

# MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

## Über Säuren des Schwefels, XVIII<sup>1)</sup>

### Thiolyse von Chlorsulfonsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. März 1959)

Der Verlauf der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Die dabei ablaufenden Reaktionen konnten durch Analyse der verschiedenen Reaktionsgemische aufgeklärt werden.

In der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, aus Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff Thioschwefelsäure zu gewinnen. Die vergleichende Betrachtung der Hydrolyse und Perhydrolyse einerseits und einer theoretisch möglichen Thiolyse bzw. Reaktion höherer Schwefelwasserstoffe mit Chlorsulfonsäure andererseits regte zu einer genauen Untersuchung dieser Reaktionen an<sup>2)</sup>.

Chlorsulfonsäure wird durch Wasser schon bei Raumtemperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung hydrolysiert nach



Erst mit einem Überschuß an  $\text{ClSO}_3\text{H}$  entsteht Pyroschwefelsäure nach



Wie früher gezeigt<sup>3)</sup>, ist die Thioschwefelsäure als die Monosulfonsäure des Monosulfans  $\text{H}_2\text{S}$  aufzufassen, genau so wie die Schwefelsäure als Monosulfonsäure des Wassers. Dann sollte, ebenso wie  $\text{SO}_3$  zugleich das Anhydrid der Schwefelsäure wie das „Anhydrosulfid“ der Thioschwefelsäure ist, die Chlorsulfonsäure das Säurechlorid sowohl der Schwefelsäure als auch der Thioschwefelsäure sein, je nachdem, ob sie mit Wasser oder mit Schwefelwasserstoff reagiert. Danach sollten sich bei der Thiolyse Thioschwefelsäure und Chlorwasserstoff bzw. Trithionsäure und Chlorwasserstoff bilden nach



Bekanntlich sind aber diese Säuren des Schwefels in freiem Zustand bei Raumtemperatur nicht beständig. Daher können unter normalen Versuchsbedingungen nur ihre Zerfallsprodukte erwartet werden. So ließ H. PRINZ<sup>4)</sup> einen kontinuierlichen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom bei Raumtemperatur auf  $\text{ClSO}_3\text{H}$  einwirken und erhielt dabei als

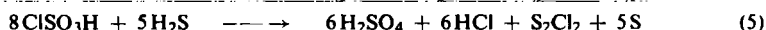
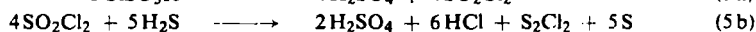
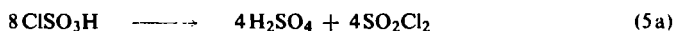
<sup>1)</sup> XVII. Mittell.: M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. **92**, 1526 [1959], vorstehend.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittell.: M. SCHMIDT und G. TALSKY, Angew. Chem. **70**, 312 [1958].

<sup>3)</sup> M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 141 [1957].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. **223**, 372 [1884].

Reaktionsprodukte Schwefel, Schwefelsäure, Dischwefeldichlorid und Salzsäure. Er formulierte diesen Vorgang so:



Fügt man Chlorsulfonsäure zu wäßrigem Schwefelwasserstoff bei  $+20^\circ$ , so erfolgt sofort eine Schwefelabscheidung. Die gleiche Erscheinung tritt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in wäßrigem Medium oder bei Abwesenheit von Wasser unter Verwendung von Äther als Lösungsmittel auf. Ammoniumthiosulfat konnte dabei nur in Spuren nachgewiesen werden. Es mußte deshalb die Reaktionstemperatur unter den Zersetzungspunkt der Thioschwefelsäure gesenkt werden, um zu den gesuchten Verbindungen zu kommen. Außerdem war auch der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktion zu untersuchen.

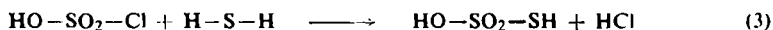
#### REAKTION IN ÄTHERISCHER LÖSUNG

Versetzt man auf  $-50^\circ$  vorgekühlten Äther mit kalter Chlorsulfonsäure und schüttelt gut durch, so bilden sich zwei Schichten; die untere Schicht besteht aus einer Lösung von Äther in  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , die obere aus einer Lösung von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  in Äther. Beim Abkühlen auf  $-70^\circ$  kristallisiert aus beiden Schichten eine weiße Substanz aus, die sich als Diätherat der Chlorsulfonsäure erwies. D. McINTOSH<sup>5)</sup> hat dieses Addukt rein dargestellt und analysiert; es schmilzt bei  $-45^\circ$ .

