

18. Margot Goehring: Über den Schwefelstickstoff N_4S_4 .

[Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Halle und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. Juni 1946.)

Aus verschiedenen Umsetzungen des Schwefelstickstoffs N_4S_4 und seines Ammoniakates wird geschlossen, daß Schwefelstickstoff bei der Hydrolyse primär unter Ammoniakabspaltung gleiche Teile Schwefel(II)-hydroxyd, $S(OH)_2$, und Schweflige Säure liefert. Schwefel(II)-hydroxyd kann durch seine oxydierende Wirkung und durch die Kondensation mit Schwefliger Säure, die zu Trithionat führt, nachgewiesen werden. Die mittlere Oxydationsstufe des Schwefels im Schwefelstickstoff ist +3. Der bei der vorsichtigen Reduktion von Schwefelstickstoff entstehende Tetrahydroschwefelstickstoff leitet sich ebenfalls vom Schwefel(II)-hydroxyd, $S(OH)_2$, ab, das bei Hydrolyseversuchen durch Schweflige Säure bzw. Reduktionsmittel abgefangen werden kann. Schwefel hat im Tetrahydroschwefelstickstoff die Oxydationsstufe +2. Auf Grund des chemischen Verhaltens sowie des S-K α -Röntgenemissionsspektrums und des magnetischen Verhaltens werden Konstitutionsformeln für Schwefelstickstoff und Tetrahydroschwefelstickstoff aufgestellt.

Seit der Entdeckung des Schwefelstickstoffs durch Gregory¹⁾ und Soubeiran²⁾ haben sich viele Forscher um die Ermittlung seiner Konstitution bemüht. R. Schenck³⁾, der die Molekulargröße N_4S_4 ermittelte, faßte den Schwefelstickstoff als ein cyclisches Diazoniumsulfid (I) auf. In der Folgezeit zeigte es sich jedoch, daß die Deutung von Schenck nicht völlig befriedigend war. Insbesondere ergibt sich ohne weiteres, daß es sich bei Schwefelstickstoff nicht um ein „Sulfid“ handeln kann. In einem Sulfid ist Schwefel immer der negative Bestandteil, und bei seiner Hydrolyse müßte Schwefelwasserstoff und eine Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung entstehen. Bei der Hydrolyse von Schwefelstickstoff werden aber immer Ammoniak und Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen gebildet; im Schwefelstickstoff muß also Schwefel der positivere und Stickstoff der negativere Bestandteil sein. Man faßt daher N_4S_4 zweckmäßig als ein Nitrid des Schwefels auf. Da sich aber die Formel N_4S_4 im Sinne der formalen Valenzlehre nicht einfach deuten läßt, enthalten auch die neueren Strukturformeln wie die von Schenck regelmäßig Bindungen zwischen gleichartigen Atomen (N–N oder S–S). O. Ruff und E. Geisel⁴⁾ hielten es für ziemlich sicher erwiesen, daß im N_4S_4 Schwefel-Schwefel-Bindungen vorhanden sein müßten. Zur Bestimmung der Konstitution des Schwefelstickstoffs haben diese Autoren vor allem versucht, die Oxydationsstufe des Schwefels in N_4S_4 zu ermitteln. Aus der Umsetzung von Schwefelstickstoff mit wasserfreiem Chlorwasserstoff bzw. Jodwasserstoff folgte, daß der Schwefel die durchschnittliche Oxydationsstufe 3 haben muß. Auf Grund ihrer Versuchsergebnisse diskutieren Ruff und Mitarbeiter u. a. die Formel II.

Der Theorie, daß im Schwefelstickstoff S-S-Bindungen vorhanden seien, schließt sich A. Meuwesen⁵⁾ an, vor allem auf Grund einer Untersuchung der Hydrolyse von Schwefelstickstoff. Mit starker Kalilauge setzt sich Schwefelstickstoff um nach:



¹⁾ Journ. Pharm. **21**, 315; **22**, 301 [1835].

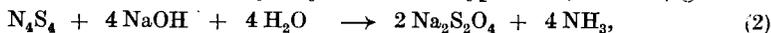
²⁾ Ann. Chim. Phys. **67**, 71, 96 [1838].

³⁾ A. **290**, 171 [1896].

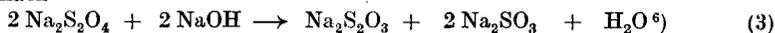
⁴⁾ B. **37**, 1573 [1904].

⁵⁾ B. **62**, 1959 [1929].

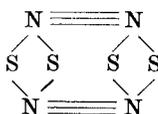
Nach Meuwsen wird bei der Hydrolyse zunächst Hyposulfit (Dithionit) gebildet:



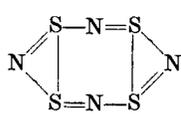
das dann nach



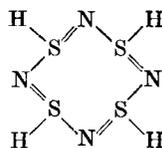
weiter reagieren könnte. Danach sollte Schwefelstickstoff ein Nitril der Dithionigen Säure sein, und auch Meuwsen bevorzugt dafür die Formel II. Wie A. Wölbling⁷⁾ gefunden hatte, läßt sich Schwefelstickstoff leicht zu Tetrahydrothioharnstoff ($H_4N_4S_4$) reduzieren. Dieser Verbindung schreibt Meuwsen die Konstitutionsformel III zu, während



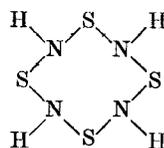
I.



II.

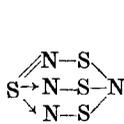


III.

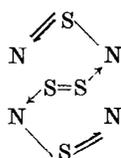


IV.

