

Über Chalkogenocarbonate. XXXII<sup>1)</sup>

## Untersuchungen über Dithiocarbamidsäure $SC(SH)(NH_2)$ <sup>2)</sup>

### 1. Darstellung und Eigenschaften der freien Säure

Von G. GATTOW und V. HAHNKAMM<sup>3)</sup>

Mit 9 Abbildungen

#### Inhaltsübersicht

Farbloses  $NH_4[SC(S)(NH_2)]$  wandelt sich bei  $63 \pm 1^\circ C$  endotherm reversibel in eine Hochtemperaturform um, die bei  $99 \pm 2^\circ C$  unter Zersetzung schmilzt.

Tiefemperaturmodifikation ( $\alpha$ ) bei  $20^\circ C$ :

$$a = 5,65 \pm 0,02 \text{ \AA}, b = 8,28 \pm 0,02 \text{ \AA}, c = 10,66 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$Pbcm \text{ oder } Pbc2_1; Z = 4; d_4^{20} = 1,451 \pm 0,003 \text{ g/ml}; d_R^{20} = 1,46_8 \text{ g/ml.}$$

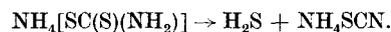
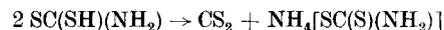
Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ ) bei  $20^\circ C$  (metastabil):

$$a = 11,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, b = 9,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, c = 9,33 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$Imam \text{ oder } Im2; Z = 8; d_4^{20} = 1,450 \pm 0,003 \text{ g/ml}; d_R^{20} = 1,44_8 \text{ g/ml.}$$

Die Dithiocarbamidsäure wurde durch Umsetzen von  $NH_4[SC(S)(NH_2)]$  mit konzentrierter  $HCl$  bei  $0^\circ C$  hergestellt und mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Das IR- und UV-Spektrum wurden aufgenommen, die Löslichkeit in nichtwässrigen Lösungsmitteln wurde untersucht.

$SC(SH)(NH_2)$  zerfällt in zwei Schritten



Über die Strukturen von  $SC(SH)(NH_2)$  und  $[SC(S)(NH_2)]^-$  wird diskutiert.

#### Summary

Colourless  $NH_4[SC(S)(NH_2)]$  undergoes an endothermic reversible transformation at  $63 \pm 1^\circ C$ ; melting point  $99 \pm 2^\circ C$  (decomposition). — X-ray data see „Inhaltsübersicht“.

<sup>1)</sup> XXXI. Mitt.: V. HAHNKAMM, G. KIEL u. G. GATTOW, *Naturwissenschaften* **55**, 80 (1968).

<sup>2)</sup> G. GATTOW u. V. HAHNKAMM, *Angew. Chem.* **78**, 334 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 316 (1966).

<sup>3)</sup> Vorliegende Publikation enthält Teile der Diplomarbeit V. HAHNKAMM, Göttingen 1965; sowie der Dissertation V. HAHNKAMM, Mainz 1968.

Dithiocarbamic acid,  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$ , has been prepared by interaction between  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  and concentrated  $\text{HCl}$  at  $0^\circ\text{C}$ . The properties of  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  are described.

The structures of  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  and  $[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]^-$  are discussed.

Während über substituierte Dithiocarbamidsäuren  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NR}'\text{R}'')$  zahlreiche Untersuchungen<sup>4)5)</sup> vorliegen, ist die unsubstituierte Säure  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  kaum charakterisiert worden; ihre Existenz wird manchmal überhaupt in Frage gestellt.

ZEISE<sup>6)</sup> stellte als erster das Ammoniumdithiocarbamat her, DEBUS<sup>7)</sup> präparierte zahlreiche Schwermetallsalze. Die Verbesserung und Vereinfachung der Darstellung des Ammoniumdithiocarbamats gelangen FREUND und BACHRACH<sup>8)</sup>. DELÉPINE<sup>9)</sup> beschäftigte sich mit dem „Pseudosalz“-Charakter der Schwermetallsalze, während PARRI<sup>10)</sup> die Verwendbarkeit der Dithiocarbamate für die chemische Analytik erkannte. Allerdings arbeitete er mit verunreinigtem Ammoniumdithiocarbamat (Trithiocarbonat), so daß erst GUTZEIT<sup>11)</sup> und DUBSKÝ<sup>12)</sup> die praktische Anwendung als analytisches Reagenz ermöglichten. In neuerer Zeit sind zahlreiche verbesserte Darstellungsmethoden für das Ammoniumdithiocarbamat entwickelt worden<sup>13-15)</sup>.

MULDER<sup>16)</sup> will aus einer konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes in Wasser unter Abkühlung auf  $0-10^\circ\text{C}$  nach Zusatz von Salzsäure die Dithiocarbamidsäure als farblose, nadelförmige Kristalle mit sauren Eigenschaften erhalten haben. HANTZSCH und BUCERIUS<sup>17)</sup> führten Leitfähigkeitsmessungen in wäßrigen Lösungen durch und bestimmten die Dissoziationskonstante der freien Säure.

Wegen der technischen Bedeutung<sup>4)</sup> von Dithiocarbamaten wurden zahlreiche Methoden zu ihrer Bestimmung entwickelt. Die meisten Autoren gehen davon aus, die Dithiocarbamate

4) Vgl. G. D. THORN u. R. A. LUDWIG, „The Dithiocarbamates and Related Compounds“, Amsterdam-New York 1962.

5) Nähere Einzelheiten bei V. HAHNKAMM, Diplomarbeit Göttingen 1965.

6) W. ZEISE, Schweiggers *J. Chem. u. Physik* **41**, 100, 176 (1824).

7) H. DEBUS, Liebigs *Ann. Chem.* **73**, 26 (1850).

8) M. FREUND u. G. BACHRACH, Liebigs *Ann. Chem.* **285**, 201 (1895).

9) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim. France* [4] **27**, 470 (1901).

10) W. PARRI, *Giorn. Farmac. Chim. Sci. affini* **73**, 177 (1922).

11) G. GUTZEIT, *Helv. chim. Acta* **12**, 733 (1929).

12) J. V. DUBSKÝ, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **9**, 425 (1937).

13) R. A. MATHES, U.S.P. 2117619 vom 17. 5. 1938; U.S.P. 2023370 vom 12. 7. 1938; U.S.P. 2207627 vom 9. 7. 1940; *Inorg. Syntheses* **3**, 48 (1950); F. Y. BERAU u. M. C. SÁNCHEZ, *An. Física Quím. [Madrid]* **41**, 263 (1945).

14) W. H. HILL u. D. J. SALLEY, U.S.P. 2235747 vom 18. 3. 1941.

15) B. MACHAN u. J. SUCHARDA, *Czechoslov. Patent* 105068 vom 15. 9. 1962.