Zunächst wurden ätherische Lösungen von Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff im Mol.-Verhältnis 1:1 umgesetzt. Die bei  $-50^\circ$  an Chlorsulfonsäure gesättigte Lösung wurde in äquimolekularem Verhältnis langsam zu einer auf  $-78^\circ$  gekühlten ätherischen  $\text{H}_2\text{S}$ -Lösung gegeben; dabei blieb die Lösung meist klar. Nur selten schied sich etwas Schwefel ab, der eine geringe Trübung verursachte. Die qualitative Prüfung zeigte nach raschem Abziehen des Äthers und des gebildeten Chlorwasserstoffs bei  $-30^\circ$  mit  $\text{AgNO}_3$  Thiosulfatreaktion, nur Spuren  $\text{H}_2\text{S}$  und Jodverbrauch. Wie erwartet, hatte sich danach  $\text{ClSO}_3\text{H}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  umgesetzt. — Es waren 46.7%  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entstanden. Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen, wurde in den folgenden Versuchen das Mol.-Verhältnis sowie die Konzentration der Ausgangsprodukte variiert; die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt Tab. 1. Die angegebenen Ausbeuten wurden auf die eingesetzte Chlorsulfonsäure berechnet, die Konzentrationen in Millival pro 100ccm der Reaktionslösung angegeben.

Aus einer kritischen Betrachtung der Tab. 1 läßt sich folgendes ableiten:

Die Umsetzung der Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung zu Thioschwefelsäure erfolgt nicht quantitativ, auch nicht bei reichlichem Überschuß an flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  (Mol.-Verhältnis bis 1:1326). Die Maximalausbeute ist bereits nach 25 Sek. erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt nicht allmählich, wie es bei Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{ClSO}_3\text{H}$  der Fall sein müßte, sondern nimmt vielmehr in äußerst kurzer Zeit den Wert Null an. Dies bedeutet, daß die Reaktion

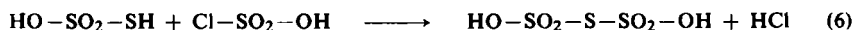


<sup>5)</sup> C. 1905 II, 960.

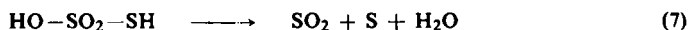
Tab. 1. Ausbeuten an Thioschwefelsäure bei verschiedenen Mol.-Verhältnissen und Konzentrationen von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ 

$t^\circ$	Zeit	% $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Mol.-Verh. $\text{ClSO}_3\text{H}:\text{H}_2\text{S}$	mVal % $\text{ClSO}_3\text{H}$	mVal % $\text{H}_2\text{S}$	Bemerkung
—78	1/2 Stde.	48.6	1:10	4.09	40.9	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	23 Stdn.	47.7				
—78	44 Stdn.	47.3				
—40	45 Stdn.	25.3				
—35	46 Stdn.	23.9				
—78	1/2 Stde.	47.3	1:5	6.9	35.4	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	44 Stdn.	41.1				
—78	25 Sek.	51.5	1:2	10.9	21.8	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	3 Min.	50.9				
—78	5 Min.	50.3				
—78	15 Min.	49.9				
—78	30 Min.	49.5				
—78	60 Min.	49.4				
—78	10 Min.	59.5	1:2	22.8	44.8	$\text{H}_2\text{S}$ in Äther zu $\text{ClSO}_3\text{H}$ ohne Lösgm.
—78	16 Stdn.	61.4				
—78	3/4 Stdn.	56.5	1:1326	3.87	5136	flüssiger $\text{H}_2\text{S}$
—50	2 Stdn.	46.7	1:1	11.5	11.5	$\text{H}_2\text{S}$ zu $\text{ClSO}_3\text{H}$
—50	1 Stde.	29.9	1:1	12.1	12.1	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—30	5 1/2 Stdn.	18.2				
—50	22 Stdn.	18.2				
—50	1 1/4 Stdn.	57.3	1:2	9.96	19.9	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	10 Min.	40.4	1:1	9.28	9.28	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	20 Stdn.	40.6				
—78	2 1/2 Stdn.	16.7	1:10	2.36	23.6	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	18 Stdn.	21.9				
—78	45 Stdn.	32.7	1:10	3.71	37.1	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	70 Stdn.	33.9				
—30	75 1/4 Stdn.	26.8				
—78	91 Stdn.	26.9				
—78	1/2 Stde.	42.6	1:2	11.6	23.2	zuerst 1:1, dann 1:2 Mol
—78	25 1/2 Stdn.	46.2				
—78	44 1/2 Stdn.	45.3				
—78	1/2 Stde.	52.3	1:2	14.3	28.6	$\text{ClSO}_3\text{H}$ zu $\text{H}_2\text{S}$
—78	25 Stdn.	44.9				
—78	44 Stdn.	43.3				

