

Das in der Literatur beschriebene Verhalten der Säurechloride in Acetanhydrid, wonach diese Stoffklasse in der Lage ist, mit Acetanhydrid Acetylchlorid zu bilden, wurde von uns unter dem Gesichtswinkel der Solvolyse weiter eingehend untersucht. Die Säurechloride der vierten Gruppe des periodischen Systems,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  reagieren unter Bildung von Acetylchlorid und der jeweiligen Tetraacetate. Auf diese Weise konnten von uns zwei in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindungen, das Germanium- und Zinn-tetraacetat, dargestellt werden. Die Solvolyse von  $\text{POCl}_3$  führt unter Zugabe

von Thallium(I)-acetat zu  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$ . Von  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  reagiert nur das erstere mit Acetanhydrid, während beim  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  durch Thallium(I)-acetat Solvolyse erfolgte. Neben der Tatsache, daß auch das Essigsäureanhydrid auf Grund der Solvolysereaktionen in die Reihe der nichtwäßrigen aber wasserähnlichen Lösungsmittel eingezogen werden kann, zeigen die durchgeführten Versuche, daß gerade zielbewußt angesetzte und zweckentsprechend durchgeführte Solvolysereaktionen für die präparative Chemie von besonderer Bedeutung sein können.

Eingeg. 1. Juni 1947.

[A 60].

# Über die elektrochemische Darstellung von Polyschwefelwasserstoffen

Beiträge zur Chemie des Schwefels, VI. Mitteilung<sup>1)</sup>

Von FRANZ FEHÉR und ELISABETH HEUER aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

## Einleitung und Problemstellung

Zur präparativen Darstellung von Polyschwefelwasserstoffen gibt es grundsätzlich folgende Möglichkeiten:

- 1) Die Synthese aus den Elementen entsprechend der Gleichung:  
$$\text{H}_2 + x \text{ S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_x$$
- 2) Die Synthese aus Schwefelwasserstoff und Schwefel:  
$$\text{H}_2\text{S} + (x-1) \text{ S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_x$$
- 3) Die Darstellung aus Derivaten, z. B.
  - a) durch Zersetzung anorganischer oder organischer Salze mit Säure;
  - b) durch Verseifung der Alkylpolysulfide
- 4) Die Darstellung durch Reduktion von Schwefel und Schwefelsauerstoffverbindungen oder durch Oxydation von Schwefelwasserstoff
  - a) auf chemischem Wege
  - b) auf elektrochemischem Wege.

Von diesen möglichen Darstellungsmethoden hat bisher nur eine präparative Bedeutung erlangt, nämlich die Umsetzung von Alkali- bzw. Erdalkalipolysulfiden mit Salzsäure. Bei einigen anderen wurde die Bildung geringer Mengen von Wasserstoffpolysulfiden beobachtet<sup>2)</sup>, während die meisten überhaupt noch nicht näher untersucht worden sind. Bei der Zersetzung von Natriumpolysulfid durch Säure entsteht ein sog. „Rohöl“ oder „rohes Wasserstoffpersulfid“, ein Gemisch mehrerer Polyschwefelwasserstoffe ( $\text{H}_2\text{S}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_8$ ), aus welchem durch Destillation oder Krackung die einzelnen reinen Verbindungen gewonnen werden können<sup>3)</sup>. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß zur Erzielung guter Ausbeuten an Wasserstoffpolysulfid ein unverhältnismäßig großer Säure-Überschuß erforderlich ist<sup>4)</sup>. Es lag deshalb nahe, die Polyschwefelwasserstoffe auf einem anderen, direkteren Wege darzustellen. Außerdem war zu erwarten, daß durch derartige präparative Untersuchungen unsere Kenntnisse über den genetischen Zusammenhang der Wasserstoffpolysulfide mit anderen Schwefelverbindungen sowie über die chemische Reaktionsfähigkeit und die Konstitution der einzelnen Vertreter dieser Körperklasse erweitert werden könnten.

