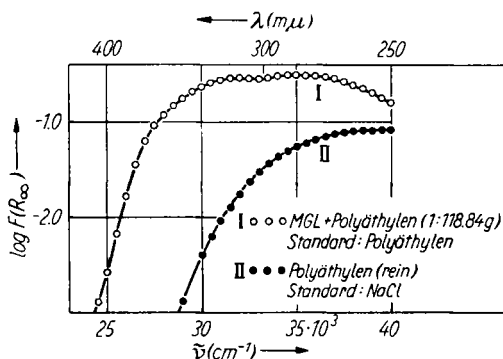


Zwitterions nicht auf, die Probe bleibt rein weiß. Lediglich die UV-Banden des Lactons treten auf, sind jedoch wegen der Eigenabsorption des Polyäthylens in diesem Gebiet (vgl. Kurve II) verzerrt.



Abbild. 12. Spektrum des an trockenem Polyäthylen adsorbierten MGL

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE schulden wir für die Unterstützung dieser Messungen unseren aufrichtigen Dank.

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

Über Säuren des Schwefels, XXIV¹⁾

Zur Kenntnis der Rhodanschwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. November 1959)

Rhodanschwefelsäure konnte nach zwei Verfahren dargestellt werden: durch Umsetzung von Chlorschwefelsäure mit Silberrhodanid und durch Addition von Schwefeltrioxyd an Rhodanwasserstoff. Einige Eigenschaften der neuen Verbindung, besonders ihr Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff, werden beschrieben.

An Halogenschwefelsäuren sind die Verbindungen FSO_3H , ClSO_3H und BrSO_3H sowohl frei als auch in Form ihrer Salze bekannt. Als erstes Salz einer Pseudohalogen-schwefelsäure erhielt W. TRAUBE²⁾ das Kaliumsalz der Azidoschwefelsäure aus Kalium-nitrit und Hydrazinschwefelsäure. Z. CSÜRÖS³⁾ gelang 1951 die Darstellung der freien Säure aus Stickstoffwasserstoffsäure und Chlorschwefelsäure in Chloroform, wobei allerdings eine Isolierung der Verbindung aus dem Lösungsmittel nicht durchführbar

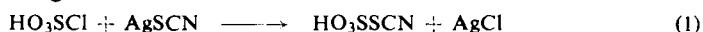
¹⁾ XXIII. Mittel.: M. SCHMIDT und G. TALSKY, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 938 [1914].

³⁾ Z. CSÜRÖS, K. ZECH und S. ZECH, Acta chim. Acad. Sci. hung. **2**, 84 [1951].

war. Die Existenz einer Cyanschweifelsäure wiesen G. JANDER und Mitarbeiter^{4,5)} bei der potentiometrischen Untersuchung eines Gemisches von Schwefeltrioxyd mit überschüssigem flüssigem Cyanwasserstoff nach. In keinem Fall ist bis jetzt die Isolierung einer freien Pseudohalogenschweifelsäure gelungen. Da in die Untersuchung des Verhaltens von Halogeniden und Pseudohalogeniden der Schwefelsäure gegenüber Schwefelwasserstoff auch eine Pseudohalogenschweifelsäure einbezogen werden sollte, suchten wir Wege zur Darstellung der Rhodanschweifelsäure.

Suspendiert man in einer ätherischen Lösung von Chlorschwefelsäure bei -50° unter Feuchtigkeitsausschluß fein gepulvertes überschüssiges Silberrhodanid, dann läuft bei intensivem Rühren eine heterogene Reaktion ab unter Bildung von Silberchlorid und im Äther gelöster Rhodanschweifelsäure:



Die so erhaltene chloridfreie ätherische Lösung von Rhodanschweifelsäure kann unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung vom festen Bodenkörper ($\text{AgCl} + \text{überschüssiges AgSCN}$) abgetrennt werden.

Diese an sich glatt verlaufende Darstellung von Rhodanschweifelsäure hat den Nachteil, daß es nicht einfach ist, ätherische Lösungen absolut reiner Chlorschwefelsäure zu erhalten. Gewöhnlich enthalten solche Lösungen immer etwas Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, wodurch sowohl die analytische Untersuchung als auch die Reindarstellung von Salzen der Rhodanschweifelsäure erschwert wird. Es ist daher zweckmäßig, die neue Verbindung nach folgendem Verfahren herzustellen:

Durch Umsetzung einer Suspension von Kaliumrhodanid in Äther bei -10° mit halbkonzentrierter Schwefelsäure, Abdekantieren der ätherischen Schicht und Trocknen mit P_4O_{10} erhält man eine trockene Lösung von Rhodanwasserstoff, deren Gehalt nach VOLHARD titrimetrisch ermittelt werden kann. Vereinigt man solche Lösungen bei -78° mit stöchiometrischen Mengen SO_3 , gelöst in Frigen, dann reagieren HSCN und SO_3 sofort quantitativ miteinander unter Bildung von Rhodanschweifelsäure nach



Die Lösungen sind identisch mit den nach dem ersten Verfahren dargestellten, aber leichter als diese rein zu erhalten.

