

Herbert W. Roesky, Oskar Glemser und Alfred Hoff

## Zur Hydrolyse des Thiazylfluorids und Tetraschwefeltetranitrids und über die Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. November 1967)

Die Hydrolyse von NSF gibt als erstes Reaktionsprodukt wahrscheinlich HNSO, als dessen Folgeprodukte  $S(OH)_2$  und  $H_2NOH$  nachgewiesen und Trithionat sowie Hexathionat-Ionen als schwerlösliche Tetraphenylphosphoniumsalze gefällt werden. Der mögliche Hydrolysemechanismus ist schematisch aufgeführt. Aus der schwach ammoniakalischen Hydrolyselösung von  $S_4N_4$  lassen sich ebenfalls Tri- und Hexathionat-Ionen als Phosphoniumsalze fällen, in Gegenwart von  $S_2O_3^{2-}$ -Ionen jedoch nur Hexathionat-Ionen. Aus der neutralen Hydrolyselösung von  $S_4N_4$  erhält man nur auf Zusatz von  $F^-$ - oder  $Cl^-$ -Ionen eine Fällung von Tetraphenylphosphoniumtrithionat und -hexathionat, was durch eine intermediäre Bildung von NSF bzw. NSCl erklärt wird. Bei der Reaktion von  $Na_2S_2O_3$ -Lösung mit verdünnter Salzsäure konnten neben S und  $SO_2$  Hexathionat-Ionen als Tetraphenylphosphoniumhexathionat isoliert werden.

### 1. Thiazylfluorid NSF

Als Endprodukt der Hydrolyse des Thiazylfluorids NSF entstehen, wie Glemser und Richert<sup>1)</sup> fanden, Fluorid-, Sulfit- und Ammonium-Ionen. Die Autoren identifizieren dabei Thionylimid HNSO als gasförmiges Zwischenprodukt. Die Hydrolyse dieser Verbindung studierten vor einiger Zeit Goehring und Messner<sup>2,3)</sup>. Während die Hydrolyse von HNSO ohne Zusätze Schwefeldioxid, Hydrogensulfid, Schwefel und Thiosulfat sowie etwas Amidosulfonat und Ammonium-Ionen ergab, treten in Gegenwart von  $HSO_3^-$ -Ionen Trithionat und Amidosulfonat etwa im Molverhältnis 1 : 1 auf, und in dem frischen Hydrolysat läßt sich Hydroxylamin nachweisen. Die Bildung des Trithionats wurde durch Reaktion der als Primärprodukt der Hydrolyse entstandenen Sulfoxylsäure  $H_2SO_2$  mit  $HSO_3^-$ -Ionen gedeutet.

Ähnlich, aber nicht gleich, verläuft die Hydrolyse des Trithiazyltrichlorids  $N_3S_3Cl_3$ <sup>4)</sup>, das durch Polymerisation aus gasförmigem monomeren NSCl<sup>5)</sup> erhalten werden kann. Mit und ohne Zusatz von  $HSO_3^-$ -Ionen sind Thiosulfat und Trithionat festzustellen. Doch ist in letzterem Falle das Verhältnis Thiosulfat zu Trithionat zugunsten des Thiosulfats stark verschoben. Die intermediär auftretende Sulfoxylsäure läßt sich mit *o*-Dinitrobenzol qualitativ erkennen<sup>6)</sup>.

1) O. Glemser und H. Richert, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 313 (1961).

2) M. Goehring und J. Messner, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 47 (1952).

3) Vgl. auch M. Goehring in „Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen“, S. 133, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

4) O. Glemser, S. Austin und F. Gerhart, Chem. Ber. **97**, 1262 (1964).

5) O. Glemser und H. Perl, Naturwissenschaften **48**, 620 (1961); A. Müller, G. Nagarajan, O. Glemser und J. Wegener, Spectrochim. Acta [London] **23 A**, 2683 (1967).