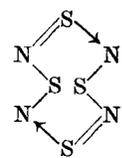
M. H. M. Arnold⁸⁾ die Formel IV vorschlägt. Für diese Formel spricht vor allem die Beobachtung, daß Tetrahydrothioharnstoff mit Phenylisocyanat wie ein Amin reagiert.



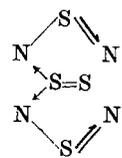
V.



VIa.



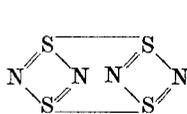
VIb.



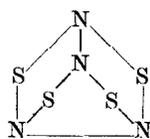
VIc.

Für den Schwefelstickstoff selbst diskutieren M. H. M. Arnold, J. A. C. Hugill und J. M. Hutson⁹⁾ außer den angegebenen Formeln noch V und VI.

In neuerer Zeit sind sich alle Autoren darüber einig, daß die N- und S-Atome des Schwefelstickstoffs nicht in einer Ebene liegend zu denken sind. F. M. Jaeger und J. E. Zaanstra¹⁰⁾ sowie O. Hassel und H. Viervoll¹¹⁾ haben auf Grund der Röntgenstrukturanalyse bzw. von Elektronenbeugungsversuchen Raummodelle für N_4S_4 beschrieben, die sich in der Ebene am besten wohl durch Formel VII bzw. VIII kennzeichnen lassen.



VII.



VIII.

Zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Strukturmöglichkeiten schien es mir zweckmäßig, zunächst die Frage zu beantworten: Ist im Schwefelstickstoff eine S-S-Bindung mit vierwertigem Schwefel vorhanden oder nicht? Diese Frage mußte sich durch die Untersuchung der Hydrolyse von Schwefelstickstoff und von

Tetrahydrothioharnstoff entscheiden lassen. Wenn, wie das die Ansicht von Meuwsen war, als erstes Hydrolyseprodukt Dithionige Säure bzw.

6) Zu dieser Reaktion vergl. z. B. K. u. E. Jellinek, Ztschr. physik. Chem. **93**, 325 [1919].

7) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **57**, 281 [1908].

8) Journ. chem. Soc. London **1936**, 1645.

9) Journ. chem. Soc. London **1938**, 1596.

10) Proc. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam **34**, 782 [1931].

11) Tidskr. Kemi Bergvesen Metallurg. **3**, 7 [1943].

Dithionit auftritt, dann würde das überzeugend für ein Modell mit S-S-Bindungen und vierwertigem Schwefel sprechen, wie er im $S_2O_4^{--}$ ja vorhanden ist¹²⁾. Meuwsen selbst konnte bei seinen Versuchen die Dithionige Säure nicht fassen, er schloß auf ihre vorübergehende Anwesenheit nur aus Folgeprodukten. Nun untersuchte Meuwsen stark alkalische Lösungen und erhitze diese einige Zeit, Bedingungen wie sie viele Schwefel-Sauerstoffsäuren nicht aushalten ohne sich umzuwandeln. Ich stellte daher eigene Versuche an.

Hydrolyse von Schwefelstickstoff.

Der Schwefelstickstoff wurde nach Meuwsen dargestellt, im Hochvakuum sublimiert und noch 2 mal aus analysenreinem Benzol umkrystallisiert. Die übrigen Reagenzien waren analysenrein, das Wasser 2 mal destilliert und luftfrei.

Bringt man festen Schwefelstickstoff bei Zimmertemperatur mit Wasser oder mit Alkalilauge zusammen, so tritt nur recht langsam Hydrolyse ein. Die Reaktionsfähigkeit ist besonders klein bei großen Schwefelstickstoffkrystallen. Andererseits kann Schwefelstickstoff beim Pulvern leicht explodieren. Um ihn doch in verhältnismäßig kurzer Zeit verseifen zu können, benutzte ich die folgende

Versuchs anordnung.

Aus trocknen, sauberen 100 ccm-Pulverflaschen mit eingeschlifftem Glasstopfen wurde sorgfältig die Luft durch reinen Stickstoff verdrängt. Ich füllte die Flaschen dann mit 70 ccm Wasser bzw. wäbr. Natronlauge bekannter Normalität und mit 20 ccm reinem Benzol, trug gewogene Mengen Schwefelstickstoff ein und schüttelte die verschlossenen Flaschen bestimmte Zeiten. Ein Teil des Schwefelstickstoffs löste sich in dem Benzol, und die benzolische Lösung reagierte beim Durchmischen verhältnismäßig rasch mit der wäbr. Schicht. Wenn sämtliche Schwefelstickstoffkrystalle aufgelöst und die benzolische Schicht farblos waren, wurden die wäbr. Lösungen nach A. Kurtenacker¹³⁾ analysiert. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur angestellt. Das Ergebnis der Versuche zeigt die Tafel 1.

Tafel 1.

Hydrolyse von Schwefelstickstoff.

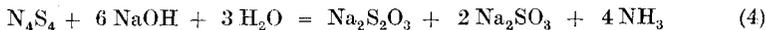
Nr.	Versuchszeit Std.	Angew. mmol		Gef. mmol					P _H
		N ₄ S ₄	OH ⁻	SO ₃ ⁻⁻⁻	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻	S ₃ O ₆ ⁻⁻⁻	S ₄ O ₆ ⁻⁻⁻	SO ₄ ⁻⁻⁻	
1	21	4.70	—	0.1	2.4	4.1	—	—	9.1
2	7	5.80	5	0.6	2.2	5.7	—	—	9.4
3	22	4.70	10	1.6	2.6	3.8	—	—	9.4
4	7	5.40	20	5.8	3.6	2.8	—	—	
5	1	4.70	30	9.0	4.3	0.2	—	—	11.0
6	24	4.70	30	8.7	4.6	0.4	—	—	11.5

Man sieht, daß die Verseifung des Schwefelstickstoffs bei neutralen oder schwach alkalischen Ausgangslösungen und Zimmertemperatur zu Trithionat und Thiosulfat als den Hauptreaktionsprodukten führt, wie das auch Ruff und Geisel¹⁴⁾ qualitativ festgestellt haben. Mit wachsender OH⁻-Konzentration der Ausgangslösung findet man unter den Verseifungsprodukten steigende

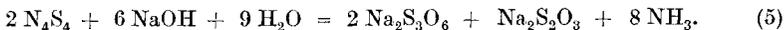
¹²⁾ Vergl. M. Goehring, Naturwiss. **32**, 42 [1944] sowie H. Stamm u. M. Goehring, Chemie **58**, 57 [1945].

