

Zusammensetzung von Rohsulfan, Nachweis der Sulfane H_2S_9 bis H_2S_{35}

Composition of Crude Sulfane Oil, Identification of the Sulfanes H_2S_9 to H_2S_{35}

Josef Hahn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **40b**, 263–272 (1985); eingegangen am 8. Oktober 1984

Sulfanes, NMR Spectra, Distribution of Sulfanes in Crude Oils,
Chemical Shifts Caused by H_2S_n ·Benzene Complexes

In benzene solution the position of the 1H NMR signals of sulfanes, H_2S_n , strongly depends on the sulfur chain length and on the sulfane concentration. Under proper conditions all sulfanes in a mixture are characterized by well-resolved NMR signals showing a downfield shift with increasing length of the sulfur chain. The shift differences between the higher homologues ($n > 8$) remain nearly constant, thus allowing the assignment of the signals up to H_2S_{35} and the determination of the complete sulfane distribution in crude oils. In sulfane mixtures without solvent as well as in CS_2 and CCl_4 solutions, however, H_2S_8 shows the largest downfield shift. The signals of the higher sulfanes overlap in a narrow range at slightly higher field and cannot be characterized except for the CCl_4 solution where an assignment up to H_2S_{11} is possible. The chemical shifts are interpreted in terms of inter- and intramolecular hydrogen bondings. The upfield shift caused by benzene is attributed to the formation of H_2S_n ·benzene complexes.

Polyschwefelwasserstoffe, H_2S_n , die nach Fehér und Laue [1] in Analogie zu den Alkanen als Sulfane bezeichnet werden, sind in Gemischen mit unterschiedlicher mittlerer Kettenlänge, den sog. Rohölen [2–8], sowie bis zum H_2S_8 auch in reiner Form [8–12] seit längerer Zeit präparativ zugänglich. Dagegen ist eine spektroskopische Überprüfung der Kettenlänge reiner Sulfane bzw. die Bestimmung der Sulfanverteilung in Gemischen bisher nur in sehr begrenztem Umfang möglich. Die Schwingungsspektroskopie erlaubt zwar die Charakterisierung der niedrigen Sulfane definierter Kettenlänge [13, 10b, c, d, 14, 15], ist jedoch zur Analyse von Gemischen nicht geeignet [16]. Weiterreichende Aussagen über die Zusammensetzung von Sulfanproben waren aufgrund 1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen möglich: In reiner Form sowie in Gemischen konnten die Sulfane H_2S bis H_2S_5 sowohl in Substanz als auch in CS_2 -Lösungen eindeutig charakterisiert werden [17, 11c]. Bei Verwendung von CCl_4 als Solvens gelang es sogar, neun getrennte Sulfansignale im 1H -NMR-Spektrum nebeneinander nachzuweisen [18].

Das Fehlen einer geeigneten Methode zur Identifizierung von Sulfanen mit mehr als 9 S-Atomen läßt auch deren Existenz nicht endgültig gesichert erscheinen. Zwar konnten Rohöle hergestellt werden, deren analytisch bestimmter Schwefelgehalt einer mittleren Kettenlänge >9 entspricht [5–7], jedoch

zeigen jüngere Raman-spektroskopische Untersuchungen [16], daß der große Schwefelgehalt nicht auf langkettige Sulfane, sondern vermutlich auf gelöstes S_8 zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit der NMR-Signalauftrennung vom gewählten Lösungsmittel (CS_2 , CCl_4) [18] ließ Versuche aussichtsreich erscheinen, durch Verwendung geeigneter Solventien und Vermessung der Proben bei hoher Feldstärke, die Auflösung der erhaltenen Spektren so weit zu verbessern, daß der Existenznachweis höherer Sulfane sowie eine vollständige Analyse von Sulfangemischen möglich wird.

Identifizierung höherer Sulfane in Benzol als Solvens

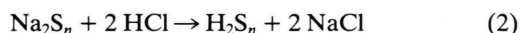
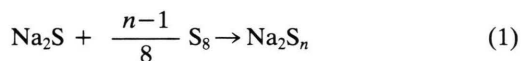
Die bisherigen 1H -NMR-Untersuchungen an Sulfanen wurden nahezu ausschließlich in CS_2 und CCl_4 als Lösungsmittel durchgeführt. CS_2 besitzt das größte Lösungsvermögen, in CCl_4 werden die Spektren höherer Auflösung erhalten. Beide Solventien bieten den Vorteil der fehlenden Eigenresonanz. Für die beabsichtigte Auftrennung der überlagerten Resonanzsignale höherer Sulfane erschien jedoch von den in Betracht kommenden Lösungsmitteln Benzol aus folgenden Gründen besonders geeignet:

1. Benzol bildet mit polarisierbaren Molekülen schwache Komplexe und kann wegen seiner ausgeprägten diamagnetischen Anisotropie als „Verschiebungsreagenz“ wirken [19].

2. Obwohl nicht – wie CS_2 – in jedem Verhältnis mit Rohöl mischbar, ist das Lösungsvermögen von Benzol dem des CCl_4 deutlich überlegen.

3. Benzol verursacht ein Signal außerhalb des Resonanzbereiches der Sulfane; es kann ebenso wie das hinsichtlich der genannten Lösungsmittleigenschaften äquivalente Benzol- d_6 als Locksubstanz und indirekter Standard (siehe Experimentelles) benutzt werden.

Rohöle, die durch Aufschwefeln von Natriumsulfid und anschließende Säurezersetzung entsprechend Gl. (1) und Gl. (2)



hergestellt werden, enthalten bis zu 42 Mol-% höhere Sulfane mit $n > 6$ [11c]. Sie stellten daher für die vorgesehenen Untersuchungen eine geeignete Testmischung dar.

Bereits das erste ^1H -NMR-Spektrum eines entsprechenden Rohöls in Benzol zeigte eine wesentlich bessere Auftrennung der Signale als bei den bisher verwendeten Lösungsmitteln. Versuche zur Optimierung der Meßbedingungen ergaben insgesamt Folgendes:

1. Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale von Sulfangemischen in benzolischer Lösung sind stark konzentrationsabhängig. Eine sehr gute Signalauf trennung wird bei 35–45-proz. Lösungen erreicht. Erhöhung oder Erniedrigung der Sulfankonzentration verursacht eine deutliche Verschiebung der Signale nach tiefem bzw. hohem Feld. Gleichzeitig verengt sich der gesamte Resonanzbereich, wobei Signalüberlagerungen sowie Änderungen der Signalfolge auftreten können (siehe Tab. I).

