

Aufbau, Eigenschaften und Abbau einiger kettenförmiger Schwefelverbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Es wird über die Synthesen neuer kettenförmiger Schwefelverbindungen folgender Typen berichtet: $H_2S_xO_3$, $H_2S_xO_6$, $(CS_x)_n$, $H_4P_2O_6S_x$ und $(PS_x)_n$. Ausgehend von den Reaktionen der Sulfan-monosulfonsäuren mit basischen Stoffen wird eine Hypothese entwickelt, nach der viele Einzelreaktionen aus der Chemie des Schwefels und seiner Verbindungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt als Abbau von Schwefel-Ketten durch nucleophile Agentien verständlich werden.

1. Einleitung

Im Gegensatz zu seinem leichteren Homologen, Sauerstoff, der unter gewöhnlichen Bedingungen nur eine zweiatomige Molekel, O_2 , mit zwei Drei-Elektronen-Bindungen, $:O::O:$, bildet, stellt Schwefel geradezu das Musterbeispiel eines Elementes dar, welches in einer Vielzahl polymerer allotroper Modifikationen auftritt. Die Tatsache, daß die meisten dieser Formen nur eine recht beschränkte thermodynamische Stabilität aufweisen und deshalb oft nur unter sorgfältigster Beachtung experimenteller Details in reiner Form zugänglich sind, macht es verständlich, daß ihre Untersuchung erst in wenigen Fällen als abgeschlossen gelten kann. Gut bekannt sind etwa die kristallinen Modifikationen S_{α} , S_{β} und S_{γ} , die aus gewellten S_8 -Ringen aufgebaut sind. Widersprüchliche Angaben finden sich dagegen über andere kristalline Formen wie S_{ρ} , S_{ω} , S_{θ} , S_{δ} , S_{η} , S_{ϵ} und S_{triklin} , noch mehr aber über solche polymere Modifikationen, die in Schwefelschmelzen bei verschiedenen Temperaturen, in unterkühlten Schmelzen, im Dampf und im abgeschreckten Dampf auftreten. Gerade die letztgenannten komplizierten Gleichgewichte zwischen verschiedenen Zustandsformen des elementaren Schwefels bildeten in jüngster Zeit den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Obwohl über die dabei ablaufenden Vorgänge und auftretenden Molekelarten noch keine einheitliche Auffassung erarbeitet wurde, stimmen doch wohl alle Autoren darin überein, daß die meisten unterhalb des Schmelzpunktes bestehenden kristallinen Schwefelformen aus ringförmigen S_8 -Molekeln aufgebaut sind, daß die Schmelze bis 159°C im wesentlichen ebenfalls S_8 -Molekeln enthält (Ringe und Ketten im Gleichgewicht), daß die ungewöhnliche plötzliche Viscositätszunahme oberhalb dieser Temperatur durch die Bildung sehr langer Biradikalketten (bis zu 10^8 Atome pro Kette) und in untergeordnetem Maße auch riesiger Schwefelringe bedingt ist. Im Schwefeldampf schließlich liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen S_8 , S_7 , S_6 , S_5 , S_4 , S_3 , S_2 und S vor, aus dem unter geeigneten Bedingungen grüne S_2 -Molekeln ausgefroren werden können¹⁾.

Die ausgeprägte Neigung des Schwefels zur Ausbildung von S—S-Einfachbindungen führt nicht nur zu der erwähnten Vielzahl an Modifikationen, sondern auch zur Bildung vieler Verbindungen, in denen Schwefelketten durch die Anlagerung einbindiger Atome oder Atomgruppierungen an die freien Enden stabilisiert werden. Obwohl solche Verbindungen teilweise schon recht lange bekannt sind, wurden über ihre Struktur und Reaktionen doch recht gegensätzliche Vorstellungen entwickelt. So bevorzugten manche Autoren einen kettenförmigen Bau, viele jedoch verzweigte und manche gar ringförmige Strukturen für Stoffe wie Alkalipolysulfide, deren saure Muttersubstanzen, die Wasserstoffpolysulfide, Alkyl- und Aryl-polysulfide, thio-

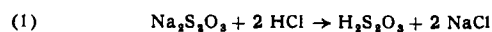
kolartige Polymere, Polythionsäuren usw. Heute besitzen wir jedoch überzeugende experimentelle und theoretische Beweise dafür, daß alle diese Verbindungen aus unverzweigten Schwefelketten aufgebaut und daß Verzweigungen von der Art $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{S}}}-$ nicht existenzfähig sind. Im Falle der Wasserstoffpolysulfide, ihrer Alkalisalze, organischen Derivate und Halogenabkömmlinge verdanken wir diese Kenntnis im wesentlichen den Arbeiten *Fehers* und seiner Schüler¹⁾, von denen auch die treffende Bezeichnung „Sulfane“ bzw. „Sulfanderivate“ vorgeschlagen wurde.

Im folgenden wird zusammenfassend über einige Untersuchungen berichtet, die einerseits zur Auffindung neuer kettenförmiger Schwefelverbindungen geführt, andererseits die Natur bereits bekannter Substanzen als Sulfanderivate erhellt und schließlich ganz allgemein eine umfassende Deutung der mannigfaltigen Reaktionen von Schwefelketten mit nucleophilen Agentien ermöglicht haben.