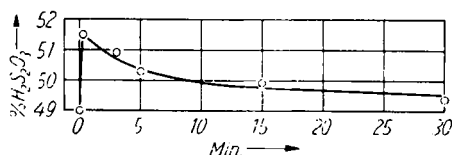
mit mindestens noch einer anderen Reaktion in Konkurrenz tritt; z. B. kann die gerade gebildete Thioschwefelsäure nach



unter Bildung von Trithionsäure weiterreagieren. Die Zersetzung der entstandenen Thioschwefelsäure in Gegenwart von nicht umgesetzter Chlorsulfonsäure nach Gl. (7), wie dies bei Raumtemperatur der Fall ist, ist unwahrscheinlich, da nie wesentliche Mengen Schwefel beobachtet wurden. Dagegen konnte manchmal nicht umgesetzter Schwefelwasserstoff neben Chlorsulfonsäure auch beim Mol.-Verhältnis 1:1 nachgewiesen werden.

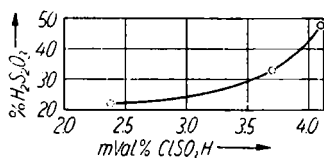


Bestimmt man im Reaktionsgemisch fortlaufend die Konzentration an Thioschwefelsäure, so kann man ein langsames Absinken der Werte feststellen. Wie Abbild. 1 zeigt, verläuft die Zeit-Konzentrationskurve steil ansteigend, hierauf leicht absinkend.



Abbild. 1. Änderung der Thioschwefelsäure-Konzentration im Reaktionsgemisch mit der Zeit: Reaktionstemperatur  $-78^\circ$

Neben der Thioschwefelsäurebildung muß also noch eine weitere Reaktion — allerdings mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit — ablaufen, die irreversibel ist. Temperaturerhöhung beschleunigt den Verbrauch von Thioschwefelsäure. Es ist daher günstig,  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  bei möglichst tiefer Temperatur zu vereinigen. — Bei Anwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff wird zwar die Ausbeute an Thioschwefelsäure etwas erhöht, erreicht jedoch nie den theoretischen Wert. — Natürlich beeinflußt auch die absolute Konzentration der Reaktionspartner die Bildung der gesuchten  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Aus Abbild. 2 ergibt sich die Abhängigkeit der Ausbeute an Thioschwefelsäure von der absoluten Konzentration bei einem Mol.-Verhältnis 1:10 klar.



Abbild. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an Thioschwefelsäure von der Konzentration an  $\text{ClSO}_3\text{H}$  bei einem Mol.-Verhältnis  $\text{ClSO}_3\text{H} : \text{H}_2\text{S} = 1:10$

Beim Mol.-Verhältnis 1:2 scheint  $-50^\circ$  als Reaktionstemperatur günstiger zu sein als  $-78^\circ$ . — Die Bildung höherer Polythionsäuren ( $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ) als Trithionsäure wurde nicht beobachtet; der Sulfitabbau ergab nämlich keine Erhöhung der Thioschwefelsäuremenge gegenüber der direkten Titration.

Um die Frage zu beantworten, warum die Bildung von Thioschwefelsäure durch Thiolyse der Chlorsulfonsäure in trockenem Äther im Gegensatz zur Bildung von Schwefelsäure durch Hydrolyse dieser Verbindung nicht quantitativ verläuft, war es nötig, den Verlauf der Thiolyse noch eingehender zu studieren.

Die bisherigen Versuche machten es wahrscheinlich, daß sich sekundär bei der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff Trithionsäure bildet. Dies ist in der Tat der Fall, wie durch den Cyanidabbau eindeutig bestätigt wurde. Der negativ verlaufende Sulfitabbau schloß höhere Polythionate aus. Dadurch erklärte sich zwanglos der Befund, daß die Thioschwefelsäurebildung nicht quantitativ verlief, obwohl die Maximalausbeute in kürzester Zeit erreicht war. Die Resultate der Versuche zeigt Tab. 2. Auch hier geben die Prozentzahlen an, wieviel vom Hundert der zugesetzten Chlorsulfonsäure in  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  übergeführt wurde.

Tab. 2. Ausbeuten an Thioschwefelsäure und Trithionsäure unter verschiedenen Bedingungen