16) E. MULDER, *J. prakt. Chem.* **103**, 178 (1868); Liebigs *Ann. Chem.* **168**, 228 (1873).

17) A. HANTZSCH u. W. BUCERIUS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 793 (1926).

zu zersetzen und das entstehende  $\text{CS}_2$  zu bestimmen<sup>18)</sup>). Daneben sind aber auch titrimetrische<sup>19)</sup>, gaschromatographische<sup>20)</sup> und polarographische<sup>21)</sup> Verfahren beschrieben worden.

## I. Darstellung und Eigenschaften des Ammoniumdithiocarbamats

Das Ammoniumdithiocarbamat ist ein farbloses, kristallines, nichthygroscopisches Salz, das unter Zersetzung bei  $99 \pm 2^\circ\text{C}$  schmilzt. Alle Autoren, die bisher das Salz untersuchten, beschreiben es als zitronengelb<sup>6)</sup><sup>13)</sup>. Der Schmelzpunkt der gelben Form liegt zwischen  $92\text{--}96^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung)<sup>13)</sup>. Erst COUCOUVANIS und FACKLER<sup>22)</sup> stellten kürzlich unabhängig von uns farbloses  $\text{NH}_4^+$ -Dithiocarbamat dar.

Die farblose und die gelbe Form sind analytisch, röntgenographisch und IR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden. In seiner chemischen Reaktionsfähigkeit, z. B. mit Dicarbonsäurechloriden, ist das farblose Salz merklich träger. Die Verunreinigungen, die die Gelbfärbung hervorrufen, konnten bisher nicht identifiziert werden. — Alkali- oder Erdalkalimetalldithiocarbamate sind bisher nicht bekannt.

Da die freie Dithiocarbaminsäure durch Ansäuren mit  $\text{HCl}$  aus dem Ammoniumsalz gewonnen wird, muß sich letzteres in größeren Mengen einfach herstellen lassen. Als zweckmäßigste Methode für den Laborbedarf erwies sich das von FREUND und BACHRACH<sup>8)</sup> beschriebene Verfahren.

Arbeitsvorschrift  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$ : In 50 ml 96proz. Äthanol wird etwa eine Stunde lang ein mittelstarker Strom von gereinigtem Ammoniak eingeleitet. Diese Lösung wird mit weiteren 50 ml 96proz. Äthanol verdünnt und mit 14 g  $\text{CS}_2$  versetzt. Nach dem Umschütteln wird die Mischung bei etwa  $20^\circ\text{C}$  an einem Ort, der nicht dem direkten Tageslicht ausgesetzt ist<sup>23)</sup>, der Auskristallisation überlassen. Obwohl die Reaktion exotherm<sup>13)</sup> ist, kann hier auf eine Kühlung verzichtet werden, da sich die Kristallisation über einen genügend großen Zeitraum erstreckt. Danach wird über eine Porzellannutsche abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Das so erhaltene Salz ist gelb. Durch Umkristallisation aus Äthanol wird die farblose Form gewonnen. — Ausbeute: etwa 45% der Theorie bezogen auf  $\text{CS}_2$ .

Analyse: Die Schwefelbestimmung erfolgte nach vorheriger Oxydation mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (WURZSCHMITT<sup>24)</sup>) gravimetrisch als  $\text{BaSO}_4$ . Das  $\text{CS}_2$  wurde durch Kochen des Ammoniumdithiocarbamats mit verdünntem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgetrieben, in methanolischer  $\text{KOH}$  aufgefangen und jodometrisch bestimmt<sup>25)</sup>. Bestimmung des  $\text{NH}_4^+$ -Gehaltes nach KJELDAHL. — Ergebnis: 58,1% S, 69,0%  $\text{CS}_2$ , 16,3%  $\text{NH}_4^+$  (berechnet: 58,2% S, 69,1%  $\text{CS}_2$ , 16,4%  $\text{NH}_4^+$ ).

<sup>18)</sup> Zum Beispiel D. G. CLARKE, *Analytic. Chem.* **23**, 1842 (1951); R. PAYFER, *J. Assoc. off. agric. Chemists* **38**, 534 (1955); H. L. PEASE, *J. Assoc. off. agric. Chemists* **40**, 1133 (1957); H. ROTH, *Angew. Chem.* **73**, 167 (1961).

<sup>19)</sup> Zum Beispiel C. N. V. NAMBURY, *J. Indian chem. Soc.* **34**, 909 (1957).

<sup>20)</sup> Zum Beispiel C. BIGHI, *Ann. Chimica* **53**, 1061 (1963).

<sup>21)</sup> Zum Beispiel P. NAGNIOT, *Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux T. XXVIII* Nr. 4, 365(1960).

<sup>22)</sup> D. COUCOUVANIS u. I. P. FACKLER, *Inorg. Chem. [Washington]* **6**, 2047 (1967).

<sup>23)</sup> Hierdurch wird die Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$  weitestgehend verhindert.

<sup>24)</sup> B. WURZSCHMITT, *Mikrochemie* **36/37**, 769 (1951).

<sup>25)</sup> Vgl. G. GATTOW u. B. KREBS, *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 143 (1963).

Das Molekulargewicht des  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt. Dabei wurde vorausgesetzt, daß bei hinreichender Verdünnung eine vollständige Dissoziation<sup>26)</sup> eintritt. Daß dieses erlaubt ist zeigt sich darin, daß bei abnehmender Konzentration das Molekulargewicht einen minimalen Wert erreicht, der bei noch größerer Verdünnung ( $< 0,2 \text{ Mol/Liter}$ ) nicht unterschritten wird (Abb. 1). Der Mittelwert aus fünf Bestimmungen ergab  $109,7 \pm 0,9$  (theoretisch 110,2).

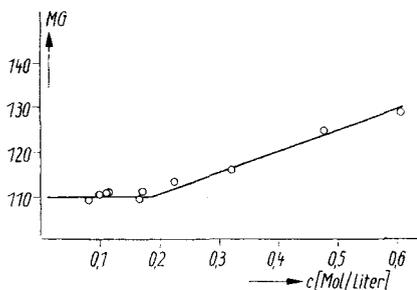


Abb. 1. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung von  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  in Wasser