2. Rohöle sind trotz Einhaltens konstanter Synthesebedingungen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen mit Benzol mischbar. Außerdem hängt die Mischbarkeit mit Benzol stark vom Alter der Rohöle ab. Bei Zugabe eines frisch hergestellten Rohöls (Rohöl A) in vorgelegtes Benzol wurde vollständige Mischbarkeit bis zu einem Gewichtsverhältnis Benzol:Rohöl $\approx 16:1$ festgestellt, während bereits kleinste Mengen eines gealterten Rohöls (Rohöl B) einen unlöslichen Rückstand bilden (zur Herstellung der Rohöle A und B siehe unter Experimentelles). Mit steigendem Gewichtsanteil des zugegebenen Rohöls erhöht sich die Sulfankonzentration der jeweils resultierenden gesättigten benzolischen Lösung, bis bei einem Verhältnis Benzol:Rohöl $\approx 2:3$ für Rohöl A bzw. $1:4$ für Rohöl B erneut Mischbarkeit eintritt.

Gibt man Rohöl und Benzol im Gewichtsverhältnis 1:1 zusammen, so entstehen bei 20 °C, der unterschiedlichen Mischbarkeit der Rohöle entsprechend, ca. 35-proz. (Rohöl B) bis ca. 45-proz. (Rohöl A) Lösungen.

3. Die Löslichkeit der Sulfane nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Da gleichzeitig jedoch auch die Geschwindigkeit von Disproportionierungsreaktionen wächst [20, 21], wurde auf Messungen oberhalb Raumtemperatur verzichtet.

^1H -NMR-Spektren mit sehr guter Signalauf trennung werden dem Voranstehenden zufolge von gesättigten benzolischen Rohsulfanlösungen erhalten, die durch Mischen von Benzol und Rohöl im Gewichtsverhältnis 1:1 entstehen. Ein entsprechendes Spektrum zeigt je nach Zusammensetzung des verwendeten Rohsulfans 20 oder mehr deutlich getrennte Resonanzsignale, die jeweils einem Sulfanmolekül bestimmter Kettenlänge entsprechen (siehe Abb. 1). Signalüberlagerungen können aufgrund konzentrationsabhängiger Messungen ausgeschlossen werden.

Tab. I. $\delta(^1\text{H})$ -Werte^a der Sulfane H_2S_n in benzolischen (C_6D_6) Rohöllösungen unterschiedlicher Konzentration c bei 21 °C, Meßfrequenz = 300,13 MHz.

n	$\delta(c = 35\%)$	$\delta(c = 80\%)$	$\delta(c = 8,6\%)$
1	0,411	0,693	0,241
2	2,367	2,633	2,121
3	3,700	3,975	3,426
4	3,758	4,016	3,464
5	3,879	4,140	3,558
6	3,976	4,215	3,656
7	4,003	4,236	3,666
8	4,035	4,254	3,696
9	4,044	4,247	3,706
10	4,055	4,254	3,702
11	4,066	4,258	3,708
12	4,074	4,258	3,712
13	4,084	4,263	3,716
14	4,092	4,266	3,719
15	4,101	4,269	3,726
16	4,112	4,272	3,731
17	4,120		
18	4,130		
19	4,138		
20	4,146		
21	4,154		
22	4,161		
23	4,167		
24	4,174		
25	4,180		
26	4,186		

^a Relativ zu TMS, indirekt gegen Benzol- d_6 (intern) gemessen.

Die in Tab. I bzw. Abb. 1 getroffene Zuordnung der Sulfane basiert für H_2S_2 bis H_2S_8 auf dem Vergleich von Spektren einer Rohsulfanlösung jeweils

vor und nach Zugabe eines nach bekannten Syntheseverfahren [8, 11 a, b] dargestellten Sulfans definierter Kettenlänge. Darüber hinaus konnte nach

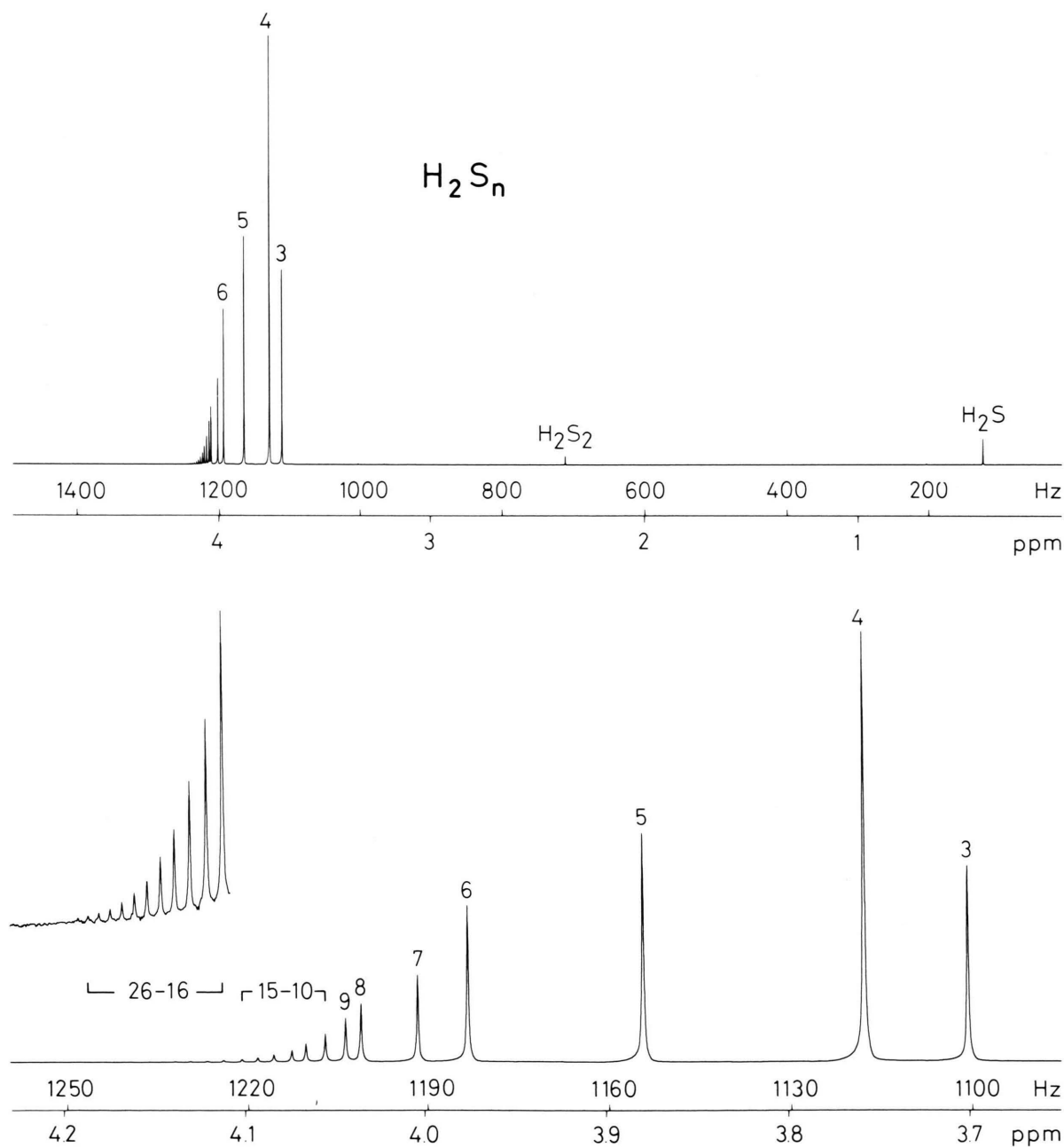
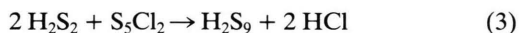