Zeit (Stdn.)	$t^\circ$	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	H <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> %	Sum- me	Mol.-Verh. ClSO <sub>3</sub> H:H <sub>2</sub> S	mVal % ClSO <sub>3</sub> H	mVal % H <sub>2</sub> S	Bemerkung
1/2	-78	58.3			1:1	10.25	10.25	ClSO <sub>3</sub> H zu H <sub>2</sub> S
19	-78	54.2						
20	-78		41.2	95.4				
24	-78	54.0						
1/2	-78	76.5			1:2	8.1	16.2	ClSO <sub>3</sub> H zu H <sub>2</sub> S
18	-78	76.5						
1/2	-78	81.2			2:1	11.6	5.8	ClSO <sub>3</sub> H zu H <sub>2</sub> S
18	-78	60.4						
1/2	-78	60.2	36.2	96.4	1:1	8.29	8.29	ClSO <sub>3</sub> H zu H <sub>2</sub> S
19	-78	64.2	28.2	92.4				
3/4	-78	49.4	24.4	73.8	1:1	8.29	8.29	H <sub>2</sub> S zu ClSO <sub>3</sub> H
19	-78	48.2	28.9	77.1				
1	-78	61.6	35.7	97.3	1:1	6.88	6.88	ClSO <sub>3</sub> H zu H <sub>2</sub> S
4 1/2	-35	65.6	32.1	97.7				1 1/4 Stdn. bei -35°
1	-50	62.0	36.6	98.6	1:1	6.88	6.88	
4 1/2	-35	65.4	34.5	99.9				1 1/4 Stdn. bei -35°
1 20	-78	52.9	41.7	94.6	1:10	2.68	26.75	
22	-78	61.4						
23	-35	58.4						1 Stde. bei -35°
48	-78	62.6						
49	±0	41.3						35 Min. bei 0°
1 1/4	-78	52.9	39.3	92.2	1:5	2.68	13.38	
22	-78	58.9						
51	±0	48.6	0.0	48.6				3 Stdn. bei 0°
70	-78	29.4	24.9	54.3				
1 1/2	-78	52.9			1:2	2.68	5.36	
22	-78	50.4						
71	+20	17.7	0.0	17.7				3 Stdn. bei 20°
1 1/2	-78	43.1			1:1	2.68	2.68	
22	-78	40.5						
23	-35	31.9						1 Stde. bei -35°
44	-78	50.1						
47	±0	62.1	0.0	62.1				2 Stdn. bei 0°
1 1/2	-78	15.4	79.8	95.2	2:1	5.36	2.68	
22	-78	18.7	80.7	95.4				
23	-35	20.7	75.1	95.8				1 Stde. bei -35°
43	-78	26.9						
4	-35	31.9			1:5	2.68	13.88	
20	-78	41.3	7.45	48.75				
4	-35	29.7			1:1	2.68	2.68	
20	-78	29.4	54.8	84.2				

Nach Auswertung dieser Versuchsreihe war es möglich, ein klares Bild über die Thiolyse der Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff zu erhalten.

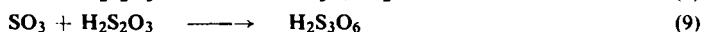
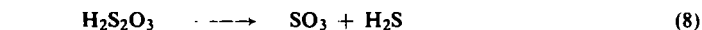
Bei der Vereinigung ätherischer Lösungen von ClSO<sub>3</sub>H und H<sub>2</sub>S bei -78° laufen parallel nebeneinander die rasch verlaufenden Reaktionen nach Gl. (3) und Gl. (6) ab.

Die Umsetzung (3) wird begünstigt durch Erhöhung der absoluten Konzentration von ClSO<sub>3</sub>H und H<sub>2</sub>S und Erhöhung des Mol.-Verhältnisses von Chlorsulfonsäure zu Schwefelwasserstoff zu Gunsten von H<sub>2</sub>S (bis 100% Überschuß).

Bei der Reaktion (6) wirken fördernd: Erniedrigung der Konzentration von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sowie Erniedrigung des Mol.-Verhältnisses von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  zu  $\text{H}_2\text{S}$  zu Ungunsten von Schwefelwasserstoff.

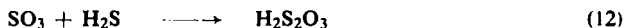
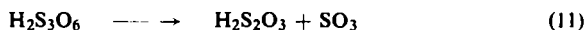
Daneben laufen vier temperatur- und zeitabhängige langsame Reaktionen ab, die sich zum Teil überlagern, Gleichgewichte ausbilden und noch dazu konzentrationsabhängig sind.

a) Das durch thermische Spaltung von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  intermediär gebildete  $\text{SO}_3$  reagiert mit noch unzersetzter Thioschwefelsäure zu Trithionsäure:



So sinkt die Ausbeute an Thioschwefelsäure zu Gunsten von Trithionsäure bei längerem Lagern selbst bei  $-78^\circ$ , wenn die absolute Schwefelwasserstoffkonzentration nicht zu hoch ist, da sonst die Reaktion c) abläuft. Auch Temperaturerhöhung erniedrigt die Ausbeute an  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei Ansätzen, bei denen die absolute Konzentration dieser Verbindung niedrig liegt.

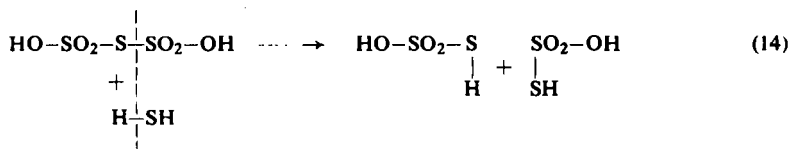
b) Dagegen nimmt die Ausbeute an  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zu, wenn die absolute Konzentration dieser Säure hoch ist. Dafür ist aber die folgende Reaktion verantwortlich, die wahrscheinlich in Stufen abläuft:



Dies ist die Umkehrung der Reaktion a).