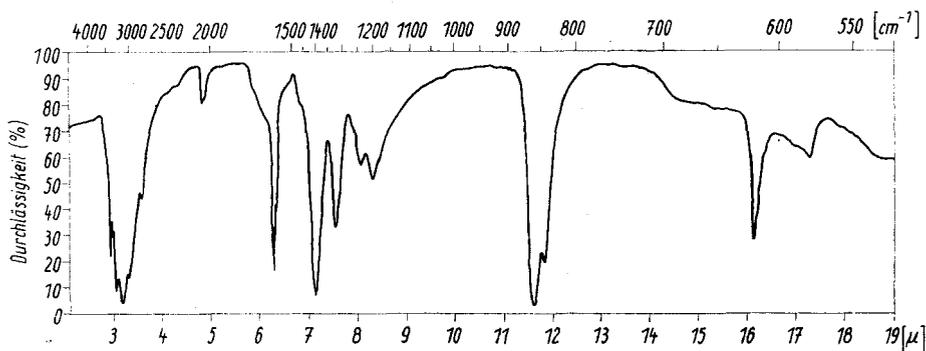


Abb. 2. IR-Spektrum von  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$

IR-Spektrum: Das Infrarotspektrum des  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  wurde als KBr-Preßling aufgenommen. Gemessen wurde mit einem Lertz-Spektrographen in einem Bereich von  $530 \text{ cm}^{-1}$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum (Abb. 2) zeigt Banden mit Maxima bei folgenden Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>27)</sup>: 3300 und 3250 (st, nicht aufgelöst), 3150 und 3010 (sst, nicht aufgelöst), 2060 (s), 1590 und 1570 (st, nicht aufgelöst), 1395 (st), 1322 (m), 1238 und 1200 (m, nicht aufgelöst), 860 und 844 (sst, nicht aufgelöst), 619 (st), 579 (m).

Bei der mikroskopischen Bestimmung des Schmelzpunktes von farblosem  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  wurde beobachtet, daß die Kristalle bei  $63 \pm 1^\circ \text{C}$  polykristallin zerfallen und bei  $99 \pm 2^\circ \text{C}$  schmelzen. Differentialthermoanalytische Untersuchungen (vgl. Abb. 3) ergaben einen endothermen Peak mit

<sup>26)</sup> Dissoziation nach:  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)] \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + [\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]^-$ .

<sup>27)</sup> Es bedeuten: s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

einem Maximum bei  $65^\circ\text{C}^{28}$ ). Bei vorherigem kurzzeitigem Erhitzen des Salzes auf etwa  $70^\circ\text{C}$  konnte dieser Peak nicht mehr beobachtet werden; nach etwa 24 Stunden trat er jedoch wieder auf. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der erhitzten und der nicht erhitzten Form zeigten unterschiedliche Röntgeninterferenzmuster (vgl. Abb. 4). Chemisch-analytisch und IR-spektroskopisch unterscheiden sich diese beiden Formen nicht.

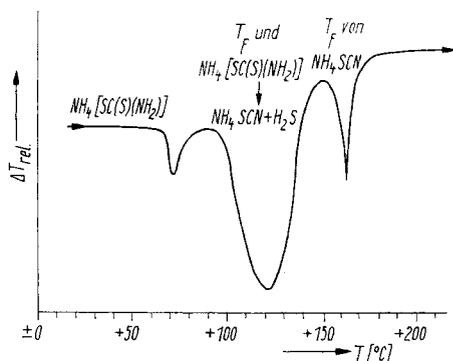


Abb. 3. Differentialthermodiagramm von  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$

Hieraus folgt, daß sich das Ammoniumdithiocarbamat bei  $63 \pm 1^\circ\text{C}$  endotherm reversibel in eine Hochtemperaturmodifikation ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) umwandelt, die bei  $99 \pm 2^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmilzt. Bei weiterer Temperaturerhöhung beobachtet man den Schmelzpunkt des  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (vgl. Abb. 3) bei etwa  $149^\circ\text{C}$  in Übereinstimmung zu Literaturangaben.

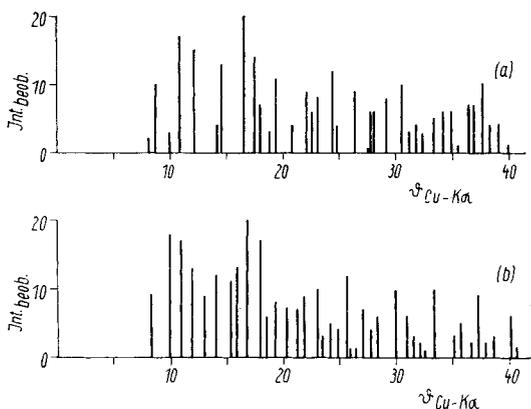
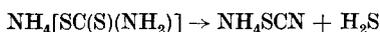


Abb. 4. Debyeogramme von  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  bei  $20^\circ\text{C}$ . a) Tieftemperaturmodifikation, b) Hochtemperaturmodifikation

Eine weitere Beobachtung läßt sich hiernach befriedigend deuten: Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Stufe des Dithiocarbaminsäure-Zerfalls<sup>2)</sup> (siehe weiter unten; vgl. Abb. 9) nach



<sup>28)</sup> Für gelbes  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  lag das Maximum bei etwa  $55^\circ\text{C}$ .

wurde ein Knick im Kurvenverlauf bei  $53 \pm 1^\circ\text{C}$  festgestellt. Die Aktivierungsenergie der Umwandlung ergibt sich aus der Differenz der Aktivierungsenergien des Zerfalls der Tief- und Hochtemperaturmodifikation zu  $18,9 \pm 0,6 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

Eine Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation findet ebenfalls bei Einwirkung von Röntgenstrahlen statt. Eine etwa zweitägige Bestrahlung von gepulvertem  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  in der Pulverkamera führte über Zwischenstufen zum Röntgeninterferenzmuster der Hochtemperaturmodifikation. Die Umwandlung von Einkristallen findet augenblicklich statt.

Nach CAPACCHI et al.<sup>29)</sup> besitzt das  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  rhombische Symmetrie. Unter Verwendung der Daten von CAPACCHI<sup>29)</sup> läßt sich das nach der Pulvermethode erhaltene Röntgeninterferenzmuster der Tieftemperaturmodifikation ( $\alpha$ ) nach einem früher beschriebenen Verfahren<sup>30)</sup> rhombisch indizieren:

$$a = 5,65 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 8,28 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 10,66 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Raumgruppe: Pbcm oder Pbc2<sub>1</sub>; röntgenographische Dichte:  $d_{\text{R}}^{20} = 1,46_8 \text{ g/ml}$  für  $Z = 4$ ; experimentelle Dichte<sup>31)</sup>:  $d_4^{20} = 1,451 \pm 0,003 \text{ g/ml}$ . Die Werte stimmen mit den Angaben der italienischen Autoren<sup>29)</sup> überein.

Einkristalle des Ammoniumdithiocarbamats wurden mit Drehkristall-, Äquator-WEISSENBERG- und equi-inclination-WEISSENBERG-Aufnahmen (um [010]; jeweils  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung) und Precession-Aufnahmen (parallel [001] und [100];  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung) untersucht. Aus den Ergebnissen folgt, daß die bei  $20^\circ$  thermodynamisch metastabile Hochtemperaturform ( $\beta$ ) des  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  rhombisch kristallisiert und die Gitterdimensionen

$$a = 11,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 9,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 9,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

besitzt (bei  $20^\circ\text{C}$ ).

