

# 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-monosulfosäuren 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 Moleköl,  $O_2$ , mit zwei Drei-Elektronen-Bindungen,  $:O\cdots O:$ , 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  $S_8$ ,  $S_9$  und  $S_7$ , die aus gewellten  $S_8$ -Ringen aufgebaut sind. Widersprüchliche Angaben finden sich dagegen über andere kristalline Formen wie  $S_p$ ,  $S_\omega$ ,  $S_g$ ,  $S_8$ ,  $S_7$ ,  $S_e$  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 Molekölarten noch keine einheitliche Auffassung erarbeitet wurde, stimmen doch wohl alle Autoren darin überein, daß die meisten unterhalb des Schmelzpunktes beständigen kristallinen Schwefelformen aus ringförmigen  $S_8$ -Molekülen aufgebaut sind, daß die Schmelze bis 159 °C im wesentlichen ebenfalls  $S_8$ -Molekülen enthält (Ringe und Ketten im Gleichgewicht), daß die ungewöhnliche plötzliche Viscositätszunahme oberhalb dieser Temperatur durch die Bildung sehr langer Biradikalketten (bis zu 10<sup>6</sup> 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  $S_2$ -Moleküle ausgefroren werden können<sup>1)</sup>.

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-

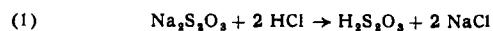
kolartige Polymere, Polythionsäuren usw. Heute besitzen wir jedoch überzeugende experimentelle und theoretische Beweise dafür, daß alle diese Verbindungen aus unverzweigten Schwefelketten aufgebaut und daß Verzweigungen von der Art  $-S-S-S-$  nicht existenzfähig sind. Im Falle der Wasserstoffpolysulfide, ihrer Alkalosalze, organischen Derivate und Halogenabkömmlinge verdanken wir diese Kenntnis im wesentlichen den Arbeiten *Fehers* und seiner Schüler<sup>1)</sup>, 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-monosulfosäuren

### a) Monosulfan-monosulfosäure (Thioschwefelsäure)

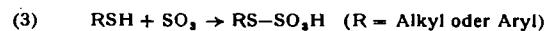
Trotz vieler vergeblicher Versuche konnte die in Form ihrer Salze bereits seit über 250 Jahren bekannte Thioschwefelsäure  $H_2S_2O_3$  erst 1957 wasserfrei dargestellt werden<sup>2)</sup>. Sie entsteht bei der Umsetzung ihrer Alkalosalze mit Chlorwasserstoff in Äther bei -78 °C:



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 Schwefeltrioxid. In Umkehrung dieses Zerfalls führt die Umsetzung stöchiometrischer Mengen an  $H_2S$  und  $SO_2$  bei tiefen Temperaturen in Äther quantitativ zur freien Thioschwefelsäure, die so zu einer leicht zugänglichen Verbindung wurde<sup>2)</sup>. Analog wurden aus Mercaptanen bzw. Thiophenolen kürzlich erstmals freie S-Alkyl- bzw. Arylthioschwefelsäuren dargestellt<sup>3)</sup>:



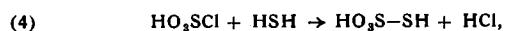
Die Überlegung, daß Thioschwefelsäure gemäß ihrer Bildung und ihrem Zerfall nach Gl. (2) als Monosulfosäure des Monosulfans  $H_2S$  aufzufassen ist, eröffnete einen dritten

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

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

<sup>3)</sup> M. Schmidt u. G. Talsky, *Chem. Ber.*, im Druck.

Weg zu ihrer Darstellung, diesmal völlig lösungsmittelfrei, nämlich durch Thiolyse von Chlorsulfonsäure<sup>4,5)</sup>.



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



säure, die Rhodansulfonsäure<sup>6)</sup>, mit Schwefelwasserstoff. Die analog Gl. (5) unter schonenden Bedingungen erstmals dargestellte Bromsulfonsäure  $\text{BrSO}_3\text{H}^7)$  wird noch rascher als Chlorsulfonsäure thiolyisiert.

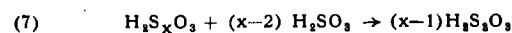
### b) Höhere Sulfan-monosulfonsäuren

Die Reaktion von  $\text{SO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  (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<sup>8,9)</sup>, einer neuen Klasse von Schwefelsäuren, deren Grundglied die Thioschwefelsäure (Monosulfan-monosulfonsäure) ist:



Aus  $\text{H}_2\text{S}_2$  entsteht so Disulfan-monosulfonsäure  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$  (das Thio-Analogon zur Caroschen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ), aus  $\text{H}_2\text{S}_3$  Trisulfan-monosulfonsäure  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$ , aus  $\text{H}_2\text{S}_4$  Tetrasulfan-monosulfonsäure  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_3$ , aus  $\text{H}_2\text{S}_5$  Pentasulfan-monosulfonsäure  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_3$  und aus  $\text{H}_2\text{S}_6$  als bis jetzt höchstes Glied dieser Reihe Hexasulfan-monosulfonsäure  $\text{H}_2\text{S}_7\text{O}_3$ .

