

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

Über Säuren des Schwefels, V¹⁾

ABBAU KETTENFÖRMIGER SCHWEFELVERBINDUNGEN

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

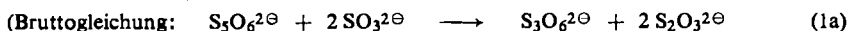
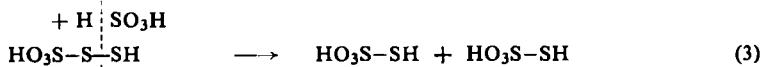
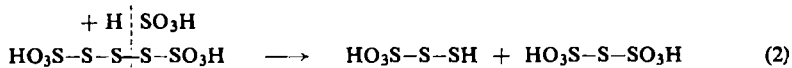
(Eingegangen am 5. Mai 1957)

Die Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren, Sulfan-monosulfonsäuren, Sulfane und des elementaren Schwefels mit basischen Substanzen werden von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus als Aufspaltung der S—S-Bindung durch nucleophile Agenzien gedeutet. — Es wird eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Sulfanen und von elementarem Schwefel angegeben. Die Verhältnisse in wäßrigen Polysulfidlösungen werden diskutiert.

Die übersichtlich verlaufende Synthese der wasserfreien Polythionsäuren aus Sulfan-monosulfonsäuren bzw. Sulfanen und Schwefeltrioxyd²⁾ hat gezeigt, daß es sich bei diesen Säuren, im Gegensatz zu früheren Anschauungen, nach denen die Polythionate als Sulfite bzw. Thiosulfate von S²⁺ und S₂²⁺ aufgefaßt wurden, um die Disulfonsäuren der kettenförmig gebauten Sulfane handelt. Die Reaktionen dieser Sulfan-disulfonsäuren mit Sulfid, Thiosulfat, Cyanid, Alkalien usw. wurden als eine Art Verseifungsvorgang gedeutet, bei dem die Schwefelketten unter Anlagerung der Bestandteile der verseifenden Substanzen an die entstehenden freien Enden aufgespalten werden¹⁾. Nach dieser Hypothese läßt sich z. B. der nach der allgemeinen Gleichung



ablaufende Sulfitabbau der Polythionate, etwa am Beispiel der Pentathionsäure, in folgende Stufen aufgliedern:



Als Zwischenprodukt treten bei diesem Abbau der Schwefelketten Sulfan-monosulfonsäuren auf. Diese Sulfan-monosulfonsäuren, die genauso wie die Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) aus unverzweigten Schwefelketten bestehen, an deren einem Ende sich eine —SO₃H-Gruppe und an deren anderem Ende sich ein H-Atom befindet (die Polythionsäuren tragen an beiden Kettenenden —SO₃H-Gruppen), erleiden ebenfalls einen Sulfitabbau, der sich durch die allgemeine Gleichung

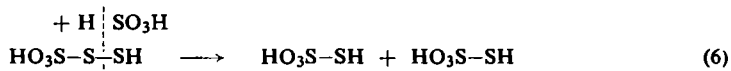
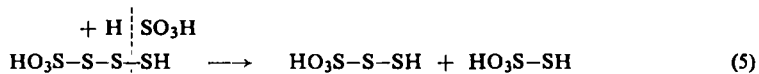


¹⁾ IV. Mitteil.: M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 193 [1957].

²⁾ M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 175 [1957].

³⁾ A. KURTENACKER und E. GOLDBACH, Z. anorg. allg. Chem. **166**, 177 [1927].

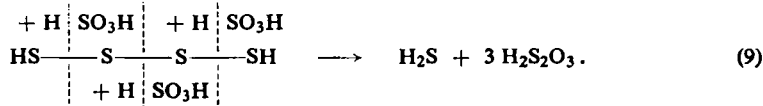
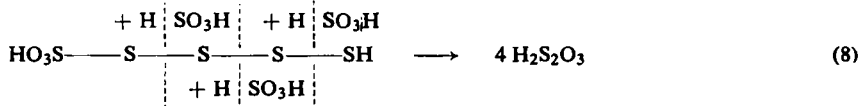
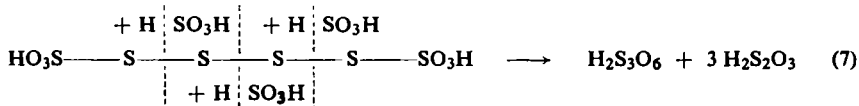
wiedergeben läßt⁴⁾. Wendet man auf diesen Sulfitabbau der Sulfan-monosulfonsäuren die gleichen Gedankengänge an wie auf die Reaktionen der Polythionate mit Sulfit, dann ergibt sich, etwa am Beispiel der Trisulfan-monosulfonsäure, folgendes Bild:



SULFITABBAU DER SULFANE

Um diese Hypothese des stufenweisen Abbaus der Schwefelketten weiter zu prüfen, sollten nun auch noch andere Verbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefel-Atomen im Molekül daraufhin untersucht werden, ob sie ähnlichen stufenweisen Verseifungsreaktionen mit nucleophilen Agenzien zugänglich sind, wie die Sulfonsäuren der Sulfane. Als geeignete Substanzen boten sich für diesen Zweck die Sulfane selbst an, da FEHÉR und seine Schüler für diese Stoffklasse eindeutig eine unverzweigte Kettenstruktur nachgewiesen haben. Aus diesem Grunde haben wir das Verhalten einiger Polyschwefelwasserstoffe gegenüber Natriumsulfit in wäßriger Lösung untersucht.