Für die Synthese der Polyschwefelwasserstoffe aus den Elementen oder aus Schwefelwasserstoff und Schwefel ist zunächst die Kenntnis der energetischen Verhältnisse dieser Verbindungen erforderlich. Es wurden deshalb auf Grund kalorimetrischer Messungen die Bildungswärmen für  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_4$  bestimmt und mit Hilfe thermodynamisch-statistischer Rechnungen aus spektroskopischen Daten die Gleichgewichtskonstanten der beiden oben angedeuteten Reaktionen für  $\text{H}_2\text{S}_2$  berechnet<sup>5)</sup>:

T (°K)	$K_{p_1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_2}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}_2}}$	$\alpha_1$ (%) (für p = 1)	$K_{p_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_3}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}_3}^{1/2}}$	$\alpha_2$ (%) (für p = 1)
298,1	$1,22 \cdot 10^{14}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^1$	17,45
400	$1,23 \cdot 10^9$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	1,09	20,78
600	$1,41 \cdot 10^4$	0,84	$7,84 \cdot 10^{-2}$	95,73
800	$4,73 \cdot 10^1$	14,4	$2,23 \cdot 10^{-1}$	98,61
1000	1,55	62,7	$1,09 \cdot 10^{-1}$	99,13
1200	0,16	92,7	$7,08 \cdot 10^{-2}$	
1500	$1,80 \cdot 10^{-2}$	99,1	$4,62 \cdot 10^{-2}$	

Tabelle 1

- <sup>1)</sup> I. Mittellg. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 844 [1941]; II. bis V. Mittellg. Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- <sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 1, 81 [1868]; O. v. Deines, Z. anorg. allg. Chem. 177, 13, 124 [1928]; Kolloid-Z. 62, 145 [1933]; Liebigs Ann. Chem. 440, 213 [1924].
- <sup>3)</sup> J. Bloch u. H. Höhn, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1961, 1971, 1975 [1908]; F. Fehér u. M. Baudler, II., III., IV. Mittellg.
- <sup>4)</sup> Zur Herstellung von 150 cm<sup>3</sup> Rohöl braucht man 4 l halbkonzentrierte Salzsäure.
- <sup>5)</sup> Die ausführliche Beschreibung unserer kalorimetrischen Messungen und thermodynamisch-statistischen Berechnungen erscheint demnächst in der Z. anorg. allg. Chem.

$\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind die Dissoziationsgrade bei dem Gesamtdruck p = 1 Atm. Wie man erkennt, ist eine Synthese des Wasserstoffdisulfids (und entsprechend vermutlich auch der anderen Polyschwefelwasserstoffe) thermodynamisch bei geeigneten Bedingungen durchaus möglich.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen diese Daten noch nicht vor, und es wurde deshalb zunächst die Darstellung der Polyschwefelwasserstoffe auf chemischem Wege versucht. Da diese Verbindungen einmal Oxydationsprodukte des Schwefelwasserstoffes, zum anderen Reduktionsprodukte des Schwefels und der Schwefelsauerstoffverbindungen sind, gibt es theoretisch eine sehr große Zahl von Möglichkeiten ihrer Darstellung.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst unsere elektrochemischen Versuche beschrieben werden. Wir beschäftigten uns hierbei vor allem mit der kathodischen Reduktion von Schwefel und Schwefelsauerstoff-Verbindungen, wobei wir uns bei letzteren vorläufig auf die schweflige Säure beschränkten.

Anlässlich von Versuchen zur Herstellung von kolloidem Schwefel unter Verwendung einer teilweise mit Schwefel belegten Platin-kathode und destilliertem Wasser als Elektrolyten beobachteten Müller und Nowakowski<sup>6)</sup> die Bildung von Schwefelwasserstoff. Fischer<sup>7)</sup> stellte Schwefelwasserstoff direkt durch Reduktion von Schwefel dar, indem er eine saure Lösung mit einer Schwefel-Kathode elektrolysierte. Polyschwefelwasserstoff-Bildung wurde von beiden Autoren nicht beobachtet. Es war nun zu klären, ob diese unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht stattfindet oder ob die Wasserstoffpolysulfide nur als Zwischenprodukte gebildet werden, die im weiteren Verlauf der Elektrolyse wieder zerfallen, unter anderen Bedingungen aber u. U. stabilisiert werden können. Diese Vermutung lag bei den Versuchen von Müller und Nowakowski außerordentlich nahe, da Polyschwefelwasserstoffe in reinem Wasser rasch in kolloid verteilten Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfallen. Wir wiederholten deshalb diese Versuche.