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 wurde<sup>10)</sup>, stammt von M. Goehring<sup>11)</sup>.

<sup>4)</sup> M. Schmidt u. G. Talsky, *Angew. Chem.* 70, 312 [1958].

<sup>5)</sup> M. Schmidt u. G. Talsky, *Chem. Ber.* 92, 1526 [1959].

<sup>6)</sup> M. Schmidt u. G. Talsky, ebenda 93, 719 [1960].

<sup>7)</sup> M. Schmidt u. G. Talsky, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 210 [1960].

<sup>8)</sup> M. Schmidt, ebenda 289, 158 [1957].

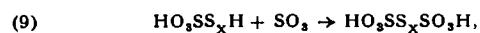
<sup>9)</sup> M. Schmidt u. H. Dersin, *Z. Naturforsch.* 14b, 735 [1959].

<sup>10)</sup> M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 289, 193 [1957].

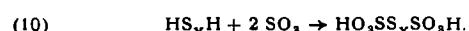
ring<sup>11)</sup>). Die Reindarstellung der Salze  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{S}_3\text{O}_6$  bis  $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{S}_6\text{O}_6$  sowie ihr Bildungsmechanismus wurden kürzlich neu untersucht<sup>1,12)</sup>. Die Struktur der festen Salze wurde im wesentlichen von Foss<sup>13)</sup> 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  $\text{SO}_3$  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  $\text{H}_2\text{S}_8\text{O}_6$  synthetisiert<sup>14)</sup>. Die gleichen Verbindungen lassen sich auch direkt aus Sulfanen und  $\text{SO}_3$  gewinnen:

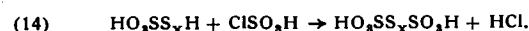


Als dritter Weg zur Synthese von Polythionsäuren wurde die Umsetzung von Sulfan-monosulfonsäuren mit Jod in wässriger Lösung nach Gl. (11) sowie ihre Oxydation mit



Chlor in wasserfreiem Medium nach Gl. (12) aufgefunden<sup>9)</sup>. 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 Polythiosäuren, nämlich einmal ihre Kondensation mit Chlorsulfanen<sup>15-17)</sup> nach Gl. (13) und zum anderen die Kondensation mit Chlorsulfonsäure<sup>4,17)</sup> nach Gl. (14).



Diese fünf Darstellungsverfahren für Polythionsäuren zeigen einen engen genetischen Zusammenhang zwischen den Stoffklassen der Sulfane  $\text{H}_2\text{S}_x$ , 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  $\text{H}_2\text{S}_x$ . Der Bau der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) ergibt sich aus den verschiedenen Synthesen: es handelt sich um gewinkelte, unverzweigte Schwefelketten mit je einer  $\text{SO}_3\text{H}$ -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.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Eine wichtige Ausnahme von dieser Regel macht Trithiokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , die in freier Form bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbar ist, während freie Kohlensäure<sup>17a)</sup> nur bei tiefen Temperaturen existiert.

<sup>11)</sup> M. Goehring, *Fortschr. chem. Forsch.* 2, 444 [1952].

<sup>12)</sup> M. Schmidt u. Th. Sand, *Dissertat. Th. Sand*, Univ. München 1961.

<sup>13)</sup> O. Foss, *Adv. inorg. Chem. Radiochem.* 2, 237 [1960].

<sup>14)</sup> M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 289, 175 [1957].

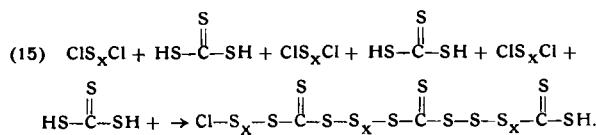
<sup>15)</sup> M. Schmidt u. B. Wirwoll, ebenda 303, 184 [1960].

<sup>16)</sup> M. Schmidt, B. Wirwoll u. E. Fliege, *Angew. Chem.* 70, 506 [1958].

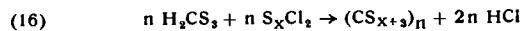
<sup>17)</sup> F. Feher, J. Schotten u. B. Thomas, *Z. Naturforsch.* 13b, 624 [1958].

<sup>17a)</sup> A. G. Galinos u. A. A. Carotti, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 753 [1961].