Solche Lösungen sind nur unterhalb von -30° einige Tage beständig. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich rasch unter Gelbfärbung. Nach dem Abziehen des Äthers bei -30° bleibt die Rhodanschweifelsäure als festes, weißes Monoätherat $\text{NCSSO}_3\text{H} \cdot \text{R}_2\text{O}$ zurück, das sich beim Erwärmen rasch zersetzt.

Von Wasser wird die Säure erwartungsgemäß nach (3) quantitativ gespalten.



Aus den trockenen ätherischen Lösungen lassen sich auch die bis jetzt ebenfalls noch unbekannten Salze der Rhodanschweifelsäure darstellen. So fällt beim Zusatz von trockener ätherischer Ammoniak-Lösung sofort das reinweiße Ammoniumsalz $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SSCN}$ aus. Dieses Salz ist, wie die freie Säure selbst, thermisch unbeständig und kann deshalb nur bei tiefer Temperatur unzersetzt aufbewahrt werden. Mit Wasser

⁴⁾ G. JANDER und G. SCHOLZ, Z. physik. Chem. **192**, 163 [1943].

⁵⁾ G. JANDER, B. GRÜTTNER und G. SCHOLZ, Chem. Ber. **80**, 279 [1947].

reagiert es analog Gl. (3) unter Bildung von saurem Ammoniumsulfat und Rhodanwasserstoff.

Die ätherischen Lösungen können unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in einer Spezialapparatur bei -78° mit absolut trockenem äthanolischem $n/_{10}$ Natriumäthylat (die Bürette muß dabei ebenfalls auf -78° gekühlt sein) direkt gegen Methylrot titriert werden. Dabei wird nach

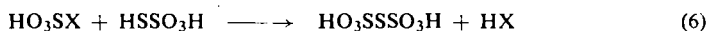


pro Mol Säure 1 Mol Äthylat verbraucht. Das gebildete Na-Salz fällt sofort aus. Es ist wieder nur bei tiefen Temperaturen beständig. Wird es in Wasser gelöst, dann verbraucht diese Lösung noch zwei Äquivalente Lauge (zur Neutralisation des gebildeten sauren Sulfats und Rhodanwasserstoffs), während zur Neutralisation der nach Gl. (3) gebildeten Hydrolyseprodukte der freien Säure ja 3 Äquivalente Lauge erforderlich sind. Neben der quantitativen Bestimmung des Schwefel- und Rhodanidgehaltes beweisen diese Titrations eindeutig die Identität der dargestellten Verbindung mit der gesuchten Rhodanschweifelsäure.

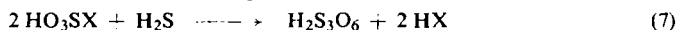
Die Halogenschwefelsäuren reagieren mit Schwefelwasserstoff mehr oder weniger rasch und vollständig, wobei durch Thiolyse zunächst freie Thioschwefelsäure und Halogenwasserstoff gebildet werden nach



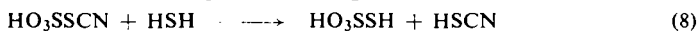
Fluorschweifelsäure reagiert nur sehr langsam und unvollständig nach (5), während Chlor- und Bromschwefelsäure sofort und quantitativ reagieren¹⁾. Die beiden letzteren Säuren sind im Gegensatz zur Fluorschweifelsäure sogar in der Lage, Thioschwefelsäure unter Bildung von Halogenwasserstoff und Trithionsäure anzugreifen nach



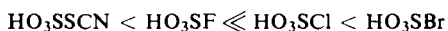
Daraus erklärt sich der Thiolyseverlauf, wenn Chlor- bzw. Bromschwefelsäure mit H_2S im Mol.-Verhältnis 2:1 zusammengebracht werden⁶⁾:



Die Untersuchung des Verhaltens der Pseudohalogenschweifelsäure HO_3SSCN gegenüber Schwefelwasserstoff hat ergeben, daß sie in ätherischer Lösung bei -78° nur äußerst langsam und unvollständig mit H_2S reagiert nach



Selbst nach 20 Stdn. sind erst etwa 5–10% der Rhodanschweifelsäure unter Thioschwefelsäurebildung verbraucht. Der Rest liegt unverändert neben Schwefelwasserstoff vor. Trithionsäure entsteht nicht, so daß eine Reaktion nach Gl. (6) ausgeschlossen ist. Nach diesen Versuchen ergibt sich folgende Reihenfolge für die Reaktionsgeschwindigkeit der bisher untersuchten Halogen- und Pseudohalogenschweifelsäuren gegenüber Schwefelwasserstoff:



Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. EGON WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln ebenso zu herzlichem Dank verpflichtet wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für seine finanzielle Unterstützung.

