

OSKAR GLEMSER, SEVERIN AUSTIN und FRITZ GERHART

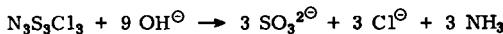
Zur Hydrolyse des Trithiazyltrichlorids

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 27. November 1963)

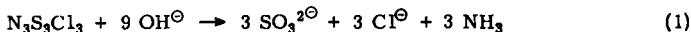
Trithiazyltrichlorid $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ wurde in Gegenwart von Sulfit-Ionen hydrolysiert.

Dabei laufen folgende Reaktionen gleichzeitig ab:



Primär entstandene Sulfoxylsäure reagiert zu Thiosulfat und Trithionat weiter.

A. MEUWSEN und K. REUSCHEL beobachteten bei der vorsichtigen Hydrolyse von $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ das Auftreten wechselnder Mengen Sulfit, Thiosulfat und Sulfat¹⁾. Im Gegensatz dazu fanden H. SCHRÖDER und O. GLEMSER²⁾, die $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ allerdings mit warmer Natronlauge hydrolysierten, nur Sulfit, jedoch kein Thiosulfat. Zur Erklärung dieses Widerspruchs wurde angenommen, daß die nach



entstandenen Sulfit-Ionen bei kleineren pH-Werten mit unzersettem $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ unter Bildung von Thiosulfat weiterreagieren³⁾. Zur Klärung der vorliegenden Verhältnisse verfolgten wir die Hydrolyse von $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ in Gegenwart überschüssiger Sulfit-Ionen quantitativ.

$\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ wurde mit 10–30-proz. Alkalisulfitlösungen bei Raumtemperatur hydrolysiert. In den klaren Lösungen bestimmten wir zunächst nur Sulfat und Thiosulfat (vgl. Tab. 1, Vers. 2–4). Es zeigte sich, daß die Thiosulfat-Werte verglichen mit den Sulfat-Werten viel zu tief liegen, wenn man annimmt, daß neben Ammoniak und Chlorid nur Sulfit, Thiosulfat und Sulfat entstehen. In diesem Falle sollten Sulfat und Thiosulfat im Verhältnis 2:1 auftreten. Es mußte also ein weiteres Ion entstanden sein, das Schwefel in einer niedrigeren mittleren Oxydationszahl als +4 enthält. Da weder Sulfid noch Schwefel auftraten, kam dafür nur Trithionat in Frage. Tatsächlich ließ sich Trithionat papierchromatographisch nachweisen. In weiteren Hydrolysaten bestimmten wir daher neben Sulfat und Thiosulfat auch Trithionat (vgl. Tab. 1, Vers. 1, 5 und 6).

¹⁾ A. MEUWSEN, IUPAC-Colloquium Münster (Westf.) 2.–6. Sept. 1954: Silicium, Schwefel, Phosphate, S. 131, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955; K. REUSCHEL, Dissertat. Univ. Erlangen 1952.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959].

³⁾ O. GLEMSER, Angew. Chem. 75, 697 [1963]; Angew. Chem., internat. Edit. 2, 530 [1963].

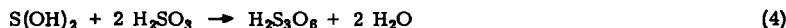
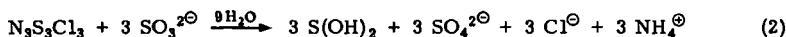
Tab. 1. Hydrolyse von Trithiazyltrichlorid mit 10–30-proz. Alkalisulfitlösungen

Ver- such	pH	Gefundene Molverhältnisse				Anteil der Reaktion nach Gl. (2)
		$S_2O_3^{2-}$: $N_3S_3Cl_3$	$S_3O_6^{2-}$: $N_3S_3Cl_3$	SO_4^{2-} : $N_3S_3Cl_3$	SO_4^{2-} : ($2S_2O_3^{2-}$ + $S_3O_6^{2-}$)	
1	stark alkalisch	0.236	0.135	0.657	1.05	20.9 %
2	9–10	0.116	0.829 *)	1.060	1.00 *)	35.4 %
3	9–10	0.178	0.748 *)	1.104	1.00 *)	36.8 %
4	9–10	0.229	0.672 *)	1.130	1.00 *)	37.7 %
5	~7	0.177	1.173	1.553	1.017	51.8 %
6	~5	0.481	1.57 **)	3.015	1.19 **)	100 %

*) Werte sind aus den Sulfat- und Thiosulfat-Werten errechnet.

**) Werte sind durch Schwefelabscheidung verfälscht.

Neben der einfachen Hydrolyse nach Gl. (1) findet also auch Reduktion von $N_3S_3Cl_3$ durch Sulfit-Ionen statt, wobei über vermutlich intermediär auftretende Sulfoxylsäure Thiosulfat und Trithionat entstehen:



Die Gl. (3) und (4) beschreiben bekannte Reaktionen der Sulfoxylsäure⁴⁾.

