

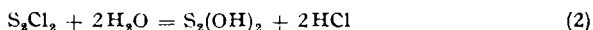
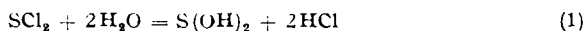
Zur Frage des chemischen Verhaltens von organischen Schwefelhalogenverbindungen vom Typus des Phenylschwefelchlorids, die Böhme und Schneider am Schluß ihrer Mitteilung anschneiden, sei folgendes bemerkt. Die Reaktion zwischen Phenylschwefelchlorid und Jodwasserstoff, die zur Bildung von Jod und Diphenyldisulfid führt, wird von Böhme und Schneider als ein Hinweis darauf angesehen, daß bei der Hydrolyse von Organoschwefelchloriden Mercaptan und Unterchlorige Säure entstehen sollen. Diese Annahme ist aber durchaus nicht notwendig. Schon Th. Zincke²²⁾ hat in den Arylschwefelchloriden Halogenide von Säuren der Zusammensetzung Ar-S-OH gesehen, d. h. von Sulfensäuren. Danach müssen Organoschwefelchloride bei der Hydrolyse freie Sulfensäure und Chlorwasserstoff liefern. Daß Sulfensäuren Oxydationsmittel sind und z. B. Jodwasserstoff zu Jod oxydieren können, ist bereits seit Jahrzehnten bekannt. Schon K. Fries und G. Schürmann²³⁾ reduzierten α -Anthrachinonsulfensäure mit Jodwasserstoffsäure zu Di-[α -anthrachinonyl]-disulfid. Neuerdings haben darüber hinaus H. Rheinboldt und E. Motzkus²⁴⁾ gezeigt, daß Alkylschwefel(II)-jodide mit Wasser bei Zimmertemperatur Jod und Disulfid liefern. Auch andere Oxydationsleistungen von Sulfensäuren sind bekannt²⁵⁾. Die Organoschwefelhalogenide zeigen also in ihrem Verhalten eine weitgehende Analogie zu den gewöhnlichen Schwefelhalogeniden; ihre wesentlichen Reaktionen sind in jedem Falle zu verstehen, wenn man die Reaktionen der Schwefelsauerstoffsäuren kennt, von denen sie sich ableiten.

114. Margot Goehring: Zur Kenntnis der Halogenide und Pseudohalogenide des Schwefels.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. Juni 1943.)

In einer vorangehenden Mitteilung von H. Stamm und M. Goehring¹⁾ ist erneut gezeigt worden, daß Schwefeldichlorid, SCl_2 , und Dischwefeldichlorid, S_2Cl_2 , als Säurechloride von Schwefelsauerstoffsäuren reagieren, und zwar leitet sich das Schwefeldichlorid von der sogenannten Sulfoxylsäure, $\text{S}(\text{OH})_2$, und das Dischwefeldichlorid von der Thioschwefligen Säure, $\text{S}_2(\text{OH})_2$, ab²⁾. Soweit SCl_2 und S_2Cl_2 unter Hydrolyse reagieren, kann mit großer Sicherheit behauptet werden, daß die genannten Schwefelsauerstoffsäuren als Reaktionszwischenstoffe auftreten und den weiteren Weg der Umsetzung bestimmen:



²²⁾ A. 891, 55 [1912].

²³⁾ B. 47, 1203 [1914].

²⁴⁾ B. 72, 675 [1939].

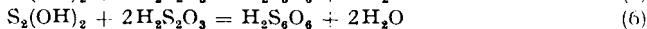
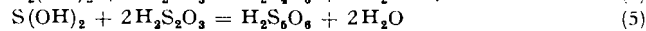
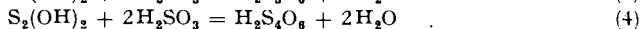
²⁵⁾ Vergl. beispielsweise A. Schöberl, A. 507, 111 [1933].

¹⁾ B. 76, 737 [1943].

²⁾ Wir bezeichnen die Säure mit der Struktur $\text{S} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ als Sulfoxylsäure, die isomere

Form, $\text{H}-\text{S} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$, als Sulfinsäure.

Charakteristische Reaktionen von $S(OH)_2$ und von $S_2(OH)_2$ sind vor allem, wie früher beschrieben worden ist³⁾, die Umsetzungen mit Schwefliger Säure und mit Thioschwefelsäure:



Nun sind bekanntlich die Schwefelchloride keine völlig stabilen Verbindungen; vielmehr unterliegt S_2Cl_2 bereits bei Zimmertemperatur deutlich einem Zerfall im Sinne des Gleichgewichts:



S_2Cl_2 ist stabiler, doch weiß man aus seinem Verhalten bei der Destillation unter normalem Druck, daß es ebenfalls elementares Chlor abzuspalten vermag. Diese Dissoziationsvorgänge machen sich bei den Umsetzungen und bei der Hydrolyse der Schwefelchloride insofern bemerkbar, als sie Nebenreaktionen verursachen⁵⁾.