Vergleicht man den stufenweisen Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) und der Sulfan-monosulfonsäuren schematisch mit einem nach dem gleichen Prinzip verlaufenden Sulfitabbau der Sulfane, dann ergibt sich folgendes Bild:



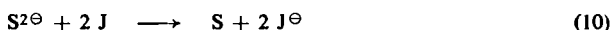
Danach muß, wie das auch tatsächlich der Fall ist, aus 1 Mol. Polythionat beim Sulfitabbau neben der von der Kettenlänge abhängigen Menge Thiosulfat immer 1 Mol. Trithionat entstehen. Beim Abbau von Sulfan-monosulfonsäuren kann dagegen nach diesem Schema kein Trithionat gebildet werden; in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden entsteht nach Gl. (8) nur — mengenmäßig von der Kettenlänge

⁴⁾ M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 158 [1957].

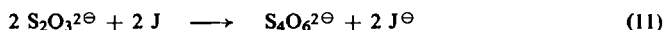
abhängig — Thiosulfat. Wenn die obige Formulierung richtig ist, dann muß beim Behandeln von 1 Mol. Sulfan mit Sulfid 1 Mol. Sulfid neben vom Schwefelgehalt festgelegten Mengen Thiosulfat gebildet werden.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß dies in der Tat der Fall ist. Gibt man eine ätherische Sulfanlösung zu einem Überschuß wäßriger Natriumsulfitlösung und schüttelt das Reaktionsgemisch gut durch, dann verläuft der Sulfitabbau des Sulfans sehr rasch unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid. Nach kurzer Zeit kann man durch Zugabe von Cadmiumcarbonat oder Zinkcarbonat das gebildete Sulfid ausfällen. Der Niederschlag (CdS und überschüssiges CdCO_3) wird abfiltriert; das Sulfid läßt sich in dem Niederschlag durch Titration mit Jodlösung bestimmen. Im Filtrat wird das überschüssige Sulfid mit Formalin gebunden und das während des Sulfitabbaus entstandene Thiosulfat direkt mit Jodlösung titriert. Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß sich bei einem bestimmten Sulfan immer das gleiche Verhältnis von verbrauchter Jodmenge für die Titration des gebildeten CdS zur verbrauchten Jodmenge für die Titration des gebildeten Thiosulfats ergibt. Dieses Verhältnis beträgt beim Disulfan $\text{H}_2\text{S}_2 = 2:1$, beim Trisulfan $\text{H}_2\text{S}_3 = 2:2$ und beim Tetrasulfan $\text{H}_2\text{S}_4 = 2:3$. Allgemein ergibt sich für ein Sulfan H_2S_x also ein Verhältnis von $2:(x-1)$. (Aus Monosulfan H_2S entsteht beim Behandeln mit Sulfid naturgemäß kein Thiosulfat.)

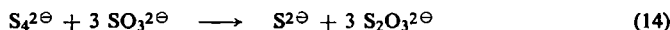
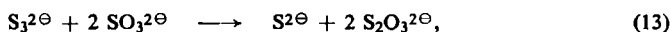
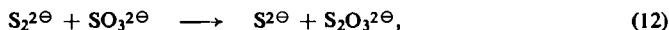
Da für die Titration von einem Mol Cadmiumsulfid nach



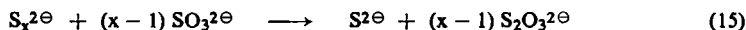
zwei Äquivalente Jod, für die Titration von einem Mol Thiosulfat nach



aber nur ein Äquivalent Jod verbraucht wird, bedeuten die experimentell gefundenen Verhältnisse des Jodverbrauchs für die Titrations von CdS und Thiosulfat, daß beim Sulfitabbau der Sulfane pro Mol Disulfan 1 Mol Sulfid und 1 Mol Thiosulfat, pro Mol Trisulfan 1 Mol Sulfid und 2 Mol Thiosulfat und pro Mol Tetrasulfan 1 Mol Sulfid und 3 Mol Thiosulfat gebildet werden. Die Reaktionen verlaufen also nach



und lassen sich durch die allgemeine Gleichung



wiedergeben. Das ist aber genau die Bruttogleichung, wie sie nach dem oben in Analogie zum Sulfitabbau der Disulfonsäuren und Monosulfonsäuren der Sulfane abgeleiteten Schema eines stufenweisen Sulfitabbaus der Sulfane selbst nach Gl. (9) zu erwarten ist. Es scheint also bei der Reaktion der kettenförmig gebauten Polyschwefelwasserstoffe mit Sulfid in wäßriger Lösung der gleiche, in einzelnen Stufen verlaufende Abbaumechanismus vorzuliegen wie beim Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) und der Sulfan-monosulfonsäuren, d.h. eine von nucleophilen Agenzien bewirkte Aufspaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung der Ketten.