Mit der Dichte<sup>31)</sup>  $d_4^{20} = 1,450 \pm 0,003 \text{ g/ml}$  errechnen sich  $Z = 8$  Formeleinheiten in der Elementarzelle (röntgenographische Dichte  $d_{\text{R}}^{20} = 1,44_8 \text{ g/ml}$ ). Aus den Auslöschungsbedingungen [(hkl) nur mit  $h + k + l = 2n$ , (hk0) nur mit  $h + k = 2n$ , (0kl) nur mit  $k + l = 2n$ , (h0l) nur mit  $h = 2n$  und  $l = 2n$  vorhanden] folgt die Raumgruppe Im3 (Nr. 74) oder Im2 (Nr. 46). Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß die tatsächliche Symmetrie monoklin (pseudorhombisch) mit  $\beta = 90,0 \pm 0,2^\circ$  ist; als charakteristische Raumgruppen kommen dann I2/a (Nr. 15) und Ia (Nr. 9) in Frage.

<sup>29)</sup> L. CAPACCHI, M. NARDELLI u. A. VILLA, Chem. Commun. **1966**, 441; L. CAPACCHI, A. C. VILLA, M. FERRARI u. M. NARDELLI, Ricerca sci. **37**, 993 (1967).

<sup>30)</sup> G. GATTOW u. H. PIOTTER, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 1 (1965).

<sup>31)</sup> Bestimmt nach der Schwebemethode unter Verwendung von  $\text{CCl}_4$ - $\text{ClH}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ - bzw.  $\text{CCl}_4$ -n-Heptan-Mischungen.

## II. Dithiocarbamidsäure

Nach Angaben von MULDER<sup>16)</sup> soll die freie Dithiocarbamidsäure eine farblose, feste Substanz sein. Weitere Eigenschaften sind kaum bekannt (vgl.<sup>16)17)</sup>).

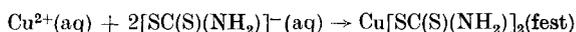
### 1. Darstellung des SC(SH)(NH<sub>2</sub>)

Bei der Darstellung der freien Säure geht man grundsätzlich vom Ammoniumsalz aus und säuert dieses an. MULDER<sup>16)</sup> gibt an, man solle eine konzentrierte wäßrige Lösung von NH<sub>4</sub>[SC(S)(NH<sub>2</sub>)] auf 0–10°C abkühlen und mit HCl versetzen. Diese Arbeitsvorschrift ist so oberflächlich, daß sie zu sehr schlechten Ergebnissen führte. Unter diesen Bedingungen scheiden sich nur geringe Mengen eines flockigen Körpers oder Gemische der Säure mit CS<sub>2</sub> als farbloses Öl ab, wie sie schon DEBUS<sup>7)</sup> beschrieben hat.

In systematischen Versuchen wurden die Bedingungen festgelegt, die zu definierten Substanzen und zu brauchbaren Ausbeuten führen:

Arbeitsvorschrift: In einem Becherglas werden 2 g NH<sub>4</sub>[SC(S)(NH<sub>2</sub>)] in 16,5 ml H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden tropfenweise unter Rühren 1,4 ml ebenfalls auf 0°C gekühlte konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und die Mischung etwa 15 Minuten bei 0°C zum Auskristallisieren stehen gelassen. Der kristalline Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen, anschließend im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und dann in einem verschlossenen Röhrchen bei etwa –70°C aufbewahrt. Es ist jedoch ratsam, nur soviel Substanz herzustellen, wie an einem Tag weiterverarbeitet werden kann. — Ausbeute: etwa 45% der Theorie bezogen auf NH<sub>4</sub>[SC(S)(NH<sub>2</sub>)].

Die nach den üblichen Methoden der organischen Chemie durchgeführten Analysen<sup>32)</sup> ergaben für das SC(SH)(NH<sub>2</sub>): 13,04% C; 3,28% H; 15,29% N; 68,65% S; theoretisch: 12,90% C, 3,25% H, 15,05% N, 68,80% S. — Zusätzlich wurde die Dithiocarbamidsäure mit 0,1 n Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Lösung nach



konduktometrisch titriert. Die Ergebnisse führen auf ein Gehalt an 99,9 ± 0,3% SC(SH)(NH<sub>2</sub>) in den hergestellten Substanzen.

### 2. Eigenschaften des SC(SH)(NH<sub>2</sub>)

Die Dithiocarbamidsäure ist eine farblose, in feinen Nadeln kristallisierende Substanz, die in wäßriger Lösung eine deutlich saure Reaktion<sup>33)</sup> zeigt. Sie ist sowohl in fester als auch in gelöster Form relativ instabil und muß daher bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden.

Die Dichte des SC(SH)(NH<sub>2</sub>) wurde zu  $d_4^{20} = 1,479 \pm 0,001$  g/ml bestimmt<sup>31)</sup>. Dithiocarbamidsäure schmilzt bei 35,7 ± 0,4°C unter Zersetzung (vgl. weiter unten).

<sup>32)</sup> Anfertigung der Analysen durch das Mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen.

<sup>33)</sup> G. GATTOW u. V. HAHNKAMM, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Da wegen der Zersetzlichkeit nicht von Zimmertemperatur an kontinuierlich erhitzt werden konnte, wurde durch Vorversuche ein grober Schmelzpunkt von  $36 \pm 2^\circ\text{C}$  festgestellt. Die Feinbestimmungen wurden dann so ausgeführt, daß das Gerät zur Bestimmung des Schmelzpunktes auf etwa  $33^\circ\text{C}$  vorgewärmt wurde. Dann wurden in das mitaufgeheizte Schmelzpunktröhrchen einige Kriställchen der Säure gefüllt und das Röhrchen mit einer Geschwindigkeit von etwa  $0,4$  Grad/Min. weiter erwärmt. Das Schmelzintervall war in keinem Fall größer als  $0,4^\circ\text{C}$ . Aus vier Ansätzen der Säure wurden jeweils drei Bestimmungen durchgeführt.

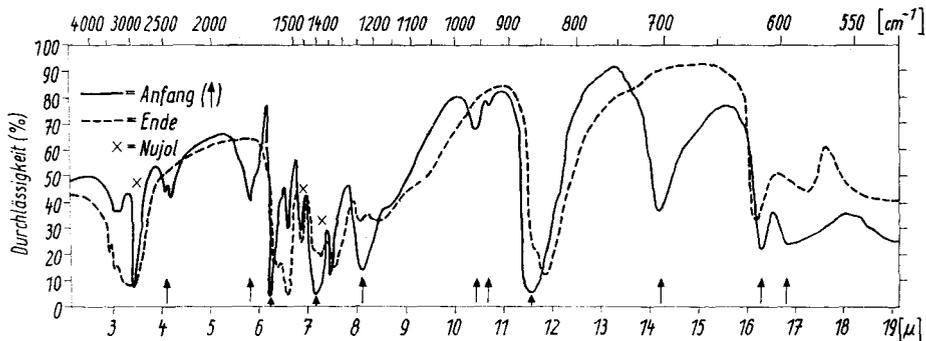


Abb. 5. IR-Spektrum von  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$

Das IR-Spektrum der Dithiocarbamidsäure zeigt Absorptionsbanden mit Maxima bei folgenden Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>27)</sup> (vgl. Abb. 5): 3300 und 3230 (st, nicht aufgelöst), 2470 und 2380 (m, nicht aufgelöst), 1725 (m), 1610 (st), 1400 (st), 1235 (st), 957 (m), 938 (s), 866 (sst), 704 (st), 614 (m), 594 (s).