Abkühlung von  $-35^\circ$  auf  $-78^\circ$  bewirkt eine Rückbildung von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; die thermische Spaltung nach a) unter Bildung von Trithionsäure tritt in den Hintergrund; es ist vielmehr die Thiolyse der Trithionsäure nach b) bzw. c) ausschlaggebend.

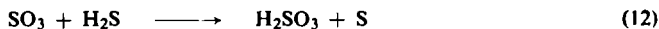
c) Beim Erwärmen des Reaktionsproduktes auf  $0^\circ$ , langsamer beim längeren Lagern, wird die Trithionsäure durch  $\text{H}_2\text{S}$  thiolytisch zu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gespalten; dies ist besonders in Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff der Fall. Diese Reaktion läßt sich nach M. SCHMIDT und G. Talsky<sup>6)</sup> als einfacher Verseifungsvorgang mit einem nucleophilen Agens auffassen. Die räumlich kleine SH-Gruppe hat die Möglichkeit, die Bindung zwischen S-1 und S-2 der Trithionsäure zu sprengen; es bilden sich auf diese Weise aus 1 Mol. Trithionsäure durch Thiolyse mit Schwefelwasserstoff 2 Moll. Thioschwefelsäure nach



<sup>6)</sup> Chem. Ber. 90, 1863 [1957].

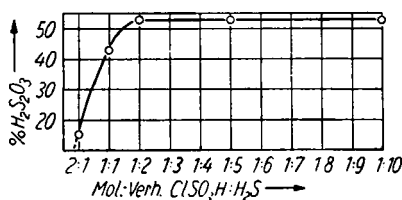
Auch im wäßrig alkalischen Medium ist dieser Reaktionsablauf bekannt. Das größere Sulfit-Ion  $\text{HSO}_3^-$  hat im Gegensatz zum  $\text{SH}^-$ -Ion nicht mehr die Möglichkeit, Trithionsäure abzubauen, sondern greift nur die Schwefelketten höherer Polythionsäuren  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$  (wobei  $x > 3$  ist) zwischen S-2 und S-3 an.

d) Zum Teil tritt aber auch gleichzeitig die vierte Nebenreaktion, die thermische Spaltung der Thioschwefelsäure deutlich hervor; die Summe von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  erreicht keineswegs mehr 100%, und der abgeschiedene Schwefel trübt die Lösung.



Diese Reaktion ist irreversibel; kühlt man nämlich auf  $-78^\circ$  ab, so tritt keine Neubildung ein.

Bei gleicher Konzentration der Chlorsulfonsäure kann man nur bis zu einem Mol.-Verhältnis von etwa 1:2 eine Erhöhung der Ausbeute an Thioschwefelsäure nach Gl. (3) beobachten. Weitere Steigerung des Mol.-Verhältnisses bis 1:10, ja sogar bei Verwendung von flüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  im Überschuß bis 1:1326 Mol, bleibt praktisch ohne Einfluß auf die Bildung der gesuchten  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (s. Abbild. 3).



Abbild. 3. Thioschwefelsäure-Ausbeuten bei gleichbleibender  $\text{ClSO}_3\text{H}$ -Konzentration (2.68 mVal %) und wechselndem Mol.-Verhältnis  $\text{ClSO}_3\text{H}:\text{H}_2\text{S}$

Die Reaktion verläuft also bis zu einem Mol.-Verhältnis  $\text{ClSO}_3\text{H}:\text{H}_2\text{S}$  von etwa 1:2 bimolekular, hierauf — genau so wie etwa die Hydrolyse eines Esters mit überschüssigem Wasser — pseudomonomolekular.

Für die Bildung von Trithionsäure durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Thioschwefelsäure nach Gl. (6) konnte ein eindeutiger Beweis erbracht werden. Es wurde nämlich tatsächlich auf diese Weise  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  isoliert.