2. Sulfan-monosulfonsäuren

a) Monosulfan-monosulfonsäure (Thioschwefelsäure)

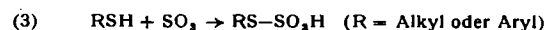
Trotz vieler vergeblicher Versuche konnte die in Form ihrer Salze bereits seit über 250 Jahren bekannte Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ erst 1957 wasserfrei dargestellt werden²⁾. Sie entsteht bei der Umsetzung ihrer Alkalisalze mit Chlorwasserstoff in Äther bei -78°C :



Das Studium dieser Säure erbrachte den überraschenden Befund, daß sie im Gegensatz zu allen früheren Ergebnissen, nach denen hauptsächlich schweflige Säure und elementarer Schwefel als Zersetzungsprodukte auftreten, thermisch völlig analog zur Schwefelsäure zerfällt, allerdings schon etwa 350°C niedriger als diese. Nach Gl. (2) ent-



stehen quantitativ Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd. In Umkehrung dieses Zerfalls führt die Umsetzung stöchiometrischer Mengen an H_2S und SO_3 bei tiefen Temperaturen in Äther quantitativ zur freien Thioschwefelsäure, die so zu einer leicht zugänglichen Verbindung wurde²⁾. Analog wurden aus Mercaptanen bzw. Thiophenolen kürzlich erstmals freie S-Alkyl- bzw. Arylthioschwefelsäuren dargestellt³⁾:



Die Überlegung, daß Thioschwefelsäure gemäß ihrer Bildung und ihrem Zerfall nach Gl. (2) als Monosulfonsäure des Monosulfans H_2S aufzufassen ist, eröffnete einen dritten

¹⁾ M. Schmidt, in: *Inorganic Polymers*, Academic Press., New York, im Druck.

²⁾ M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **289**, 141 [1957].

³⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, *Chem. Ber.*, im Druck.

Weg zu ihrer Darstellung, diesmal völlig lösungsmittelfrei, nämlich durch Thiolyse von Chlorsulfonsäure^{4,5)}.



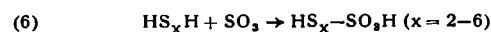
Im Prinzip gleich, aber wesentlich langsamer als Chlorsulfonsäure, reagieren Fluorsulfonsäure und die erste in freier Form nach Gl. (5) dargestellte Pseudohalogensulfon-



säure, die Rhodansulfonsäure⁶⁾, mit Schwefelwasserstoff. Die analog Gl. (5) unter schonenden Bedingungen erstmals dargestellte Bromsulfonsäure BrSO_3H ⁷⁾ wird noch rascher als Chlorsulfonsäure thiolysiert.

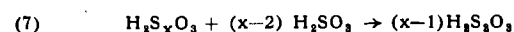
b) Höhere Sulfan-monosulfonsäuren

Die Reaktion von SO_3 mit H_2S (Gl. 2) konnte auch auf höhere Schwefelwasserstoffe ausgedehnt werden. Sulfane reagieren mit stöchiometrischen Mengen Schwefeltrioxyd in Äther bei tiefen Temperaturen quantitativ unter Bildung von Sulfan-monosulfonsäuren^{8,9)}, einer neuen Klasse von Schwefelsäuren, deren Grundglied die Thioschwefelsäure (Monosulfan-monosulfonsäure) ist:



Aus H_2S_2 entsteht so Disulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (das Thio-Analogon zur Caroschen Säure H_2SO_5), aus H_2S_3 Trisulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$, aus H_2S_4 Tetrasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$, aus H_2S_5 Pentasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_3$ und aus H_2S_6 als bis jetzt höchstes Glied dieser Reihe Hexasulfan-monosulfonsäure $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_3$.

Die thermisch nur wenig beständigen Verbindungen, die mit Ausnahme des zweibasigen Grundgliedes starke einbasige Säuren darstellen, können als Monoätherate $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$ isoliert werden. In konzentrierter Salzsäure und in Eisessig sind sie, wieder mit Ausnahme des Grundgliedes, bei Raumtemperatur einige Zeit beständig. Von Wasser, noch rascher von wäßrigen Alkalien, werden sie zersetzt. Mit Sulfit und Cyanid reagieren sie in wäßriger Lösung nach



bzw.



Da diese Abbaureaktionen quantitativ verlaufen, eignen sie sich vorzüglich zur Analyse der neuen Säuren.

Die Sulfan-monosulfonsäuren sind unverzweigte, gewinkelte Schwefelketten, an deren einem Ende sich ein Wasserstoffatom und an deren anderem Ende sich eine $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe befindet.

3. Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren)

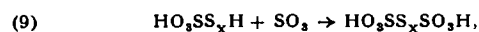
a) Bisher bekannte Verbindungen

Bis vor kurzem kannte man praktisch nur die Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ bis $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ (höhere Säuren bis $\text{H}_2\text{S}_{10}\text{O}_6$ waren kaum untersucht). Sie waren in Form einiger Salze sowie als nur vorübergehend beständige, verdünnt-wäßrige Lösungen bekannt. Die Chemie dieser Stoffklasse stellte eines der kompliziertesten Spezialgebiete der anorganischen Chemie dar. Eine ausgezeichnete Zusammenfassung über diese Verbindungen, bevor deren enger genetischer Zusammenhang mit den Sulfanen erkannt wurde¹⁰⁾, stammt von M. Goeh-

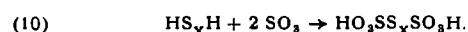
ring¹¹⁾. Die Reindarstellung der Salze $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{S}_3\text{O}_6$ bis $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{S}_6\text{O}_6$ sowie ihr Bildungsmechanismus wurden kürzlich neu untersucht^{1,12)}. Die Struktur der festen Salze wurde im wesentlichen von Foss¹³⁾ aufgeklärt.

b) Neue Erkenntnisse und höhere Sulfan-disulfonsäuren

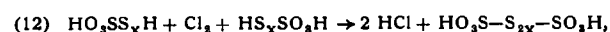
Die Entdeckung der Sulfan-monosulfonsäuren eröffnete eine Reihe neuer, besonders übersichtlicher Wege in das Gebiet der Polythionsäure-Chemie. So reagieren sie etwa mit stöchiometrischen Mengen SO_3 in Äther quantitativ nach



wobei reine, wasserfreie Polythionsäuren glatt und frei von Verunreinigungen entstehen. Bisher wurden nach Gl. (9) die Säuren $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_7\text{O}_6$ und $\text{H}_2\text{S}_8\text{O}_6$ synthetisiert¹⁴⁾. Die gleichen Verbindungen lassen sich auch direkt aus Sulfanen und SO_3 gewinnen:

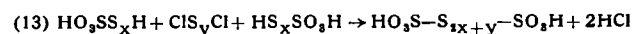


Als dritter Weg zur Synthese von Polythionsäuren wurde die Umsetzung von Sulfan-monosulfonsäuren mit Jod in wässriger Lösung nach Gl. (11) sowie ihre Oxydation mit



Chlor in wasserfreiem Medium nach Gl. (12) aufgefunden⁹⁾. So konnten u. a. die folgenden Säuren gewonnen werden: Oktathionsäure $\text{H}_2\text{S}_8\text{O}_6$, Dekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{10}\text{O}_6$, Dodekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{12}\text{O}_6$ und Tetradekathionsäure $\text{H}_2\text{S}_{14}\text{O}_6$.

Schließlich führen von den Sulfan-monosulfonsäuren aus noch zwei weitere Wege direkt zu freien Polythionsäuren, nämlich einmal ihre Kondensation mit Chlorsulfanen¹⁵⁻¹⁷⁾ nach Gl. (13) und zum anderen die Kondensation mit Chlorsulfonsäure^{4,17)} nach Gl. (14).



Diese fünf Darstellungsverfahren für Polythionsäuren zeigen einen engen genetischen Zusammenhang zwischen den Stoffklassen der Sulfane H_2S_x , der Sulfan-monosulfonsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ und der Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ auf, der für das Verständnis der vielseitigen und komplizierten Reaktionen der Polythionsäuren wesentliche Gesichtspunkte liefert. Es handelt sich bei den Polythionaten danach um die Salze von Disulfonsäuren der Sulfane H_2S_x . Der Bau der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) ergibt sich aus den verschiedenen Synthesen: es handelt sich um gewinkelte, unverzweigte Schwefelketten mit je einer SO_3H -Gruppe an beiden Enden.

4. Polymere Schwefelverbindungen aus Thiokohlensäure

Thiosäuren sind Schwefelanaloga der gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, in denen ein oder mehrere Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind. Häufig existieren diese Säuren überhaupt nicht im freien Zustand oder sind doch wenigstens erheblich unbeständiger als ihre Sauerstoffanaloga (vgl. z.B. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — H_2SO_4). Eine wichtige Ausnahme von dieser Regel macht Trithiokohlensäure, H_2CS_3 , die in freier Form bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbar ist, während freie Kohlensäure^{17a)} nur bei tiefen Temperaturen existiert.

¹¹⁾ M. Goehring, Fortschr. chem. Forsch. 2, 444 [1952].

¹²⁾ M. Schmidt u. Th. Sand, Dissertat. Th. Sand, Univ. München 1961.

¹³⁾ O. Foss, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 2, 237 [1960].

¹⁴⁾ M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 175 [1957].

¹⁵⁾ M. Schmidt u. B. Wirwoll, ebenda 303, 184 [1960].

¹⁶⁾ M. Schmidt, B. Wirwoll u. E. Fliege, Angew. Chem. 70, 506 [1958].

¹⁷⁾ F. Feher, J. Schotten u. B. Thomas, Z. Naturforsch. 13b, 624 [1958].

^{17a)} A. G. Galinos u. A. A. Carotti, J. Amer. chem. Soc. 83, 753 [1961].

⁴⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, Angew. Chem. 70, 312 [1958].

⁵⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 92, 1526 [1959].

⁶⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, ebenda 93, 719 [1960].