Die Elektrolyse von wäßriger schwefliger Säure ist zur Herstellung von Hypodisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) und elementarem Schwefel schon häufig durchgeführt und beschrieben worden<sup>8)</sup>. Keiner der Autoren beobachtete jedoch das Auftreten von Polyschwefelwasserstoffen oder diskutiert die Möglichkeit ihrer Bildung. Dies mag daran liegen, daß die Versuche z. T. in mäßig saurer Lösung durchgeführt wurden, in welcher sich u. U. gebildete Wasserstoffpolysulfide rasch wieder zersetzen. Andererseits müssen unter den Versuchsbedingungen einiger Autoren nach unseren jetzigen Erfahrungen sicher Polyschwefelwasserstoffe – wenn auch in geringer Menge – gebildet worden sein, die aber als solche nicht erkannt wurden.

## Durchführung der Versuche

Die Wiederholung der Versuche von Müller und Nowakowski zur kathodischen Reduktion von elementarem Schwefel wurde in einem gewöhnlichen Elektrolysiertrog durchgeführt.

Als Kathode wurde ein mit Schwefel überzogenes Platinblech (42 x 42 mm) verwendet; die Anode bestand aus Platinblech gleichen Formats. Der Abstand betrug 5 cm. Es wurde eine Gleichspannung von 220 Volt benutzt und als Elektrolyt destilliertes

- <sup>6)</sup> E. Müller u. R. Nowakowski, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3781 [1905]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11, 932 [1905].
- <sup>7)</sup> P. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 285 [1925].
- <sup>8)</sup> A. R. Frank, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10, 450 [1904]; Elbs u. Becker, ebenda 10, 360 [1904]; K. Jellinek, ebenda 17, 157 [1911]; Fischer u. Delmarcel, Bull. Soc. chim. Belgique 24, 236 [1910]; S. R. Carter u. F. James, J. chem. Soc. [London] 125, 2231 [1924]; S. R. Carter, J. Soc. Chem. Ind. 45 T 207; Kunin, Poštinkow, Derbenewa, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.), 11, 776 [1938].

Wasser. 3–5 min nach Einschalten des Stromes beginnt eine starke Gasentwicklung an den Elektroden. Nach weiteren 7–10 min färbt sich die Lösung durch kolloiden Schwefel intensiv gelb. Die Temperatur des Elektrolyten steigt in 25 min um ca. 50° C.

Nach Abschalten des Stromes wurde der Elektrolyt einige Stunden stehen gelassen, wobei sich ein feiner gelber Schlamm absetzt. Dieser war in keinem Fall plastisch und zäh wie hochgeschwefeltes Wasserstoffpolysulfid. Auch die Prüfung der überstehenden Lösung mit Silbernitrat ergab nur einen sehr geringen H<sub>2</sub>S-Gehalt und ließ die Möglichkeit einer intermediären Polyschwefelwasserstoffbildung sehr unwahrscheinlich erscheinen. Versuche mit größerer kathodischer Stromdichte sowie unter Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure als Elektrolyt (unter Herabsetzung der angelegten Spannung) führten unter sonst gleichen äußeren Bedingungen ebenfalls zu keiner feststellbaren Polyschwefelwasserstoffbildung.

Die Versuche zur Darstellung von Wasserstoffpolysulfiden durch kathodische Reduktion von schwefliger Säure mußten wegen der Beständigkeit dieser Verbindungen unter konz. Salzsäure in stark salzsaurer Lösung durchgeführt werden.

Wir arbeiteten mit folgender Versuchsanordnung (Bild 1):