Ersetzt man das Chlor in den Schwefelhalogeniden durch anionisch edleres Halogen, so wird das Halogenid, wie man weiß, unbeständiger. Im System Schwefel—Brom ist daher nur noch eine definierte Verbindung, nämlich das Dischwefeldibromid, S_2Br_2 , mit Sicherheit bekannt⁶⁾. Mit Jod scheint Schwefel überhaupt keine eigentliche chemische Verbindung mehr einzugehen. Das Element 85, das Ekajod, schließlich verbindet sich anscheinend⁷⁾ wieder mit Schwefel, aber hier ist wohl sicher das Ekajod der positivere und der Schwefel der negativere Bestandteil; denn Ekajod soll mit Schwefelwasserstoff aus stark saurer Lösung fällbar sein⁸⁾.

Es erschien interessant zu untersuchen, ob man das Dischwefeldibromid noch als Säurebromid der Thioschwefligen Säure zu betrachten hat. Auf das System Schwefel—Jod läßt sich diese Untersuchung vermutlich nicht ausdehnen, doch kann man an Stelle der Jodide die Schwefelpseudohalogenide, die sich vom Cyan und vom Rhodan ableiten, betrachten. Diese beiden Pseudohalogene sind nach Messungen von Birckenbach und Kellermann über die Zersetzungsspannungen der entsprechenden Kaliumsalze⁹⁾ anionisch edler als Brom, aber unedler als Jod.

Bei den Versuchen über die chemische Natur des Dischwefeldibromids und des Dischwefeldirhodanids ging ich ebenso vor, wie das für die entsprechenden Umsetzungen

³⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **242**, 413 [1939]; H. Stamm, W. W. Magers u. M. Goehring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **244**, 184 [1940]; M. Goehring u. H. Stamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 56 [1942]; H. Stamm, M. Goehring u. U. Feldmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 226 [1942]; H. Stamm, Chem.-Ztg. **66**, 560 [1942].

⁴⁾ Vergl. Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie, Leipzig 1927, Bd. IV, 1. Hälfte, S. 300 usw.

⁵⁾ E. Noack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **146**, 247 [1925]; M. Goehring u. H. Stamm, Fußn. 3, S. 66; H. Stamm u. M. Goehring, B. **76**, 737 [1943].

⁶⁾ O. Ruff u. G. Winterfeld, B. **36**, 2437 [1903].

⁷⁾ F. Straßmann, Naturwiss. **29**, 494 [1941].

⁸⁾ D. R. Corson, K. R. McKenzie u. E. Segrè, Physic. Rev. **57**, 1087 [1940].

⁹⁾ L. Birckenbach u. K. Kellermann, B. **58**, 786 [1925].

des Dischwefeldichlorids früher¹⁰⁾ beschrieben worden ist. Abweichungen gegenüber der für S_2Cl_2 angegebenen Versuchsanordnung waren nur insofern vorhanden, als ich als Verdünnungsmittel für Dischwefeldibromid Tetrachlorkohlenstoff und für Dischwefeldirhodanid Chloroform benutzte und das Gesamtvolumen der wäßrigen Reaktionslösung 80 ccm betrug. Es zeigte sich, daß sich der Gehalt der Ausgangslösungen an S_2Br_2 und an $S_2(SCN)_2$ ¹¹⁾ leicht bestimmen läßt, wenn man 5 bis 10 ccm der gegebenenfalls noch mit Tetrachlorkohlenstoff bzw. mit Chloroform verdünnten Lösungen zu 5 bis 10 ccm einer 10-proz. Kaliumjodidlösung gibt, die man mit 10 ccm 2-n. Schwefelsäure angesäuert hat; nach 5 Min. titriert man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärke. .

