

322. Gustaf Holst: Die Farbreaktionen der Schwefelchloride S_2Cl_2 und SCl_2 mit *o*-Tolidin und ihre analytische Verwertung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Lund.]

(Eingegangen am 26. September 1939.)

Unter den zahlreichen Verbindungen des Schwefels mit anderen Metalloiden nehmen die Chlorverbindungen eine interessante Sonderstellung ein. Trotz vieler Arbeit ist die Anzahl und Zusammensetzung der vorkommenden Verbindungen zwischen Chlor und Schwefel wohl noch nicht endgültig festgestellt, wenn auch durch die eingehenden Untersuchungen von Lowry¹⁾ und Mitarbeitern in den Jahren 1927—1934 die Frage ihrer Lösung einen wesentlichen Schritt näher gebracht worden ist. Unter diesen Verbindungen sind S_2Cl_2 und SCl_2 weitaus die wichtigsten. Durch kryoskopische Untersuchungen von Lowry, Mc Hatton und Jones¹⁾ wurde festgestellt, daß die Flüssigkeit der prozentualen Zusammensetzung SCl_2 (Cl 68.9%) beim Erstarren in S_2Cl_2 und SCl_4 gespalten wird, wobei die letzte Verbindung ausfriert. Dies entspricht einem Gleichgewicht: $3SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + SCl_4$. Andererseits zerfällt das schwach gefärbte Tetrachlorid mit steigender Temperatur äußerst schnell in Cl_2 und SCl_2 von dunkelroter Farbe: $SCl_4 \rightleftharpoons SCl_2 + Cl_2$. — SCl_2 spaltet sich schließlich nach dem Vorgang: $2SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$. Dieses Gleichgewicht, zumal die Geschwindigkeit seiner Einstellung, wird von besonderem Interesse, wenn man sich die Aufgabe stellt, die beiden Chloride nebeneinander zu bestimmen. Im folgenden wird über eine neue Methode zur Auffindung und Bestimmung von S_2Cl_2 und SCl_2 in einer Mischung berichtet. Sie beruht auf einer sehr empfindlichen Farbreaktion von S_2Cl_2 mit *o*-Tolidin, die in hohem Maße spezifisch ist²⁾.

Die für den Verlauf dieser Reaktion günstigen Versuchsbedingungen wurden in folgender Weise festgestellt. Das über kristallisiertem Schwefel und aktiver Kohle destillierte Schwefelchlorür (52% Cl) wurde mit reinem Kohlenstofftetrachlorid stark verdünnt, so daß die Konzentration der Schwefelverbindung in dieser Lösung genau 0.010 *m.* war. Da das Molekulargewicht von S_2Cl_2 etwa 135 ist und die Dichte bei Zimmertemperatur (20°) 1.683 beträgt, so bedeutet dies eine 1250-fache Verdünnung. Wenn ein abgemessenes Volumen dieser Lösung mit etwa dem fünffachen Überschuß³⁾ einer frisch bereiteten 0.010-*m.* Lösung von *o*-Tolidin in gleichen Volumteilen Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol gemischt wird, so entsteht sofort eine intensive Rotfärbung, die im Dunkeln ziemlich lange beständig ist⁴⁾, im hellen Tageslicht dagegen innerhalb einiger Minuten in eine zuerst grüne, später gelbe Färbung umgewandelt wird.

¹⁾ T. M. Lowry, L. P. McHatton u. G. G. Jones, Journ. chem. Soc. London **1927**, 746; T. M. Lowry u. G. Jessop, ebenda **1929**, 1421; **1930**, 782; A. H. Spong, ebenda **1933** 1547; **1934**, 485, 1283.

²⁾ Über die Spezifität der S_2Cl_2 -*o*-Tolidinreaktion geben die folgenden Beobachtungen einigen Aufschluß. Weder Thionylchlorid, $SOCl_2$, noch Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , gibt eine Farbreaktion mit *o*-Tolidin. SCl_2 gibt eine viel weniger intensive Färbung. Sonderbarerweise gibt das dem *o*-Tolidin sehr analog gebaute Benzidin mit S_2Cl_2 auch keine nennenswerte Farbreaktion; dagegen gibt α -Naphthylamin eine — allerdings ungleich weniger intensive — Rotfärbung.