Das Infrarotspektrum der Dithiocarbamidsäure wurde in Nujol und Hostafion-Öl aufgenommen. Gemessen wurde mit einem LEITZ-Spektrographen in einem Bereich von  $530\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Da hierbei gemäß der Reaktion (vgl. weiter unten)



auch Absorptionen der Zersetzungsprodukte auftraten, wurden die Änderungen der Peak-Intensitäten über mehrere Stunden kontinuierlich aufgenommen; Abb. 5 zeigt Anfangs- und Endzustand. Die Absorptionsbanden steigender Intensität konnten eindeutig als solche der Zersetzungsprodukte identifiziert werden, die abnehmender Intensität wurden dem  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  zugeordnet.

Im sichtbaren und UV-Bereich zeigen etwa  $10^{-4}$  m wäßrige Lösungen von  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  und  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  eine Absorption mit dem Maximum bei  $340\text{ m}\mu$ , was auf eine vollständige Dissoziation der Säure hindeutet.

Analoge Ergebnisse wurden mit alkoholischen Lösungen erhalten. — Bei  $0,5 \cdot 10^{-4}$  m wäßrigen Lösungen von  $\text{Cu}[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]_2$  liegt das Maximum der Absorption bei  $325\text{ m}\mu$ .

Die Löslichkeit der Dithiocarbamidsäure steigt mit der Polarität des Lösungsmittels; in unpolaren Lösungsmitteln ist sie praktisch unlöslich.

Sehr gut löslich in Wasser, Äthanol, N,N-Dimethylformamid, Formamid. Gut löslich in Äthylenglykol, Isoamylalkohol, n-Propanol, Methanol, Glycerin, Ameisensäure, Milchsäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigsäureisopropylester, Ameisensäureäthylester, Dimethylsulfoxid. Weniger löslich in Allylbromid, Dioxan, n-Butanol, Cyclohexanol, Isopropanol. Praktisch unlöslich in n-Pentan, Benzol, n-Hexan, Cyclohexan,  $\text{CCl}_4$ , Decahydronaphthalin, n-Heptan, Mesitylen, Petroleum.

Darüber hinaus gibt es zahlreiche Lösungsmittel, in denen das  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  löslich zu sein scheint, mit denen aber sofort eine Reaktion mit dem Solvens eintritt und ein schwerlösliches Produkt gebildet wird. Die Reaktionsprodukte wurden nicht identifiziert. Solche Lösungsmittel sind z. B.: Nitromethan, Essigsäureäthylester, Aceton, Äthylmethylketon, Acetophenon, Brombenzol, Äthylbromid, Ameisensäuremethylester, Cyclohexanon, Dichlormethan, Tetrachloräthan, Piperidin, Diäthyläther.

### 3. Thermisches Verhalten des $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$

Der Zerfall der Dithiocarbamidsäure und des Ammoniumsalzes wurde von einigen Autoren untersucht, allerdings bisher nur in Lösungen<sup>17)34)35)36)</sup>. Aufgabe dieses Kapitels soll es sein, den Zersetzungsmechanismus des festen  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  als Funktion von Zeit und Temperatur zu ermitteln<sup>37)</sup>.

Gewichtsänderungen bei der Zersetzung: Es wurde hierzu zunächst einmal die Gewichtsabnahme der Säure in Abhängigkeit von der Temperatur (20–90°C) und der Zeit (0–140 Std.) gemessen. Durch einen handelsüblichen elektrischen Trockenschrank wurde ein kräftiger Stickstoffstrom geleitet. Die gewünschte Temperatur wurde mit Hilfe des eingebauten Thermostaten eingestellt und mit einem geeichten Thermometer gemessen. Es wurden bei jeder Temperatur zwei Proben zwischen 200 und 400 mg in kleinen Porzellantiegeln eingewogen; ein dritter, leerer Tiegel wurde als Nullwert mitgeführt. Die Proben wurden vor den Wägungen in einem Exsikkator kurz abgekühlt; die notwendige Zeit betrug etwa 10 Minuten. Bei den Messungen ab 50°C wurden jeweils von der Gesamtzerfallszeit 8 Minuten abgezogen.

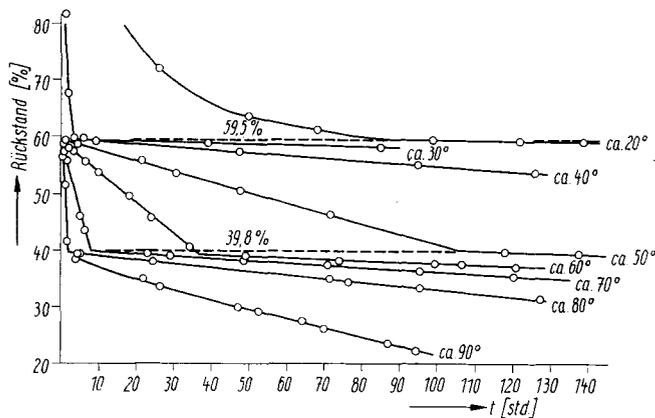


Abb. 6. Zersetzung des  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen

<sup>34)</sup> W. K. LOWEN, *Analytic. Chem.* **23**, 1846 (1951).

<sup>35)</sup> P. ZUMAN u. R. ZAHRADNIK, *Z. physik. Chem.* **208**, 135 (1957).

<sup>36)</sup> E. L. FULLER, *Dissertation Abstracts* **24**, 1414 (1963).

<sup>37)</sup> Über die Zersetzung in wäßriger Lösung vgl. <sup>33)</sup>.

Ein Vergleich der Größenordnungen zeigt, daß diese qualitative Abschätzung die Meßergebnisse nicht verfälschen kann. Die Temperatur der Substanz wurde bei jeder Wägung kontrolliert. Abb. 6 zeigt eine graphische Darstellung der Ergebnisse. — Qualitativ wurde festgestellt, daß sich die Säure beim Zersetzen blaßgelb färbte, während das Endprodukt der Zersetzung wieder weiß war.