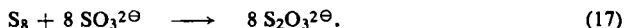
Die neu aufgefundene Reaktion der Sulfane mit Sulfit eignet sich, da sie rasch und quantitativ nach Gl. (15) abläuft, ausgezeichnet zur quantitativen Analyse von Sulfanen. Es lassen sich mit diesem Verfahren selbst noch sehr geringe Mengen auf einfache Weise quantitativ bestimmen unter gleichzeitiger Ermittlung des Schwefelgehaltes pro Mol., d. h. beim Vorliegen einer einheitlichen Substanz der Kettenlänge und beim Vorliegen eines Sulfangemisches der durchschnittlichen Kettenlänge der Polyschwefelwasserstoffe. Die Methode erfordert keinerlei apparativen Aufwand und ist rasch durchführbar. Man gibt einfach das zu untersuchende Sulfan oder Sulfangemisch, zweckmäßig gelöst in einem organischen Lösungsmittel wie Diäthyläther, zu einem Überschuß von Natriumsulfit in wäßriger Lösung, fügt nach kurzer Zeit CdCO_3 zu, schüttelt gut durch und filtriert das gebildete CdS samt dem überschüssigen CdCO_3 ab. Der Niederschlag wird mit dem Filter zu überschüssiger Jodlösung gegeben und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Aus dem Jodverbrauch für das Sulfit ergibt sich nach Gl. (15) direkt die Gesamtmenge des vorliegenden Sulfans. Dem Filtrat wird Formalin zugesetzt, um das überschüssige Sulfit zu binden; anschließend kann das beim Sulfitabbau entstandene Thiosulfat direkt mit Jod titriert werden. Aus dem Verhältnis Jodverbrauch des Niederschlags zu Jodverbrauch des Filtrats ergibt sich die Kettenlänge des vorliegenden Sulfans wieder nach Gl. (15) bzw. nach dem Verhältnis $2:(x-1)$ für ein Sulfan H_2S_x oder ein Sulfangemisch gleicher Zusammensetzung.

SULFITABBAU DES ELEMENTAREN SCHWEFELS

Nachdem sich die Übertragung der zur Deutung des Sulfitabbaus von Sulfan-disulfonsäuren und Sulfan-monosulfonsäuren aufgestellten Hypothese auf die Reaktion von Sulfanen mit Sulfit als fruchtbar erwiesen hatte, versuchten wir, diese Gedankengänge auch auf die einfachste Verbindung mit Schwefel-Schwefel-Bindung, nämlich den elementaren Schwefel selbst, anzuwenden. Es ist schon sehr lange bekannt, daß sich elementarer Schwefel beim Kochen mit einer wäßrigen Natriumsulfitlösung unter Bildung von Natriumthiosulfat auflöst. Diese Reaktion wird ja auch präparativ zur Darstellung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ausgenützt. In der Literatur finden sich aber keinerlei Hinweise darauf, wie diese Reaktion eigentlich abläuft. Gewöhnlich wird sie folgendermaßen formuliert:

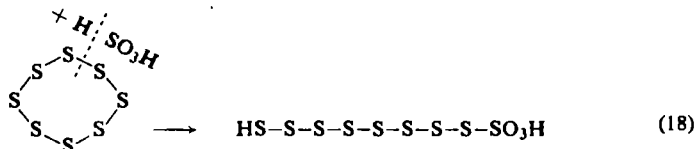


Daß diese Formulierung aber nicht den wirklichen Reaktionsverlauf, sondern nur Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion wiedergibt, geht schon daraus hervor, daß der Schwefel unter den Bedingungen dieser Thiosulfatsynthese ja niemals atomar vorliegt, wie das bei einem tatsächlichen Reaktionsablauf nach Gl. (16) der Fall sein müßte. In Wirklichkeit liegt Schwefel gewöhnlich als ringförmig gebaute S_8 -Molekel vor, so daß die Bruttogleichung für die Bildung von Thiosulfat aus Schwefel und Sulfit lauten muß:

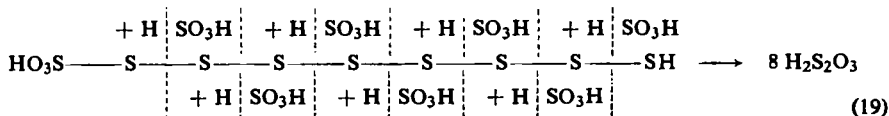


Würde die Thiosulfatbildung tatsächlich nach dieser Gleichung verlaufen, dann hätten wir hier eine Reaktion 9. Ordnung vor uns; das ist aber unmöglich. Schon Dreierstöße sind ja bekanntlich sehr selten; die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten

wirksamer Neunerstoße ist dagegen praktisch gleich Null. Daraus geht klar hervor, daß die altbekannte Bildung von Thiosulfat aus Schwefel und Natriumsulfit nicht direkt aus diesen Ausgangsmaterialien nach Gl. (16) bzw. (17) erfolgen kann, sondern über irgend welche Zwischenstufen verlaufen muß. Wenn wir nun unsere Gedankengänge über die Spaltung von Schwefelketten mit nucleophilen Agenzien auf die Reaktion von elementarem Schwefel mit Sulfit übertragen, dann ergibt sich folgendes Bild:



