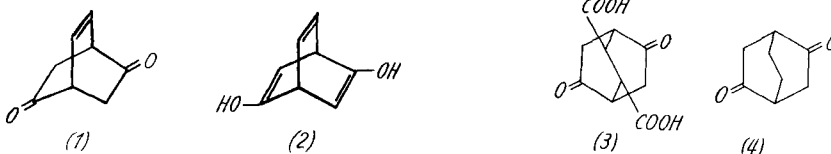
170. Struktur und UV.-Absorption von Bicyclo[2, 2, 2]octen-2,5-dion

Bicyclo[2, 2, 2]octan-Reihe. 5. Mitteilung

von C. A. Grob und A. Weiss¹⁾

(7. VI. 60)

Das im Titel genannte β,γ -ungesättigte Diketon (1) ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. So ist einmal die Geometrie der Molekel derart, dass mit einer Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen und der olefinischen Doppelbindung bei der Lichtabsorption gerechnet werden kann. Vor einiger Zeit ist nämlich in diesem Laboratorium gefunden worden, dass gewisse im üblichen Sinne unkonjugierte β,γ -ungesättigte Ketone zwischen 200 und 212 $m\mu$ eine starke UV.-Absorptionsbande aufweisen, welche bei gesättigten Carbonylverbindungen fehlt²⁾. Diese zusätzliche Absorption β,γ -ungesättigter Ketone ist kürzlich von LABHART & WAGNIÈRE³⁾ quantentheoretisch untersucht und als «charge transfer»-Bande gedeutet worden.



Zudem ist in letzter Zeit wiederholt darauf hingewiesen worden, dass die langwellige Bande β,γ -ungesättigter Ketone ($n \rightarrow \pi$ Übergang) um 290 $m\mu$ im Vergleich zu unkonjugierten und α,β -konjugierten Ketonen erheblich verstärkt ist⁴⁾. Wie COOKSON & WARIYAR⁵⁾ an Hand einer Reihe von Modellen gezeigt haben, tritt diese Verstärkung vor allem dann auf, wenn die p -Funktionen der C-Atome 1 und 3 im

¹⁾ Auszug der Dissertation A. WEISS, Basel 1960.

²⁾ Vgl. Dissertation A. GAGNEUX, Basel 1957.

³⁾ H. LABHART & G. WAGNIÈRE, *Helv.* **42**, 2219 (1959).

⁴⁾ P. D. BARTLETT & B. E. TATE, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2473 (1956).