

FRANZ FEHÉR und HEINRICH MÜNZNER¹⁾Beiträge zur Chemie des Schwefels, 63²⁾**Zur Kenntnis der Jodsulfane**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 15. Oktober 1962)

Nach einem Überblick über die Arbeiten in der Literatur, die sich mit binären Verbindungen zwischen den Elementen Jod und Schwefel befassen, wird eine Methode beschrieben, nach der die Jodsulfane S_2J_2 , S_3J_2 , S_4J_2 , S_5J_2 und S_6J_2 in verdünnten Cyclohexanlösungen dargestellt wurden. Der Nachweis der Existenz erfolgte durch die charakteristischen Ultraviolett-Absorptionsspektren. Aus Analogien in den UV-Spektren sich entsprechender Jod- und Chlorsulfane wird auf die gleiche Konstitution in beiden Verbindungsreihen geschlossen. Zur Orientierung über die Stabilität wurden die Zerfallskonstanten bei Raumtemperatur photometrisch bestimmt. SJ_2 konnte nicht nachgewiesen werden. Bei allen diesbezüglichen Versuchen wurde S_2J_2 neben der entsprechenden Menge J_2 erhalten.

Die Darstellung und Existenz von Jod-Schwefel-Verbindungen war häufig Gegenstand von Versuchen und von sich widersprechenden Berichten in der Literatur. Eine Zusammenfassung der älteren Arbeiten befindet sich bei M. R. A. RAO³⁾. Bei den Darstellungsversuchen wurden folgende Methoden angewandt: Zusammenschmelzen der Elemente^{4,5)}, Eindampfen einer Lösung der Elemente⁶⁾, Einwirken von Schwefelchlorid auf Äthyljodid⁷⁾ und Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jodtrichlorid⁸⁾. Der Existenznachweis der Jod-Schwefel-Verbindungen wurde mit folgenden Methoden versucht: Thermische Analyse⁹⁻¹⁵⁾, Dampfdruckbestimmung¹⁶⁾, Bestimmung der Lösungswärme¹⁷⁾, kryoskopische und ebullioskopische Methoden sowie Löslichkeits-

-
- 1) HEINRICH MÜNZNER, Dissertat., Univ. Köln 1961.
 - 2) 62. Mittel.: F. FEHÉR und H. MÜNZNER, Chem. Ber. **96**, 1131 [1963], vgl. vorstehend.
 - 3) Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **11**, 162, 175 [1940].
 - 4) J. L. GAY-LUSSAC, Ann. chim. Phys. **1**, 91 [1814].
 - 5) W. HENRY, J. pharmac. Chim. **2**, 13, 403 [1827].
 - 6) LAMERS, J. prakt. Chem. **1**, 84, 349 [1861].
 - 7) F. GUTHRIE, J. chem. Soc. [London] **1861**, 14, 57.
 - 8) R. W. E. MACIVOR, Chem. News **86**, 5 [1902]; C. **1902** II, 323.
 - 9) F. SESTINI, Repert. Chim. Appl. **1863**, 5 401.
 - 10) H. MACLEOD, Chem. News **66**, 111 [1892]; C. **1892** II, 567.
 - 11) C. E. LINEBARGER, Amer. Chem. J. **17**, 33 [1895]; C. **1895** I, 467.
 - 12) R. BOULOUCH, C. R. Acad. Sci. **136**, 1577 [1903]; C. **1903** II, 325.
 - 13) A. SMITH und C. M. CARSON, Z. physik. Chem. **61**, 200 [1908].
 - 14) F. EPHRAIM, Z. anorg. allg. Chem. **58**, 338 [1908].
 - 15) F. OLIVARI, Atti Accad. naz. Lincei [5] **17**, II, 512 [1909]; C. **1909** I, 340.
 - 16) R. WRIGHT, J. chem. Soc. [London] **1915**, 1527.
 - 17) J. OGIER, C. R. Acad. Sci. **92**, 922 [1881]; C. **1881**, 517.

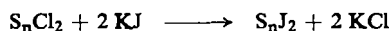
messungen^{14, 18-20}, Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität²¹⁻²³, Gleichgewichtsmessungen im Gaszustand²⁴).