Danach wird zunächst eine S—S-Bindung aufgespalten unter Anlagerung von H^\oplus und $\text{SO}_3\text{H}^\ominus$ bzw. $\text{SO}_3^{2\ominus}$ an die entstehenden freien Enden. Dabei entsteht eine Sulfan-monosulfonsäure (Oktasulfan-monosulfonsäure, die bis jetzt noch nicht rein dargestellt wurde.) Diese Oktasulfan-monosulfonsäure wird dann bei Gegenwart eines Sulfitüberschusses weiter stufenweise abgebaut nach der allgemeinen Gl. (4), wie das von den Untersuchungen des Verhaltens der Sulfan-monosulfonsäuren gegenüber Sulfit her bekannt ist⁴⁾:



Nach dieser Formulierung müssen aus einem S_8 -Ring 8 Molekeln Thiosulfat entstehen, wie das auch durch Gl. (17) zum Ausdruck gebracht wird.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Reaktion, also der langsamste Vorgang, ist sicher die Aufspaltung des S_8 -Ringes zu Oktasulfan-monosulfonsäure, während der weitere stufenweise Abbau dieser Verbindung über die Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan- und Disulfan-monosulfonsäure zur Monosulfan-monosulfonsäure (Thioschwefelsäure) sehr rasch erfolgt.

Nach dieser Deutung der Thiosulfatbildung aus Natriumsulfit und elementarem Schwefel handelt es sich dabei also nicht, wie meist angenommen, um eine einfache Anlagerung des Schwefels an das Sulfit-Ion, die durch das Bestreben des Zentralatoms hervorgerufen ist, die Koordinationszahl 4 zu erreichen, sondern vielmehr um eine Verseifung des S_8 -Ringes durch Natriumsulfit. Wenn das richtig ist, dann muß die Reaktion quantitativ verlaufen. Das ist in der Tat der Fall.

Wenn man elementaren Schwefel mit überschüssigem Natriumsulfit in neutralem bzw. dem durch die Hydrolyse des Na_2SO_3 bedingten schwach alkalischen Medium 1 Stde. lang kocht, dann tritt eine vollständige Umsetzung zu Thiosulfat ein, das, nachdem der Sulfitüberschuß durch Formalin gebunden ist, direkt jodometrisch bestimmt werden kann. In der Kälte tritt dagegen praktisch keine Reaktion zwischen Schwefel und Sulfit ein. Das ist aber nicht etwa eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, wie man zunächst vermuten könnte, sondern kommt einfach daher, daß der elementare Schwefel viel zu hydrophob ist, als daß er mit der wäßrigen Sulfitlösung in

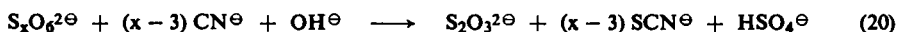
Reaktion treten könnte. Wir konnten auf einfache Weise zeigen, daß tatsächlich nur die schlechte Benetzbarkeit des Schwefels die Ursache für die äußerst langsame Umsetzung mit Sulfit bei Raumtemperatur ist. Löst man nämlich Schwefel in organischen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, fügt dann einen Überschuß wäßriger Natriumsulfitlösung und anschließend so viel Lösungsvermittler (z.B. Aceton oder Methanol) zu, bis die organische und die wäßrige Phase homogenisiert sind, bis also nur noch eine Phase vorliegt, dann reagiert der gesamte Schwefel bereits innerhalb von 30 Sek. quantitativ mit Sulfit unter Bildung von Thiosulfat. Diese Methode der Umsetzung von Schwefel mit Sulfit zu Thiosulfat, das dann jodometrisch bestimmt werden kann, eignet sich vorzüglich zur Gehaltsbestimmung von elementarem Schwefel oder von Schwefellösungen in organischen Lösungsmitteln, wie sie z.B. in der Kautschukindustrie häufig anfallen. Sie ist der Oxydation des Schwefels zu Sulfat, das dann als Bariumsulfat ausgewogen wird, weit überlegen. Die Reaktion des Schwefels mit Natriumsulfit in wäßrigem Medium kann übrigens auch durch Zusatz von Netzmitteln, wie sie etwa in dem Reinigungsmittel Pril enthalten sind, stark beschleunigt werden. Wir haben auf der Grundlage dieser Reaktion eine quantitative Bestimmungsmethode für Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen ausgearbeitet, über die in der folgenden Mitteilung berichtet wird.