Nachdem die Umsetzung freier Thioschwefelsäure mit Chlorsulfanen unter S-S-Verknüpfung gelungen war<sup>15-17</sup>) (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  $H_2\text{CS}_3$  und  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  ( $n = 1$  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  $(\text{CS}_9)_x$ <sup>18, 19</sup>). 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  $\text{C}-\text{S}$ -Gruppe eingebaut ist. Sie ähneln damit den ebenfalls erst kürzlich dargestellten Polymeren<sup>20</sup>)  $(\text{CH}_2\text{S}_2)_x$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_3)_x$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_4)_x$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_5)_x$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_6)_x$ ,  $(\text{CH}_2\text{S}_7)_x$  und  $(\text{CH}_2\text{S}_8)_x$ , die anstelle der  $\text{C}-\text{S}$ -Gruppe  $\text{CH}_2-\text{S}$ -Gruppen tragen. Im letzteren Fall ist auch die Synthese eines niedermolekularen  $(\text{CH}_2\text{S})_4$  gelungen<sup>21</sup>), das sich vom  $\text{S}_8$ -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier Schwefelatomen durch vier  $\text{CH}_2-\text{S}$ -Gruppen ableitet.

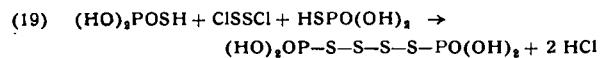
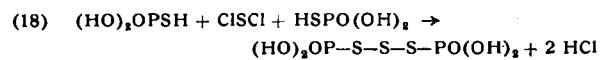


Die Verbindungen vom Typ  $(\text{CS}_n)_x$ , die thermisch zwischen 150 und 200 °C nach Gl. (17) in Schwefelkohlenstoff und plastischen Schwefel zerfallen, sind gegen Wasser und wäßrige Säuren bemerkenswert beständig. Selbst von Laugen werden sie nur langsam angegriffen.

## 5. Polymere Schwefelverbindungen aus Thiophosphorsäuren

### a) Sulfan-phosphonsäuren

Monothiophosphorsäure  $H_3\text{PO}_3\text{S}$  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  $H_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S}_x$  dargestellt werden<sup>18</sup>). 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.

<sup>18</sup>) M. Schmidt u. F. Rankl, Dissertat. F. Rankl, Univ. München 1960.

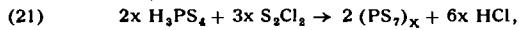
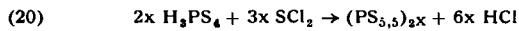
<sup>19</sup>) M. Schmidt u. H. Moisbörf, unveröffentl.

<sup>20</sup>) M. Schmidt u. K. Blaettner, Dissertat. K. Blaettner, Univ. München 1960.

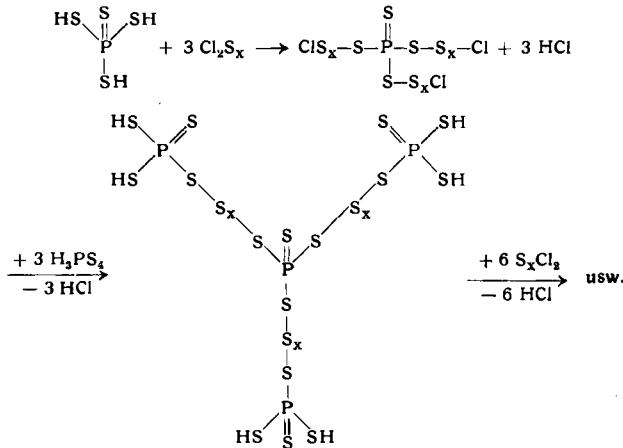
<sup>21</sup>) M. Schmidt u. K. Blaettner, Angew. Chem. 71, 407 [1959].

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

Im Gegensatz zur Monothiophosphorsäure enthält die Tetrathiophosphorsäure,  $H_3\text{PS}_1$ , drei kondensationsfähige HS-Gruppen. Sie konnte erst vor kurzem in freier Form



dargestellt werden<sup>22, 23</sup>). In Analogie zur Thiokohlsäure reagiert sie mit Chlorsulfanen nach Gl. (20) und (21), wobei der Reaktionsverlauf folgendermaßen symbolisiert werden kann:

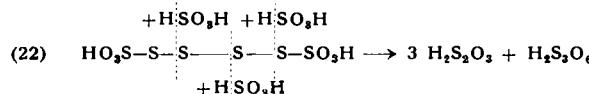


Die gebildeten plastischen, gelben Polymeren sind bei Raumtemperatur beständig. Oberhalb ~200 °C zerfallen sie. Sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser sind sie unlöslich; von Laugen werden sie zersetzt.

## 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  $H_2\text{SO}_3$ ,  $H_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HOH}$ ,  $\text{HSH}$  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<sup>23a</sup>) 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<sup>23b</sup>):



<sup>22</sup>) M. Schmidt u. K. Resch, Diplomarbeit K. Resch, Univ. München 1957.