Von M. R. A. RAO (1940)^{3, 25, 26} und A. R. V. MURTHY (1953)²⁷ wurden zwei Darstellungsmethoden für S₂J₂ und SJ₂ beschrieben. Beide Autoren benutzen bei ihren Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen eine Lösung von S₂Cl₂ bzw. SCl₂ in Tetrachlorkohlenstoff. RAO schüttelt diese Lösung mit gepulvertem Kaliumjodid, MURTHY behandelt sie mit wasserfreiem Jodwasserstoff. Dabei färbt sich die Lösung zunächst gelbbraun, um dann über eine rote Mischfarbe in die violette Farbe des Jods überzugehen. Dieser Farbänderung entsprechend beschränken sich die optischen Messungen von RAO und MURTHY auf das sichtbare Spektralgebiet. Frisch dargestellte Produkte zeigen im violetten und blauen Bereich eine kontinuierliche, nach längeren Wellen abnehmende Lichtabsorption. Im Verlauf des Zerfalls bildet sich das Jodmaximum bei 525 mμ aus, das schließlich allein übrig bleibt. Neben dieser Farbänderung führt RAO als Beweis für die Existenz die alkalische Hydrolyse des S₂J₂ an, die nach seinen Angaben ebenso unter Bildung von Sulfid, Sulfat und Thiosulfat verläuft wie die des S₂Cl₂. Möglicherweise soll sich SJ₂ außer nach der obigen Reaktion auch aus S₂J₂ und J₂ bilden, wie aus der Hydrolyse geschlossen wird²⁶).

Nach sorgfältiger Prüfung des von RAO und MURTHY gelieferten Versuchsmaterials konnten wir feststellen, daß die Charakterisierung der neuen Verbindungen so indirekt ist, daß diese Arbeiten, wenn sie auch sehr interessant und wertvoll sind, doch nicht als Existenzbeweis für Jod-Schwefel-Verbindungen gelten können.

In neuester Zeit berichten J. JANDER und G. TÜRK²⁸ über das Scheitern ihrer Versuche, SJ₂ herzustellen.

In Anlehnung an die Arbeitsweise von RAO wurde von uns zur Darstellung der Jodsulfane S₂J₂, S₃J₂, S₄J₂, S₅J₂ und S₆J₂ folgende Methode angewendet: Eine Lösung des entsprechenden Chlorsulfans in Cyclohexan genau bekannter Konzentration (zwischen 10⁻³ und 10⁻⁴ Mol/l) wird durch eine ca. 1 cm hohe Schicht von gepulvertem Kaliumjodid gepreßt. Dadurch wird in kurzer Zeit vollständiger Umsatz des Chlorsulfans zu Jodsulfan erreicht nach der Reaktionsgleichung:



Weiterhin wird verhindert, daß das gebildete Jodsulfan zu lange mit dem Kaliumjodidpulver in Berührung bleibt, das beschleunigend auf den Zerfall der unbeständigen Jodsulfane wirkt. Bei langsamem (tropfenweisem) Passieren der Kaliumjodidschicht

18) L. PRUNIER, J. Pharmac. Chim. 9, 421 [1899]; C. 1899 I, 1233.

19) M. AMADORI, Gazz. chim. ital. 52 I, 397; C. 1923 III, 348.

20) J. MORI, J. chem. Soc. Japan 44, 730 [1923]; C. A. 18, 493 [1924].

21) P. S. VARADACHARI und K. C. SUBRAMANIAM, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 3, 428 [1936]; C. A. 30, 5846 [1936].

22) GHULAM FARID, Sci. and Cult. 6, 370 [1940]; C. A. 35, 3495⁵ [1941].

23) A. FAVA und A. LICETO, Atti e mem. acad. patavina sci., lettere arti 63, 57 [1950-51]; C. A. 48, 13513^b [1954].

24) W. KLEMM und H. J. BAUCK, Diskussionsbemerkung IUPAC Münster 1954.