Bei Berührung von $N_3S_3Cl_3$ mit nicht zu stark alkalischen wässrigen Lösungen entsteht zunächst ein schwarzer Festkörper. Möglicherweise ist dieser mit dem von A. MEUWSEN und K. REUSCHEL¹⁾ beschriebenen $H_4N_2S_2O$ identisch. Ist dies der Fall, so lassen sich die Ergebnisse zwangsläufig interpretieren, wenn man dieses Produkt nicht als Amid der Thioschwefelsäure betrachtet, sondern es direkt vom $N_3S_3Cl_3$ durch Hydrolyse und Reduktion ableitet. Demzufolge wäre es als polymeres Amid der Sulfoxylsäure aufzufassen und somit lediglich ein Zwischenprodukt der Reaktion (2).

Die intermediär auftretende Sulfoxylsäure ließ sich mit *o*-Dinitrobenzol qualitativ nachweisen⁵⁾.

Die Reaktion (2) gewinnt mit sinkendem pH-Wert immer mehr an Gewicht, gleichzeitig nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit laufend ab. Bei pH 4–5 verlief die Umsetzung zwar quantitativ nach (2), jedoch reagierte der zunächst entstandene schwarze Körper so langsam weiter, daß die Lösung erwärmt werden mußte. Dies hatte die Abscheidung von Schwefel (Trübung!) zur Folge, wodurch ein zu niedriger Trithionat-Wert gefunden wurde.

Der Verlauf der Hydrolyse in Gegenwart eines großen Überschusses von Sulfit-Ionen legte die Vermutung nahe, daß auch in Abwesenheit von Alkalisulfit die nach (1) entstandenen SO_3^{2-} -Ionen unvollständig umgesetztes $N_3S_3Cl_3$ nach (2) angreifen

⁴⁾ M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 304 [1947].

⁵⁾ F. FEIGL und L. HAINBERGER, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 105.

und neben Thiosulfat und Sulfat auch Trithionat bilden. Diese Annahme wurde durch papierchromatographische Versuche bestätigt. Das Verhältnis $S_2O_3^{2-}:S_3O_6^{2-}$ war dabei deutlich zugunsten des Thiosulfats verschoben, da nur verhältnismäßig wenig SO_3^{2-} -Ionen für die Reaktion (4) zur Verfügung stehen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung von $N_3S_3Cl_3$:* Trockenes *Chlor* wird in eine Suspension von S_4N_4 in mit $CaCl_2$ getrocknetem und dest. CCl_4 eingeleitet^{2,6}). Man filtriert das Produkt unter Luftaus- schluß ab, wäscht mit wenig CCl_4 und entfernt durch einen trockenen Stickstoffstrom das anhaftende Lösungsmittel. Die zitronengelben Kristalle werden in Analysenkirschen eingeschmolzen.

2. *Hydrolyse:* Eine abgewogene *Analysenkirsche* wird in einen mit Hähnen und Zertrümmerungsvorrichtung versehenen Kolben gegeben; man füllt das Reaktionsgefäß mit Stickstoff, fügt eine abgewogene Menge Na_2SO_3 oder $K_2S_2O_5$ (letzteres neutralisiert man erforderlichenfalls mit KOH) und ca. 25 ccm unter Stickstoff ausgekochtes *Wasser* hinzu, zerschlägt die Kirsche und läßt die Sulfatlösung bei Raumtemperatur auf das $N_3S_3Cl_3$ einwirken. Nach etwa $1/2$ Stde. liegt eine klare Lösung vor.

3. *Analysen:* Die nicht auf Trithionat analysierten Proben (Vers. 2—4) werden mit 20 bzw. 40 ccm 40-proz. *Formaldehyd*-Lösung versetzt, über eine Glasfritte in einen 250-ccm- Meßkolben filtriert und aufgefüllt (Lösung *B*).

Die auf der Fritte gesammelten Glassplitter wägt man zur Bestimmung der Einwaage zurück. Bei den anderen Proben (Vers. 1, 5, 6) wird der Kolben nach der Hydrolyse gewogen. Vom Hydrolysat entnimmt man mit einer Wägepipette ca. 6 ccm zur *Trithionat*-Bestimmung (Lösung *A*). Den Rest (Lösung *B*) versetzt man mit ca. 15 ccm *Formalin*, filtriert in einen 250-ccm-Meßkolben und füllt auf. Die Glassplitter werden wie oben zurückgewogen.