⁶⁾ M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. **92**, 1539 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Rhodanschweifelsäure

a) Darstellung von äther. wasserfreiem HSCN: Eine auf -5 bis -10° gekühlte Suspension von 19.4 g (0.2 Mol) feinst gepulvertem KSCN in 100 ccm Äther wurde innerhalb einer halben Stunde tropfenweise mit 14.7 g Schwefelsäure (0.15 Mol), verdünnt mit der gleichen Menge Wasser, versetzt. Der dekantierte Äther ließ sich mit P_4O_{10} bei -78° in 12 Stdn. völlig trocknen. Die unterhalb von -10° abgesaugte Lösung konnte nun nach VOLHARD titriert werden; 1 ccm enthielt bei -78° 1.475 mMol HSCN.

b) Die SO_3 -Frigen-Lösung wurde durch Eindestillieren von Schwefeltrioxyd in Frigen bei 0° und Redestillation der braunen Lösung gewonnen; 1 ccm enthielt 1.25 mMol SO_3 .

c) Umsetzung von HSCN mit SO_3 : 20 ccm der äther. HSCN-Lösung (29.5 mMol) wurden mit 10 ccm -78° kaltem Äther verdünnt und mit 23.6 ccm SO_3 -Lösung (29.5 mMol) versetzt. 3 ccm der Reaktionslösung verbrauchten 48.4 ccm $n/10$ NaOH und 16.29 ccm $n/10$ $AgNO_3$ (Verhältnis 2.97 : 1).

Salzbildung: Die nach obiger Vorschrift hergestellte äther. Lösung von Rhodanschweifelsäure wurde bis zum Ausbleiben einer weiteren Fällung mit äther. Ammoniak versetzt. Nach Klärung wurde die überstehende Lösung mit einem Saugfinger abgezogen und der letzte geringe Rest i. Vak. bei -30° entfernt. — Das trockene weiße Salz löste sich in Wasser mit stark saurer Reaktion; gleiche Mengen der wäßrigen Lösung verbrauchten 2.25 ccm $n/10$ NaOH bzw. 1.09 ccm $n/10$ $AgNO_3$ (Verhältnis 2.06 : 1; Theorie 2 : 1). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur trat Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Leitete man trockenes Ammoniak direkt in die ätherische Lösung der Säure ein, so schied sich zwar auch ein weißer, rhodanhaltiger Niederschlag ab, der jedoch nach dem Isolieren neutral reagierte, also aus Zersetzungsprodukten bestand.

Titration der Rhodanschweifelsäure: 88 ccm (24.94 mMol) nach obiger Vorschrift hergestellter ätherischer HSCN-Lösung (-78° kalt) und 8 ccm (24.90 mMol) SO_3 -Lösung (-10°) wurden vereinigt und bei -78° gelagert. Das reduzierte Volumen betrug 95.36 ccm. Die Titration wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit wasserfreiem äthanolischem $n/10$ $NaOC_2H_5$ (-78° kalt) bei -78° durchgeführt. 1 ccm der Probe wurde mit 40 ccm -78° kaltem Äther verdünnt und so lange mit der gekühlten Titrierlösung (-78°) unter Rühren versetzt, bis das zugesetzte Äthanol. Methylrot nach Gelb umschlug und keine weitere Abscheidung eines flockigen weißen Salzes erfolgte. Am Äquivalenzpunkt war der Niederschlag rötlich, die Lösung gelb gefärbt. Es wurden dabei 2.61 ccm $n/10$ Natriumäthylat verbraucht (24.89 mMol gesamt). Nach Abdekantieren des Äthers und Aufnahme des Niederschlages in Wasser wurden 5.23 ccm $n/10$ $NaOC_2H_5$ verbraucht. Bei vorheriger Hydrolyse bei Raumtemperatur erforderte eine gleiche Menge Probe dagegen 7.86 ccm $n/10$ Lösung (-78° kalt).

Umsetzung mit Schwefelwasserstoff: Bekannte Mengen an HO_3SSCN wurden bei -78° mit äther. H_2S -Lösungen bekannten Gehaltes versetzt und in gemessenen Mengen des Reaktionsgemisches stündlich quantitative Bestimmungen von $H_2S_2O_3$, $H_2S_3O_6$ und H_2S durchgeführt.