Wenn, wie unsere Deutung das verlangt, bei der Reaktion von Schwefel mit Sulfit intermediär Sulfan-monosulfonsäuren auftreten, dann sollten sich diese Verbindungen, wenigstens qualitativ, auch nachweisen lassen, was durch das Experiment bestätigt wurde. Wenn man Schwefel in Chloroform löst, diese Lösung stark mit Aceton verdünnt (damit beim nachfolgenden Zusatz wäßriger Lösungen keine zwei Phasen auftreten), dann mit einigen Tropfen wäßriger AgNO_3 -Lösung versetzt, so beobachtet man beim Zusatz von wäßriger Natriumsulfitlösung augenblicklich eine deutliche Braunfärbung, die von der HS-Gruppe der Sulfan-monosulfonsäuren herrührt. Versetzt man eine wieder mit Aceton verdünnte Lösung von Schwefel in CHCl_3 mit einem Unterschuß wäßriger Natriumsulfitlösung und gibt eine Probe dieses Reaktionsgemisches sofort nach dem Zusammengießen in wäßrige Silbernitratlösung, dann tritt wieder die von den Sulfan-monosulfonsäuren hervorgerufene Braunfärbung auf; wartet man aber mit der Zugabe von AgNO_3 ein bis zwei Minuten, dann ist diese Färbung nicht mehr zu beobachten. Die sehr unbeständigen Sulfan-monosulfonsäuren sind dann bereits zersetzt. Wird die gleiche Reaktion in konzentrierter Essigsäure durchgeführt, in der die Sulfan-monosulfonsäuren ja wesentlich beständiger sind als in Wasser, dann kann man die Zwischenprodukte der Reaktion an der Braunfärbung mit AgNO_3 oder der Orangefärbung mit Bleiacetat längere Zeit nachweisen.

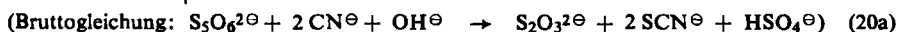
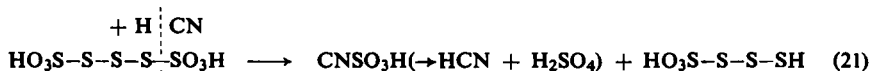
CYANIDABBAU VON SCHWEFELKETTEN

Ähnliche Beobachtungen konnten wir machen, als wir Schwefellösungen nicht mit Sulfit- sondern mit Kaliumcyanidlösungen und AgNO_3 bzw. Bleiacetat versetzten. Auch hier zeigte eine braune bzw. orangerote Färbung das intermediäre Auftreten von HS-Bindungen an. Dieser Befund lieferte einen Hinweis dafür, daß auch die Reaktion zwischen Schwefel und Cyanid, die zur Bildung von Rhodanid führt, ähnlich

stufenweise verläuft wie der Sulfitabbau des Schwefels. So hat SCHMIDT¹⁾ den Cyanidabbau der Polythionate, der nach der allgemeinen Gleichung



verläuft, bereits als Verseifungsvorgang formuliert, der z. B. bei der Pentathionsäure folgendermaßen aussieht:



Der Cyanidabbau der Sulfan-monosulfonsäuren, der nach SCHMIDT⁴⁾ nach

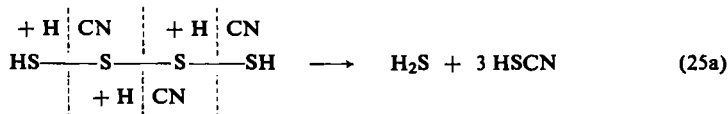


verläuft, läßt sich wieder in einzelne Stufen aufgliedern, wie das aus den Gleichungen (22) und (23) hervorgeht.

Genau so wie die Disulfonsäuren und die Monosulfonsäuren der Sulfane müßten auch die Sulfane selbst einen Cyanidabbau eingehen nach

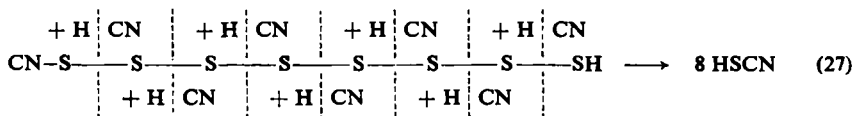
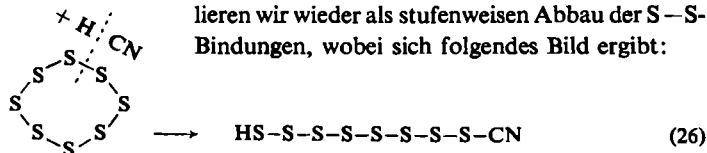


der sich aus der Formulierung



ergibt. Diese Reaktion, bei der Sulfid und Rhodanid nebeneinander entstehen, wurde bis jetzt noch nicht quantitativ untersucht.