Es war interessant, den Einfluß von Wasser auf den Verlauf der Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther zu prüfen. Bei den tiefen Temperaturen von  $-50$  bis  $-78^\circ$  lag das zugesetzte Wasser anfangs in Form einer feinen Eissuspension vor. Auffallenderweise enthielt die Reaktionslösung dann nur sehr wenig Trithionsäure neben viel Thioschwefelsäure. Am deutlichsten ergibt sich dies beim Vergleich zweier Ansätze mit und ohne Wasser. Von der zugesetzten Chlorsulfonsäure setzte sich um

in wasserfreiem Äther	in Äther bei Gegenwart von wenig Wasser
68.9 % zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	74.0 % zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
27.6 % zu $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	6.8 % zu $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$
96.5-proz. Umsatz	80.8-proz. Umsatz

Nach diesen Analysenergebnissen enthält die in wasserfreiem Medium hergestellte Thioschwefelsäure noch 16.8% Trithionsäure, die in wasserhaltigem Äther dargestellte dagegen nur mehr 4.3%  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ . Allerdings beträgt die Summe der beiden Säuren in wasserhaltigem Medium nicht 100%. Die Hydrolyse der Chlorsulfonsäure verlief danach noch rascher als die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die gebildete Thioschwefelsäure nach Gl. (6). Allmählich ging beim Lagern ein Teil der Thioschwefelsäure nach den Gln. (8) bis (10) in  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  über. Das Eis verschwand, und der Großteil der Trithionsäure schied sich — wahrscheinlich als Hydrat — ölig am Gefäßboden ab.

Bei raschem Arbeiten ist es also möglich, in Gegenwart von wenig Wasser in ätherischer Lösung Thioschwefelsäure durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{ClSO}_3\text{H}$  darzustellen, die nur sehr wenig  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  enthält.

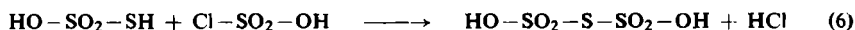
#### REAKTION IN WASSERFREIEN LÖSUNGSMITTELN

Durch die geglückte Synthese der äther- und wasserfreien Thioschwefelsäure aus  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>1)</sup> bei Abwesenheit von Äther war die Existenz dieser Verbindung bewiesen. Es war deshalb zu erwarten, daß ihre Darstellung aus Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff in ätherfreiem Lösungsmittel glatt verläuft. Schon überschüssiger Schwefelwasserstoff eignet sich als Reaktionsmedium.

In Aceton sind die beiden Säuren verhältnismäßig gut löslich. Nach erfolgter Einwirkung von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  auf flüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  und Entfernen des Überschusses an Schwefelwasserstoff bleibt eine bei  $-78^\circ$  ölige, durch etwas freien Schwefel getrübe Substanz zurück. Nach Absaugen bei  $-78^\circ$  enthält die acetonische Lösung nur Thioschwefelsäure neben etwas schwefeliger Säure, aber keine Trithionsäure. Der gleiche Effekt konnte durch Zusatz von Wasser zu Äther, wie bereits ausgeführt, beobachtet werden. Entscheidend für dieses anomale Verhalten muß wohl die Größe der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sein. So bildet sich bei Aufnahme in Methylenchlorid ähnlich wie in Äther oder Frigen, welche alle schlechte Dielektrika sind, neben Thioschwefelsäure auch Trithionsäure.

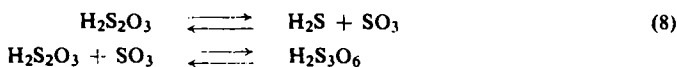
Die Thiolyse der Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff ermöglicht die Darstellung wasserfreier Thioschwefelsäure in Form des Diätherates oder wasser- und ätherfreier Säure. In Abwesenheit eines Lösungsmittels verläuft die Thiolyse rasch und gibt der Chlorsulfonsäure keine Gelegenheit, mit der bereits gebildeten Thioschwefelsäure zu Trithionsäure weiter zu reagieren. Dies wird durch die Versuchsergebnisse bestätigt, die zeigen, daß bei Zusatz von feuchtem Äther oder besser noch Aceton keine Trithionsäure vorzufinden ist; dagegen bildet sich diese Verbindung nach Aufnahme in trockenem Äther, Frigen oder Methylenchlorid mit meßbarer Geschwindigkeit oder, wenn man eine der zuletzt angeführten drei Substanzen als Lösungsmittel für Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff verwendet, sofort. Es liegen hier also 2 Arten der Bildung vor.

a) Ein rasch verlaufender Vorgang in Gegenwart von z. B. Äther, Frigen u. a. als Lösungsmittel:





b) Aus der nach Gl. (3) in Abwesenheit eines Lösungsmittels gebildeten Thio-schwefelsäure entsteht nach Zusatz von z. B. Äther oder einem anderen schlechten Dielektrikum Trithionsäure. Die thermische Spaltung der  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dürfte dabei eine wesentliche Rolle spielen



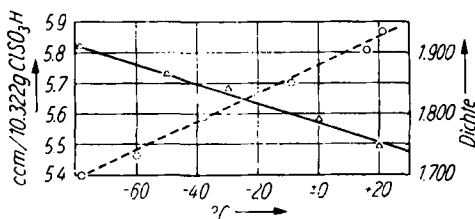
Nach Einstellung des Gleichgewichtes kommt die Reaktion zum Stillstand.