Zur Analyse der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit benutzte ich im wesentlichen die von A. Kurtenacker¹²⁾ angegebenen Methoden; zur Bestimmung der in der Lösung vorhandenen Dithionsäure verfuhr ich folgendermaßen:

Eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung versetzt man mit 6 ccm Perhydrol und 20 ccm 2-n. Natronlauge. Die Flüssigkeit wird 15 Stdn. sich selbst überlassen, dann zum Sieden erhitzt und etwa 2 Min. gekocht. Die wieder stark abgekühlte Lösung versetzt man nun unter Umschwenken und guter Kühlung mit 120 ccm einer eiskalten Schwefelsäure (1:6). Etwa in der Lösung noch vorhandenes Wasserstoffperoxyd wird nun in der Kälte mit 0.1-n. Kaliumpermanganat autitriert. Dann setzt man zu der Flüssigkeit, deren Volumen 150 bis 200 ccm beträgt, 30 ccm 0.1-n. Bichromat und erhitzt dieses Reaktionsgemisch 1 Stde. zum kräftigen Sieden; dabei wird das verdampfte Wasser immer wieder ergänzt. Das unverbrauchte Bichromat wird jodometrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß durch die Vorbehandlung mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung sowohl Sulfit als auch Thiosulfat und Polythionat quantitativ in Sulfat übergeführt werden¹³⁾. Zur Bestimmung von Dithionat in der von Reduktionsmitteln befreiten Lösung ist das von S. Glasstone und A. Hickling¹⁴⁾ vorgeschlagene Bichromatverfahren recht brauchbar, wenn man nicht zu stark ansäuert, und wenn man durch wiederholte Wasserzugabe verhindert, daß die Acidität und die Bichromatkonzentration beim Kochen zu stark ansteigt¹⁵⁾. Tafel 1 läßt erkennen, daß die Genauigkeit der Bestimmung von Dithionat bei Gegenwart von Polythionat und von Thiosulfat für den vorliegenden Zweck ausreichend ist.

Tafel 1.

Beleganalysen, zur Bestimmung von Dithionat bei Gegenwart von Polythionat und von Thiosulfat.

$Na_2S_2O_6 + 2H_2O$	Angewendet mg $K_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	Gefunden mg $Na_2S_2O_6 + 2H_2O$
204.9	156.1	122.9	199.7
188.8	123.7	108.9	184.8
110.6	174.5	179.8	108.5
104.3	111.1	113.2	104.0
96.4	95.2	102.5	98.1
90.1	118.5	110.7	90.1
60.1	151.0	151.4	62.3
47.8	154.7	148.0	45.5

¹⁰⁾ M. Goehring u. H. Stamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 57 [1942].

¹¹⁾ Zu jeder Versuchsreihe wurde $S_2(SCN)_2$ nach der Vorschrift von H. Lecher u. A. Goebel, B. **55**, 1483 [1922], frisch dargestellt.

¹²⁾ Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels („Die chemische Analyse“, Bd. 38), Stuttgart 1938.

¹³⁾ Vergl. A. Kurtenacker, Fußn. 12, S. 142.

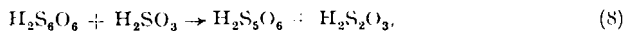
¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 5.

¹⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche mit H. Zwanzig.

Zur Bestimmung des in der Lösung vorhandenen Rhodanids versetzt man 5 ccm der zu untersuchenden und gegebenenfalls filtrierten Flüssigkeit mit 5 ccm 38-proz. Formaldehydlösung. Die Lösung wird dann mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Einen aliquoten Teil vermischt man in einer 100-ccm-Cüvette mit 10 ccm 0.5-n. Salzsäure und 5 ccm einer Eisen (III)-chloridlösung, die 10 g Fe im l enthält. Die Lichtabsorption dieser Flüssigkeit kann nun mit einem lichtelektrischen Colorimeter gemessen und mit der von Eichlösungen verglichen werden.

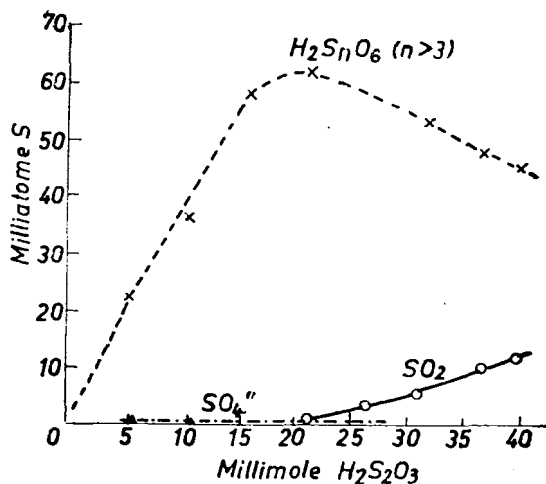
Zunächst wurde die Umsetzung von Dischwefeldibromid mit Thioschwefelsäure studiert. Sie verlief ganz analog der entsprechenden Reaktion des Dischwefeldichlorids¹⁶⁾.