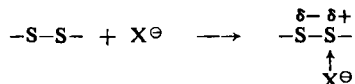
Schwefel selbst reagiert unter geeigneten Bedingungen mit Cyanid quantitativ unter Bildung von Rhodanid, wie J. K. BARTLETT⁵⁾ zeigen konnte. Diese Reaktion formulieren wir wieder als stufenweisen Abbau der S—S-Bindungen, wobei sich folgendes Bild ergibt:



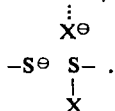
⁵⁾ Analytic. Chem. 27, 369 [1955].

ALLGEMEINES

Wir glauben, daß diese Hypothese des stufenweisen Abbaus von Schwefelketten durch basische Stoffe eine einfache, einheitliche Betrachtungsweise aller Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren), Sulfan-monosulfonsäuren und Sulfane sowie der Derivate dieser Stoffe und des elementaren Schwefels selbst mit Stoffen wie S^{2-} , SH^- , CN^- , OH^- , $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- usw. ermöglicht und damit zwischen vielen Reaktionen neue Zusammenhänge aufzeigt. Die Spaltung der S—S-Bindung stellen wir uns dabei so vor, daß als erster Schritt durch die Annäherung des nucleophilen Agens X^- eine Polarisierung der Bindung auftritt nach



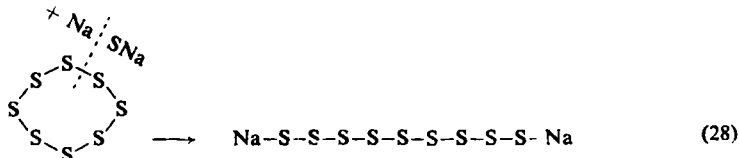
Der nächste Schritt wäre dann der Ausbau einer Bindung zwischen X^- und S unter gleichzeitiger Schwächung der S—S-Bindung: $-S \cdots S-$; anschließend folgt die Ausbildung einer echten Bindung zwischen X^- und S und die Trennung der S—S-Bindung:



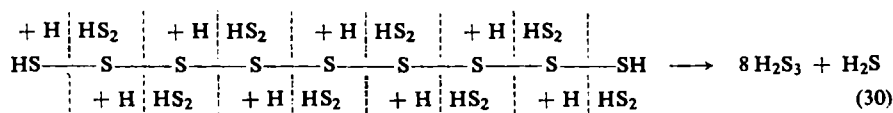
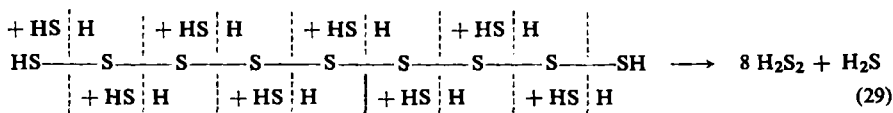
An welcher Stelle einer Verbindung $-\overset{3}{S}-\overset{2}{S}-\overset{1}{S}-R$, d. h. zwischen welchen Schwefelatomen, die Spaltung eintritt, hängt sowohl von R als auch vom basischen Agens ab, das die Kette angreift, wobei wohl der polarisierende Einfluß von R und räumliche Faktoren gleichermaßen eine Rolle spielen. Beim jetzigen Stand unserer Kenntnisse lassen sich folgende Regeln aufstellen: Ist R ein H-Atom, ein Halogenatom oder eine Pseudohalogengruppe, dann kann die Spaltung mit S^{2-} , SH^- , CN^- , OH^- , $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- usw. zwischen den Schwefelatomen 1 und 2 erfolgen. Ist R eine HO_3S -Gruppe, dann tritt die Spaltung mit SH^- , CN^- und OH^- zwischen den Schwefelatomen 1 und 2, mit $S_2O_3^{2-}$ und HSO_3^- aber zwischen den Atomen 2 und 3 ein.

Diese Vorstellung über die Reaktionen kettenförmiger Schwefelverbindungen mit basischen Stoffen macht manche schon lange bekannte Tatsache, die bis jetzt nur schwer erklärbar war, leicht verständlich. Als Beispiel dafür sollen die Verhältnisse in Polysulfidlösungen dienen. Wir wissen schon sehr lange, daß sich elementarer Schwefel unter Bildung von Alkalipolysulfiden gut in Alkalisulfidlösungen auflöst. Dabei könnte man zunächst erwarten, daß sich der Schwefel einfach an das Sulfid-Ion anlagert unter Bildung von Polysulfid-Ionen, die etwa dem Sulfit- oder Sulfat-Ion analog gebaut sind. Es ist aber, vor allem durch die Arbeiten von FEHÉR und seiner Schule, bekannt, daß dies nicht der Fall ist. Die Polysulfide sind alle aus unverzweigten Schwefelketten aufgebaut, wofür es bis jetzt keine zwingende Erklärung gibt. Weiter war bis jetzt auch nicht verständlich, warum solche Polysulfidlösungen überhaupt beständig sind. Es ist einerseits bekannt, daß die Polyschwefelwasserstoffe so extrem alkaliempfindlich sind, daß sie bereits von Spuren Alkali aus dem Glas stürmisch zersetzt werden und nur durch vorsichtiges Eingießen von Polysulfidlösungen in einen großen Überschuß tiefgekühlter Salzsäure, niemals aber, wie andere Säuren oder der Schwefelwasserstoff, umgekehrt dargestellt werden können. Andererseits reagieren