Herrn Prof. Dr. E. WIBERG sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir herzlich für ihre finanzielle Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

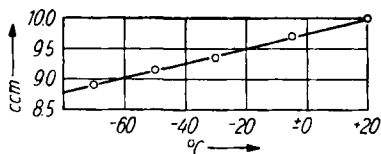
Für eine genaue Dosierung von Chlorsulfonsäure bei tiefen Temperaturen war es erforderlich, ihre Dichte bei diesen Temperaturen zu kennen. Da in der Literatur diesbezügliche Messungen nicht angeführt sind, wurde eine genau gewogene Menge Chlorsulfonsäure in ein oben verjüngtes Gefäß eingeschmolzen, der Meniskus der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen markiert und hierauf nach Ausleeren der Chlorsulfonsäure das Volumen mit Wasser ausgewogen. Die Meßergebnisse zeigt Abbild. 4.

Abbild. 4. Dichte der Chlorsulfonsäure in Abhängigkeit von der Temperatur; die gestrichelte Linie entspricht dem Volumen der eingewogenen Menge Chlorsulfonsäure



Da bei den folgenden Versuchen oft Gehaltsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden und dafür die Volumenänderungen der Lösungen für die Berechnung genauer Resultate bekannt sein mußten, war es nötig, rasch und auf einfache Weise mit genügender Genauigkeit das Volumen auf die gewünschte Temperatur zu beziehen. Dies gelang

Abbild. 5. Temperaturabhängigkeit des Volumens von Diäthyläther



durch Aufstellung der Eichkurve, Abbild. 5, die man auf folgende Weise erhält: 10 ccm Äther werden in einem geschlossenen Gefäß abgekühlt, der Meniskus bei den gewünschten Temperaturen markiert und — nach Entfernen des Äthers — das Volumen mit Wasser ausgewogen.

### Analytische Methoden

**Sulfid:** Die Probe wird tropfenweise einer verdünnten ammoniakalischen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zugegeben. Schwärzung zeigt Sulfid an; Chlorid stört nicht, da es komplex gelöst bleibt.

**Thiosulfat:** Nach Abdampfen des Äthers i. Vak., wobei Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff ebenfalls verdampfen, wird die Probe in verd. Ammoniak aufgenommen und mit

$\text{AgNO}_3$  versetzt. In Gegenwart von Thiosulfat wird die Probe zusehends dunkler, beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure scheiden sich dunkelbraune Flocken ab.

**Sulfat:** Die Probe wird in Wasser gegossen, mit verd. Salpetersäure in der Kälte oder besser mit verd. Salzsäure in der Wärme versetzt, vom ausfallenden Schwefel abfiltriert und  $\text{BaCl}_2$  zugegeben. Ein auftretender weißer Niederschlag zeigt Sulfat an, das aus nicht umgesetzter Chlorsulfonsäure durch Hydrolyse entstanden ist.

**Chlorid:** Die in verd. Ammoniak aufgenommene Probe wird mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder konz. Salpetersäure erhitzt; verd. Silbernitrat gibt in Gegenwart von Chlorid einen weißen Niederschlag.

Das Pipettieren tiefsiedender organischer Lösungsmittel erfordert reichliche Übung, um konstante Werte zu erhalten. Die Pipette selbst muß zuerst bei der Temperatur der Reaktionslösung mit Lösungsmittel durch mehrmaliges Spülen oder in beiderseitig geschlossenem Zustand durch Eintauchen in ein Kältebad vorgekühlt werden. Das Ansaugen hat vorsichtig und langsam zu erfolgen, damit nicht wesentliche Mengen des Lösungsmittels verdampfen. Es geschieht zweckmäßig mit Hilfe eines Gummiballs oder besser mittels einer Kolbenspritze, an die durch einen kurzen Schlauch die gewünschte Pipette angeschlossen wird. Bei sämtlichen Titrationen mit weniger als 5 ccm Verbrauch fanden Mikrobüretten oder 0.01 *n* Lösungen Verwendung.

**Schwefelwasserstoff:** Die äther.  $\text{H}_2\text{S}$ -Lösung wird in überschüss. hydrogencarbonatalkalische 0.1 *n* Jodlösung eingetragen und der Überschuß an Jod mit  $n/10$  Thiosulfat nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure zurücktitriert.

**Chlorsulfonsäure:** Die gekühlte äther. Lösung der Chlorsulfonsäure ließ man in überschüssige 0.1 *n* NaOH langsam eintropfen und titrierte den Überschuß an Lauge mit 0.1 *n* HCl gegen Methylorange zurück. Bei direkter Titration der äther. Chlorsulfonsäurelösung werden auch evtl. vorhandener Chlorwasserstoff, schweflige Säure oder Schwefelsäure mit erfaßt. So erhält man nach Abdampfen des Äthers und Aufnehmen des Rückstandes in 0.1 *n* NaOH je nach Ansatz nur 86 bis 94% des Wertes, der sich durch direkte Titration ermitteln läßt. Die Gehaltsbestimmung der Chlorsulfonsäure selbst (ohne vorherige Lösung in Äther) ergab 97.57%.