Abbild. 1 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Die in Form von höheren Polythionsäuren, $H_2S_nO_6$ ($n > 3$), gefundene Schwefelmenge ist als Funktion der auf 10 M.M. S_2Br_2 umgesetzten M.M. Thiosulfat aufgetragen. Man sieht, daß mit wachsender Thiosulfatmenge die Ausbeute an höheren Polythionsäuren zunächst ansteigt, bis das Molverhältnis zwischen S_2Br_2 und $H_2S_2O_3$ 1:2 beträgt. Der übliche Zerfall der Thioschwefelsäure tritt in diesem Gebiet ganz zurück; es entsteht keine Schweflige Säure, obgleich die Lösung stark sauer ist; neben Polythionat und einer Spur Sulfat erhält man als Reaktionsprodukt nur etwas Elementarschwefel. Bei einem Molverhältnis $S_2Br_2:H_2S_2O_3$ wie 1:2 findet man keinen Elementarschwefel, das überwiegende Reaktionsprodukt ist Hexathionsäure. Wendet man mehr als 2 Mol. $H_2S_2O_3$ auf 1 Mol. S_2Br_2 an, so entsteht auch SO_2 ; die überschüssige Thioschwefelsäure zerfällt also. Durch die entstandene Schweflige Säure wird Hexathionsäure sehr rasch zu Pentathionsäure abgebaut¹⁷⁾:



ja, es kann infolge weiteren „Sulfitabbaus“ sogar Tetrathionsäure gebildet werden. Diese Vorgänge bewirken, daß die Ausbeute an Schwefel, der in Form von höheren Polythionsäuren vorliegt, in diesem Gebiet wieder kleiner wird; die Zahl der Polythionatmoleküle bleibt dagegen konstant.

Wir sehen, daß S_2Br_2 ebenso wie S_2Cl_2 ganz so reagiert, wie das von einem Derivat der Thioschwefligen Säure zu erwarten ist; es findet unter geeigneten Bedingungen eine nahezu quantitative Umsetzung nach Gl. (6) statt.



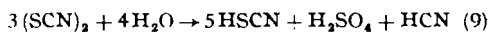
Abbild. 1. Umsetzung zwischen 10 M.M. S_2Br_2 und wechselnden Mengen $H_2S_2O_3$. (40 M.M. $H^+/80$ ccm Lösung.)

Reaktionszeit: 4 Stdn. bei Zimmertemperatur.

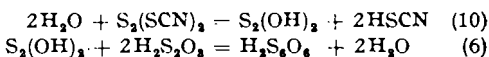
¹⁶⁾ M. Goehring u. H. Stamm, Fußn. 10, S. 63.

¹⁷⁾ Vergl. H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **247**, 303 [1941].

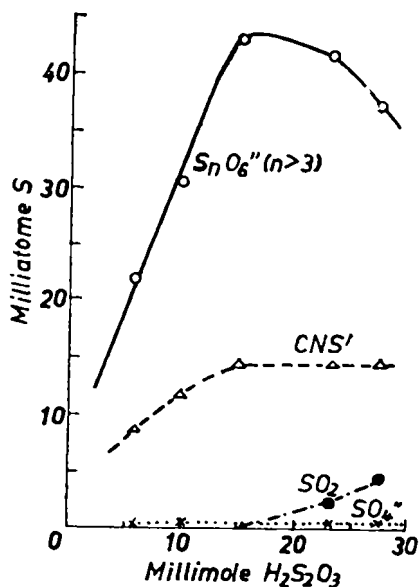
Untersucht man die Umsetzung zwischen Dischwefeldirhodauid, $S_2(SCN)_2$, und Thioschwefelsäure, so findet man (Abbild. 2), daß auch $S_2(SCN)_2$ mit $H_2S_2O_3$ im Sinne von Gl. (6) wie ein Halogenid der Thioschwefligen Säure reagiert. Auch bei dieser Umsetzung steigt die Menge des Schwefels, der als höhere Polythionsäure vorliegt, so lange an, bis auf 1 Mol. $S_2(SCN)_2$ 2 Mol. $H_2S_2O_3$ umgesetzt werden können. Verwendet man eine kleinere Thiosulfatmenge, so zerfällt das im Überschuß vorhandene Dischwefeldirhodauid sehr wahrscheinlich in Schwefel und Rhodauid, das seinerseits im wesentlichen nach der Bruttogleichung:



hydrolysiert wird¹⁸⁾. Man findet also in diesem Gebiet weniger Rhodauid als den Reaktionsgleichungen:



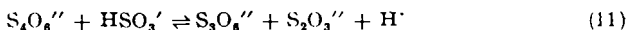
entsprechen würde. Verwendet man $S_2(SCN)_2$ und $H_2S_2O_3$ im Molverhältnis 1:2, so findet man nicht nur annähernd die theoretisch zu erwartende Menge Polythionat, sondern auch die zu berechnende Menge Rhodauid. Verwendet man überschüssiges Thiosulfat, so entsteht daraus neben elementarem Schwefel



Abbild. 2. Umsetzung zwischen 7.20 M. M. $S_2(SCN)_2$ und wechselnden Mengen $H_2S_2O_3$. (40 M. M. H⁺/80 ccm Lösung.) Reaktionszeit: 4 Stdn. bei Zimmertemperatur.