aber die Polysulfidlösungen durch Hydrolyse stark alkalisch, was ja nur daher rühren kann, daß die Lösungen trotz der alkalischen Reaktion freie Sulfane enthalten (entstanden nach $S_x^{2-} + 2 HOH \rightarrow H_2S_x + 2 OH^-$). Dieser offensichtliche Widerspruch läßt sich mit unseren Vorstellungen leicht aufklären. Der elementare Schwefel löst sich in Sulfidlösungen, weil der S_8 -Ring durch S^{2-} oder SH^- aufgespalten wird nach



unter Bildung eines Nonasulfids, das dann von S^{2-} bzw. SH^- nach dem oben erläuterten Mechanismus weiter zu kürzeren Ketten abgebaut wird; gleichzeitig werden dabei aus den S^{2-} -Ionen längere Ketten aufgebaut über S_2^{2-} , S_3^{2-} usw., die ihrerseits dann wieder in den Abbau eingreifen können. Man kann somit die Vorgänge in wäßrigen Polysulfidlösungen als einen dauernden „Sulfidabbau“ von Polysulfiden und gleichzeitig „Polysulfidaufbau“ von Sulfiden bezeichnen, der sich schematisch etwa folgendermaßen wiedergeben läßt, wobei Gl. (28) die erste Stufe darstellt:



usw. Da die Gleichungen (29) und (30), wie angedeutet, in Stufen verlaufen, geht also der Abbau des Nonasulfans über Okta-, Hepta-, Hexa-, Pentasulfan usw. parallel mit einem Aufbau des Monosulfans über Di-, Tri-, Tetrasulfan usw., wobei sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Wir haben in wäßrigen Polysulfidlösungen, wie sie durch Auflösen von Schwefel in Alkalisulfidlösungen gewonnen werden, also keine definierten Verbindungen stabil nebeneinander vorliegen, sondern haben ein kompliziertes dynamisches Gleichgewicht verschieden langer Sulfide vor uns, an dem aber naturgemäß immer nur unverzweigte Schwefelketten beteiligt sein können. Solche Lösungen sind also nur „pseudobeständig“. Diese Deutung erklärt auch die Tatsache, daß es bis jetzt in keinem Fall gelungen ist, durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Schwefel und Sulfid eine Polysulfidlösung definierter Kettenlänge und daraus durch Säurezersetzung ein reines Sulfan zu gewinnen. Es entstehen bei solchen Versuchen immer nur Gemische von Polyschwefelwasserstoffen.

Wenn ein Partner, d.h. ein Polysulfid bei diesen Reaktionen wegen seiner Schwerlöslichkeit aus dem Gleichgewicht ausscheidet, dann wird die Reaktion naturgemäß einseitig in Richtung dieses Sulfids verlaufen. So lassen sich die Umsetzungen erklären,

mit denen es H. KREBS, E. F. WEBER und H. BALTERS⁶⁾ gelungen ist, Wasserstoffpoly-sulfide flüchtiger Amine herzustellen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Schwefel und Amin in Benzol. Dabei dürfte die erste Reaktion wohl die Bildung von Sulfid- bzw. Hydrogensulfid-Ionen sein nach



der eine Aufspaltung des S_8 -Rings zu $\text{S}_2\text{H}^\ominus$ und anschließende Bildung des in Benzol schwer löslichen Aminsalzes folgt. Auch die besonders von KREBS und Mitarbeitern⁷⁾ untersuchte Wirkung basischer Vulkanisationsbeschleuniger fügt sich gut in unsere Vorstellungen ein, die es erlauben, eine große Zahl verschiedener Reaktionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten und damit die Chemie des Schwefels und seiner Verbindungen ein klein wenig besser zu verstehen.

Herrn Professor Dr. E. WIBERG möchten wir auch an dieser Stelle für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Sulfittabbau von Sulfanen*: Zu 30 ccm Na_2SO_3 -Lösung (4 g in 100 ccm Wasser), die man zweckmäßigerweise jeweils frisch bereitet und zusätzlich mit ca. 0.3 g NaHCO_3 versetzt, läßt man 1 ccm einer ätherischen Sulfanlösung einlaufen, bedeckt das Reaktionsgefäß mit einem Uhrglas und schüttelt gut durch, bis die vorübergehende Gelbfärbung verschwunden ist. Nach 10–15 Min. werden ca. 0.5 g CdCO_3 oder ZnCO_3 zugegeben. Nach weiteren 10–15 Min. filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Wasser aus. Im Filtrat befindet sich das gebildete Thiosulfat neben überschüssigem Sulfit. Dieses Sulfit bindet man durch Zugabe von etwa 10 ccm einer 35-proz. wäßrigen Formalinlösung. Dann werden 1–2 ccm Eisessig und etwas Stärkelösung zugegeben und das Thiosulfat rasch mit $n/10$ Jodlösung titriert. Der Filtrerrückstand, der aus CdS bzw. ZnS und überschüssigem Carbonat besteht, wird samt dem Filter zu überschüssiger hydrogencarbonathaltiger Jodlösung gegeben und das Gefäß gut geschüttelt, damit sich der ganze Niederschlag vom Filter löst. Nach 1 Stde. kann man, evtl. nach Ansäuern mit Eisessig, das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitrieren. Die Bestimmung des Sulfids läßt sich rascher durchführen, wenn man das Filter mit dem Niederschlag zu angesäuerter Jodlösung gibt. In diesem Fall läßt sich der Jodüberschuß bereits nach 15 Min. mit Thiosulfat zurücktitrieren. Aus dem Verhältnis der für das CdS verbrauchten Jodmenge zu der für das Thiosulfat verbrauchten Menge ergibt sich die Art des Sulfans, wie oben bereits beschrieben wurde. Die absolute Sulfanmenge ist der titrierten Sulfidmenge äquivalent.