Mit ausreichender Genauigkeit für präparative Zwecke läßt sich diese Schwierigkeit beheben, indem man

- a) direkt mit  $n/10$  NaOH titriert,
- b) nach Abziehen des Äthers und des Chlorwasserstoffs i. Vak. den Rückstand titriert,
- c) in der austitrierten Probe a) mit 0.1 *n*  $\text{AgNO}_3$  das Chlorid titriert,
- d) in der austitrierten Probe b) mit  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  das Chlorid titriert. Dabei geben an:
  - a) HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , freie HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
  - b) HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
  - c) HCl aus  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , freie HCl,
  - d) HCl aus  $\text{ClSO}_3\text{H}$  und damit den gesuchten Prozentgehalt.

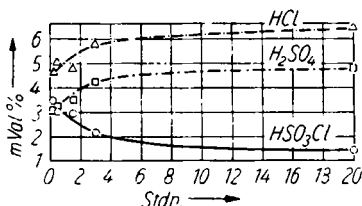
Bei der Ausbeuteberechnung wurde der nach d) erhaltene Wert zugrunde gelegt; eventuell vorhandener Chlorwasserstoff oder vorhandene Schwefelsäure stören den Ablauf der Reaktion nicht, müssen jedoch berücksichtigt werden.

Äther verhält sich selbst bei  $-78^\circ$  gegenüber Chlorsulfonsäure nicht als indifferentes Lösungsmittel; der Gehalt der Säure nimmt anfangs rasch, dann zunehmend langsamer ab.

Wie Abbild. 6 zeigt, nehmen die Konzentrationen von Salz- und Schwefelsäure in gleichem Maße zu, wie die Konzentration an Chlorsulfonsäure abnimmt. Daß schon gleich bei der Bereitung der ätherischen Chlorsulfonsäurelösung relativ viel freier Chlorwasserstoff und

freie Schwefelsäure gefunden wurden, erklärt sich aus der Tatsache, daß die verwendete  $\text{ClSO}_3\text{H}$  nicht 100- sondern nur 97.6-proz. war; der als Hydrolyseprodukt auftretende Chlorwasserstoff und die Schwefelsäure reicherten sich daher in der oberen ätherischen Schicht an.

Abbild. 6. Veränderung des Gehalts an Chlorsulfonsäure beim Eintragen eines 96.7-proz. Präparats mit der Zeit; Bildung von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$



Bei den folgenden Versuchen wurde die Chlorsulfonsäurekonzentration jeweils kurz vor der Vereinigung mit der Schwefelwasserstofflösung bestimmt und dadurch obige Titerabnahme ausgeschaltet.

**Thioschwefelsäure:** Die ätherische Probe wird zu einer verdünnten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegeben, mit Cadmiumcarbonat versetzt und abfiltriert. Im Filtrat wird nach Zusatz von Formalinlösung, die das möglicherweise vorhandene Sulfit bindet, mit Eisessig angesäuert und direkt das Thiosulfat mit Jod titriert. In Abwesenheit von Schwefelwasserstoff erübrigt sich natürlich der Zusatz von  $\text{CdCO}_3$ .

**Thioschwefelsäure und Sulfit:** Man verfährt wie unter Thioschwefelsäure angegeben, aber ohne Formalinzusatz.

**Sulfit:** Die Differenz aus der Thioschwefelsäure + Sulfitbestimmung und der Thioschwefelsäure-Bestimmung allein ergibt den Gehalt an Sulfit.

**Freier Schwefelwasserstoff:** Der abfiltrierte  $\text{CdCO}_3$ - $\text{CdS}$ -Niederschlag wird mit überschüssiger schwefelsaurer Jodlösung behandelt und nach 10 Min. der Überschuß an Jod zurücktitriert.

**Trithionsäure:** Man bringt einen aliquoten Teil der Probe zu einer verdünnten, schwach alkalischen  $\text{NaCN}$ -Lösung, gibt hierauf nach einigen Minuten  $\text{CdCO}_3$  dazu, filtriert und bestimmt nach Zusatz von verd. Schwefelsäure rasch das gebildete Thiosulfat mit  $n/10$  Jod. — Zieht man von dem erhaltenen Wert denjenigen für  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$  ab, so erhält man den Gehalt an Trithionsäure.

**Höhere Polythionsäuren:** Die zu untersuchende ätherische Lösung läßt man vorsichtig in verd.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung eintropfen und titriert nach 10 Min. mit  $n/10$  Jod. Nach Abzug der Werte für  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbleibt nur mehr die Menge Thiosulfat, die aus Polythionsäuren durch Abbau mit Sulfit entstand.