Bestimmung der Zersetzungsprodukte: Zur weiteren Aufklärung der Zersetzung wurden qualitative und quantitative Bestimmungen der Zersetzungsprodukte durchgeführt. Zur quantitativen Analyse von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CS}_2$  wurde eine früher beschriebene<sup>5)25)</sup> Apparatur verwendet: In einem auf  $40,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$  thermostatisierten Kolben, der etwa 300 mg  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  enthielt, wurde gereinigter Stickstoff eingeleitet. Durch den  $\text{N}_2$ -Strom wurden die gasförmigen Zersetzungsprodukte ausgetrieben und in fünf Waschflaschen (2 mit 5%  $\text{Cd-ac}_2$ -Lösung und 3 mit 2n methanolischer  $\text{KOH}$  gefüllt) absorbiert. — Die Bestimmungen wurden in Abhängigkeit von der Zeit durchgeführt. Für jeden Meßpunkt erfolgte eine Analyse mit einer eigenen Einwaage. Die Ergebnisse sind der Tab. 1 bzw. der Abb. 7 zu entnehmen. Die gestrichelte Gerade, der Abb. 7, zeigt die Gewichtsabnahme der Säure (in %) bei  $39,8 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

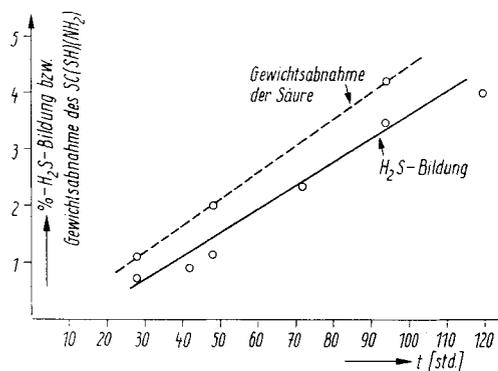


Abb. 7. Thermische Zersetzung des  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  bei  $40,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  als Funktion der Zeit

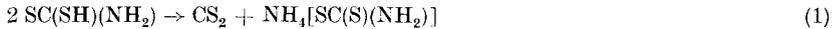
Tabelle 1

Abgegebene Mengen  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  bei der thermischen Zersetzung von  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  bei  $40,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$

CS <sub>2</sub> -Bestimmung		H <sub>2</sub> S-Bestimmung	
Zeit [Std.]	CS <sub>2</sub> [%]	Zeit [Std.]	H <sub>2</sub> S [%]
5,3	34,2	27,8	0,7
20,0	39,6	42,0	0,9
45,0	41,1	48,0	1,13
75,0	40,5	72,0	2,33
93,8	39,4	93,8	3,46
		119,5	3,97

$\text{NH}_3$  ließ sich als Zersetzungsprodukt nicht nachweisen; eine IR-Aufnahme der gasförmigen Zerfallsprodukte zeigt alle Banden des  $\text{CS}_2$ . — Das feste weiße Endprodukt der Zersetzung wurde als  $\text{NH}_4\text{SCN}$  identifiziert. — Der thermische Zerfall des  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  führt unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abgabe ebenfalls zu  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Aus den Untersuchungen folgt, daß bei der Zersetzung der Dithiocarbaminsäure  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  als flüchtige Bestandteile entstehen und daß als Endprodukt der Zersetzung  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gebildet wird. Außerdem erkennt man in der Abb. 6 zwei auffallende Knicke, die bei allen Temperaturen wiederkehren und die sich zu 59,5% und 39,8% Rückstand interpolieren lassen. Der Zerfall scheint also in zwei aufeinanderfolgenden, in der Geschwindigkeit und Ordnung voneinander unterschiedlichen Reaktionen abzulaufen. Es lassen sich folgende Zersetzungsgleichungen formulieren:



Als Gesamtreaktion folgt:



Der theoretische Rückstand aus Gl. (1) ergibt 59,14%, aus der Gl. (3) 40,85%. — Gleichzeitig erklären die obigen Gleichungen das frühzeitige Auftreten größerer Mengen von  $\text{CS}_2$ : theoretisch 40,86%, experimentell (gemittelt aus Tab. 1) 39,9%.

Vergleicht man noch Abb. 6 und 7 bezüglich der Bildung des  $\text{H}_2\text{S}$ , die praktisch erst dann einsetzt, wenn die gesamte Menge  $\text{CS}_2$  bereits entwichen ist, so scheint als gesichert, daß der Zerfall des festen  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  formal nach den Gl. (1) und (2) verläuft.

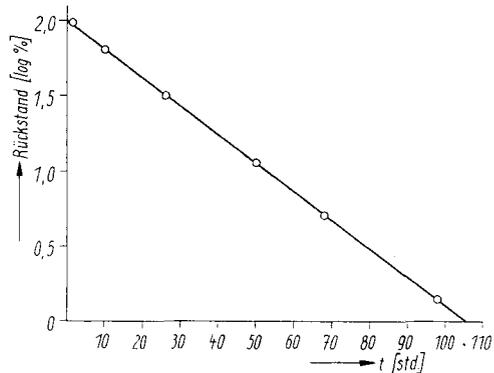


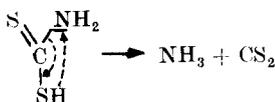
Abb. 8. Zerfall des  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  bei  $20,0^\circ\text{C}$  nach  $2 \text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2) \rightarrow \text{CS}_2 + \text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$

Zum Erkennen der Reaktionsordnung der ersten Zerfallsstufe (1) wird die Zersetzungskurve bei  $20^\circ\text{C}$  (vgl. Abb. 7) verwendet. Für die genauere Auswertung wird eine logarithmische Darstellung gewählt (Abb. 8). Die konstanten Halbwertszeiten bei  $20^\circ\text{C}$  von  $\tau_{1/2} = 15,7 \pm 0,3$  Std. zeigen eine Reaktion 1. Ordnung an. Die Zerfallskonstante  $k$  errechnet sich zu

$$k_{(20^\circ)} = 0,0442 \text{ Std.}^{-1}.$$

Da Gl. (1) für die erste Zerfallsstufe eine bimolekulare Reaktion verlangt, folgt zwangsläufig, daß die Reaktion aus mehreren Teilvorgängen besteht, von denen der langsamste ein 1-molekularer sein muß. Das läßt sich erklären, indem man annimmt, daß der erste Schritt im

Zerfall eines Säuremoleküls besteht; z. B.:



Das  $\text{NH}_3$ -Molekül verbindet sich dann schnell mit einem zweiten Säuremolekül zu  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$ , so daß insgesamt die Gl. (1) erfüllt ist.

Die zweite Zerfallsstufe (Gl. (2)) ist nach den experimentellen Ergebnissen eine Reaktion 0. Ordnung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant, also gleich der Zerfallskonstanten<sup>38)</sup>.