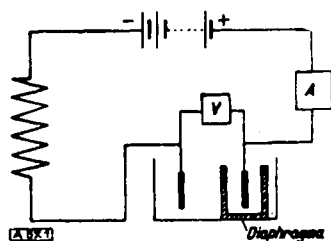


Bild 1

In einem Glasgefäß von 1000 cm<sup>3</sup> Inhalt befindet sich eine Tonzelle mit dem Anolyten, welche außen von der Kathodenflüssigkeit umspült ist. Die beiden Elektroden sind durch das Diaphragma getrennt und haben einen Abstand von 7 cm. Durch Einstellen des Troges in eine Kältemischung kann während der Reaktion gekühlt werden. Die Elektroden sind über einen Widerstand und ein Amperemeter mit der Stromquelle verbunden. Außerdem ist zum Ablesen der zwischen ihnen herrschenden Potentialdifferenz ein Voltmeter eingeschaltet. Im Kathoden- und Anodenraum wurde als Elektrolyt die gleiche Mischung aus 240 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser und 60 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure eingesetzt. Die Elektroden waren zwei gleich große Platinbleche 42 × 42 mm. Bei Einschalten des Stromes beginnt der Elektrolyt von der Kathode ausgehend sich intensiv gelb zu färben und allmählich durch Abscheidung von feinstverteiltem Schwefel und Wasserstoffpolysulfid zu trüben. Nach 10–15 min sind an der Oberfläche des Elektrolyten und am Boden des Troges deutlich kleine Tropfen von Rohöl zu erkennen. Die Elektrode überzieht sich ebenfalls mit einem zähen Wasserstoffpolysulfid. Im Anolyten ist zunächst keine Reaktion zu beobachten. Nach einiger Zeit beginnt jedoch an der Anode eine kräftige Chlorentwicklung, wobei ein Teil des Chlors durch das Diaphragma diffundiert und mit dem gebildeten Wasserstoffpolysulfid unter Schwefelabscheidung reagiert. Die Stromdichte war 0,176 Amp/cm<sup>2</sup>, die Spannung an den Elektroden betrug 4,8 Volt.

Die Versuche zeigten, daß bei der kathodischen Reduktion von wäßriger schwefliger Säure beim Arbeiten in stark salzsaurer Lösung Polyschwefelwasserstoffe in größerer Menge gebildet werden. Ein Nachteil war jedoch, daß das Rohöl z. T. mit dem anodisch entwickelten Chlor weiter reagierte, wodurch die Ausbeute erheblich verschlechtert wurde. Um die Chlorentwicklung zu unterbinden, setzten wir bei den folgenden Versuchen dem Anolyten keine Salzsäure mehr zu und konnten damit die störende Sekundärreaktion völlig ausschalten.

Es wurden nun systematische Versuche angestellt, um die günstigsten Bedingungen für die Polyschwefelwasserstoff-Bildung festzulegen. Variiert wurden hierbei die elektrischen Daten, das Elektrodenmaterial, die Elektrolytkonzentration und die Versuchsdauer. Die Ergebnisse sind im folgenden kurz zusammengestellt:

1. Elektrische Daten. Zur Erzielung guter Rohölausbeuten ist es notwendig, bei kleinen Stromdichten zu arbeiten, damit die Spannung nicht so hoch ist, daß an der Kathode H<sub>2</sub> entwickelt wird. Unsere Versuche zeigten nämlich, daß bei gleichzeitiger H<sub>2</sub>-Entwicklung das Rohöl von der Kathode losgerissen wird, sich im Elektrolyten fein verteilt und in dieser Form mit der überschüssigen schwefligen Säure rasch unter Bildung von

elementarem Schwefel reagiert. Die beste Rohölbildung erhält man bei Stromdichten, die eben unterhalb der für die H<sub>2</sub>-Entwicklung notwendigen liegen. Sie schwankten bei unseren Versuchen zwischen 0,10 und 0,25 Amp/cm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten.

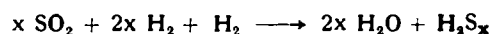
2. Elektroden. Da bei den angegebenen Versuchsbedingungen<sup>9)</sup> nur kleine Wasserstoffpolysulfidmengen gebildet werden, wurde versucht, die Ausbeute an Rohöl durch Verwendung größerer Platin Kathoden zu erhöhen. Versuche mit einer Kathode aus zwei Platinfolien von je 38 × 167 mm, welche zylindrisch um die Anode herum gelegt wurden, führten zu günstigen Ergebnissen. Es können in 2,5 h 3,8 g Rohöl erhalten werden. Es haftet jedoch teilweise an der Oberfläche der Kathode außerordentlich fest und kann nur schwer von dieser abgelöst werden. Zur Herstellung von Rohöl in präparativem Maßstab ist es notwendig, sehr große Platin Kathoden zu verwenden, deren Beschaffung jedoch erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Es wurde deshalb die Möglichkeit der Verwendung anderen Elektrodenmaterials untersucht. Ausführliche Versuche mit Blei- und Kupferkathoden führten zu keinem Erfolg, da das Elektrodenmaterial mit dem gebildeten Wasserstoffpolysulfid reagiert. Es konnten in keinem Fall wägbare Rohölmengen erhalten werden. Auch Aluminium-Elektroden sind ungeeignet. Bei Badspannungen, die so hoch sind, daß in dem stark sauren Elektrolyten kein Aluminium in Lösung geht, wird durch die starke kathodische Wasserstoffentwicklung nur sehr wenig instabiles Rohöl gebildet<sup>10)</sup>.