¹³⁾ Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938.

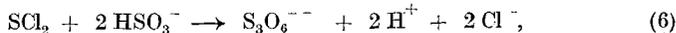
Mengen Thiosulfat und Sulfid; dafür tritt entsprechend weniger Trithionat auf. Für stark alkalische Lösungen ist die Reaktionsgleichung von Meuwesen⁵⁾



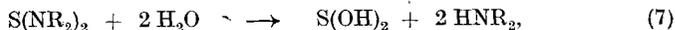
annähernd richtig; die Umsetzung in schwach alkalischer Lösung findet etwa nach folgender Gleichung statt:



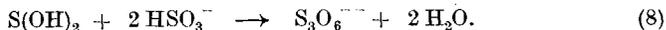
$S_2O_4^{--}$ konnte ich bei keinem Verseifungsversuch nachweisen. Es ist auch nicht möglich, die Bildung von Trithionat nach (5) zu deuten, wenn man annimmt daß als Hydrolyseprodukt primär Dithionit entsteht. Schüttelt man nämlich eine wäbr. Lösung von Natriumhyposulfit unter den gleichen Bedingungen wie den Schwefelstickstoff 15 Stdn., so findet man unter den Hydrolyseprodukten keine Spur Trithionat. 10.8 mmol $S_2O_4^{--}$ lieferten vielmehr 11.1 mmol SO_3^{--} und 4.9 mmol $S_2O_3^{--}$ (vergl. Gleichung 3). Um zu verstehen, wie Trithionat aus Schwefelstickstoff gebildet wird, vergegenwärtigt man sich zweckmäßigerweise, wie man es sonst darstellen kann. In glatter Reaktion erhält man $S_3O_6^{--}$, wenn man auf Schwefel(II)-chlorid Hydrogensulfidlösung einwirken läßt:



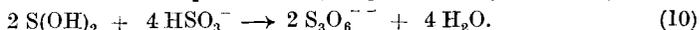
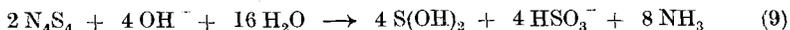
und in ganz analoger Weise kann man aus Thioaminen, $R_2N \cdot S \cdot NR_2$ Trithionat gewinnen¹⁴⁾. Da auch der Sulfoxylsäureester $C_2H_5 \cdot O \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$ sich mit Hydrogensulfidlösung zu Trithionat umsetzt¹⁵⁾, ist anzunehmen, daß in allen drei Fällen durch Hydrolyse zunächst der gleiche Zwischenstoff, nämlich Schwefel(II)-hydroxyd, entsteht, z. B.



das nun seinerseits mit HSO_3^- reagiert:



Man könnte nun vermuten, daß auch bei der Hydrolyse von Schwefelstickstoff die Trithionatbildung über $S(OH)_2$ und HSO_3^- als Zwischenstoffe nach Gleichung 8 erfolgt:



Nimmt man außerdem noch an, daß sich zwei Mol. Schwefel(II)-hydroxyd zu einem Mol. Thioschwefelsäure kondensieren können¹⁶⁾:



¹⁴⁾ M. Goehring u. H. Stamm, Ztschr. anorgan. Chem. **250**, 66 [1942].

¹⁵⁾ M. Goehring, Ztschr. anorgan. Chem., im Druck.

¹⁶⁾ Die Bildung von $S_2O_3^{--}$ bei der Hydrolyse des Sulfoxylsäureesters in alkal. Medium (vergl. Ztschr. anorgan. Chem., im Druck) könnte so gedeutet werden.

so erhält man als Summengleichung für die Schwefelstickstoff-Hydrolyse:



einen Ausdruck, der die Versuchsergebnisse für neutrale und für schwach alkalische Reaktionslösungen gut beschreibt.

Die Untersuchung der Umsetzung des Sulfoxylsäureesters, $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, mit Hydrogensulfit hatte nun gezeigt, daß $\text{S}(\text{OH})_2$ offenbar nur in annähernd neutraler Lösung so schnell mit HSO_3^- reagiert, daß man den Vorgang 10 für sich — ohne Nebenreaktionen — beobachten kann. In stärker alkalischer Lösung tritt offenbar Vorgang 11 immer mehr hervor, und es wird eine beträchtliche Menge Thiosulfat gebildet. Wenn man diese Verhältnisse berücksichtigt, dann kann man ohne weiteres verstehen, daß bei der Hydrolyse des Schwefelstickstoffs in stärker alkalischem Medium ebenfalls mehr Thiosulfat entsteht. Die Trithionatbildung nach (10) tritt gegenüber (11) zurück. Ein Teil des nach (9) gebildeten Sulfits muß dann natürlich unverbraucht unter den Hydrolyse-Endprodukten gefunden werden. Wenn der Vorgang 10 in stark alkalischer Lösung praktisch nicht mehr eintreten kann, dann findet man unter den Hydrolyse-Endprodukten nur noch Sulfit und Thiosulfat im Mol.-Verhältnis 2 : 1.