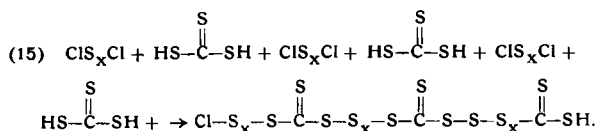
⁷⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, Z. anorg. allg. Chem. 303, 210 [1960].

⁸⁾ M. Schmidt, ebenda 289, 158 [1957].

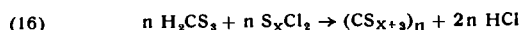
⁹⁾ M. Schmidt u. H. Dersin, Z. Naturforsch. 14b, 735 [1959].

¹⁰⁾ M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 193 [1957].

Nachdem die Umsetzung freier Thioschwefelsäure mit Chlorsulfanen unter S-S-Verknüpfung gelungen war¹⁵⁻¹⁷⁾ (Gl. 13), sollte auch freie H_2CS_3 auf ihre Fähigkeit zur Kondensation mit Chlorsulfanen hin untersucht werden. Tatsächlich reagieren stöchiometrische Mengen der Ausgangsmaterialien in organischen Lösungsmitteln bereits bei tiefen Temperaturen nach Gl. (15).



Diese Kondensationspolymerisation schreitet fort, bis die nach der Summengleichung (16) gebildeten langen Ketten oder großen Ringe aus dem Lösungsmittel ausfallen.

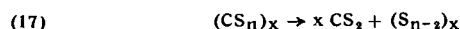


Aus H_2CS_3 und S_nCl_2 ($n = 1$ bis 6) wurden so dargestellt: $(\text{CS}_4)_x$, $(\text{CS}_5)_x$, $(\text{CS}_6)_x$, $(\text{CS}_7)_x$, $(\text{CS}_8)_x$ und $(\text{CS}_9)_x$ ^{18,19)}. Sie bilden bei Raumtemperatur gelb bis orange gefärbte Pulver, die sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Lösliche niedermolekulare Formen konnten nicht isoliert werden.

Die Bildung aus den kettenförmigen Chlorsulfanen, das chemische Verhalten und das IR-Spektrum der Verbindungen zeigen, daß es sich um lange Schwefelketten bzw. große Ringe handelt, in die regelmäßig zwischen 3, 4, 5, 6, 7 oder

8 Schwefelatome jeweils eine $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-$ -Gruppe eingebaut ist. Sie ähneln damit den ebenfalls erst kürzlich dargestellten Polymeren²⁰⁾ $(\text{CH}_2\text{S}_2)_x$, $(\text{CH}_2\text{S}_3)_x$, $(\text{CH}_2\text{S}_4)_x$, $(\text{CH}_2\text{S}_5)_x$,

$(\text{CH}_2\text{S}_6)_x$, $(\text{CH}_2\text{S}_7)_x$ und $(\text{CH}_2\text{S}_8)_x$, die anstelle der $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-$ -Gruppe $-\text{CH}_2-$ -Gruppen tragen. Im letzteren Fall ist auch die Synthese eines niedermolekularen $(\text{CH}_2\text{S})_4$ gelungen²¹⁾, das sich vom S_8 -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier Schwefelatomen durch vier $-\text{CH}_2-$ -Gruppen ableitet.

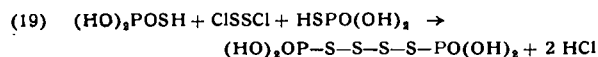
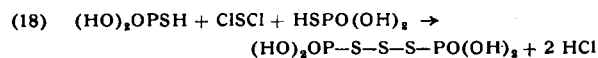


Die Verbindungen vom Typ $(\text{CS}_n)_x$, die thermisch zwischen 150 und 200 °C nach Gl. (17) in Schwefelkohlenstoff und plastischen Schwefel zerfallen, sind gegen Wasser und wäßrige Säuren bemerkenswert beständig. Selbst von Laugen werden sie nur langsam angegriffen.

5. Polymere Schwefelverbindungen aus Thiophosphorsäuren

a) Sulfan-phosphonsäuren

Monothiophosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_3\text{S}$ enthält nur eine kondensationsfähige HS-Gruppe und sollte deshalb bei der Umsetzung mit Chlorsulfanen niedermolekulare Produkte liefern. In der Tat konnten so nach



die ersten beiden Vertreter der Sulfan-phosphonsäuren $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_x$ dargestellt werden¹⁸⁾. Sie sind unter Luftauschluß bei Zimmertemperatur beständig, während sie von Wasser langsam zersetzt werden. Aus frisch bereiteten wässrigen Lösungen können die beständigen Bariumsalze $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_3$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_4$ gefällt werden.

¹⁸⁾ M. Schmidt u. F. Rankl, Dissertat. F. Rankl, Univ. München 1960.

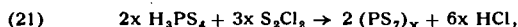
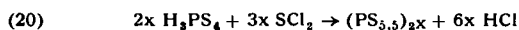
¹⁹⁾ M. Schmidt u. H. Moisdörfer, unveröffentl.