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum eines Sulfangemisches (oben: Gesamtspektrum, unten: Teilspektrum der Sulfane H_2S_n mit $n > 2$), bei 20 °C gesättigte Lösung (35-proz.) aus einer Mischung Rohöl B : C_6D_6 = 1 : 1, Meßtemperatur 21 °C, Meßfrequenz 300,13 MHz.

dem Syntheseprinzip der Aufbauenden Kondensation [7] auch H_2S_9 gezielt dargestellt



und sein NMR-Signal durch den oben beschriebenen Spektrenvergleich (siehe Abb. 2) eindeutig identifiziert werden.

Die Zuordnung der Sulfane mit mehr als 9 S-Atomen beruht auf der Annahme, daß sich die vom H_2S_4 an mit zunehmender Kettenlänge zu beobachtende Intensitätsabnahme und damit auch die zugrundeliegende Konzentrationsabnahme über das Nonasulfan

hinaus fortsetzt. Dies steht in Einklang mit der Erwartung, daß sich die thermodynamische Stabilität der höheren Sulfane mit wachsender Kettenlänge nicht sprunghaft ändert, sondern eher kontinuierlich abnimmt [22].

Die relativen chemischen Verschiebungen der Sulfane in benzolischer Lösung stimmen vom H_2S bis zum H_2S_6 – Tieffeldverschiebung für das jeweils höhere Homologe – mit den in anderen Solventien gemessenen Werten überein [17, 18]. Charakteristisch für 35–45-proz. Rohsulfanlösungen in Benzol ist jedoch, daß sich dieser Trend im Gegensatz zur Signal-

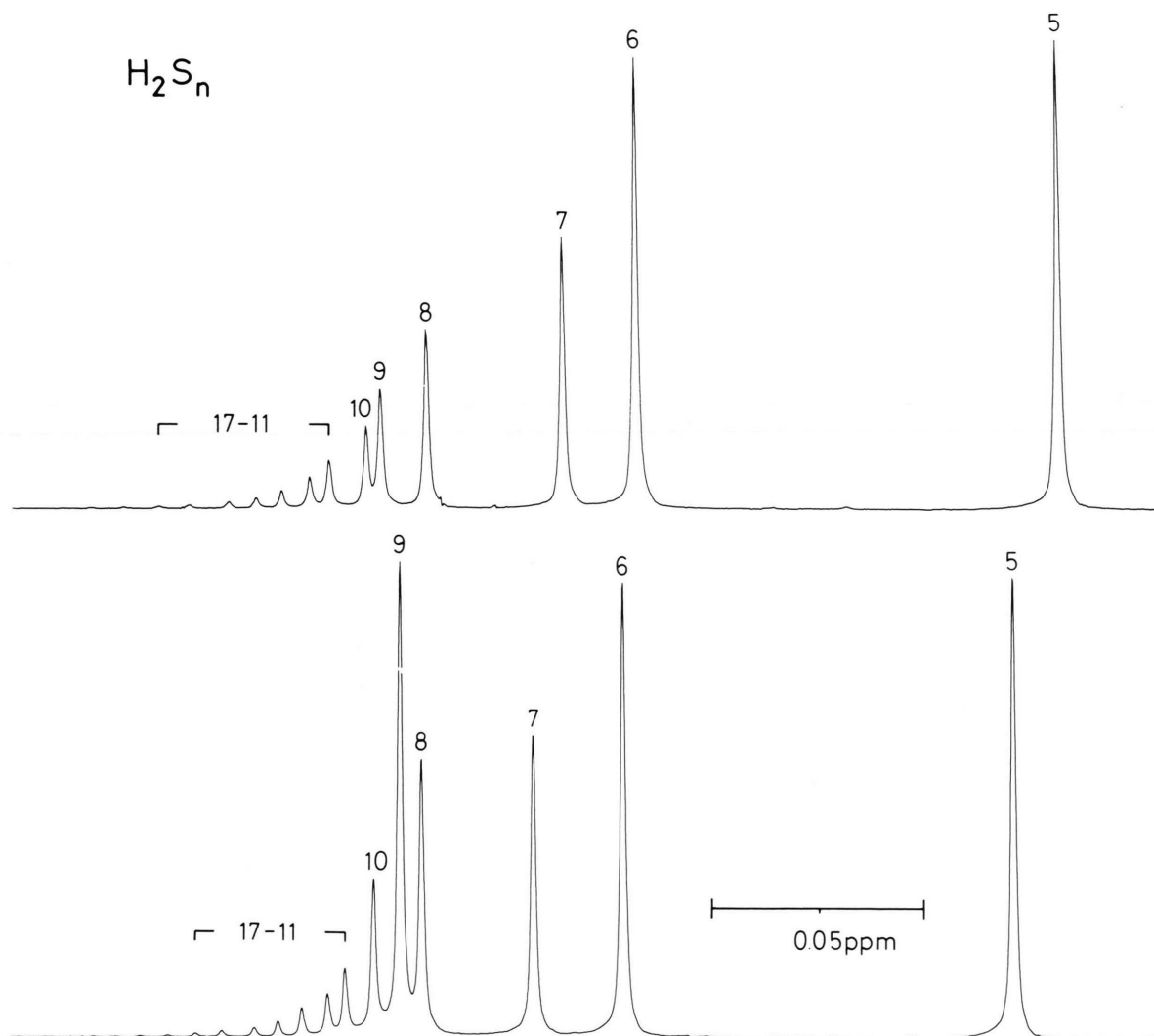


Abb. 2. H_2S_9 -Nachweis: ^1H -NMR-Spektrum eines Sulfangemisches ca. 30-proz. in C_6D_6 vor (oben) und nach Zugabe von frisch hergestelltem H_2S_9 (unten) bei 21 °C, Meßfrequenz 300,13 MHz.