Nach der hier entwickelten Arbeitshypothese müßte man die Trithionatausbeute bei der Hydrolyse von Schwefelstickstoff erhöhen können, wenn man die Verseifung bei Gegenwart von SO_3^{--} bzw. HSO_3^- durchführte. Durch Be-

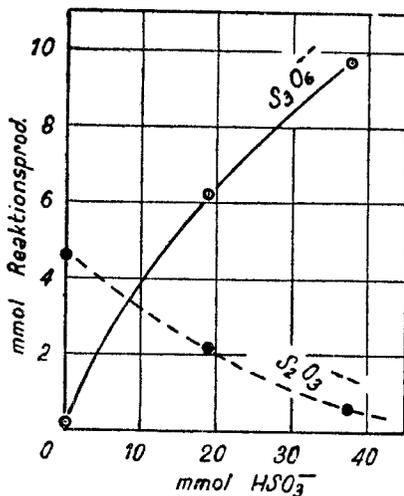


Abbildung 1. Umsetzung von 5.4 mmol Schwefelstickstoff mit wechselnden Mengen Sulfit bei einer Ausgangs- OH^- -Konz. von 27 mval/70 ccm. Reaktionszeit: 16 Stdn., 20°.

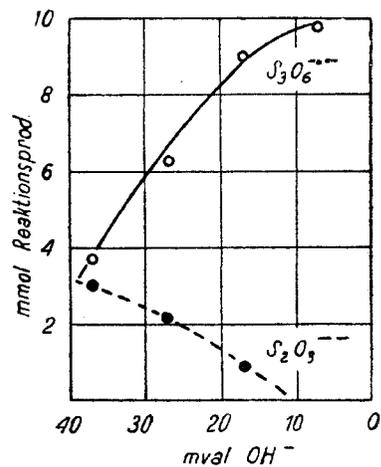
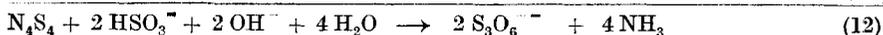
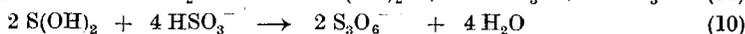
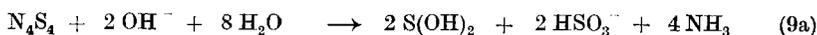


Abbildung 2. Umsetzung von 5.4 mmol Schwefelstickstoff mit 18.8 mmol HSO_3^- . Reaktionszeit: 16 Stdn., 20°, 70 ccm wäfr. Lösung.

schleunigung der Umsetzung 10 müßte man die Thiosulfatbildung nach (11) unterdrücken können. Abbild. 1 und 2 zeigen das Ergebnis solcher Versuche. Bei

allen Versuchen ist Trithionat entstanden, und zwar auch bei solchen Ausgangskonzentrationen an Alkali, bei denen, wie ein Vergleich mit Tafel 1 lehrt, ohne Zusatz von Sulfid aus Schwefelstickstoff allein kein Trithionat gebildet würde. Die Trithionatausbeute ist bei einer bestimmten Alkalikonzentration um so größer, je höher die zugesetzte Sulfidmenge war. Wie bei den Versuchen der Tafel 1 findet man auch hier um so mehr Trithionat, je kleiner die Konzentration an OH^- ist. Aus Abbild. 2 sieht man, daß bei kleinen OH^- -Konzentrationen nahezu 2 Mol. $S_3O_6^{2-}$ aus 1 Mol. N_4S_4 gebildet werden:



Es wäre interessant, die Umsetzung zwischen Schwefelstickstoff und HSO_3^- nicht nur in alkalischer, sondern auch in neutraler und in saurer Lösung zu verfolgen; leider verläuft aber dazu die primäre Hydrolyse des Schwefelstickstoffs in saurem Medium zu langsam. Die Reaktion läßt sich jedoch untersuchen, wenn man nicht vom Schwefelstickstoff selbst ausgeht, sondern von seinem wasserlöslichen Ammoniakat, das schneller reagiert als der unlösliche Schwefelstickstoff.

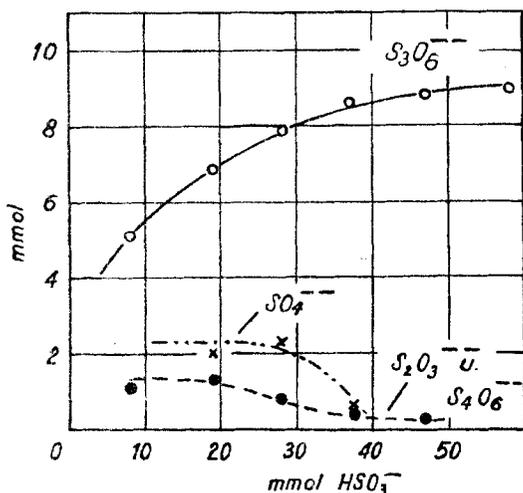
Schwefelstickstoff löst sich in flüssigem Ammoniak zu einer roten Lösung auf. Dunstet man das Ammoniak ab, so bleibt ein gelbrotes Pulver zurück, das sich in Alkohol und in Wasser glatt gelb löst; nach einiger Zeit entfärbt sich die wäbr. Lösung infolge von Hydrolyse. Das frisch hergestellte Ammoniakat enthält etwa 2.5 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Schwefelstickstoff. Bei Versuchen, die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des Ammoniakates durch tensimetrischen Abbau zu ermitteln, zeigte sich, daß der Ammoniakgleichgewichts-Dampfdruck sich nur sehr langsam einstellte; eine bestimmte stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung war daher im System $N_4S_4-NH_3$ nicht zu erkennen¹⁷⁾.