Tab. 2. Analysenergebnisse der Hydrolyse von $N_3S_3Cl_3$ mit 10—30-proz. Alkalisulfatlösungen

Versuch	1	2	3	4	5	6
Einwaage an $N_3S_3Cl_3$ (mg)	97.4	227.6	279.0	265.9	131.2	139.6
Einwaage an Na_2SO_3 (g)		5.0244	9.9978	10.0313		
$K_2S_2O_5$ (g)	3.8463				3.7612	3.9217
Gewicht des Gesamthydrolysats (g)	32.14				33.89	28.44
Gewicht der Lösung <i>A</i> (g)	6.9122	—	—	—	5.0041	6.5719
Gewicht der Lösung <i>B</i> (g)	25.05	—	—	—	28.70	21.62
Verbrauch an 0.1 <i>n</i> Jod (ccm) für $S_2O_3^{2-}$ (2/5 der Lösung <i>B</i>)	0.305	0.430	0.810	0.995	0.315	0.835
Verbrauch an 0.1 <i>n</i> Jod (ccm) für $S_3O_6^{2-}$ + $S_2O_3^{2-}$ (2/5 der Lösung <i>A</i>)	4.005	—	—	—	3.860	3.920
Auswaage an $BaSO_4$ [mg] (2/5 der Lösung <i>B</i>)	95.6	151.5	235.8	233.1	144.4	198.0

Die Bestimmungen erfolgten nach einer von A. KURTENACKER und E. GOLDBACH angegebenen Methode⁷⁾:

⁶⁾ A. MEUWSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2311 [1931].

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. **166**, 177 [1927].

a) *Thiosulfat*: 100 ccm der Lösung *B* werden mit 15 ccm 10-proz. Essigsäure angesäuert und nach Zusatz von 5 ccm 10-proz. KJ-Lösung und Stärke mit 0.1 *n* Jod titriert.

b) *Trithionat*: Die Lösung *A* versetzt man (gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation mit KOH) mit 25 ccm 0.4 *n* Na_2S und erhitzt 10 Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten spült man die Probe in einen 250-ccm-Meßkolben, füllt mit einer Zinkcarbonataufschämmung überschüss. Sulfid, füllt auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 100 ccm des Filtrats versetzt man mit 8 ccm 40-proz. *Formaldehyd*-Lösung. Nach 5 Min. wird, wie unter a) beschrieben, mit 0.1 *n* Jod titriert. Der Verbrauch entspricht der Summe aus dem nach $S_3O_6^{2-} + S^{2-} \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$ entstandenen und dem von vornherein vorhandenen Thiosulfat. Der Blindverbrauch wird unter gleichen Bedingungen bestimmt und abgezogen.

c) *Sulfat*: 100 ccm der Lösung *B* versetzt man mit 15 ccm Essigsäure und so viel Jodlösung, daß Thiosulfat quantitativ in Tetrathionat übergeführt wird. Anschließend füllt man in der Kälte mit $BaCl_2$ -Lösung, läßt 2 Stdn. unter Stickstoff stehen, sammelt das $BaSO_4$ in einem Filtertiegel, glüht und wägt. Den Sulfatgehalt von Na_2SO_3 bzw. $K_2S_2O_5$ bestimmt man in gleicher Weise und zieht ihn von den gefundenen Werten ab.

4. *Papierchromatographische Versuche*: Die Untersuchungen werden nach F. H. POLLARD, J. F. W. McOMIE und D. J. JONES⁸⁾ durchgeführt. Als Laufmittel dient ein Gemisch aus 30 ccm tert.-Butylalkohol, 130 ccm Aceton, 40 ccm Wasser und 1 g wasserfreiem Kaliumacetat. Nach 24 stdg. Voreluieren werden die Lösungen (2—4 μ l) auf das Papier (Schleicher & Schüll, Nr. 2043 b) aufgetragen. Nach 10—15 Stdn. entwickelt man die Chromatogramme durch Besprühen mit $AgNO_3$ -Lösung und fixiert nach dem Trocknen bei 50° mit verd. Ammoniak.

Bei allen Versuchen ließen sich nur Thiosulfat und Trithionat nachweisen; sie traten stets gemeinsam auf.

5. *Nachweis der Sulfoxylsäure*: Der Nachweis der Sulfoxylsäure gelingt nicht, wenn man, der Vorschrift⁵⁾ entsprechend, einen $N_3S_3Cl_3$ -Kristall zu der Reagenzlösung (1 Tropfen gesätt. methanol. Lösung von *o*-Dinitrobenzol, 1 Tropfen Wasser, 1 Tropfen konz. Ammoniak) gibt. Dabei wird $N_3S_3Cl_3$ unter Zischen in wenigen Sekunden hydrolysiert, so daß kein Zwischenprodukt nachweisbar ist. Gibt man den Kristall jedoch zu der neutralen Reagenzlösung und fügt dann Ammoniak zu, so tritt für kurze Zeit deutlich die violette Nachweisfärbung auf.

8) J. chem. Soc. [London] 1955, 4337.