Schweflige Säure, und die höhere Polythionsäure wird durch diese abgebaut, wie das für die analogen Umsetzungen des S_2Br_2 beschrieben worden ist.

Während sich S_2Br_2 und $S_2(SCN)_2$ mit $H_2S_2O_3$ so umsetzen, daß als erstes Hydrolysenprodukt Thioschweflige Säure entsteht, die dann sehr rasch¹⁹⁾ mit Thioschwefelsäure weiterreagiert, verläuft die Einwirkung dieser Dischwefeldihalogenide auf Schweflige Säure nicht ganz so einsinnig. In stark saurer Lösung entsteht, wie Abbild. 3 zeigt, aus S_2Br_2 und überschüssiger Schwefliger Säure Tetrathionsäure als überwiegendes Reaktionsprodukt, deren Bildung nach Gl. (4) zu verstehen ist. Mit abnehmendem Säuregrad wird die Tetrathionsäure in wachsendem Maße durch HSO_3' bzw. SO_3'' abgebaut²⁰⁾:



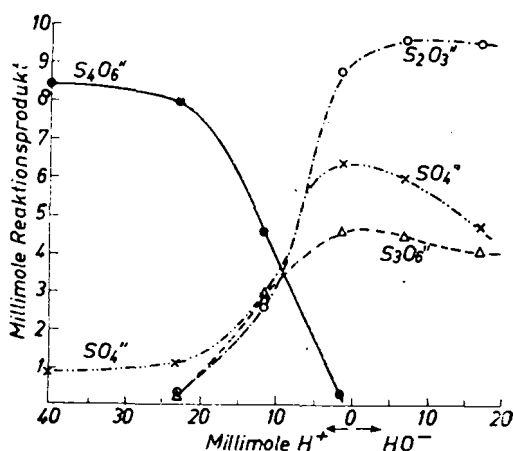
Während demgemäß die Tetrathionatkurve fällt, steigen Trithionatkurve und Thiosulfatkurve an. Dabei fällt sofort auf, daß in schwächer saurer

¹⁸⁾ N. Bjerrum u. A. Kirschner, Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodauid, Kopenhagen 1918; E. Söderbäck, A. 419, 217 [1919]; H. Lecher, M. Wittwer u. W. Speer, B. 56, 1104 [1923]; H. P. Kaufmann, Arch. Pharmaz. 1925, 700.

¹⁹⁾ Daß diese Reaktion wahrscheinlich schon bei Zimmertemperatur sehr schnell verläuft, zeigte sich bereits bei der analogen Umsetzung des Dimethylthiosulfits, H. Stamm u. M. Goehring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 242, 424 [1939].

²⁰⁾ Vergl. H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring, Fußn. 17, S. 288.

Lösung²¹⁾ viel weniger Trithionat entsteht, als nach Gl. (11) zu erwarten wäre, statt dessen findet man Sulfat, dessen Menge in neutralem Medium sehr erheblich wird, und die Thio-sulfatausbeute übersteigt die nach Gl. (11) im Verhältnis zur Trithionatmenge zu erwartende bei weitem. † Dieser Kurvenverlauf steht im Gegensatz zu dem, den man bei den analogen Versuchen mit Dimethylthio-sulfit und mit Dischwefeldichlorid erhält. Die Erklärung für diese Abweichung ist wohl darin zu suchen, daß S_2Br_2 in weit größerem Maße als S_2Cl_2 der Spaltung in Schwefel und freies Halogen unterliegt. Der bei dieser Spaltung auftretende freie Schwefel wird alsbald von dem überschüssigen Sulfit zu Thiosulfat gebunden, während das Brom einen anderen Teil des Sulfits zu Sulfat oder zu Dithionat²²⁾ oxydiert.



Abbild. 3. Umsetzung von 10 M.M. S_2Br_2 mit 34.90 M.M. H_2SO_3 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. (80 ccm Lösung.) Reaktionszeit: 4 Stdn. bei Zimmertemperatur.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Nebenreaktionen, die infolge der Spaltung des S_2Br_2 eintreten können, vielleicht deshalb erst in schwach saurer Lösung bemerkbar werden, weil dann erst eine ins Gewicht fallende Thiosulfatbildung möglich ist, die eine Verschiebung des Gleichgewichts:



nach rechts bedingt. Vielleicht spielt aber auch ein Einfluß der H^+ -Konzentration auf die Geschwindigkeit von anderen an der Gesamtumsetzung beteiligten Teilvorgängen eine Rolle.