3. Elektrolytkonzentration. Sehr hohe Schwefligsäure-Konzentration, wie sie durch zusätzliches Vorbeileiten von gasförmigem SO<sub>2</sub> an der Kathode erreicht wird, führt nicht zu besonders großen Rohölausbeuten, da das gebildete Wasserstoffpolysulfid z. T. mit dem in hoher Konzentration vorhandenen SO<sub>2</sub> reagiert. Durch diese Reaktion wird das Rohöl langsam aufgeschwefelt, und es entsteht ein hochviskoses, sehr schwefel-reiches Produkt. Die dem Katholyten zugesetzte Menge konzentrierter Salzsäure (D = 1,19) soll 1/4 bis 1/5 des angewandten Volumens an gesättigtem SO<sub>2</sub>-Wasser betragen.

Analysen<sup>11)</sup> der erhaltenen Produkte ergaben für den Rückstandschwefel Werte zwischen 84,9 und 87,8% S. Dem entspricht eine durchschnittliche Zusammensetzung zwischen H<sub>2</sub>S<sub>8</sub> und H<sub>2</sub>S<sub>9</sub>. Es entsteht also bei der Elektrolyse von wäßriger schwefliger Säure kein einheitliches Wasserstoffpolysulfid sondern ein Gemisch mehrerer Verbindungen, welches außerdem noch gelösten Schwefel enthält.

Die theoretische Stromausbeute der Reaktion berechnet sich nach folgender Gleichung:



Zur Erzeugung von 1 Mol H<sub>2</sub>S<sub>x</sub> sind also (2x + 1) Mole H<sub>2</sub> oder (4x + 2) Faraday (F) erforderlich; für 1 g H<sub>2</sub>S<sub>8</sub> werden z. B. 0,132 F gebraucht. Die tatsächlich erhaltenen Rohölmengen ergaben zusammen mit den Analysenwerten der Produkte durchschnittliche Stromausbeuten von 40–46% der Theorie.

Zum Schluß seien die genauen Daten eines unter Berücksichtigung obiger Ergebnisse durchgeführten Versuches mitgeteilt:

Anode: Pt-Blech 42 × 42 mm; Kathode: 2 Pt-Folien zu je 38 × 167 mm; Katholyt: 500 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser + 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure; Anolyt: SO<sub>2</sub>-gesättigtes Wasser; Versuchsdauer: 2,5 Stunden; Klemmenspannung: 6,7 Volt; Stromstärke: 11,2 Amp.; Stromdichte: 0,088 Amp/cm<sup>2</sup>; Badtemperatur: 10° C; Ausbeute: 3,8 g Rohöl vom Analysenwert 87,8% S (entspricht etwa H<sub>2</sub>S<sub>8,6</sub>); Stromausbeute: 46% der Theorie.

Versuche, Polyschwefelwasserstoffe durch anodische Oxydation von Schwefelwasserstoff darzustellen, führten unter entsprechender Änderung der Apparatur bisher zu keinen positiven Ergebnissen.

<sup>9)</sup> Eine längere Versuchsdauer als höchstens 2,5 Stunden ist nicht ratsam, da das gebildete Wasserstoffpolysulfid mit der überschüssigen schwefligen Säure des Elektrolyten unter Aufschwefelung reagiert.

<sup>10)</sup> Bei diesen Versuchen machten wir die Beobachtung, daß beim Auflösen von Al-Blech in salzsaurer SO<sub>2</sub>-Lösung auch ohne Anlegen einer äußeren Spannung Rohöl gebildet wird, das jedoch infolge der starken Gasentwicklung sehr instabil ist. — Auch bei anderen Oxydations-Reduktionsprozessen beobachteten wir, daß Wasserstoffpolysulfid gebildet wird, so z. B. bei der Reaktion von H<sub>2</sub>S mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und bei der Umsetzung von SO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>.

<sup>11)</sup> Die Analysen wurden nach der von F. Fehér, B. Talpai und E. Heuer ausgearbeiteten „Pulvermethode“ ausgeführt, V. Mitteilg., im Druck. Eingeg. am 15. Juni 1947. [A 57].