Umsetzung des Ammoniakats mit Hydrogensulfidlösung: In einer 100 ccm-Pulverflasche mit eingewogenem Schwefelstickstoff wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft trocknes Ammoniakgas kondensiert, und, nachdem der Schwefelstickstoff vollständig gelöst war, das überschüss. Ammoniak langsam abgedampft. Die letzten Spuren überschüss. Ammoniaks wurden bei Zimmertemperatur durch einen kräftigen Strom reinen Stickstoffs abgeblasen. Dann wurde eine bestimmte Menge (meist 70 ccm) einer frisch bereiteten analysierten Hydrogensulfidlösung zugegeben, das Fläschchen sofort verschlossen, umgeschüttelt und noch bestimmte Zeiten weitergeschüttelt.

Bei Zugabe der Hydrogensulfidlösung löst sich das Ammoniakat auf. Die Lösung ist zunächst grün; ein schwarzgrüner, feiner Niederschlag ist in ihr suspendiert. Nach einigen Minuten wird sie hellgrün und schließlich farblos. Die klare farblose Flüssigkeit analysierte ich nach A. Kurtzacker, den Gehalt an H^+ und OH^- ermittelte ich durch Titration mit Methylorange bzw. Bromphenolblau.

¹⁷⁾ Vergl. dazu G. F. Hüttig, Hochschulwissen, Heft 5, 6, 7 [1927].

Abbild. 3 zeigt, daß als Hauptreaktionsprodukt Trithionat auftritt; in untergeordnetem Maße findet man auch Thiosulfat, Tetrathionat und Sulfat,



Abbild. 3. Umsetzung des Ammoniakates von 5.4 mmol Schwefelstickstoff mit wechselnden Mengen HSO_3^- bei Zimmertemp. und einer H^+ -Konz. von etwa 8 mval $\text{H}^+ / 70$ ccm nach beendeter Reaktion.

die Trithionatmenge wird zunächst in etwa dem gleichen Maße größer, in neutraler Lösung etwa erreicht die Ausbeute an $\text{S}_3\text{O}_6^{--}$ ein Maximum, das bei weiterem Ansteigen der H^+ -Konzentration wieder verschwindet. In saurer Lösung treten als weitere Reaktionsprodukte Sulfat und Tetrathionat auf. Der Verlauf der Reaktion bei verschiedenen pH -Werten der Lösung läßt sich sehr gut erklären, wenn man annimmt, daß als Zwischenprodukt aus dem Schwefelstickstoff Schwefel(II)-hydroxyd, $\text{S}(\text{OH})_2$, gebildet wird.

Tafel 2.

Umsetzung des Ammoniakats von N_4S_4 mit HSO_3^- in Abhängigkeit von der H^+ -Konzentration.

(70 ccm wäbr. Lösung, Zimmertemp., Versuchszeit: 2 Stdn.)

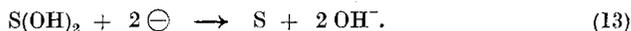
Angew. mmol		Gef. mmol							
N_4S_4	HSO_3^-	H^+	OH^-	SO_3^{--}	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	$\text{S}_3\text{O}_6^{--}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{--}$	$\text{S}_5\text{O}_6^{--}$	SO_4^{--}
5.45	18.7	—	18.3	7.0	2.5	7.0	—	—	—
5.45	18.7	—	5.5	—	2.0	7.3	—	—	0.8
5.45	18.7	0.3	—	5.1	1.2	8.3	0.6	—	2.6
5.45	18.7	6.6	—	5.8	1.4	6.9	1.2	—	2.0
5.45	18.7	14.6	—	3.6	0.3	6.7	1.3	0.1	1.7

Aus Versuchen mit Sulfoxy Säurediäthylester, $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, weiß man¹⁵⁾, daß Schwefel(II)-hydroxyd sich nur in annähernd neutraler Lösung schnell und quantitativ mit HSO_3^- zu $\text{S}_3\text{O}_6^{--}$ umsetzt. In stärker saurer Lösung tritt

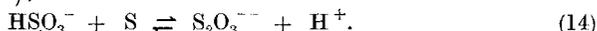
bei einigen Versuchen waren außerdem Spuren von Pentathionat nachweisbar. Die Umsetzung ist offenbar abhängig von der Ausgangskonzentration an Hydrogensulfit sowie von dem pH der Lösung. Die Trithionat- ausbeute steigt mit der angewandten Hydrogensulfitmenge; sie strebt einem Wert zu, bei dem aus 1 Mol. N_4S_4 2 Mol. Trithionat entstanden wären.

In stark alkal. Lösung tritt neben Trithionat verhältnismäßig viel Thiosulfat auf (Tafel 2). Mit steigender H^+ -Konzentration nimmt die Ausbeute an Thiosulfat immer mehr ab;

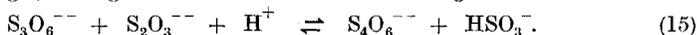
diese Reaktion zurück gegenüber einer Oxydation der Schwefligen Säure zu Sulfat (und wahrscheinlich Dithionat). Hierbei geht Schwefel(II)-hydroxyd in Schwefel über:



Der Schwefel kann z. Tl. wohl mit $S_3O_6^{--}$ zu $S_4O_6^{--}$ reagieren, z. Tl. vereinigt er sich mit der überschüss. Schwefligen Säure zu Thioschwefelsäure, denn bekanntlich stehen ja Schweflige Säure und Schwefel mit Thioschwefelsäure im Gleichgewicht¹⁸⁾:



Thioschwefelsäure reagiert mit Trithionsäure, wie H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring¹⁹⁾ nachgewiesen haben, unter Bildung von Tetrathionsäure:



Alle Produkte der Reaktion zwischen N_4S_4 und HSO_3^- in neutraler oder saurer Lösung kann man also ebenso wie die der Reaktion in alkal. Medium (vergl. S. 113) zwanglos als Folgeprodukte von Schwefel(II)-hydroxyd, $S(OH)_2$, auffassen.