folge in anderen Medien (siehe unten) auch bei großen Kettenlängen fortsetzt. Dabei tritt vom H_2S_3 -Signal an eine nahezu konstante Verschiebungsdifferenz auf, so daß eine sichere Zuordnung auch für Sulfane mit Kettenlängen >20 möglich ist.

Bestimmung der Rohölzusammensetzung, Nachweis von H_2S_{35}

Die hohe Auflösung der Spektren von Sulfangemischen in benzolischer Lösung eröffnet die Möglichkeit zur NMR-spektroskopischen Bestimmung der Sulfanverteilung (Mol-%) in Rohölen. Voraussetzung hierzu ist jedoch, die Rohöle quantitativ zu lösen und gleichzeitig in den jeweils erhaltenen Spektren eine hinreichende Signalauftrennung zu erzielen. Je nach Mischbarkeit der Rohöle mit Benzol sind zwei unterschiedliche Verfahren anwendbar:

1. Das Rohöl wird bis zur Mischbarkeitsgrenze mit Benzol versetzt. Dabei sollte ein Gewichtsverhältnis Benzol:Rohöl $\geq 2:3$ erreicht werden, weil bei geringerem Benzolanteil im ^1H -NMR-Spektrum in der Regel Signalüberlagerungen und/oder -vertauschungen zu beobachten sind. Tritt diese Störung jedoch auf, wird entsprechend 2. vorgegangen.

2. Schwerlösliche Rohöle werden im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Benzol und anschließend mit CS_2 versetzt, bis ein homogenes Gemisch entstanden ist. Bei zu hoher CS_2 -Dosierung können auch hier Signalüberlagerungen auftreten, jedoch reichte die Auflösung der Spektren aller bisher nach diesem Verfahren untersuchten Rohöle zu ihrer vollständigen Charakterisierung aus.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Rohöl B, das entsprechend Verfahren 2 quantitativ gelöst wurde, enthält die Resonanzsignale der höheren Sulfane bis zum H_2S_{35} (Abb. 3). Der im Vergleich zum Spektrum in Abb. 1 größere Anteil langkettiger Sulfane ist darauf zurückzuführen, daß letztere in Benzol verhältnismäßig schwer löslich sind und erst durch die CS_2 -Zugabe vollständig in Lösung gebracht werden konnten. In beiden Spektren ist die Nachweisgrenze für höhere Sulfane nicht durch die erzielte Signalauftrennung, sondern durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt.

Die durch Integration bestimmten Signalintensitäten sind der Konzentration (Mol-%) der entsprechenden Sulfane direkt proportional. Rohöle enthalten jedoch stets, wenn auch in geringer Menge, Cyclooctaschwefel, der NMR-spektroskopisch nicht

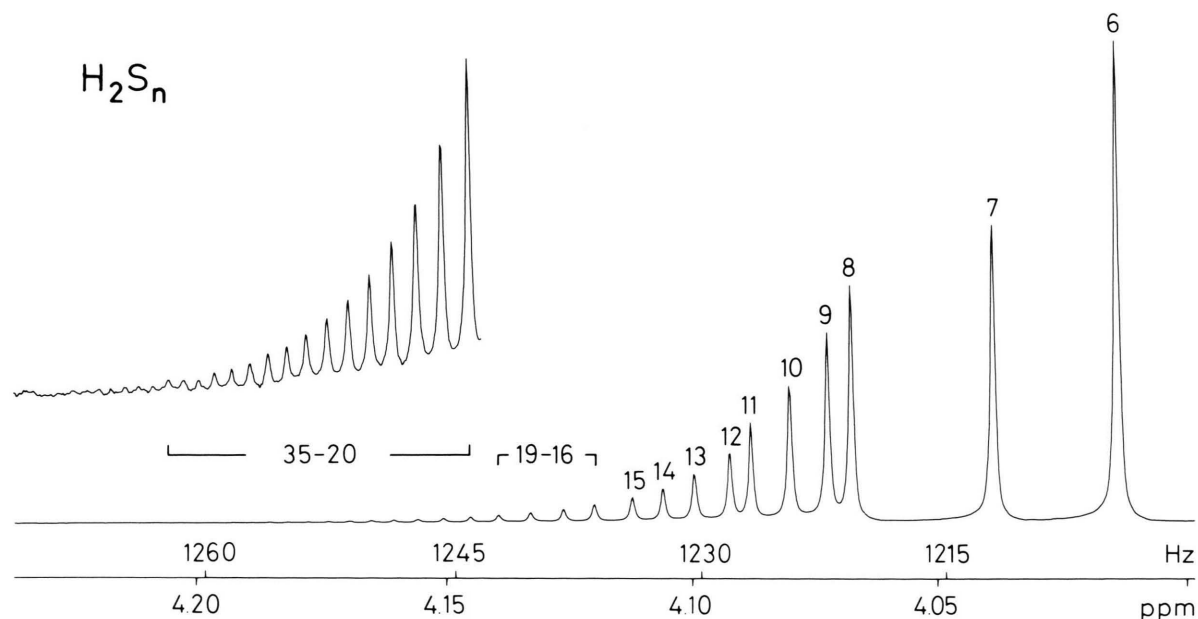
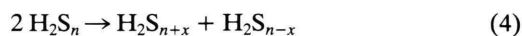


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (Teilspektrum der Sulfane H_2S_n mit $n > 5$) von Rohöl B, homogenes Gemisch aus Rohöl B: C_6D_6 : $\text{CS}_2 = 1:1:0,42$ bei 21°C , Meßfrequenz 300,13 MHz.

zu erfassen ist. Ermittelt man unabhängig den S_8 -Gehalt mit Hilfe von Raman-Messungen [16], so kann die Zusammensetzung von Rohölen vollständig bestimmt werden.