<sup>23</sup>) M. Schmidt u. M. Wieber, Diplomarbeit M. Wieber, Univ. München 1960.

<sup>23a</sup>) J. A. Christiansen u. W. Drost-Hansen, Nature [London] 164, 759 [1949].

<sup>23b</sup>) G. Talsky, Dissertat., Univ. München 1959.



kettenförmiger Schwefelverbindungen<sup>26</sup>). 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  $H_2S_xO_3$  hat so zum ersten experimentellen Beweis für die Richtigkeit eines Teiles der bereits 1950 von Foss auf Grund theoretischer Überlegungen vorgeschlagenen Konzeption<sup>27)</sup> geführt, nach welcher der erste Schritt bei der Reaktion von Schwefel mit Sulfit 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<sup>28, 29)</sup>). 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 Sulfatlösungen 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  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$ , fügt dann eine ausreichende Menge wässriger Natriumsulfatlösung 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 ist<sup>22</sup>.

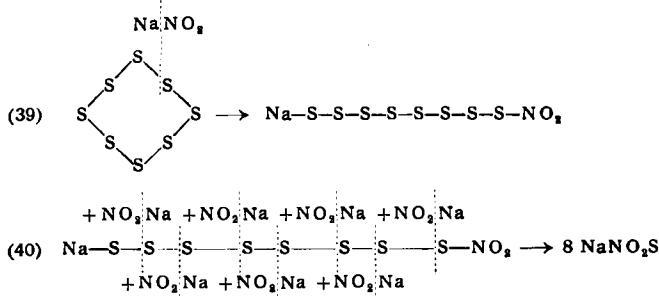
Mit Cyanid reagiert Schwefel unter den gleichen Bedingungen (homogene organisch-wäßrige Phase), wieder in einem stufenweisen nucleophilen Abbau, ebenfalls schon



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 dar<sup>25).</sup>

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 konnten<sup>24).</sup>

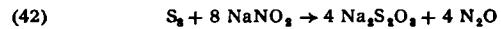
So führt etwa die Umsetzung von elementarem Schwefel mit den nur noch sehr schwach nucleophilen Nitriten in wasserfreiem Me-



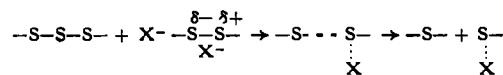
dium über die Aufspaltung des  $S_8$ -Ringes und nachfolgendem Abbau der Zwischenverbindungen nach Gl. (39) und (40) primär zu Thionitraten. Diese naturgemäß instabilen Verbindungen zerfallen sofort nach Gl. (41) in  $N_2O$  und Thiosulfat. Die nach der Brutto-



gleichung (42) verlaufende Umsetzung ermöglicht eine einfache präparative Darstellung wasserfreier Thiosulfate<sup>30,31).</sup>

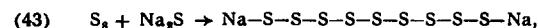


Die Hypothese eines stufenweisen Abbaus von Schwefelketten durch nucleophile Agentien erlaubt eine einheitliche Betrachtungsweise aller Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren), Sulfanmonosulfonsäuren und Sulfane einschließlich ihrer anorganischen und organischen Derivate sowie des elementaren Schwefels selbst mit nucleophilen Reaktionspartnern (wie  $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $CN^-$ ,  $OH^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $HSO_8^-$ ,  $NO_8^-$ ,  $AsO_8^{3-}$ , 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 wässrigeren 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<sub>8</sub>-Ring durch S<sup>2-</sup> bzw. SH<sup>-</sup> unter Bildung eines Nona sulfids nach Gl. (44) aufgespalten wird,



das dann von  $\text{SH}^-$  nach dem erläuterten Mechanismus weiter zu kürzeren Ketten abgebaut wird; gleichzeitig werden dabei aus den  $\text{S}^{2-}$ -Ionen über  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_3^{2-}$  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 „pseudostabil“<sup>32</sup>).

*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. Maisdorfer, F. Rankl, K. Resch, Th. Sand, K. Steinle, R. Wägerle, M. Wieber und B. Wirwoll. Für finanzielle Unterstützung danken wir dem „Fonds der Chemischen Industrie“ und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.*

**Eingegangen am 30. März 1961 [A 141]**

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

<sup>27) O. Foss, Acta chem. scand. 54, 404 [1950].</sup>

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

<sup>20</sup>) P. D. Bartlett u. R. E. Davis, ebenda 80, 2513 [1958].

2020 RELEASE UNDER E.O. 14176 - 2018 RELEASE UNDER E.O. 14176 - 2018 RELEASE UNDER E.O. 14176

<sup>30)</sup> M. Schmidt u. R. Wägerle, Angew. Chem. 71, 1411 (1959).

<sup>31)</sup> M. Schmidt, DBP. 1085507 [1961].  
<sup>32)</sup> M. Schmidt, Chem. Ber. 86, 1672 [1953].