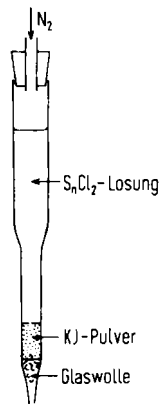
25) M. R. A. N. RAO, Current Sci. 6, 63 [1937]; C. A. 32, 4898⁴ [1938].

26) M. R. A. RAO, J. Mysore Univ. 1940 I, 75; C. A. 35, 6527⁶ [1941].

27) Proc. Indian Acad. Sci. 37, 17 [1953].

28) Chem. Ber. 95, 881 [1962].

werden fast nur Zerfallsprodukte der Jodsulfane erhalten. Abbild. 1 zeigt eine Vorrichtung zur Darstellung der Jodsulfane in einfachster Ausführung. Praktisch werden



Abbild. 1. Apparatur zur Darstellung der Jodsulfane

die für eine Küvettenfüllung erforderlichen 4 cm^3 der Lösung in etwa 2 bis 3 Sekunden durch die Kaliumjodidschicht direkt in die Küvette gepreßt, mit der die Messung dann sofort begonnen wird.

Die Existenz des SJ_2 konnte nicht nachgewiesen werden. Bei allen Versuchen, SJ_2 darzustellen, wurde — trotz Verwendung von reinem SCl_2 — nur S_2J_2 neben der entsprechenden Menge J_2 erhalten.

Aus mehreren Gründen hat sich die moderne Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie als geeignetste Methode zum Nachweis der Jodsulfane erwiesen:

1. Die vorliegenden geringen Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l) sind gerade günstig auf die Extinktionskoeffizienten der Jodsulfane (10^3 bis 10^4) abgestimmt, um ohne weitere Verdünnung die zur sofortigen Messung erforderlichen Extinktionen in der Größenordnung 0.1 bis 1 zu erhalten.

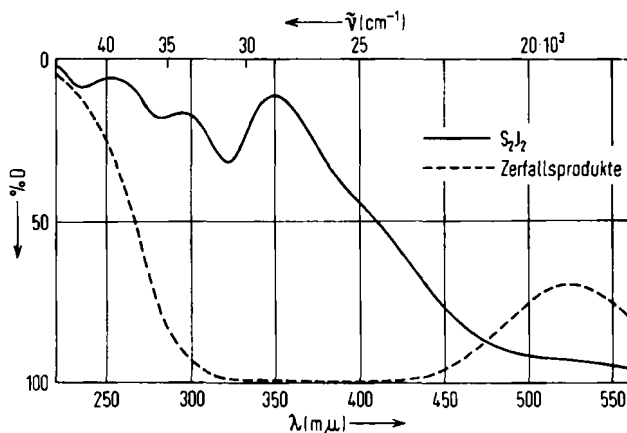
2. Die Verwendung eines selbstregistrierenden Spektralphotometers ermöglicht die rasche Aufnahme des ganzen Spektrums in 5 bis 8 Minuten, bevor ein wesentlicher Teil der Verbindung zerfallen ist.

3. Die geringe Intensität des monochromatischen Lichtes, auf die ein SEV anspricht, hat keinen merklichen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit der lichtempfindlichen Substanzen. Würde man die Probe in den Strahlengang vor den Monochromatorspalt setzen, so wäre sie der ganzen Intensität der Lichtquelle ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen sind die Jodsulfane in 10 bis 15 Minuten vollständig zerfallen.

4. Die Jodsulfane besitzen charakteristische Absorptionsspektren im Ultraviolett. Sie unterscheiden sich von denen der Ausgangs- und der Zerfallsprodukte.