In Tab. II sind den entsprechenden Meßwerten für das gealterte Rohöl B die Werte eines frisch hergestellten Rohöls A, dessen NMR-Probe nach Verfahren 1 gelöst wurde, gegenübergestellt. Die relative Häufigkeit der Sulfane erreicht in beiden Rohölen beim H_2S_4 ein Maximum und nimmt mit wach-

sender Kettenlänge kontinuierlich ab. Die wichtigsten Unterschiede bestehen in der höheren Konzentration langkettiger Sulfane und S_8 in Rohöl B sowie einer Umkehr der relativen Häufigkeiten von H_2S_2 und H_2S . Obwohl Rohöl B nicht durch Alterung aus Rohöl A entstanden ist, sind die genannten Befunde nach den vorliegenden Erfahrungen im wesentlichen eine Folge der bei Lagerung über P_4O_{10} entsprechend Gl. (4) und Gl. (5).



Tab. II. Verteilung der Sulfane H_2S_n ^a und S_8 -Gehalt^b von Rohöl A und Rohöl B.

	Rohöl A		Rohöl B	
	$\delta(^1H)$	Mol.-%	$\delta(^1H)$	Mol.-%
H_2S	0,523	0,65	0,466	0,54
H_2S_2	2,499	0,94	2,414	0,50
H_2S_3	3,842	11,25	3,746	11,21
H_2S_4	3,899	28,91	3,799	27,28
H_2S_5	4,027	18,11	3,919	16,87
H_2S_6	4,120	12,91	4,014	11,06
H_2S_7	4,148	7,88	4,039	7,03
H_2S_8	4,177	5,18	4,067	4,87
H_2S_9	4,182	4,03	4,072	3,90
H_2S_{10}	4,195	2,62	4,080	3,12
H_2S_{11}	4,205	1,71	4,088	2,08
H_2S_{12}	4,212	1,20	4,092	1,57
H_2S_{13}	4,221	0,75	4,099	1,13
H_2S_{14}	4,229	0,53	4,106	0,81
H_2S_{15}	4,237	0,37	4,112	0,62
H_2S_{16}	4,246	0,26	4,120	0,46
H_2S_{17}	4,253	0,16	4,126	0,34
H_2S_{18}	4,261	0,14	4,133	0,26
H_2S_{19}	4,268	0,09	4,139	0,20
H_2S_{20}	4,274	0,07	4,145	0,15
H_2S_{21}	4,280	0,04	4,151	0,11
H_2S_{22}	4,286	0,03	4,156	0,09
H_2S_{23}	4,291	0,03	4,160	0,07
H_2S_{24}	4,296	0,02	4,165	0,06
H_2S_{25}	4,301	0,02	4,169	0,05
H_2S_{26}			4,735	0,04
H_2S_{27}			4,776	0,03
H_2S_{28}			4,181	0,03
H_2S_{29}			4,185	0,02
H_2S_{30}			4,189	0,02
H_2S_{31}			4,192	0,02
H_2S_{32}			4,196	0,02
H_2S_{33}			4,199	0,02
H_2S_{34}			4,202	0,01
H_2S_{35}			4,205	0,01
S_8		2,1		5,4

^a Durch Integration der 1H -NMR-Signale bestimmt. NMR-Probe Rohöl A: homogenes Gemisch Rohöl: $C_6D_6 = 3:2$; NMR-Probe Rohöl B: homogenes Gemisch Rohöl: $C_6D_6:CS_2 = 1:1:0,42$; ^b aus den Raman-Spektren ermittelt [6].

ablaufenden Disproportionierungsreaktionen. Beide Reaktionen können unter H_2S -Abgabe ($n-x = 1$ bzw. $n-8 = 1$) zu einer Erhöhung des Schwefelgehaltes – entweder in Form höherer Sulfane oder als S_8 – führen. Der Sulfanverteilung entsprechend ist die berechnete mittlere Kettenlänge $\bar{n}$ für Rohöl A ($\bar{n}=5,97$) deutlich größer als für Rohöl B ($\bar{n}=5,62$).

Spektren von lösungsmittelfreiem Rohöl sowie von CS_2 - und CCl_4 -Lösungen

Die 1H -NMR-Spektren von lösungsmittelfreiem Rohöl sowie von CS_2 - und CCl_4 -Lösungen (siehe Abb. 4) zeigen einen von den Spektren benzolischer Lösungen vollkommen verschiedenen Habitus. Die wesentlich geringere Zahl der Signale und die im Bereich höherer Sulfane auftretenden Intensitätssprünge lassen auf Signalüberlagerungen sowie gravierende Abweichungen von der für benzolische Lösungen charakteristischen Signalfolge schließen.

Tab. III. $\delta(^1H)$ -Werte^a von Rohöl A: ohne Lösungsmittel, 35-proz. in CS_2 und 13-proz. in CCl_4 ; ^b Meßtemperatur 21 °C, Meßfrequenz 300,13 MHz.

	$\delta(\text{ohne Lm.})$	$\delta(CS_2)$		$\delta(CCl_4)$
H_2S	1,172	0,861	H_2S	0,722
H_2S_2	2,965	2,762	H_2S_2	2,656
H_2S_3	4,318	4,111	H_2S_3	4,031
H_2S_4	4,326	4,138	H_2S_4	4,053
H_2S_5	4,448	4,259	H_2S_5	4,185
H_2S_6	4,499	4,338	H_2S_6	4,278
H_2S_7	4,511	4,349	H_2S_7	4,294
H_2S_8	4,515	4,363	H_2S_8	4,318
	4,453	4,339	H_2S_9	4,307
$H_2S_n (n \geq 9)$	bis	bis	H_2S_{10}	4,305
	4,495	4,347	H_2S_{11}	4,310

^a Alle δ -Werte relativ zu TMS intern;

^b bei 20 °C gesättigte Lösung aus einer Mischung Rohöl A: $CCl_4 = 1:1$.