²⁰⁾ M. Schmidt u. K. Blaettner, Dissertat. K. Blaettner, Univ. München 1960.

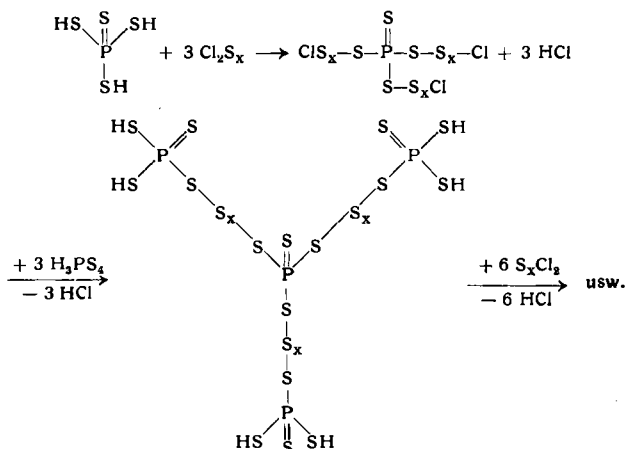
²¹⁾ M. Schmidt u. K. Blaettner, Angew. Chem. 71, 407 [1959].

b) Hochpolymere Verbindungen $(\text{PS}_x)_n$

Im Gegensatz zur Monothiophosphorsäure enthält die Tetrathiophosphorsäure, H_3PS_4 , drei kondensationsfähige HS-Gruppen. Sie konnte erst vor kurzem in freier Form



dargestellt werden^{22,23)}. In Analogie zur Thiokohlensäure reagiert sie mit Chlorsulfanen nach Gl. (20) und (21), wobei der Reaktionsverlauf folgendermaßen symbolisiert werden kann:

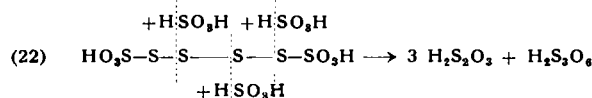


Die gebildeten plastischen, gelben Polymeren sind bei Raumtemperatur beständig. Oberhalb ~200 °C zerfallen sie. Sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser sind sie unlöslich; von Laugen werden sie zersetzt.

6. Reaktionen von Sulfan-sulfonsäuren mit nucleophilen Agentien

Eine vergleichende Untersuchung des Verhaltens von Sulfan-monosulfonsäuren und Sulfan-disulfonsäuren hat ergeben, daß beide Verbindungsklassen beim Behandeln mit nucleophilen Agentien die gleichen Abbauprodukte ergeben, daß also bei vielen Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren Sulfan-monosulfonsäuren als Zwischenprodukte auftreten. Viele Einzelreaktionen der Sulfan-disulfonsäuren sind als eine Art Verseifungsvorgang dieser Verbindungen durch H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HCN , HOH , HSH usw. zu verstehen, d. h. als Aufspaltung der Schwefelketten unter Anlagerung der Bestandteile der verseifenden Substanzen an die entstehenden freien Enden der Ketten. Alle diese Reaktionen, die ausnahmslos in Stufen verlaufen, führen primär zu einer Sulfan-monosulfonsäure, die dann weiter abgebaut wird. Diese Deutung erklärt die Vielfalt der Einzelreaktionen der Sulfan-disulfonsäuren und vor allem auch neue experimentelle Ergebnisse, die bei Arbeiten mit radioaktiv markiertem Schwefel^{23a)} erhalten wurden.

Am Beispiel der Reaktion von Sulfan-sulfonsäuren mit Sulfit, dem sogenannten Sulfit-Abbau, läßt sich die Hypothese des stufenweisen Abbaus etwa so formulieren^{23b)}:



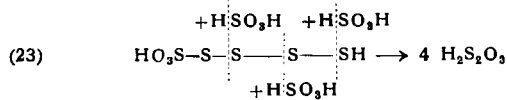
²²⁾ M. Schmidt u. K. Resch, Diplomarbeit K. Resch, Univ. München 1957.

²³⁾ M. Schmidt u. M. Wieber, Diplomarbeit M. Wieber, Univ. München 1960.

^{23a)} J. A. Christiansen u. W. Drost-Hansen, Nature [London] 164, 759 [1949].

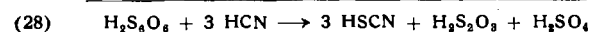
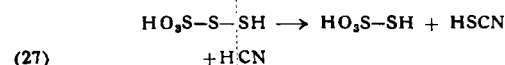
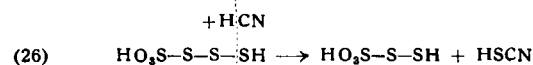
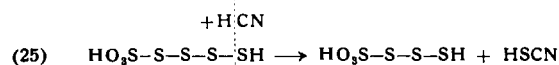
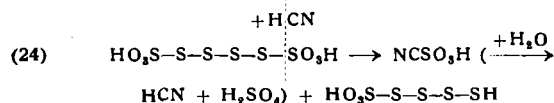
^{23b)} G. Talsky, Dissertat., Univ. München 1959.