³⁾ Ein gewisser Mindestüberschuß von *o*-Tolidinlösung erwies sich als notwendig, um eine Ausfällung zu vermeiden. Die Reaktionslösung war dann völlig klar.

⁴⁾ Bei 0° im Dunkeln war die rote Lösung mehrere Stunden haltbar.

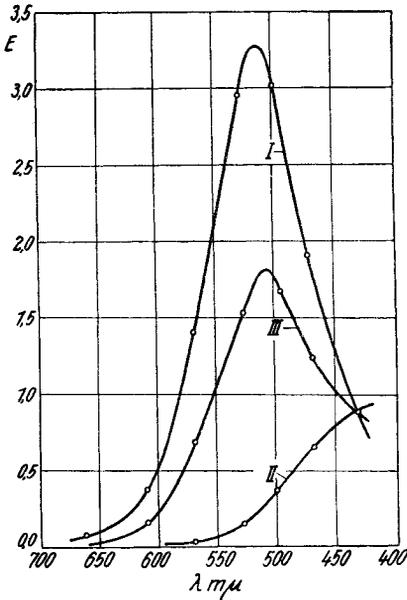
Wird derselbe Versuch mit SCl₂ wiederholt, so entsteht eine viel weniger intensive Rotfärbung von mehr gelbstichiger Nuance, die ebenfalls durch Licht — und zwar schneller als die der S₂Cl₂-Lösung — in eine rein gelbe Farbe übergeht.

Daß die beiden Farbreaktionen wesentlich verschiedenartig sind, zeigen die Absorptionsspektren der Lösungen im sichtbaren Gebiete sehr deutlich (Tafel 1 und Abbild. 1). Die Messungen wurden mit dem Pulfrich-Photometer von Zeiß ausgeführt.

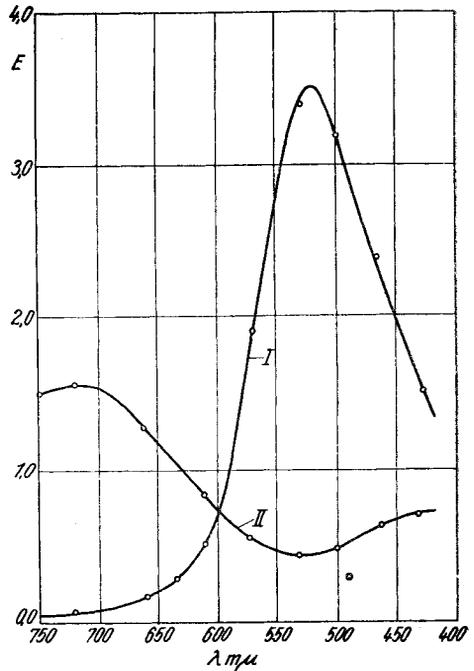
Tafel 1. Lichtabsorption von S₂Cl₂- und SCl₂-Lösungen in Gegenwart von überschüssigem *o*-Tolidin.

1 ccm 0.010-*m.* S₂Cl₂- bzw. SCl₂-Lösung + 5 ccm 0.010-*m.* *o*-Tolidin-Lösung.
Schichtdicke = 5.0 mm.

Wellenlänge m μ	Extinktion		Wellenlänge m μ	Extinktion	
	S ₂ Cl ₂	SCl ₂		S ₂ Cl ₂	SCl ₂
430	1.05	0.90	570	1.55	0.04
470	1.90	0.62	610	0.35	0.02
500	3.2	0.36	660	0.09	—
530	2.9	0.13	720	0.05	—



Abbild. 1. Absorptionsspektren für die Mischungen der Schwefelchloride mit *o*-Tolidin in CCl₄ + C₂H₅OH (nach Tafel 1). I S₂Cl₂. II SCl₂. III Äquimolares Gemisch von S₂Cl₂ und SCl₂.