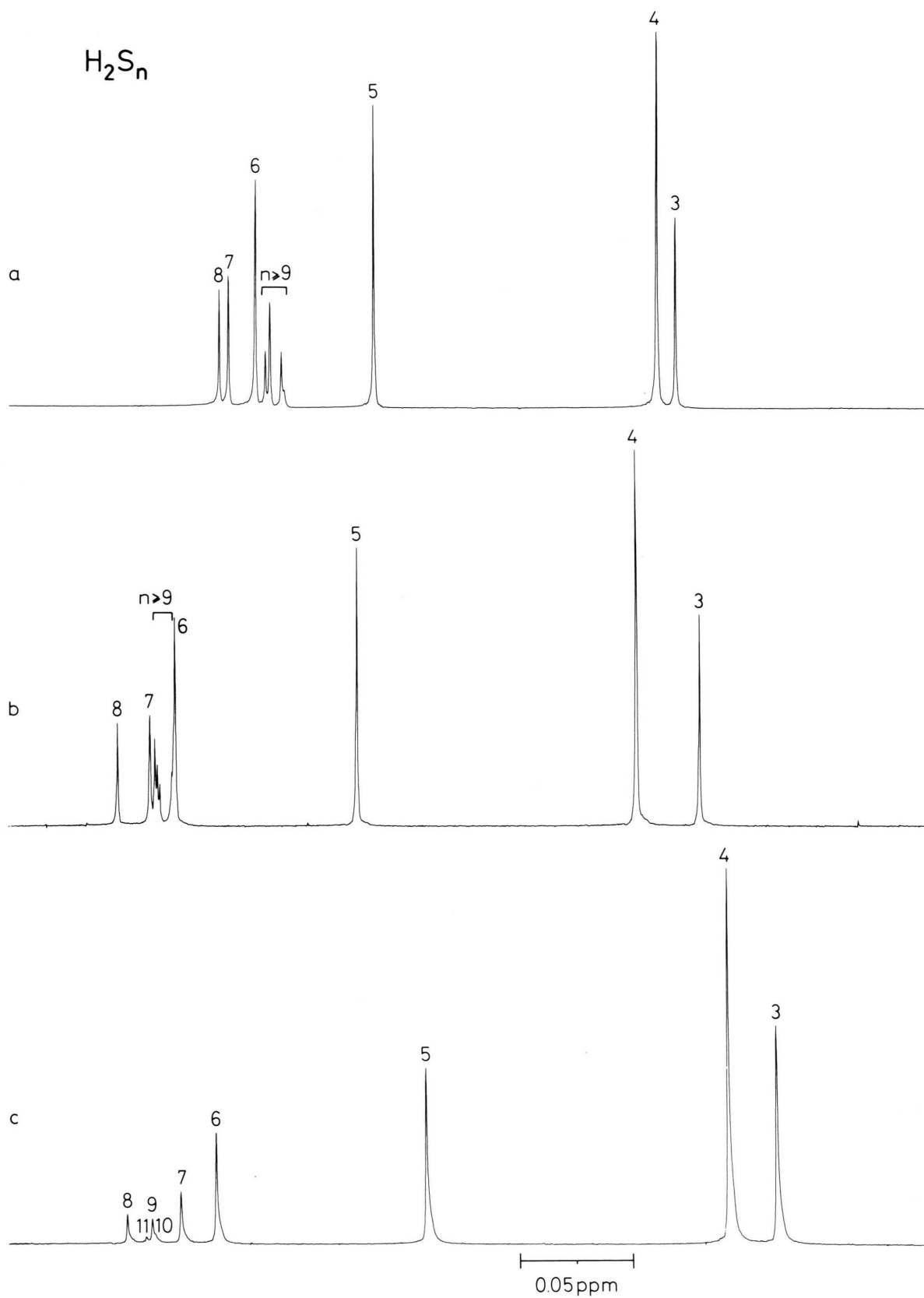


Abb. 4. 1H -NMR-Spektrum (Teilspektrum der Sulfane H_2S_n mit $n > 2$) von Rohöl A; a: lösungsmittelfrei; b: 35-proz. in CS_2 ; c: bei 20 °C gesättigte (13-proz.) Lösung aus einer Mischung Rohöl: $CCl_4 = 1:1$; Meßtemperatur 21 °C, Meßfrequenz 300,13 MHz.

Die getroffene Zuordnung ergibt sich aus der in drei unterschiedlichen Mischungsreihen von 1. Rohöl mit Benzol, 2. einer CS₂- mit einer C₆D₆-Lösung (beide 35-proz.) und 3. einer CCl₄- mit einer C₆D₆-Lösung (beide 13-proz.) gemessenen Abhängigkeit der $\delta(^1\text{H})$ -Werte vom jeweiligen Mischungsverhältnis sowie der Extrapolation dieser Meßdaten auf die Werte der benzolfreien Proben. Signalüberlagerungen in den Spektren der Meßreihen und die geringen Verschiebungsunterschiede der höheren Sulfan-homologen erlauben eine sichere Zuordnung nur bis zum H₂S₈ bzw. bis zum H₂S₁₁ im Falle der CCl₄-Lösung. Vollkommen gesichert ist jedoch das überraschende Ergebnis, daß in den Spektren der benzolfreien Proben H₂S₈ eindeutig die größte Tieffeldverschiebung aufweist und die höheren Homologen unter Umkehr der für benzolische Lösungen charakteristischen Signalfolge nach höherem Feld verschoben sind. Dies korrigiert die bisherige Zuordnung für CCl₄-Lösungen [18], der die Annahme fortschreitender Tieffeldverschiebung für zunehmende Kettenlänge der Sulfane zugrunde liegt. Insgesamt konnte im Vergleich zu früheren Messungen [17, 11a, 18] eine größere Zahl von Signalen registriert und zugeordnet werden.

Diskussion der Ergebnisse

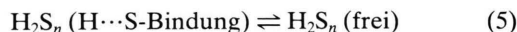
Die chemischen Verschiebungen der Sulfan-Protonen werden im wesentlichen von folgenden Faktoren beeinflusst:

1. Veränderung der diamagnetischen Abschirmung durch den -I-Effekt der Schwefelkette;
2. Anisotropie-Effekte, deren Größe von der Orientierung der Protonen zu benachbarten S—S- bzw. S—H-Bindungen abhängt;
3. Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen;
4. Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen.

Die beiden erstgenannten Effekte sind für die großen Verschiebungsdifferenzen zwischen den Sulfanen geringer Kettenlänge ausschlaggebend, da hier ein zusätzliches S-Atom einen großen Einfluß auf den Elektronenzug der Schwefelkette sowie auf die sterischen Verhältnisse in unmittelbarer Nachbarschaft der Protonen besitzt. Die Auswirkung des zusätzlichen S-Atoms nimmt jedoch mit wachsender Kettenlänge rasch ab. Außerdem sind beide Effekte gegenüber dem Medium, in dem sich die Sulfane be-

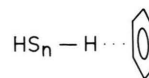
finden, weitestgehend invariant, so daß ihr Beitrag zu den beobachteten Lösungsmittel- und konzentrationsabhängigen Signalverschiebungen, die zur Identifizierung der höheren Sulfane führen, vernachlässigt werden kann.