Dischwefeldirhodanid verhält sich gegen Schweflige Säure ganz analog wie das Dibromid. Tafel 2 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Während in stark saurer Lösung sich $S_2(SCN)_2$ entsprechend Gl. (4) umsetzt, tritt mit abnehmender H^+ -Konzentration wieder mehr Thiosulfat auf, als dem durch Sulfitabbau aus Tetrathionat entstandenen Trithionat äquivalent ist. Die Lösung enthält außerdem beträchtliche Mengen an Sulfat.

Die Bestimmung des Sulfats in diesen Lösungen ist sehr schwierig und ungenau, denn das Bariumsulfat muß nach Zusatz von Formaldehyd aus nur schwach essigsaurer Lösung in der Kälte gefällt und mit Rücksicht auf das leicht zersetzbare Trithionat schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit abfiltriert werden. Der Bariumsulfatniederschlag ist unter diesen Bedingungen oft so feinkörnig, daß er sich nicht auf einem Filter sammeln läßt. Da außerdem der wirkliche Sulfatwert aus einer Differenz zwischen zwei großen Werten errechnet werden mußte — das zur Umsetzung verwendete Sulfit enthielt immer von vornherein etwas Sulfat —, begnügte ich mich mit einigen wenigen orientierenden Sulfatbestimmungen.

²¹⁾ Die angegebene H^+ -Konzentration ermittelte ich durch Titration mit Methylorange als Indicator.

²²⁾ Eine Bestimmung des Dithionats erschien in diesem Falle nicht notwendig.

Tafel 2.

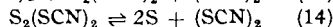
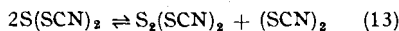
Umsetzung zwischen $S_2(SCN)_2$ und 34.90 Millimolen H_2SO_3 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration.

(80 ccm Lösung, Reaktionszeit: 4 Stdn., Zimmertemperatur.)

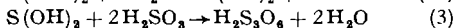
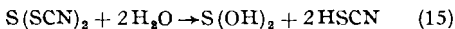
Angewandte M.M. $S_2(SCN)_2$				Gef. M.M.				
	H'	OH'	SCN'	SO_4''	S_2O_3''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''
8.75	54.12	—	15.04		0.00	0.00	6.40	0.96
9.06	39.04	—	16.72	2.56	0.68	0.00	6.36	0.26
9.06	21.92	—	17.13	1.92	1.56	0.00	6.32	0.78
9.06	12.00	—	17.28	4.25	3.60	2.20	3.36	1.64
8.75	9.16	—	16.72		5.20	3.34	2.40	1.24
6.04	—	9.56	10.48		7.44	4.59	0.00	0.00
8.75	—	19.28	17.12		10.40	3.80	0.00	0.00
8.75	—	37.20	16.72		9.80	2.00	0.00	0.00

Die Ergebnisse der Tafel 2 deuten darauf hin, daß wir beim $S_2(SCN)_2$ mit einem Zerfall analog Gl. (12) in Schwefel und Dirhodan zu rechnen haben.

Da Schwefeldichlorid unbeständiger ist als Dischwefeldichlorid, war zu erwarten, daß auch das Schwefeldirhodanid stärker zum Zerfall neigt als das Dischwefeldirhodanid. Entsprechend den Vorgängen 7 und 12 könnten wir also schreiben:



und wir hätten bei der Umsetzung zwischen $S(SCN)_2$ und Schweflige Säure zu erwarten, daß die Oxydationsreaktion des Rhodans noch stärker hervortritt als bei der entsprechenden Umsetzung des $S_2(SCN)_2$. Abbild. 4 zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Als Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen $S(SCN)_2$ und überschüssiger Schweflige Säure treten in saurer Lösung Dithionat, Sulfat und Thiochwefelsäure auf. Daneben beobachtet man Trithionsäure, die zweifellos auf folgendem Wege entstanden ist:



Abbild. 4. Umsetzung zwischen 11.2 M.M. $S(SCN)_2$ und 34.9 M.M. H_2SO_3 in Abhängigkeit von der H^+ -Konzentration. (80 ccm Lösung.)