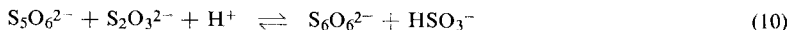
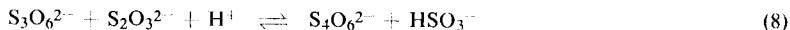
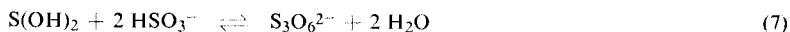
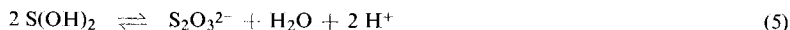
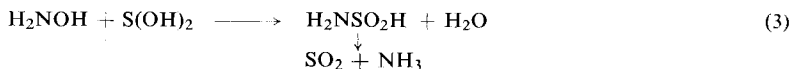
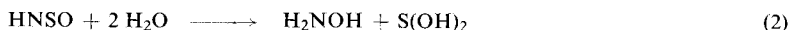
6) F. Feigl und L. Hainberger, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 105.

Um einen weiteren Einblick in den Reaktionsablauf zu erhalten, hydrolysierten wir NSF in einer wäßrigen Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung. Dabei wurde ein schwerlöslicher Niederschlag erhalten, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol Tetraphenylphosphoniumhexathionat und geringe Mengen Tetraphenylphosphoniumtrithionat isoliert werden konnten. Die wäßrige Lösung enthielt Fluorid-, Sulfit-, Ammonium- und Chlorid-Ionen. Die SS-Bindungen in Polythionaten lassen sich schwingungsspektroskopisch nachweisen, im Raman-Spektrum treten sehr intensive Linien der  $\nu(\text{SS})$ -Schwingung auf, im IR-Spektrum sind die entsprechenden Banden entweder gar nicht oder nur äußerst schwach vorhanden. Während beispielsweise in Sulfanen  $\text{X}_2\text{S}_x$  die  $\nu(\text{SS})$ -Frequenz sich durch ihre Lagekonstanz zwischen 450 und 510/cm auszeichnet, ist sie in Polythionaten nicht so charakteristisch, da sie mit  $\delta(\text{SO}_2)$ -Schwingungen gekoppelt ist. Tetraphenylphosphoniumtrithionat zeigt im Raman-Festkörperspektrum eine sehr intensive Linie bei 280 und eine mittelstarke bei 445/cm. Entsprechende Banden sind im IR-Spektrum nicht zu beobachten. Dies deutet im vorliegenden Fall auf das Vorhandensein von S-S-Bindungen hin. Tetraphenylphosphoniumhexathionat ergab kein auswertbares Raman-Festkörperspektrum.

Wird die Hydrolyse in einer wäßrigen Natriumsulfitlösung von pH 5,5 vorgenommen, so kann nach Oxydation des Sulfit-Überschusses mit Jod in der Lösung das entstandene Hydroxylamin mit 8-Hydroxy-chinolin nachgewiesen werden<sup>7)</sup>. Versetzt man flüssiges Thiazylfluorid bei  $-50^\circ$  mit einer konzentrierten methanolischen Lösung von *o*-Dinitrobenzol, so tritt beim Zutropfen von konzentrierter Ammoniaklösung eine intensive Orangefärbung auf, die als charakteristischer Nachweis für Sulfoxylsäure gilt<sup>6)</sup>.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgender Mechanismus für die Hydrolyse des Thiazylfluorids ableiten (Tab. 1). Die Reaktion wird durch nucleophilen Angriff eines  $\text{OH}^-$ -Ions des Wassers auf das koordinativ ungesättigte S-Atom des NSF-Moleküls eingeleitet. Durch Abspaltung eines  $\text{F}^-$ -Ions wird intermediär Thiazyl-

Tab. 1. Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von NSF



7) R. Berg und E. Becker, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 172 (1940).

hydroxid gebildet, das sich sogleich in das stabilere Thionylimid gemäß Gleichung (1) umwandelt, wie *Glemser* und *Richert*<sup>1)</sup> fanden. Die Hydrolyse des Thionylimids führt nach *Goehring* und *Messner*<sup>2)</sup> im ersten Schritt durch Reaktion mit zwei Molekülen  $H_2O$  zu Hydroxylamin und Sulfoxylsäure (Gleichung (2)).