Abbild. 2. Die Veränderung der Lichtabsorption für die S₂Cl₂-Tolidin-Lösung bei Belichtung. I Rote Lösung, II Grüne Lösung.

Wie aus der Abbild. 1 hervorgeht, besitzt die tief himbeerrote S₂Cl₂-*o*-Tolidin-Lösung ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei $\lambda = 510\text{ m}\mu$, während die entsprechende SCl₂-Lösung ein gegen das kurzwellige Spektralgebiet stetig wachsendes Absorptionsband gibt.

Sehr eigenartig ist die photochemische Veränderung der dunkelroten S_2Cl_2 -Tolidin-Lösung, wenn dieser Prozeß im Photometer verfolgt wird. Es zeigt sich nämlich dann, daß das tiefe Absorptionsband im grünen Spektralgebiet völlig vernichtet wird und daß die Lichtabsorption während der Reaktion nach einer gewissen Zeit im Rot ein Maximum bei $\lambda = 720-730 \text{ m}\mu$ erreicht (grüne Farbe der Lösung), während an der Stelle des ursprünglichen Maximums bei $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ ein schwaches Minimum deutlich zu erkennen ist (s. Abbild. 2). Später verschwindet das schwache Absorptionsband im Rot, und die Lösung nimmt eine gelbe Farbe an; danu ist kein Maximum im Sichtbaren mehr vorhanden.

Um die analytischen Verwendungsmöglichkeiten dieser Farbreaktionen zu zeigen, mögen die folgenden Versuchsreihen wiedergegeben werden (s. Tafel 2 und 4 sowie Abbild. 3). Es handelt sich hier um Mischungen von S_2Cl_2 und SCl_2 , die un mittelbar vor den Messungen bereitet wurden.

Tafel 2. Absorptionsspektren von S_2Cl_2 - SCl_2 -Mischungen mit überschüssigem *o*-Tolidin in $CCl_4 + C_2H_5.OH$.

1 ccm 0.010-*m*. Schwefelchlorid-Mischung + 5 ccm 0.010-*m*. *o*-Tolidin-Lösung.
Schichtdicke = 5.0 mm.

% S_2Cl_2 Wellenlänge $m\mu$	Extinktion					
	100	80	60	40	20	0
430	1.05	0.97	0.92	0.85	0.90	0.86
470	1.90	1.63	1.35	1.15	0.93	0.62
500	3.0	2.52	1.95	1.43	0.95	0.36
530	2.9	2.33	1.73	1.20	0.68	0.15
570	1.39	1.18	0.84	0.50	0.24	0.04
610	0.38	0.30	0.22	0.06	0.04	0.02
660	0.07	0.04	0.02	—	—	—

Wie aus der Tafel 2 ersichtlich ist, liegen die Extinktionen der verschiedenen Mischungen regelmäßig zwischen den Grenzwerten der S_2Cl_2 - und SCl_2 -Lösungen. Wie später erörtert wird, stößt die genaue Reproduzierbarkeit der absoluten Extinktionswerte auf gewisse Schwierigkeiten wegen der zeitlichen Veränderlichkeit der Schwefelchlorid-Lösungen. Es ist hier in erster Linie die Veränderlichkeit der Extinktion mit dem Chlorgehalt der Schwefelchloridmischungen von Interesse.

Aus der Tafel 2 erkennt man außerdem, daß die größte Änderung der Extinktion mit dem Chlorgehalt der Schwefelverbindungen im grünen Spektralgebiet vorhanden ist. Um dieses Verhältnis für die Analyse zu verwerten, wurden einige Messungen in dem photoelektrischen Kolorimeter von B. Lange mit einem Doppelfarfilter vorgenommen. Es zeigte sich, daß von den fünf Farbfilttern des Kolorimeters eine Zweifilterkombination (grün + blaugrün) ein fast völlig symmetrisches Durchlässigkeitsband ziemlich guter Monochromasie besitzt, dessen spektraler Schwerpunkt bei $\lambda = 515 \text{ m}\mu$ liegt. Diese Wellenlänge fällt zufälligerweise beinahe mit derjenigen des Absorptionsmaximums der S_2Cl_2 -*o*-Tolidin-Lösung zusammen, und die Filterkombination bietet somit nahezu ideale Bedingungen für die Absorptionsmessungen, die mit diesem Instrument in sehr kurzer Zeit vorgenommen werden können. Die Tafel 3 zeigt die Extinktionen dieses Doppelfilters, mit dem Pulfrich-Photometer gemessen.