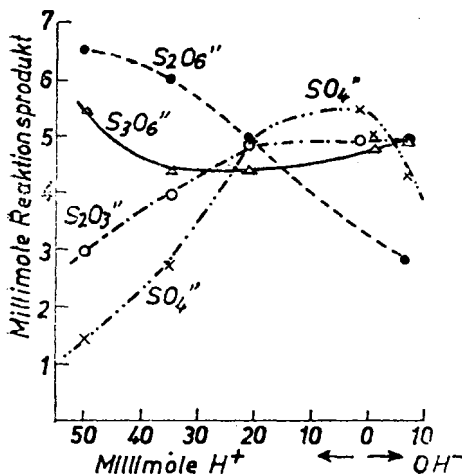
Reaktionszeit: 18 Stdn. bei Zimmertemp.

Die Reaktion 3, die beim Schwefeldichlorid unter analogen Bedingungen die Hauptreaktion ist²⁴⁾, tritt hier aber stark zurück gegenüber dem Zerfall nach Gl. (13) und (14) und dessen Folgereaktionen.

Das bei dem Zerfall des $S(SCN)_2$ entstehende Rhodan oxydiert Schweflige Säure zu Dithionsäure und Schwefelsäure. Daß Rhodan zu einer solchen Umsetzung befähigt

²³⁾ Ich verwendete ein jeweils frisch hergestelltes, aus Chloroform umkrystallisiertes Präparat, das rein weiß aussah. $S(SCN)_2$ wurde ohne Verdünnungsmittel zu der Schwefligsäurelösung gegeben.

²⁴⁾ M. Goehring u. H. Stamm, Fußn. 10, S. 66.



ist, zeigt Tafel 3. Ganz ähnlich wie das Rhodan selbst vermag auch die Unterrhodanige Säure, die bei der Umsetzung von Rhodan mit Wasser entsteht²⁵⁾, mit Schwefliger Säure zu reagieren (vergl. die Versuche mit dem Säureamid der Unterrhodanigen Säure, Tafel 4).

Tafel 3.

Umsetzung zwischen Rhodan²⁶⁾ und Schwefliger Säure.
(80 ccm Lösung, Reaktionszeit: 4 Stdn., Zimmertemperatur.)

Angewandt M.M.			Gef. M.M.			
(CNS) ₂	Na ₂ SO ₃	HCl	CNS'	S ₂ O ₆ ''	SO ₄ ''	SO ₃ ''
10.91	17.45	—	21.60	1.18	10.33	4.74
10.91	17.45	40	21.60	1.48	10.99	3.50
10.91	34.90	—	21.60	0.96		19.15
10.65	34.90	—	21.10	1.12	14.50	18.12
10.65	34.90	40	21.10	3.00		17.29
10.65	34.90	80	21.10	3.80	9.09	18.21

Tafel 4.

Umsetzung zwischen Rhodanamin²⁷⁾ und 16.3 Millimolen Schwefliger Säure.
(80 ccm Lösung, Zimmertemperatur.)

Reaktionszeit in Stdn.	Angewandt M.M.			Gef. M.M.		
	NH ₂ SCN	H'	OH'	CNS'	S ₂ O ₆ ''	SO ₄ ''
5	5.50	43.45	—	6.72	1.06	6.24
16	5.64	23.45	—	3.72	0.44	3.85
5	5.50	3.45	—	5.28	0.88	7.85
1	4.96		6.55	4.34	0.56	4.13
5	3.97		16.55	2.16		6.78

Der nach Gl. (14) entstehende Schwefel tritt bei den Versuchen der Abbild. 4 nicht in freier Form auf, sondern, da ja mit überschüssiger Schwefliger Säure gearbeitet wird, als Thiosulfat-Ion. Es sei bemerkt, daß sowohl aus Thiosulfat und Rhodan²⁸⁾ als auch aus S₂(SCN)₂ (aus Vorgang 13) und Schwefliger Säure Tetrathionsäure entstehen kann; diese findet man tatsächlich bei ganz kurzen Versuchszeiten, und wenn man weniger Schweflige Säure anwendet als bei den Versuchen von Abbild. 4 (vergl. Tafel 5).

Tafel 5.

Umsetzung zwischen S(SCN)₂ und 17.4 Millimolen H₂SO₃.
(80 ccm Lösung, Reaktionszeit: 15 Min., Zimmertemperatur.)

Angewandt M.M.		Gef. M.M.								
S(SCN) ₂	H'	SO ₃ ''	S ₂ O ₃ ''	S ₃ O ₆ ''	S ₄ O ₆ ''	S ₅ O ₆ ''	SO ₄ ''	CNS'	H'	
9.99	42.6	0.00	0.00	5.31	1.36	0.36	2.59	18.7	62.8	
10.24	22.6	0.00	0.00	4.24	2.40	0.16	2.51	19.2	43.2	
10.40	2.6	0.14	0.12	3.47	2.52	0.56	3.57	19.8	25.8	

Auch die Umsetzung von Schwefeldirhodanid mit Wasser allein muß sich von der Reaktion zwischen Schwefeldichlorid und Wasser dadurch unterscheiden, daß die Hydrolyse, die zur Sulfoxylsäure und deren Folgeprodukten führt, im Falle des Schwefeldirhodanids gegenüber dem Zerfall (Gl. (13) und (14))

²⁵⁾ N. Bjerrum u. A. Kirschner, Fußn. 18.