Danach muß, wie das auch experimentell bestätigt wird, aus einem Mol Sulfan-disulfonat beim Sulfitabbau neben der von der Kettenlänge abhängigen Menge Thiosulfat (im formulierten Fall der Tetrasulfandisulfonsäure 3 Mol) immer ein Mol Trithionat gebildet werden. Beim Abbau von Sulfanmonosulfonsäuren nach



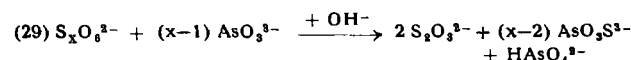
kann kein Trithionat entstehen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden wird nur, mengenmäßig von der Kettenlänge abhängig (im formulierten Fall der Tetrasulfan-monosulfonsäure 4 Mol) Thiosulfat gebildet.

Auch der an sich schon lange bekannte und analytisch verwertbare Cyanidabbau von Sulfan-disulfonaten läßt sich so befriedigend deuten^{25b)}:



Die für das Beispiel der Tetrasulfan-disulfonsäure (Hexathionsäure) formulierten Reaktionen beschreiben das Verhalten von Sulfan-disulfonsäuren und Sulfan-monosulfonsäuren gegenüber HCN in wässriger Lösung.

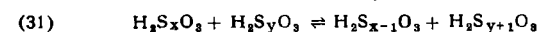
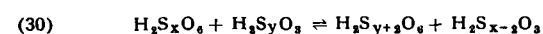
Der Arsenit-Abbau von Sulfan-disulfonaten²⁴⁾, der quantitativ nach Gl. (29) verläuft, deutet ebenfalls auf das Vor-



liegen des gleichen stufenweisen Abbaumechanismus von Schwefelketten durch Arsenit hin, wie er im Falle von Sulfit und Cyanid beobachtet wird.

Die Reaktionen von Sulfan-disulfonaten mit Sulfiden und Basen verlaufen wieder nach dem gleichen Schema, wobei S^{2-} bzw. HS^- und HO^- nucleophil angreifen.

Man weiß, daß Sulfan-disulfonate in Lösungen, die etwas Sulfit oder Thiosulfat enthalten (herrührend von den üblichen Darstellungsmethoden), sich in einer komplizierten Vielzahl von Einzelreaktionen zersetzen unter Bildung aller möglichen anderen Sulfan-disulfonate. Bezieht man rein formal die schweflige Säure H_2SO_3 als erstes Glied in die Reihe $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$ mit ein, dann lassen sich diese Einzelreaktionen, wieder unter Annahme der oben erwähnten Spaltungsprozesse, durch zwei allgemeine Gleichungen deuten:



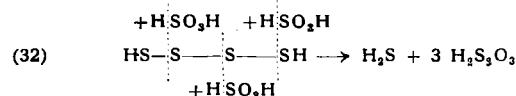
Gl. (30) gilt für den ersten Reaktionsschritt. Entsteht dabei eine Sulfan-monosulfonsäure mit mehr als zwei Schwefelatomen in der Molekel, dann wird diese nach Gl. (31) (die auch für alle weiteren Abbauschritte gilt), weiter abgebaut.

²⁴⁾ M. Schmidt u. R. Wägerle, Dissertat. R. Wägerle, Univ. München 1960.

Es lassen sich so die Einzelreaktionen der Sulfan-disulfonate in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Sulfit oder Thiosulfat als Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Stoffklassen der Sulfan-monosulfonsäuren und Sulfan-disulfonsäuren verstehen.

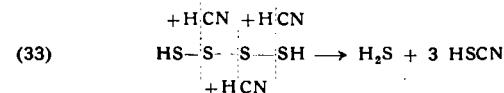
7. Reaktionen von Sulfanen mit nucleophilen Agentien

Um die aus dem Studium des Verhaltens der Sulfan-sulfonsäuren abgeleitete Hypothese eines stufenweisen Abbaus von Schwefelketten noch weiter zu prüfen, wurden auch die Reaktionen der Sulfane selbst gegenüber nucleophilen Agentien untersucht. Vergleicht man etwa den Sulfit-Abbau von Sulfan-di- und -monosulfonsäuren mit einem formal analogen Sulfitabbau der Sulfane, dann ergibt sich folgendes Bild:



Danach muß pro Mol Sulfan jeweils ein Mol H_2S und, von der Kettenlänge abhängig, Thiosulfat entstehen. Das ist tatsächlich der Fall. Danach werden auch Sulfane von Sulfit nucleophil abgebaut. Die Bestimmung der dabei entstehenden Produkte erlaubt eine einfache quantitative Analyse dieser äußerst empfindlichen Stoffklasse²⁵⁾.

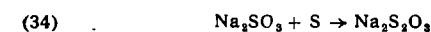
Ebenso gut wie der Sulfitabbau ist auch der Cyanidabbau von Sulfanen analytisch verwertbar²⁵⁾, der nach folgendem Schema, wieder in einzelnen Stufen, quantitativ verläuft:



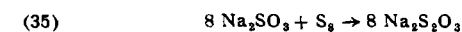
8. Reaktionen von elementarem Schwefel mit nucleophilen Agentien

Nachdem sich die Übertragung der Hypothese, die zur Erklärung der Reaktionen von Sulfan-disulfonsäuren und Sulfan-monosulfonsäuren mit nucleophilen Substanzen aufgestellt wurde, auf analoge Umsetzungen von Sulfanen als fruchtbar erwiesen hatte, sollten diese Gedankengänge auch noch auf die einfachste Verbindung mit $-\text{S}-\text{S}-$ -Bindungen angewandt werden, nämlich auf den elementaren Schwefel selbst.