Die Tafel 4 enthält die im Lange-Kolorimeter gemessenen Extinktionen der S_2Cl_2 - SCl_2 -*o*-Tolidin-Lösungen für das grüne Licht des Doppelfilters.

Tafel 3. Spektrale Extinktion des Doppelfilters (grün + blaugrün) im Pulfrich-Photometer.

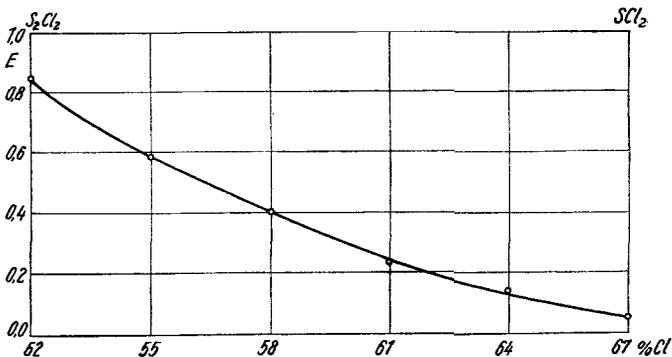
m μ	430	470	500	530	570	610
E	1.82	0.90	0.44	0.49	1.03	2.0

Tafel 4. Extinktion der Schwefelchlorid-*o*-Tolidin-Mischungen im grünen Licht. Schichtdicke = 1 mm.

% Cl	52	55	58	61	64	67
E	0.85	0.59	0.40	0.23	0.17	0.05

In der Abbild. 3 sind die Werte der Tafel 4 graphisch wiedergegeben. Wie man sieht, liegen die Punkte auf einer schwach gekrümmten Linie, die zur Interpolation gut geeignet ist.

Es war in diesem Zusammenhang von erheblichem Interesse zu untersuchen, ob das Beersche Verdünnungsgesetz für die Extinktion der S₂Cl₂-



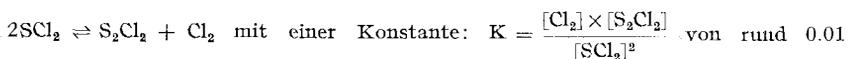
Abbild. 3. Die Extinktion der S₂Cl₂-SCl₂-Tolidin-Mischungen im grünen Licht des Doppelfilters (nach Tafel 4).

o-Tolidin-Mischungen gültig ist. Das scheint tatsächlich in erster Näherung der Fall zu sein, und die Werte der Tafel 5 für das grüne Licht zeigen eine nahezu geradlinige Abhängigkeit der S₂Cl₂-Konzentration (Abbild. 4). Man erkennt daraus die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens. Eine Verdünnung des reinen Schwefelmonochlorids bis etwa zum zehntausendfachen Volumen gibt mit überschüssigem *o*-Tolidin in 1 mm Schichtdicke noch eine sehr erhebliche Absorption im grünen Spektralgebiet.

Tafel 5. Extinktion der Mischungen von S₂Cl₂ und *o*-Tolidin in grünem Licht. 1 ccm x-m. S₂Cl₂-Lösung + 5 ccm 0.01-m. *o*-Tolidin-Lösung. Schichtdicke = 1 mm.