2. Sulfittabbau von elementarem Schwefel

a) *In wäßrigem Medium*: 10–20 mg Schwefel werden mit 30 ccm 4-proz. wäßriger Natriumsulfitlösung 1 Stde. lang im bedeckten Gefäß gekocht. Nach Abkühlen und Zusatz von 10 ccm 35-proz. Formalinlösung wird das gebildete Thiosulfat mit $n/10$ Jodlösung titriert. Dabei hat sich der Schwefel quantitativ umgesetzt. Durch Zusatz geringer Mengen von Pril kann die Kochzeit auf 15 Min. verkürzt werden. In der Kälte konnte innerhalb von 24 Stdn. nur etwa 1 % des Schwefels zur Reaktion gebracht werden.

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **275**, 147 [1954]; **281**, 187 [1954].

⁷⁾ H. KREBS, F. FASSBENDER und F. JÖRGENS, Chem. Ber. **90**, 425 [1957].

b) *In organisch-wäßrigem Medium:* 10–20 mg Schwefel werden in 3 ccm Chloroform gelöst, danach mit 30 ccm 4-proz. wäßriger Natriumsulfitlösung versetzt und 25–30 Min. lang gekocht. Dabei verdunstet das organische Lösungsmittel sehr schnell. Der ausfallende feinverteilte Schwefel setzt sich dann rasch mit Sulfit zu Thiosulfat um, was die verkürzte Kochzeit bedingt. Das Thiosulfat wird, wie unter 1. beschrieben, bestimmt. Bei diesen Versuchen setzt der Zusatz von etwa 0.2 g Pril die Reaktionszeit auf 5 Min. herab.

c) *In homogener organisch-wäßriger Phase:* Etwa 15 mg Schwefel werden in 3 ccm Chloroform gelöst und zu 30 ccm 4-proz. wäßriger Natriumsulfitlösung gegeben. Zusatz von etwa 100 ccm Aceton oder 50 ccm Methanol bzw. Äthanol bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. In dieser homogenen Phase reagiert der Schwefel bereits innerhalb von 30 Sek. quantitativ mit Sulfit unter Bildung von Thiosulfat. Nach Beendigung dieser Reaktion gibt man 10 ccm einer 35-proz. Formalinlösung zu, verdünnt mit 500 ccm Wasser, säuert mit 2 ccm Eisessig an und titriert das Thiosulfat nach Zusatz von Stärkelösung rasch mit $n/10$ oder $n/100$ Jodlösung. Die Verdünnung mit Wasser ist erforderlich, weil die Stärke sonst in Gegenwart von Aceton oder Alkohol mit Jod keine Blaufärbung gibt.

d) *Berechnung:* 1 ccm $n/10$ Jodlösung entspricht 3.20 mg Schwefel.

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

TITRIMETRISCHE BESTIMMUNG VON SCHWEFEL IN ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Mai 1957)

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen beschrieben, das darauf beruht, daß der Schwefel durch Reduktion mit Metallhydriden zu Sulfid reduziert und dieses mit Jod zu elementarem Schwefel oxydiert wird. Der Schwefel wird mit Sulfit zu Thiosulfat umgesetzt, das dann jodometrisch bestimmt wird.

In der voranstehenden Mitteilung^{*)} haben wir gezeigt, daß es sich bei der bekannten Reaktion von Schwefel mit Sulfit, die zur Bildung von Thiosulfat führt, um einen stufenweisen Abbau der Schwefelketten handelt, bei dem intermediär Sulfan-mono-sulfonsäuren gebildet werden. Diese Reaktion eignet sich vorzüglich zur quantitativen Bestimmung von Schwefel, weil die zeitraubende gravimetrische Bestimmung des Bariumsulfats durch eine einfache Titration des gebildeten Thiosulfats mit Jodlösung ersetzt wird. Die Reaktion zwischen Schwefel und Sulfit verläuft in homogener Phase

^{*)} M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. 90, 1673 [1957], voranstehend.