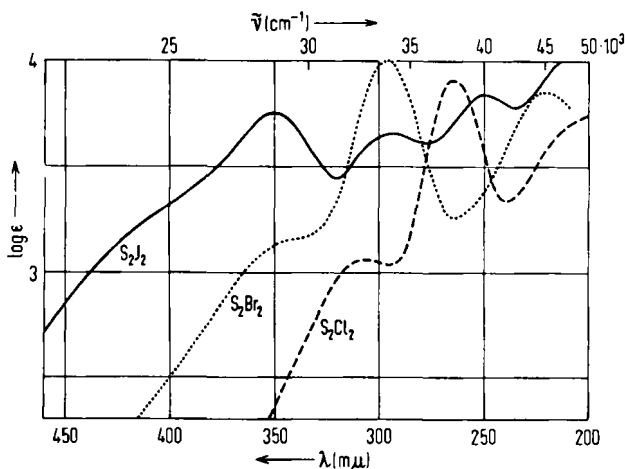
Die Lichtabsorption der Zerfallsprodukte Jod und Schwefel stört die Absorptionsmessungen an den Jodsulfanen kaum, vor allem nicht im Bereich der charakteristischen Maxima (Abbild. 2). Aus der Höhe des Jodmaximums $525 \text{ m}\mu$ läßt sich die Konzen-

tration des Jods bestimmen und durch Vergleich mit der Konzentration des Chlorsulfans in der Ausgangslösung der vollständige Umsatz des Chlorsulfans zum Jodsulfan nachprüfen. Die Absorption im kurzwelligen UV ist die Überlagerung der



Abbild. 2. Absorptionsspektren des Dijod-disulfans und seiner Zerfallsprodukte

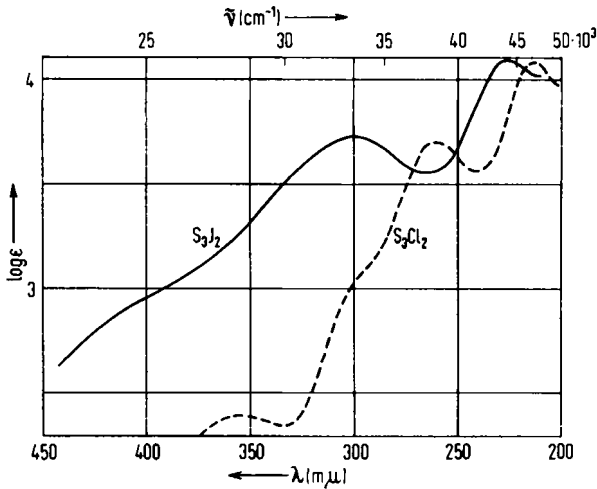
Absorption von Jod und Schwefel. Sie stimmt nicht mit der Absorption einer J_2-S_8 -Lösung entsprechender Konzentration überein, so daß wahrscheinlich der Schwefel unmittelbar nach dem Zerfall des Jodsulfans in anderer als der S_8 -Ring-Form vorliegt.



Abbild. 3. Absorptionsspektren der Dihalogen-disulfane

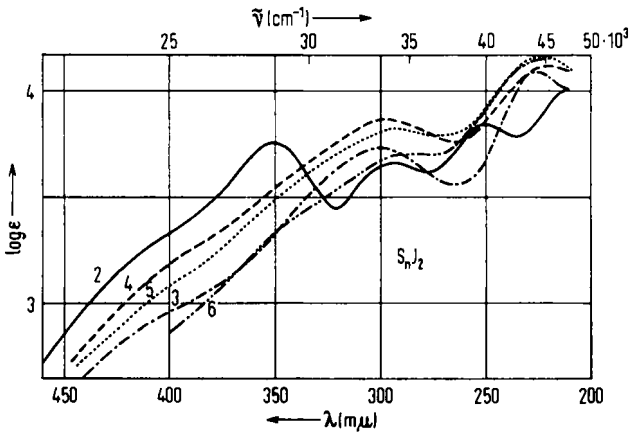
In Abbild. 3 wird das Absorptionsspektrum des S_2I_2 mit dem des Ausgangsproduktes S_2Cl_2 und mit dem des S_2Br_2 verglichen. Das Hauptabsorptionsmaximum (S_2Cl_2 : 265 $m\mu$, S_2Br_2 : 296 $m\mu$, S_2I_2 : 350 $m\mu$) erfährt eine regelmäßige Rotverschiebung vom Chlor- über Brom- zum Jodsulfan. Eine derartige Rotverschiebung findet sich auch bei anderen sich entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Außerdem ist in den Spektren der drei Dihalogen-disulfane eine dem langwelligsten

Maximum vorgelagerte Schulter vorhanden, die ebenfalls im angeführten Sinne bathochrom verschoben wird. Aus diesen Analogien in den Spektren kann man auf eine analoge Konstitution der drei Verbindungen schließen.