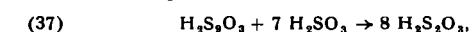
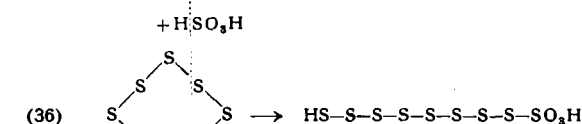
Die altbekannte Bildung von Thiosulfat aus Sulfit und Schwefel wird gewöhnlich einfach als



formuliert, doch muß die Bruttogleichung in Wirklichkeit



lauten, weil Schwefel ja als S_8 -Molekül vorliegt. Daraus geht klar hervor, daß die Thiosulfatbildung nicht direkt aus den Ausgangsmaterialien erfolgen kann, sondern über irgendwelche Zwischenstufen verlaufen muß. Wir konnten den Verlauf dieser Reaktion aufklären und zeigen, daß dabei die gleichen Vorgänge ablaufen wie beim Sulfit-Abbau



²⁵⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, Z. analyt. Chem. 166, 274 [1959].

kettenförmiger Schwefelverbindungen²⁶). Zunächst wird eine Bindung im Schwefelring aufgespalten unter Bildung von Oktasulfan-monosulfonsäure (Gl. 36), die dann, wie in Gleichung (23) formuliert, stufenweise nach Gl. (37) abgebaut wird, wodurch sich Bruttogleichung (35) ergibt.

Die Anwendung der Ergebnisse von Untersuchungen an den Säuren $H_2S_xO_8$ hat so zum ersten experimentellen Beweis für die Richtigkeit eines Teiles der bereits 1950 von Foss auf Grund theoretischer Überlegungen vorgeschlagenen Konzeption²⁷) geführt, nach welcher der erste Schritt bei der Reaktion von Schwefel mit Sulfid die nucleophile Aufspaltung des S_8 -Ringes ist (ähnliche Formulierungen wurden inzwischen von Bartlett auf Grund kinetischer Untersuchungen für die Umsetzungen von Schwefel mit tertiären Phosphinen und Cyanid aufgestellt^{28,29}). Die weiteren Vorstellungen von Foss, nach denen die Schwefelketten mit Sulfitgruppen an einem Ende nur als instabile Zwischenprodukte aufgefaßt werden dürfen, sind dagegen durch die neuere Entwicklung überholt.

Die Tatsache, daß Schwefel in der Kälte mit wässrigen Sulfidlösungen praktisch nicht reagiert, ist primär keine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, wie man zunächst vermuten könnte; Schwefel ist einfach zu hydrophob, um unter solchen Bedingungen mit wässrigen Lösungen reagieren zu können. Dies ließ sich auf einfache Weise zeigen: löst man Schwefel in einem organischen Lösungsmittel wie $CHCl_3$ oder CCl_4 , fügt dann eine ausreichende Menge wässriger Natriumsulfidlösung zu und homogenisiert anschließend das zweiphasige Gemisch mit Methanol oder Äthanol, dann wird der gesamte Schwefel bereits bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Sekunden quantitativ nach Gl. (36) und (37) zu Thiosulfat abgebaut. Darauf ließ sich ein einfaches Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung (Titration des gebildeten Thiosulfats) von elementarem Schwefel aufbauen, das der Oxydation des Schwefels zu Sulfat mit der nachfolgenden langwierigen gravimetrischen Bestimmung weit überlegen ist²⁵).

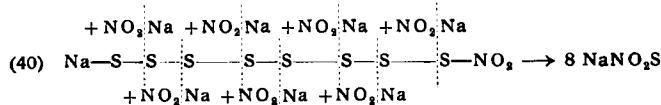
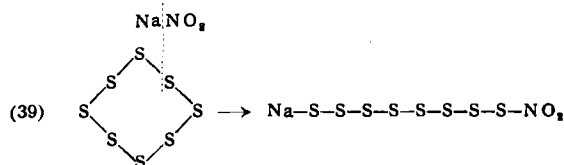
Mit Cyanid reagiert Schwefel unter den gleichen Bedingungen (homogene organisch-wässrige Phase), wieder in einem stufenweisen nucleophilen Abbau, ebenfalls schon



bei Zimmertemperatur in kürzester Zeit quantitativ. Die colorimetrische Erfassung des dabei nach Gl. (38) gebildeten Rhodanids stellt die wohl rascheste und einfachste quantitative Bestimmung von elementarem Schwefel dar²⁵).