Ein Einfluß von S—H...S-Brückenbindungen (Tieffeldverschiebung) auf die ¹H-Resonanz von Sulfanen wurde bereits von Muller und Hyne [18] nachgewiesen. Da es sich um sehr schwache Wechselwirkungen handelt, ist die Veränderung der δ -Werte durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes



sehr gering. Der maximal zu erwartende Effekt kann aus den in Tab. III angegebenen δ -Werten der Sulfane in Reinsubstanz und in verdünnter CCl₄-Lösung — Gl. (5) ist nach links bzw. durch den Verdünnungseffekt nach rechts verschoben — zu 0,45 ppm (H₂S) bis 0,20 ppm (H₂S₈) abgeschätzt werden. Obwohl die Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sulfanen mit wachsender Kettenlänge infolge ansteigender Polarität der S—H-Bindungen [23, 24] zunehmen sollte, werden die beobachteten Verschiebungsdifferenzen deutlich geringer. Dies läßt darauf schließen, daß die höheren Sulfane in zunehmendem Maße intramolekulare Brückenbindungen ausbilden, deren Häufigkeit in einem inerten Solvens nicht konzentrationsabhängig ist.

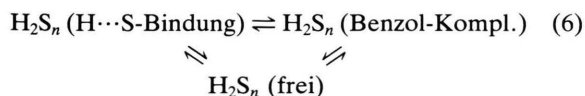
In verdünnter benzolischer Lösung tritt relativ zu den Werten der CCl₄-Lösung eine zusätzliche Hochfeldverschiebung der Sulfane von 0,48 ppm (H₂S) bis 0,63 ppm (H₂S₇) auf (vgl. Tabn. I und III), die nur durch einen für Aromaten charakteristischen Lösungsmittelleffekt erklärt werden kann. Benzol bildet mit polarisierbaren Molekülen schwache Komplexe [19], die im Falle der Sulfane ebenfalls auf Wasser-



stoffbrückenbindungen zurückzuführen sind, jedoch infolge der magnetischen Anisotropie des Benzols nicht zu einer Tieffeldverschiebung, sondern zu einer deutlichen Verschiebung nach hohem Feld führen müssen. Mit wachsender Kettenlänge nimmt die Polarisierbarkeit der S—H-Bindung zu [23, 24] und im Einklang damit auch die gemessene Verschiebungsdifferenz. Darüber hinaus kann der Benzol-

Komplex mit den intramolekularen Brückenbindungen konkurrieren und auch so eine zusätzliche Hochfeldverschiebung der Sulfane höherer Kettenlänge verursachen.

Zur Beschreibung der Verhältnisse in benzolischer Lösung muß Gl. (5) also wie folgt erweitert werden:



Die extrem hohe Signalaufftrennung in einer 35–45-proz. Lösung wird anhand dieses Schemas verständlich, wenn man berücksichtigt, daß von einer konzentrierten Rohsulfanlösung ausgehend mit steigendem Benzolanteil die Sulfane geringer Kettenlänge zunächst eine wesentlich stärkere Hochfeldverschiebung erfahren als ihre höheren Homologen (vgl. Tab. I). Nach Erreichen des oben genannten Konzentrationsbereiches kehrt sich dieser Trend allerdings um, und es resultiert eine Hochfeldverschiebung unter gleichzeitiger Verengung des gesamten Resonanzbereiches. Diese Konzentrationsabhängigkeit kann dadurch erklärt werden, daß zunächst die schwachen, intermolekularen $\text{S-H} \cdots \text{S}$ -Brückenbindungen der S-ärmeren Sulfane zugunsten des Benzol-Komplexes gespalten werden und erst anschließend bei erhöhter Benzol-Konzentration auch die stärkeren, teilweise intramolekularen Brückenbindungen der höheren Homologen.

Die durchgeführten NMR-Untersuchungen an Sulfanen in Benzol bzw. Benzol/ CS_2 als Lösungsmittel ermöglichten erstmals die vollständige Bestimmung der Kettenlängenverteilung in Sulfangemischen unterschiedlicher Zusammensetzung sowie den Nachweis der höheren Sulfane bis zum H_2S_{35} . Da die mit zunehmender Kettenlänge auftretende Tiefeldverschiebung für die höheren Sulfane nur sehr langsam abnimmt, ist die Nachweisgrenze beim H_2S_{35} noch nicht erreicht und kann bei Sulfangemischen entsprechender Zusammensetzung voraussichtlich noch wesentlich erhöht werden. Die hiermit geschaffene Möglichkeit zur Erfassung der Sulfanverteilung läßt bei gleichzeitiger Raman-spektroskopischer Bestimmung der S_8 -Konzentration präparative Studien, wie die gezielte Synthese von Sulfanen großer Kettenlänge und die Variation der Sulfanverteilung in Rohölen durch Modifizierung der Herstellungsbedingungen sowie auch Untersuchungen der Disproportionierungsreaktionen erneut reizvoll erscheinen.

Experimentelles

Alle Arbeiten mit Sulfanen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in fettfreien und mit konz. Salzsäure ausgekochten Glasgefäßen durchgeführt. Es wurde vermieden, Sulfane mit Schliffen oder scharfen Glaskanten in Berührung zu bringen.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren diente ein Kernresonanzspektrometer WM 300 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. Alle chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen, sie wurden in benzolfreien Proben direkt gegen TMS intern und in C_6D_6 -haltigen Lösungen gegen das infolge eines Deuterierungsgrads von 99% im Protonenspektrum stets vorhandene $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signal ($\delta = 7,15$) gemessen. Die Löslichkeit der Sulfane nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Um Störungen durch ausfallende Sulfan-Tröpfchen zu vermeiden, lag die Temperatur, bei der die gesättigten Lösungen hergestellt wurden, mit 20 °C stets unterhalb der Meßtemperatur von 21 °C.

Die Raman-Spektren wurden an dem Spektrometer Cary 82 (Krypton-Laser der Fa. Coherent Radiation) aufgenommen.