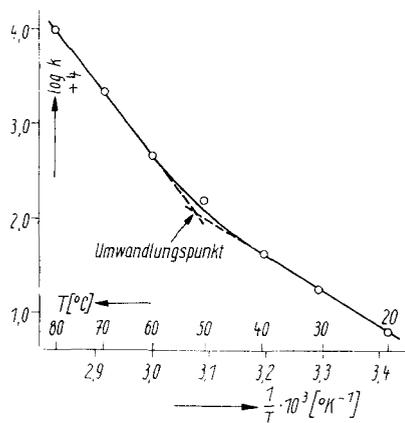


Abb. 9. Zerfall des  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  in der 2. Zerfallsstufe nach  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)] \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{SCN}$

In Abb. 9 sind die Logarithmen der Zerfallskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen gegen  $1/T$  ( $^\circ\text{K}^{-1}$ ) aufgetragen. Aus der Steigung der Kurve läßt sich nach **ARRHENIUS** die formale Aktivierungsenergie berechnen. Die Kurve zeigt, bedingt durch das polymorphe Verhalten des  $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]$  (s. weiter oben), einen deutlichen Knick bei etwa  $53^\circ\text{C}$ <sup>28)</sup>. Unterhalb dieser Temperatur erfolgt der Zerfall mit einer kleineren Aktivierungsenergie als darüber. Für die formale Aktivierungsenergie des Zerfalls nach Gl. (2) folgt:

$$\Delta H_A = 16,8 \pm 0,6 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

für den Zerfall der Tieftemperaturmodifikation im Temperaturbereich von  $20^\circ\text{C}$  bis etwa  $50^\circ\text{C}$ , bzw.

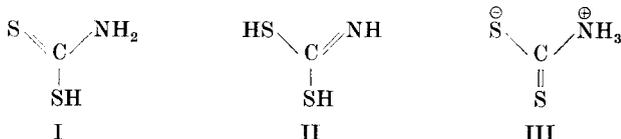
$$\Delta H_A = 35,7 \pm 0,3 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

für den Zerfall der Hochtemperaturmodifikation bei Temperaturen  $> 60^\circ\text{C}$ .

<sup>38)</sup> Die Reaktion 0. Ordnung läßt sich durch Oberflächenkatalyse erklären.

4. Zur Struktur der Dithiocarbamidsäure  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  bzw. des  $[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]^-$ -Ions

Die Summenformel der Dithiocarbamidsäure erlaubt durch die in ihr enthaltenen Wasserstoffatome die Bildung verschiedener Wasserstofffunktionen und damit die Formulierung mehrerer Strukturen. Es ist im folgenden zu diskutieren, welcher der möglichen Strukturen (I, II, III) die größte Wahrscheinlichkeit zukommt.



Dabei ist zwischen der festen Säure und der Säure in Lösung zu unterscheiden.

a) Die Struktur des festen  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$ . Zur exakten Bestimmung der Struktur des festen  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  ist eine Röntgenstrukturanalyse erforderlich. Diese konnte bisher aus den bekannten Gründen der Instabilität der Substanz nicht durchgeführt werden.

So bleibt für die Zuordnung die Möglichkeit des Vergleichs der physikalischen Eigenschaften mit anderen Chalkogenokohlensäuren. Hier bieten sich die Kohlensäure<sup>39)</sup>  $\text{OC}(\text{OH})_2$ , die als Monoätherat bei Temperaturen  $< -47^\circ\text{C}$  in fester Form beständig ist und die Trithiokohlensäure<sup>40)</sup>  $\text{SC}(\text{SH})_2$ , die einen Schmelzpunkt von  $-26,9^\circ\text{C}$  besitzt, an.

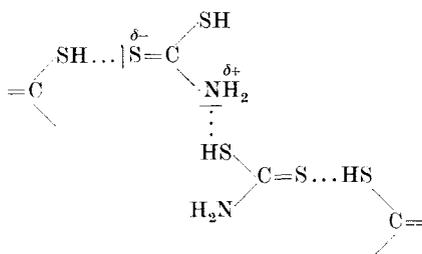
Der Zusammenhalt der Molekeln in den Gittern der Kohlensäure und der Trithiokohlensäure<sup>41)</sup> ergibt sich durch Dipol-Dipol-Kräfte und durch mögliche Wasserstoffbrückenbindungen<sup>41)</sup>. Im Vergleich mit diesen Substanzen besitzt die Dithiocarbamidsäure<sup>2)</sup>  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  mit  $+35,7^\circ\text{C}$  einen extrem hohen Schmelzpunkt. Umgekehrt proportional zu den Schmelztemperaturen verhalten sich die Zerfallsgeschwindigkeiten. Es können daher zusätzliche zwischenmolekulare Bindungen angenommen werden.

Die aufgespaltenen S—H-Valenzschwingungen im IR-Spektrum deuten auf unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen. Dies kann man so erklären, daß das  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  im kristallinen Zustand aus nicht ionisierten Säuremolekülen aufgebaut ist, von denen je zwei durch starke S—H...N-Brückenbindungen zu einem Doppelmolekül zusammengefaßt sind. Der Zusammenhalt dieser Doppelmoleküle erfolgt durch schwächere S—H...S-Brückenbindungen.

<sup>39)</sup> G. GATTOW u. U. GERWARTH, Angew. Chem. **77**, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 149 (1965); Z. anorg. allg. Chem. **357**, 78 (1968).

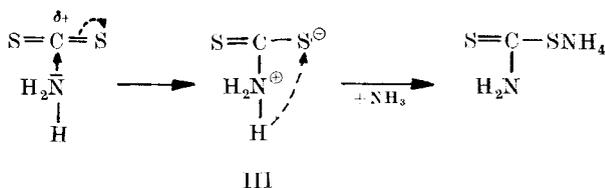
<sup>40)</sup> G. GATTOW u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 143 (1963).

<sup>41)</sup> B. KREBS u. G. GATTOW, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 294 (1965).

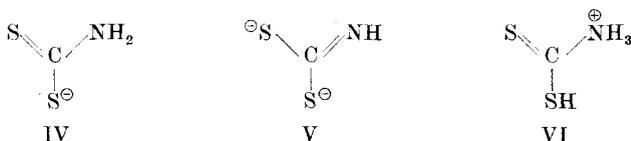


Eine peptidartige Bindung, wie sie die Struktur III annimmt, erscheint aus diesen Überlegungen als Grenzstruktur wahrscheinlich. ANTHONI<sup>42)</sup> erklärt die Stabilität von Dithiohydrazidsäuren  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}-\text{NR}_2)$  ebenfalls durch eine analoge dipolare Form.

b) Die Struktur von  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  und des  $[\text{SC}(\text{S})(\text{NH}_2)]^-$ -Ions in Lösung. In wäßriger Lösung<sup>33)</sup> scheinen die Verhältnisse anders zu liegen. Die Annahme eines Zwitterions, wie es zur Stabilisierung eines Gitters durchaus möglich ist, ist hier zumindest im neutralen und schwach sauren Medium aus Basizitätsgründen abzulehnen. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe, die in Aminosäuren als Aminogruppe verhältnismäßig starke basische Eigenschaften zeigt, ist in dem  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  der Bestandteil eines Säureamids. Als instabiles Zwischenprodukt scheint die Form III bei der Synthese des Ammoniumdithiocarbamats in ammoniakalischer, alkoholischer Lösung aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{CS}_2$  allerdings aufzutreten. Der mögliche Mechanismus ist in der folgenden Reaktionsgleichung formal dargestellt:



Zu den undissoziierten Formen treten in der wäßrigen Lösung noch zwei durch Dissoziationen und eine durch Anlagerung eines Protons aus den Molekeln I und II gebildete Ionen:



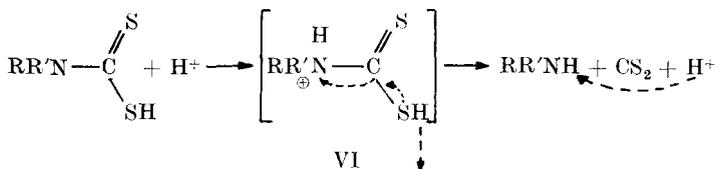
Das Ion IV entsteht gemäß dem Dissoziationsgrad einer mittelstarken Säure aus I beim Auflösen des  $\text{SC}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  in Wasser. Im alkalischen Medium sollte sich das Ion V aus der Form II bilden, während im sauren Bereich das Ion VI durch Anlagerung eines Protons aus I

<sup>42)</sup> K. ANTHONI, Acta chem. scand. **20**, 2742 (1966).

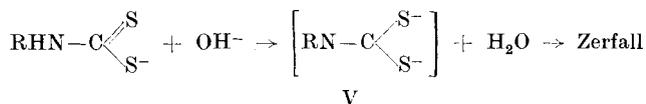
entsteht. Das Vorhandensein der Formen V und VI in feststellbaren Mengen in neutralem Medium kann man ausschließen, da es weder gelingt, zweibasige Salze der Dithiocarbamidsäure (gemäß V) noch Verbindungen des Kations VI mit „starken“ Säureionen wie ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> herzustellen.

Sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet tritt eine Zersetzung der Dithiocarbamationen ein :

Der Zerfall durch Säuren wird als Analysenmethode allgemein verwendet; z. B. beschreibt LOWEN<sup>34)</sup> die Zersetzung in heißen Mineralsäuren. ZUMAN und ZAHRADNIK<sup>35)</sup> formulieren den Zerfall bei mono- und disubstituierten Dithiocarbamidsäuren als eine der Decarboxylierung analoge Reaktion mit vorheriger Protonierung:



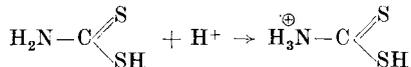
WROŃSKI<sup>43)</sup> gibt bei der Zersetzung von N-monosubstituierten Dithiocarbamaten in alkalischer Lösung ein Säureion der Form V als unbeständiges Zwischenprodukt an:



Durch folgende Reaktionen wurde versucht, die instabilen Formen V und VI herauszufangen:

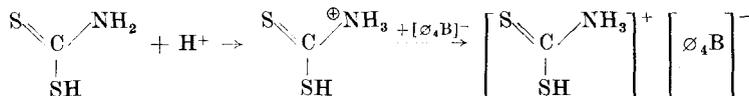
Zu NaOH-alkalischen Lösungen von Pb<sup>2+</sup>- bzw. Zn<sup>2+</sup>-Ionen wurde wäßrige Dithiocarbamat-Lösung getropft. Diese Versuchsanordnung wurde gewählt, um die Dithiocarbamat-Ionen nur möglichst kurz der alkalischen Wirkung auszusetzen. Diese Versuche zeigten keinen Erfolg. — Die Anwendung von nichtamphoteren Metallionen scheiterte am Ausfall der Hydroxide.

Um das Ion VI nachzuweisen, wurde die Dithiocarbamidsäure in wäßriger Lösung potentiometrisch und konduktometrisch mit 0,1 n HCl-Lösung titriert. Nach der Gleichung



war bei Berücksichtigung der Leitfähigkeit der Cl<sup>-</sup>-Ionen ein „Knick“ am Äquivalenzpunkt zu erwarten. Die Versuche zeigten jedoch einen konstanten Anstieg der Leitfähigkeit und des pH-Wertes. Wahrscheinlich ist die Acidität noch nicht groß genug.

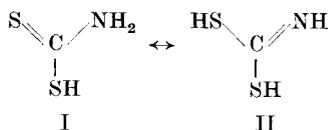
Versuche im stärker sauren Medium (pH ≈ 0–1) nach der Gleichung



<sup>43)</sup> N. WROŃSKI, Zeszyty naukowe Univ. Łódzkiego [Wiss. Hefte Univ. Łódź] Ser. II, Nr. 6, 121 (1959).

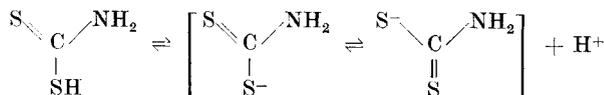
ein Ammoniumion der Struktur VI zu isolieren, wurden nach einer Arbeitsvorschrift von BEYERMANN<sup>44)</sup> durchgeführt. Letzterer hatte Aminosäuren in salzsaurem Medium bei pH = 2 mit Kalignost-Lösung versetzt und danach in Äther ausgeschüttelt. Bei diesen Experimenten ließen sich, obwohl unter Eiskühlung gearbeitet wurde, nur Zersetzungsprodukte sowohl des Kalignosts als auch des SC(SH)(NH<sub>2</sub>) abtrennen.

Die Form II, die im tautomeren Gleichgewicht mit I steht, läßt sich experimentell ebenfalls nicht nachweisen.



Lediglich zahlreiche Ester der zweiten Form konnten von DELÉPINE<sup>45)</sup> synthetisiert werden. Es darf daher angenommen werden, daß das obige Gleichgewicht im mittleren pH-Bereich (pH  $\approx$  3–10) fast vollständig auf der linken Seite liegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Gleichgewicht



im mittleren pH-Bereich (pH  $\approx$  3–10) fast ausschließlich eine Rolle spielt. Im stark sauren bzw. alkalischen Gebiet sind Ionen der Art VI bzw. V als instabile Zwischenprodukte des Zerfalls wahrscheinlich. Die Stabilität des Gitters des festen SC(SH)(NH<sub>2</sub>) wird wahrscheinlich durch eine peptidartige Bindung der Form III hervorgerufen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die uns zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

<sup>44)</sup> K. BEYERMANN, Z. analyt. Chem. **212**, 199 (1965).

<sup>45)</sup> M. DELÉPINE, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **135**, 975 (1902); Ann. Chimie **29**, 94 (1903); Bull. Soc. chim. France **29**, 48 (1903).

Mainz, Institut für Anorganische Chemie und Kernechemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1968.