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden auch die Reaktionen anderer nucleophiler Agentien mit Schwefel und kettenförmigen Schwefelverbindungen untersucht und dabei wieder völlig analoge Umsetzungen aufgefunden, wodurch die Hypothese des stufenweisen Abbaues von Schwefelketten erneut bestätigt wurde. In den Kreis dieser Untersuchungen wurden z. B. Arsenit- und Nitrit-Ionen sowie Grignard-Verbindungen und Metallalkyle als nucleophile Agentien einbezogen, wobei teilweise schon länger bekannte Umsetzungen in ihrem Reaktionsablauf aufgeklärt, aber auch neue, analytisch und präparativ interessante Reaktionen aufgefunden werden konnten²⁴).

So führt etwa die Umsetzung von elementarem Schwefel mit den nur noch sehr schwach nucleophilen Nitriten in wasserfreiem Me-



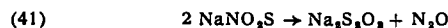
²⁶) M. Schmidt u. H. Heinrich, Angew. Chem. 70, 572 [1958].

²⁷) O. Foss, Acta chem. scand. 54, 404 [1950].

²⁸) P. D. Bartlett u. G. Meguerian, J. Amer. chem. Soc. 78, 3710 [1956].

²⁹) P. D. Bartlett u. R. E. Davis, ebenda 80, 2513 [1958].

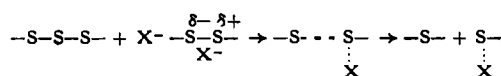
dium über die Aufspaltung des S_8 -Ringes und nachfolgendem Abbau der Zwischenverbindungen nach Gl. (39) und (40) primär zu Thionitraten. Diese naturgemäß instabilen Verbindungen zerfallen sofort nach Gl. (41) in N_2O und Thiosulfat. Die nach der Brutto-



gleichung (42) verlaufende Umsetzung ermöglicht eine einfache präparative Darstellung wasserfreier Thiosulfate^{30,31}).

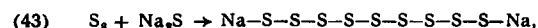


Die Hypothese eines stufenweisen Abbaues von Schwefelketten durch nucleophile Agentien erlaubt eine einheitliche Betrachtungsweise aller Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren), Sulfanmonosulfonsäuren und Sulfane einschließlich ihrer anorganischen und organischen Derivate sowie des elementaren Schwefels selbst mit nucleophilen Reaktionspartnern (wie S^{2-} , SH^- , CN^- , OH^- , $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- , NO_3^- , AsO_3^{3-} , Metallalkylen usw.). Die Spaltung der S-S-Bindung durch das nucleophile Agens X^- ist eine S_N2 -Reaktion, die durch eine Polarisierung der S-S-Bindung durch das sich nähernde Agens X^- eingeleitet wird.



Diese Vorstellungen über die Reaktionen kettenförmiger Schwefelverbindungen machen manche schon lange bekannte, aber noch nicht erklärbare Tatsache leicht verständlich. Ein Beispiel dafür sind etwa die Verhältnisse in wässrigen Polysulfidlösungen, wie sie durch Auflösen von Schwefel in Alkalisulfidlösungen entstehen. Die Beständigkeit solcher Lösungen, die ja durch Hydrolyse gebildete freie Sulfane enthalten, die sonst bereits durch Alkalispuren stürmisch zersetzt werden, war unverständlich; ebenso die Tatsache, daß in dem komplizierten Gemisch immer nur unverzweigte Schwefelketten vorkommen und daraus beim Ansäuern nie einheitliche Schwefelwasserstoffe, sondern immer nur Sulfangemische isoliert werden können.

Nach unseren Vorstellungen löst sich Schwefel in Alkalisulfidlösungen, weil der S_8 -Ring durch S^{2-} bzw. SH^- unter Bildung eines Nonasulfids nach Gl. (44) aufgespalten wird,



das dann von SH^- nach dem erläuterten Mechanismus weiter zu kürzeren Ketten abgebaut wird; gleichzeitig werden dabei aus den S^{2-} -Ionen über S_2^{2-} , S_3^{2-} usw. längere Ketten aufgebaut, die ihrerseits dann wieder in den Abbau eingreifen können. Die Vorgänge lassen sich somit als dauernder „Sulfidabbau“ von Polysulfiden und gleichzeitiger „Polysulfidaufbau“ von Sulfiden beschreiben, bei dem naturgemäß immer nur unverzweigte Schwefelketten, aber niemals definierte Verbindungen stabil nebeneinander vorliegen können. Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Sulfiden verschiedener Kettenlänge vor; solche Lösungen sind also nur „pseudobeständig“³²).

Besonderen Dank und Anerkennung schulde ich meinen Mitarbeitern G. Talsky, K. Blaettner, H. Dersin, D. Eichelsdörfer, E. Fliege, M. Heigl, H. Heinrich, E. Jäger, E. Lehrer, H. Moisdorfer, F. Rankl, K. Resch, Th. Sand, K. Steinle, R. Wägerle, M. Wieber und B. Wieroll. Für finanzielle Unterstützung danken wir dem „Fonds der Chemischen Industrie“ und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Eingegangen am 30. März 1961 [A 141]

³⁰) M. Schmidt u. R. Wägerle, Angew. Chem. 70, 594 [1958].

³¹) M. Schmidt, DBP. 1 085 507 [1961].

³²) M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 [1957].