Wie früher gezeigt²⁰⁾, kondensiert sich dieses leicht mit Thioschwefelsäure zu Pentathionsäure:



Wenn bei der Hydrolyse des Schwefelstickstoffs Schwefel(II)-hydroxyd gebildet wird, müßte sich die Umsetzung 16 bei der Hydrolyse in Anwesenheit von Thioschwefelsäure beobachten lassen.

Da die Versuche zweckmäßig in saurer Lösung durchgeführt werden müssen, benutzte ich wieder nicht den Schwefelstickstoff selbst, sondern sein Ammoniakat als Ausgangsmaterial. Zu dem nach S. 115 dargestellten Ammoniakat wurden möglichst gleichzeitig Thiosulfat- und Salzsäurelösung bekannter Konzentration gegeben. Versuchsordnung im übrigen wie S. 115. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Tafel 3.

Umsetzung des Ammoniakats von Schwefelstickstoff mit Thioschwefelsäure bei Zimmertemperatur.

(Angew. 30 cem 2*n* HCl / 70 cem, Reaktionszeit: 4 Stdn.)

Angew. mmol		Gef. mmol						
N_4S_4	$S_2O_3^{--}$	H^+	SO_3^{--}	$S_2O_3^{--}$	$S_3O_6^{--}$	$S_4O_6^{--}$	$S_5O_6^{--}$	S
5.43	8.0	31.3	1.1	0.0	3.2	2.2	3.6	0.3
5.44	10.0	25.9	0.0	0.1	2.1	4.7	2.9	0.8
5.44	12.0	21.3	0.0	0.0	3.8	5.5	3.3	0.0
5.42	16.0	19.5	0.5	0.0	4.6	3.0	6.4	3.2
5.44	20.3	15.7	0.4	0.0	2.0	3.8	7.1	5.7
5.44	24.5	7.7	0.0	0.1		5.4	7.9	4.7
5.43	32.5	1.8	0.0	0.0	2.6	4.7	11.2	5.7
5.44	34.5	0.3	0.3	0.1	3.6	6.9	9.7	5.7
5.44	36.7		5.2	8.2	3.7	8.6	3.4	11.4

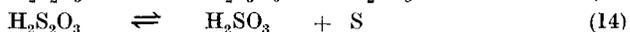
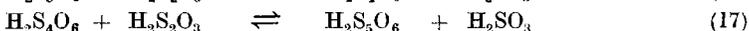
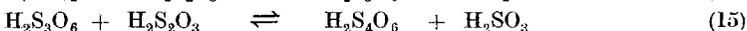
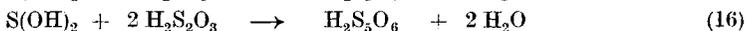
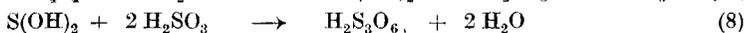
Bei der Reaktion zwischen dem Ammoniakat des Schwefelstickstoffs und

¹⁸⁾ F. Foerster u. K. Vogel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **155**, 161 [1926].

¹⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **247**, 277 [1941].

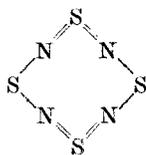
²⁰⁾ M. Goehring, Naturwiss. **32**, 42 [1944].

Thioschwefelsäure entstehen als Reaktionsprodukte vor allem Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure, im allgemeinen überwiegend die letztgenannte. Vermutlich nehmen an der Umsetzung z. Tl. neben-, z. Tl. nacheinander die folgenden Einzelreaktionen teil:



Die Reaktionen 9a und 16 verlaufen dabei offenbar mit größerer Geschwindigkeit als 14; denn bei Anwesenheit einer ausreichend großen Menge Schwefelstickstoff tritt der Zerfall der Thioschwefelsäure in Schweflige Säure und Schwefel ganz zurück.

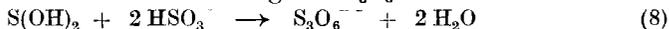
Alle bisher besprochenen Versuche machen es wahrscheinlich, daß Schwefelstickstoff bei der Hydrolyse primär in S(OH)_2 , S(OH)_4 (bzw. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) und NH_3 zerfällt; dem Schwefelstickstoff müßte demnach die Reaktionsformel IX zugeschrieben werden, in der der Schwefel z. Tl. positiv zweiwertig, z. Tl. vierwertig genannt werden könnte. Wenn man IX reduziert, dann sollte



IX.