Rohsulfan A

Rohsulfan A wurde durch Säurezersetzung einer wäßrigen Lösung von Natriumpolysulfid der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_{5,5}$ nach einer Vorschrift von Fehér [8] wie folgt hergestellt:

In einem 1-l-Rundkolben werden 500 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 250 g Schwefel 3 h in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Schmelzen des Sulfids löst sich der Schwefel unter ständigem Rühren nahezu vollständig auf. Anschließend läßt man erkalten, verdünnt mit 400 ml Wasser, saugt vom Unlöslichen ab und füllt das Filtrat zu 1 l auf. Diese Lösung läßt man innerhalb 1,5 h unter kräftigem Rühren und Einhalten einer Reaktionstemperatur von ca. –15 °C in halbkonzentrierte Salzsäure, die aus 2 kg zerkleinertem Eis und 2 l konz. Salzsäure hergestellt wurde, eintropfen. Nach beendeter Zugabe und Absetzen des entstandenen gelben Öls wird die überstehende wäßrige Phase dekantiert. Das zurückbleibende Öl wird mit 1 N Salzsäure gewaschen, mit P_4O_{10} getrocknet und schließlich in einen Kolben umgefüllt, der zur Stabilisierung des Rohsulfans ebenfalls einige Spatelspitzen P_4O_{10} enthält.

Für die unmittelbar nach der Herstellung durchgeführten NMR- und Raman-Untersuchungen wurde das Rohöl diesem Kolben mit einer Glaspipette entnommen.

Rohöl B

Rohöl B wurde genau wie Rohöl A hergestellt, jedoch in einem verschlossenen Kolben 60 d bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über P_4O_{10} altern gelassen. Ein etwa entstehender H_2S -Überdruck konnte über den mit einer Stahlfeder locker gehaltenen Schliffstopfen entweichen.

Disulfan und Trisulfan

H_2S_2 und H_2S_3 wurden nach Fehér *et al.* durch Kracken von Rohsulfan dargestellt und anschließend destillativ gereinigt [8, 9a].

Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octasulfan

Die Sulfane H_2S_n ($n = 4$ bis 8) wurden durch aufbauende Kondensation aus H_2S (Industriegas der Fa. Gerling, Holz & Co.) bzw. H_2S_2 und den Chlorsulfanen S_nCl_2 ($n = 1$ bis 5) nach Fehér *et al.* [8, 11a, b] jedoch unter Reduzierung der jeweils eingesetzten

Substanzmengen auf 1/10 der Literaturwerte dargestellt.

Nonasulfan

0,80 g (3,46 mmol) frisch dargestelltes Dichlorpentasulfan, S_5Cl_2 , [8, 25] wurden bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam in 4,58 g (69,25 mmol, 10-facher Überschuß) frisch destilliertes H_2S_2 eingetropft. Nach Beendigung der HCl -Entwicklung läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 15 min nach. Das in ca. 70-proz. Reinheit entstandene H_2S_9 (NMR-spektroskopische Reinheitskontrolle, Hauptnebenprodukte: H_2S_8 und H_2S_{10}) wurde wegen seiner Empfindlichkeit gegenüber Disproportionierung unmittelbar in dem überschüssigen H_2S_2 als Lösungsmittel zur Identifizierung des H_2S_9 -Signals im ^1H -NMR-Spektrum von Rohsulfan eingesetzt.

Frau Professor Dr. M. Baudler danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] F. Fehér und W. Laue, Z. Naturforsch. **8b**, 687 (1953).
 - [2] C. W. Scheele, Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, S. 153, Upsala, Leipzig 1777.
 - [3] a) J. Bloch und F. Höhn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1946 (1908);
b) F. Fehér und W. Laue, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 103 (1956);
c) H. P. Meissner, E. R. Conway und H. S. Mickley, Ind. Eng. Chem. **48**, 1347 (1956).
 - [4] O. v. Deines, Liebigs Ann. Chem. **440**, 213 (1924).
 - [5] a) O. v. Deines, Z. Anorg. Allg. Chem. **177**, 124 (1928);
b) O. v. Deines und G. Elstner, *ibid.* **191**, 340 (1930).
 - [6] a) F. Fehér und E. Heuer, Angew. Chem. **A59**, 237 (1947);
b) F. Fehér, E. Schliep und H. Weber, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **57**, 916 (1953).
 - [7] a) F. Fehér, W. Laue und J. Kraemer, Z. Naturforsch. **7b**, 574 (1952);
b) F. Fehér, W. Laue und J. Kraemer, Z. Anorg. Allg. Chem. **281**, 151 (1955).
 - [8] F. Fehér, in G. Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl. Bd. 1, S. 356, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975.
 - [9] M. Mills und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. **1928**, 2326.
 - [10] a) F. Fehér und M. Baudler, Z. Anorg. Chem. **253**, 170 (1947);
b) *ibid.* **254**, 251 (1947);
c) *ibid.* **254**, 289 (1947);
d) *ibid.* **258**, 132 (1949);
e) F. Fehér, W. Laue und G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 113 (1956).
 - [11] a) F. Fehér und G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. **288**, 123 (1956);
b) F. Fehér und W. Kruse, *ibid.* **293**, 302 (1957);
c) E. Muller und J. B. Hyne, Can. J. Chem. **46**, 2341 (1968).
 - [12] F. Fehér und R. Berthold, Z. Anorg. Allg. Chem. **290**, 251 (1957).
 - [13] F. Fehér und M. Baudler, Z. Elektrochem. **47**, 844 (1941).
 - [14] B. P. Winnewisser und M. Winnewisser, Z. Naturforsch. **23a**, 832 (1968).
 - [15] H. Wieser, P. J. Krueger, E. Muller und J. B. Hyne, Can. J. Chem. **47**, 1633 (1969).
 - [16] R. Steudel und H.-J. Mäusle, Z. Anorg. Allg. Chem. **457**, 165 (1979).
 - [17] H. Schmidbaur, M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **97**, 3374 (1964).
 - [18] E. Muller und J. B. Hyne, Can. J. Chem. **46**, 3587 (1968).
 - [19] J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 258. Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 1965.
 - [20] F. Fehér und H. Weber, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **61**, 285 (1957).
 - [21] E. Muller und J. B. Hyne, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1907 (1969).
 - [22] F. Fehér und G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem. **292**, 210 (1957).
 - [23] B. Meyer, L. Peter und K. Spitzer, Inorg. Chem. **16**, 27 (1977).
 - [24] M. Trsic und W. G. Laidlaw, Int. J. Quantum Chem. **17**, 969 (1980).
 - [25] F. Fehér, J. Goebell und F.-R. Minz, Z. Anorg. Allg. Chem. **342**, 146 (1966).