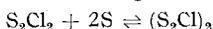
S ₂ Cl ₂ -Konz. x	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
Extinktion E	0.16	0.31	0.48	0.66	0.84

Nach den oben erwähnten Arbeiten von Lowry¹⁾ und Mitarbeitern liegen die Verhältnisse bei den Mischungen von S₂Cl₂ und SCl₂ insofern ziemlich einfach, als nur die drei Komponenten: S₂Cl₂, SCl₂ und Cl₂ im flüssigen System vorhanden sein sollen. Dabei ergab sich das folgende Gleichgewicht:

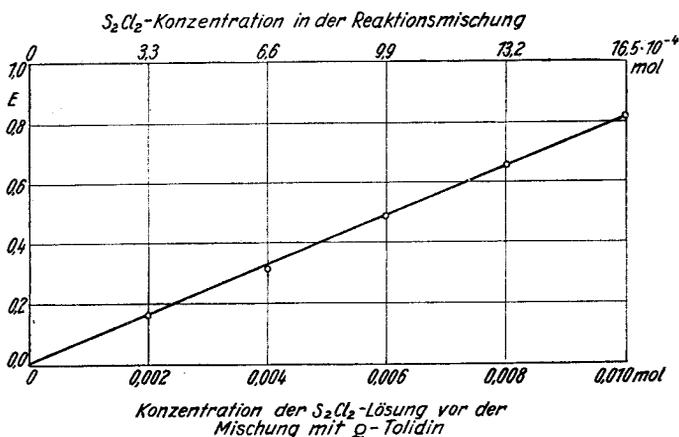


bei Zimmertemperatur als der thermodynamisch stabile Endzustand⁵⁾. Dieses Gleichgewicht stellt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ein, und das gilt dem Anschein nach ebenfalls für die verdünnten Lösungen der Komponenten in CCl_4 , so daß man wohl meistens keinen Gleichgewichtszustand besitzt. In der Tat zeigt die mit der Zeit veränderliche Lichtabsorption der *o*-Tolidin-Mischungen solcher Lösungen, daß eine langsame Umsetzung stattfindet.

Es mag zum Schluß nicht unerwähnt bleiben, daß bei niedrigerem Chlorgehalt der Schwefelchloride auch eine andere Reaktion⁶⁾ eine wesentliche Rolle spielen dürfte im Sinne des folgenden Gleichgewichts:



Es zeigte sich nämlich, wenn man S_2Cl_2 mit kristallisiertem rhombischen Schwefel in feiner Zerteilung zusammenbrachte (1 S_2Cl_2 :2 S), teils unter Erwärmung bei 85–90° während 3–4 Stdn. und nachheriger Abkühlung,



Abbild. 4. Die Extinktion der S_2Cl_2 -Lösungen verschiedener Konzentration in Gegenwart von überschüssigem *o*-Tolidin (nach Tafel 5).

teils durch Schütteln derselben Mengen bei Zimmertemperatur während 12 Stdn., wobei allerdings nur ungefähr 70% des Schwefels in Lösung gegangen waren, daß die *o*-Tolidinreaktion der ersten Mischung, deren Chlorgehalt 35% betrug, eine wesentlich höhere Extinktion gab als diejenige des zweiten Gemisches (Cl = 40%), obwohl man von vornherein gerade das Umgekehrte erwarten sollte. Denn das verwendete S_2Cl_2 (Cl = 52%) gab mit *o*-Tolidin eine noch höhere Extinktion als die Lösungen von S in S_2Cl_2 im Sinne der Spezifität dieser Farbreaktion. Dies deutet unzweifelhaft auf eine stärkere chemische Verbindung des bei Zimmertemperatur gelösten Schwefels mit S_2Cl_2 . Das vermutete Gleichgewicht: $\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{S} \rightleftharpoons (\text{S}_2\text{Cl})_2$ sollte deshalb mit steigender Temperatur nach links verschoben werden.

⁵⁾ Vergl. A. H. Spong, Journ. chem. Soc. London 1934, 485, 1283.

⁶⁾ Nach Spong, ebenda 1933, 1547, unterliegt S_2Cl_2 auch einer Disproportionierung nach dem Gleichgewicht: $3\text{S}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_3\text{Cl}_2 + \text{S}_3\text{Cl}_4$. Es ist wohl möglich, daß die Verbindung S_3Cl_2 in erster Linie auch durch die Reaktion zwischen S und S_2Cl_2 gebildet wird.