der gesamte vierwertige Schwefel in zweiwertigen übergehen; dem Tetrahydrothioschwefelstickstoff sollte demnach die Formel IV, $(\text{HNS})_4$, zukommen. Bei seiner Hydrolyse müßte dann neben Ammoniak zunächst Schwefel(II)-hydroxyd, S(OH)_2 , gebildet werden; es sollten auf jedes Mol. $(\text{HNS})_4$ 4 Mol. S(OH)_2 entstehen. Leider ist Tetrahydrothioschwefelstickstoff, wohl wegen seiner viel geringeren Löslichkeit, viel weniger reaktionsfähig als der Schwefelstickstoff selbst. Nur durch starke Säuren läßt er sich

bei Zimmertemperatur verseifen, und auch dann verläuft die Reaktion so langsam, daß man sie nur schwer verfolgen kann. Ich hoffte daher, das bei der Hydrolyse entstehende Schwefel(II)-hydroxyd besser durch seine Reaktion mit Hydrogensulfit nachweisen zu können. Leider zeigte es sich, daß Tetrahydrothioschwefelstickstoff in neutraler Lösung mit Hydrogensulfit nicht reagiert, vermutlich weil die Verseifungsgeschwindigkeit in neutraler Lösung zu klein ist. Wenn man aber eine Bildung von $\text{S}_3\text{O}_6^{--}$ nach



aus S(OH)_2 erhalten will, dann ist es ungünstig, in stark saurer Lösung zu arbeiten, denn für die Reaktion 8 ist offensichtlich HSO_3^- erforderlich, das in einer Lösung von Schwefliger Säure nur in untergeordnetem Maße vorhanden ist. Es zeigte sich dementsprechend auch, daß sich Tetrahydrothioschwefelstickstoff mit gesättigten Lösungen von Schwefliger Säure nur bei großem Überschuß an letztgenannter Säure umsetzte. Nach Tafel 4 tritt als Hauptreaktionsprodukt Trithionsäure auf, und diese Tatsache scheint dafür zu sprechen, daß bei der Hydrolyse von Tetrahydrothioschwefelstickstoff tatsächlich Schwefel(II)-hydroxyd gebildet wird.

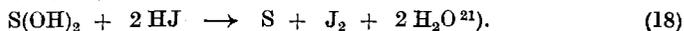
Tafel 4.

Umsetzung von Tetrahydrothioharnstoff mit Schwefliger Säure.
(Schüttelzeit: 48 Stdn., Zimmertemp.)

Angew. mmol (HNS) ₄ SO ₂		Rückstand g	Verbr. mmol (HNS) ₄	Gef. mmol S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ S ₂ O ₆ ⁻⁻⁻	
5.34	73.5	0.878	0.7	0.0	1.7
5.30	147.0	0.754	1.3	0.3	3.2
5.30	198.0	0.620	2.0	0.5	5.0
5.30	501.5	0.154	4.5	2.6	15.3

Oxydationsleistungen von Tetrahydrothioharnstoff und von Schwefelstickstoff.

Alle Abkömmlinge des Schwefel(II)-hydroxyds sind zu Oxydationsleistungen befähigt (vergl. S. 117); so oxydieren die Ester, die Amide und die Halogenide z. B. Jodwasserstoffsäure zu Jod:



Verseift man Tetrahydrothioharnstoff bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure, so tritt ebenfalls Jod auf. In wäßr. Lösung verläuft die Umsetzung nicht quantitativ, verwendet man aber wasserfreie Ameisensäure als Lösungsmittel, so sieht man (Tafel 5), daß jedes Mol. Tetrahydrothioharnstoff 8 Mol. Jodwasserstoff zu Jod oxydiert; auf jede HNS-Gruppe entstehen 2 Atome Jod.

In 100 ccm-Schüttelfläschchen, die z. Tl. mit Luft (Vers. 56—59 u. 62—64), z. Tl. mit Kohlendioxyd (Vers. 60, 61, 65, 66) und z. Tl. mit Sauerstoff (Vers. 67) gefüllt waren, wurden 50 ccm 100-proz. Ameisensäure und 1 g feingepulvertes Kaliumjodid gegeben und, wenn das Jodid völlig gelöst war, eine gewogene Menge Tetrahydrothioharnstoff eingetragen. Die Flaschen wurden mit Schliffstopfen verschlossen und bestimmte Zeiten geschüttelt. Dann wurde die Lösung mit viel Wasser in einen mit etwa 50 ccm Wasser gefüllten Kolben gespült und mit Thioisulfatlösung titriert.

Tafel 5.

Umsetzung von Tetrahydrothioharnstoff mit Jodwasserstoffsäure.

Nr.	Schüttelzeit Min.	mmol (HNS) ₄ angew.	mmol S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ verbr.	HNS : J
56	15	0.242	1.84	1: 1.90
57	15	0.327	2.57	1: 1.96
58	15	0.365	2.87	1: 1.96
59	45	0.308	2.50	1: 2.03
60	60	0.415	3.48	1: 2.10
61	60	0.455	3.54	1: 1.94
62	75	0.303	2.45	1: 2.02
63	75	0.463	3.97	1: 2.15
64	120	0.290	2.52	1: 2.17
65	180	0.393	3.08	1: 1.96
66	180	0.453	3.92	1: 2.17
67	180	0.475	3.74	1: 1.97

²¹⁾ Vergl. M. Goehring, Ztschr. anorgan. Chem., im Druck; Naturwiss. 32, 42 [1944].

Aus den Versuchen ergibt sich, daß Schwefel in Tetrahydrothioharnstoff die Oxydationsstufe 2 hat, ein weiterer Beweis dafür, daß dieser Verbindung die Reaktionsformel IV zukommt.

Man sollte erwarten, daß aus einem Stoff mit der Reaktionsformel III bei der Hydrolyse primär die dem Schwefel(II)-hydroxyd isomere unsymmetrische Sulfoxyssäure $\text{HS}(\rightarrow \text{O})\cdot\text{OH}$ gebildet würde. Diese würde, wie ich früher gezeigt habe, nicht zu Oxydationsleistungen befähigt sein²²⁾.