Abbild. 4. Absorptionsspektren der Dihalogen-trisulfane

Die Spektren des S_3Cl_2 und des S_3J_2 zeigt Abbild. 4. Die Übereinstimmung des Kurventyps beider Verbindungen ist augenfällig. Jedes Maximum des S_3Cl_2 hat ein entsprechendes langwellig verschobenes Maximum im S_3J_2 , eine angedeutete Schulter findet sich in der Absorptionskurve des Jodtrisulfans ebenfalls bathochrom verschoben wieder. Auch hier wird eine analoge Konstitution beider Verbindungen nahegelegt.



Abbild. 5. Absorptionsspektren der Jodsulfane

Für die höheren Jodsulfane gilt das gleiche. Die Jodsulfane zeigen wie die Chlorsulfane die Eigenschaften einer homologen Reihe. Das S_2J_2 nimmt als 1. Glied dieser

Reihe eine Sonderstellung ein. Es hat drei Maxima und ist beständiger als die höheren Glieder. Auch das hat seine Parallele in der Chlorsulfanreihe. S_2Cl_2 ist ebenfalls das beständigste Chlorsulfan und hat eine gelbe Farbe im Gegensatz zu den roten höheren Chlorsulfanen. Wie bei den Chlorsulfanen macht sich auch bei den Jodsulfanen mit zunehmender Kettenlänge der Einfluß der Schwefelkette mehr und mehr dadurch bemerkbar, daß die Maxima flacher werden (Abbild. 5).

Um einen ersten Überblick über die Beständigkeit der Jodsulfane in verdünnten Cyclohexanlösungen (10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l) zu bekommen, wurden die Extinktionen E der Lösungen über die Zeit t messend verfolgt, und zwar bei der Wellenlänge $400\text{ m}\mu$, denn hier besitzen die Zerfallsprodukte Jod und Schwefel die kleinste Eigenabsorption (Abbild. 2).

Bei der graphischen Darstellung des Zerfalls ergibt das Auftragen von $\log E$ bzw. $\log c$ (als Ordinate) gegen die Zeit t (auf der Abszisse) annähernd eine Gerade im Falle des S_2J_2 . Beim S_3J_2 , S_4J_2 , S_5J_2 und S_6J_2 erhält man eine Gerade, wenn man $1/E$ bzw. $1/c$ gegen die Zeit t aufträgt. Der Zerfall des S_2J_2 ist daher als Reaktion 1. Ordnung ($-\frac{dc}{dt} = kc$) anzusehen, der Zerfall der höheren Jodsulfane als Reaktion 2. Ordnung ($-\frac{dc}{dt} = kc^2$).

Die gemessenen Zerfallskonstanten bei Raumtemperatur (ca. 23°) sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	k	Reaktions- ordnung	Halbwertszeit bei Konz. c (Mol/l)
S_2J_2	0.0012 min^{-1}	1.	9.5 Stdn.
S_3J_2	$33\text{ l Mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$	2.	1 Stde. ($c = 6 \cdot 10^{-4}$)
S_4J_2	$14\text{ l Mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$	2.	2.5 Stdn. ($c = 5 \cdot 10^{-4}$)
S_5J_2	$17\text{ l Mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$	2.	1.7 Stdn. ($c = 7 \cdot 10^{-4}$)
S_6J_2	$9\text{ l Mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$	2.	2.5 Stdn. ($c = 8 \cdot 10^{-4}$)

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Jodsulfane ist wahrscheinlich durch Katalysatoren zu beeinflussen. Sollte sich nach Klärung der katalytischen Wirksamkeit von Spuren von Verunreinigungen das Alternieren der Zerfallskonstanten bestätigen, so ist eine Resonanzstabilisierung der geradzahigen Jodsulfane gegenüber den ungeradzahigen wahrscheinlich. In diesem Zusammenhang wird auf die Bevorzugung geradzahiger Übergangsstrukturen bei den Sulfanen hingewiesen²⁾.