²⁶⁾ 20 ccm einer Lösung in Eisessig. ²⁷⁾ Frisch bereitete ätherische Lösung.

²⁸⁾ H. P. Kaufmann, Fußn. 18, S. 697.

und dessen Folgereaktionen zurücktritt. Bei der Reaktion zwischen SCl_2 und Wasser²⁹⁾ entstehen nämlich in saurem Medium hauptsächlich höhere Polythionsäuren und Trithionsäure neben wenig elementarem Schwefel und Sulfat, in alkalischer Lösung aber im wesentlichen Thiosulfat und Sulfit. Bei der Reaktion zwischen $\text{S}(\text{SCN})_2$ und Wasser dagegen tritt in saurer Lösung ein vollständiger Zerfall nach Gl. (13) und (14) ein. Man findet elementaren Schwefel und die Hydrolysenprodukte des Rhodans: Schwefelsäure, Rhodanid (und Cyanid) (vergl. Tafel 6).

Tafel 6.
Hydrolyse von $\text{S}(\text{SCN})_2$.
(150 ccm Flüssigkeit, Reaktionszeit: 24 Stdn., Zimmertemperatur.)

Angewandt M.M.			Gef. M.M.				
$\text{S}(\text{SCN})_2$	HCl	NaOH	S	SO_4''	$\text{S}_2\text{O}_3''$	SO_3''	CNS'
15.00	300.0	—	16.23	4.50	—	—	26.40
15.37	140.0	—	17.08	6.20	—	—	26.40
9.11	150.0	—	9.20	2.90	—	—	15.90
8.88	75.0	—	7.95	2.66	—	—	16.86
9.15	50.0	—	9.73	2.89	—	—	17.10
15.40	30.0	—	16.08	4.74	—	—	28.80
13.60	15.0	—	14.23	3.70	—	—	23.10
10.58	—	—	—	2.92	—	—	18.90
14.50	—	15.0	13.36	4.64	—	—	25.65
20.58	—	100.0	5.95	4.42	5.93	0.37	39.60
15.56	—	150.0	4.44	2.99	4.80	0.30	30.00

Beim Schwefeldicyanid war nicht von vornherein sicher, ob es sich dabei überhaupt um ein Dicyanid der Sulfoxylsäure handeln könne, weil sowohl seine Bildungsweise (aus Rhodan und Quecksilbercyan³⁰⁾) als auch sein Verhalten gegen Alkohol, Kalilauge³¹⁾ es als gemischtes Pseudohalogen — Rhodan-cyan — erscheinen lassen. Tatsächlich unterscheidet sich $\text{S}(\text{CN})_2$ von allen echten Derivaten der Sulfoxylsäure [SCl_2 , $\text{S}(\text{SCN})_2$, $\text{S}(\text{NR}_2)_2$, $\text{S}(\text{OR})_2$] schon dadurch, daß es zwar Jodwasserstoff, nicht aber Stickstoffwasserstoffsäure oxydieren kann. Schweflige Säure wird durch $\text{S}(\text{CN})_2$ glatt zu Sulfat oxydiert; dabei entstehen Rhodanwasserstoff und Cyanwasserstoff, aber nicht einmal Spuren von Polythionsäuren oder Thioschwefelsäure. Schwefeldicyanid reagiert also mit Schwefliger Säure weder wie ein Sulfoxylsäurederivat noch im Sinne eines Zerfalls in Schwefel und Dicyan. Offenbar gehört Schwefeldicyanid also einer anderen Stoffklasse an als Schwefeldirhodanid und Schwefeldichlorid; vermutlich ist die Cyangruppe im sog. Schwefeldicyanid gar nicht an den Schwefel der Rhodangruppe gebunden.

Diese Arbeit gehört zu einer Gruppe von Untersuchungen, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise unterstützt worden ist. Bei der Durchführung der Versuche leistete mir Frl. cand. chem. I. Darge wertvolle Hilfe. Hrn. Prof. Stamm verdanke ich viele Anregungen.

²⁹⁾ M. Goehring u. H. Stamm, Fußn. 10, S. 65.

³⁰⁾ E. Söderbäck, Fußn. 18, S. 296.

³¹⁾ L. Birckenbach u. K. Huttner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 7 [1930].