Auch Schwefelstickstoff selbst oxydiert Jodwasserstoffsäure. Setzt man beide in konz. Ameisensäure als Lösungsmittel um, so werden für jede angewandte NS-Gruppe 3 Atome Jod in Freiheit gesetzt. Bei den Versuchen der Tafel 6 bin ich analog vorgegangen wie bei den Versuchen mit Tetrahydrothioharnstoff. Es zeigte sich aber außerdem, daß eine Lösung von Schwefelstickstoff in Ameisensäure ziemlich beständig ist; setzt man zu einer Lösung von etwa 0.5 mmol Schwefelstickstoff in 50 ccm Ameisensäure erst nach einiger Zeit Kaliumjodid, so wird die gleiche Menge Jod ausgeschieden wie bei den Versuchen der Tafel 6, bei denen der Säure von Anfang an Kaliumjodid zugesetzt war. Ohne Veränderung des Oxydationswertes ist eine Lösung von Schwefelstickstoff in Ameisensäure etwa 60 Min. haltbar.

Tafel 6.

Umsetzung von Schwefelstickstoff mit Jodwasserstoffsäure.

Nr.	Schüttelzeit Min.	mmol N_4S_4 angew.	mmol $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ verbr.	NS : J
68	20	0.345	4.43	1 : 2.99
69	30	0.380	4.45	1 : 2.93
70	45	0.358	4.33	1 : 3.03
71	100	0.370	4.40	1 : 2.98
72	120	0.388	4.68	1 : 3.03
73	180	0.370	4.61	1 : 3.11

Die mittlere Oxydationsstufe des Schwefels im Schwefelstickstoff ist offenbar 3. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Reaktionsformel IX.

Die Konstitutionsformel des Schwefelstickstoffs.

Nach den beschriebenen Untersuchungen gibt man dem Schwefelstickstoff zweckmäßigerweise die Reaktionsformel IX und dem Tetrahydrothioharnstoff die Formel IV. Die Konstitutionsformeln der beiden Stoffe können andere sein, wenn man nur annimmt, daß sich die Verbindungen rasch in andere reagierende Formen umlagern können. Mit Hilfe von chemischen Umsetzungen kann man immer nur über die Reaktionsformel eines Stoffes Aufschluß bekommen; will man etwas über die wahre Konstitutionsformel wissen, so muß man physikalische Methoden zu Hilfe nehmen.

Zur Konstitutionsbestimmung des Schwefelstickstoffs und des Tetrahydrothioharnstoffs haben wir daher die S-K α -Röntgenemissionsspektren dieser

²²⁾ Vergl. M. Goehring, Naturwiss. 32, 42 [1944].

Verbindungen aufgenommen²³). Bekanntlich ist die Lage des $K\alpha$ -Röntgenemissionsspektrums des Schwefels von seinem Bindungszustand abhängig²⁴). Je nach der verschiedenen Beanspruchung der Elektronenhülle des Schwefels findet man ein anderes S- $K\alpha$ -Dublett. Eine Verbindung, der die Formel IX zukommt, und in der zwei ganz verschieden gebundene Arten Schwefel vorkommen, sollte zwei neben- oder teilweise übereinander liegende S- $K\alpha$ -Dubletts haben, wie z. B. die Thiosulfate oder die Polythionate. Eine Untersuchung des Schwefelstickstoffs zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist. Vergleicht man die Lage des S- $K\alpha$ -Dubletts beim Schwefelstickstoff und Tetrahydroschwefelstickstoff mit der bei Verbindungen mit positiv formal 2-wertigem (Thiopiperidin) und mit formal 4-wertigem Schwefel (Rongalit, Toluolsulfinsäure) (Tafel 7), so sieht man, daß die $K\alpha$ -Linien des Schwefels beim Schwefelstickstoff und beim Tetrahydroschwefelstickstoff etwa so liegen wie beim Thiopiperidin. D. h. die äußere Elektronenhülle des Schwefels in beiden Verbindungen wird annähernd ebenso stark beansprucht wie die des Schwefels in einem Abkömmling des Schwefel(II)-hydroxyds. Bei Schwefelstickstoff, Tetrahydroschwefelstickstoff und dem Piperidid des Schwefel(II)-hydroxyds ist das Dublett langwelliger als das der Verbindungen mit positiv 4-wertigem Schwefel, aber kurzwelliger als das des elementaren Schwefels oder gar das der Sulfide. Gegenüber dem Tetrahydroschwefelstickstoff ist das Dublett beim Schwefelstickstoff vielleicht etwas kurzwelliger; aber diese Differenz liegt nahezu noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Tafel 7.

Das $K\alpha$ -Dublett des Schwefels in verschiedenen Verbindungen.

	$K\alpha_1$ XE.	$K\alpha_2$ XE.
$S_{\text{rhomb.}}$	5360.75	5363.59
$S(NC_5H_{10})_2$	60.13	62.93
$H_4N_4S_4$	60.11	63.15
N_4S_4	59.83	62.85
$CH_2(OH)\cdot SO_2Na$	58.63	61.18
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$	58.28	60.88

Diesen Versuchsergebnissen wird meines Erachtens für Tetrahydroschwefelstickstoff die Konstitutionsformel IV. gut gerecht. Die Reaktionsformel IX des Schwefelstickstoffs, die sich im übrigen mit der Oktett-Theorie nicht vereinbaren läßt, muß man so abwandeln, daß nicht mehr zweierlei Arten von Schwefel mit verschiedener Elektronenbeanspruchung vorhanden sind. Echte (4-Elektronen-)Doppelbindungen sind nun bekanntlich beim Schwefel ziemlich selten, und es liegt daher nahe, die Formel IX so abzuändern, daß von zwei

²³) Diese Fragen wurden gemeinsam mit A. Faessler bearbeitet. Über die Versuchsergebnisse werden wir demnächst ausführlich berichten.

²⁴) A. Faessler, Ztschr. Physik **73**, 734 [1931]; A. Faessler u. M. Goehring, Naturwiss. **31**, 567 [1943].