In den Folgereaktionen bildet sich aus Sulfoxylsäure und Hydroxylamin Amidosulfinsäure, die in Schwefeldioxid und Ammoniak zerfällt (3). Wird die Reaktion jedoch in Gegenwart von einem Überschuß an Hydrogensulfit-Ionen durchgeführt, so wird die Sulfoxylsäure abgefangen (Gleichung (7)). Die Umsetzung von Hydroxylamin mit Hydrogensulfit-Ionen zu Amidosulfonsäure gemäß Gleichung (4) ist eine sehr langsame Reaktion, es kann daher auch in diesem Falle Hydroxylamin nachgewiesen werden.

Der Nachweis von Sulfoxylsäure in den Reaktionsprodukten der Hydrolyse des Thiazylfluorids sowie von Hydroxylamin bei der Zersetzung von NSF in einer Lösung von Hydrogensulfit-Ionen zeigt, daß auch die Hydrolysenreaktion des Thiazylfluorids dem von *Goehring* und *Messner*<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus folgt.

Das Auftreten von Trithionat- und Hexathionat-Ionen erklärt sich aus den Folgereaktionen der Sulfoxylsäure, diese steht gemäß Gleichung (5) mit Thiosulfat-Ionen im Gleichgewicht. Thiosulfat-Ionen zerfallen jedoch in saurer Lösung in Hydrogensulfit-Ionen und Schwefel (6). Andererseits kann sich Sulfoxylsäure mit Hydrogensulfit-Ionen unter Bildung von Trithionat-Ionen umsetzen<sup>8)</sup> (7). Trithionsäure  $H_2S_3O_6$  ist das Anfangsglied der Reihe der Polythionsäuren  $H_2S_nO_6$ . Durch Reaktion mit Thiosulfat-Ionen können vom Trithionat aus schrittweise alle Glieder dieser homologen Reihe entstehen<sup>9)</sup>, gemäß den Gleichungen (8), (9) und (10).

Dadurch sind bei der Hydrolyse des Thiazylfluorids Polythionat-Ionen im Gleichgewicht mit Sulfoxylsäure und untereinander in der Reaktionslösung vorhanden. Hexathionat-Ionen bilden mit Tetraphenylphosphonium-Ionen in Wasser schwerlösliches Tetraphenylphosphoniumhexathionat. Sie werden daher, wenn die Hydrolysereaktion mit einer wäßrigen Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung stattfindet, aus dem Gleichgewicht abgefangen, während die Gleichgewichte (8) bis (10) zum Hexathionat hin verschoben sind.

Im Verlauf der Reaktion nimmt die Konzentration an Hydrogensulfit-Ionen in der Lösung gemäß den Gleichungen (8) bis (10) stark zu. Infolgedessen wird gemäß Gleichung (7) ein Anwachsen der Trithionat-Ionen und eine Abnahme der Sulfoxylsäure-Konzentration bewirkt. Gleichzeitig muß die Bildung von Thiosulfat-Ionen gemäß Gleichung (5) abnehmen. Aus dieser Überlegung folgt, daß in der Lösung ein Überschuß an Trithionat-Ionen verbleiben muß, welcher nicht zu höheren Polythionaten weiterreagieren kann. Diese Trithionat-Ionen werden ebenfalls als Tetraphenylphosphoniumsalz gefällt.

Wird die Hydrolyse des Thiazylfluorids nicht in Gegenwart von Ionen, welche die Folgereaktionen der Sulfoxylsäure beeinflussen, durchgeführt, so reagiert die Sulfoxylsäure praktisch ausschließlich mit dem gebildeten Hydroxylamin zu Amido-

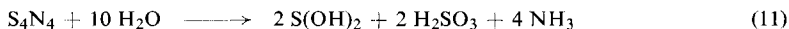
<sup>8)</sup> *M. Goehring*, Z. anorg. Chem. **253**, 304 (1947); Chem. Ber. **80**, 110 (1947).

<sup>9)</sup> *H. Stamm*, *O. Seipold* und *M. Goehring*, Z. anorg. Chem. **247**, 277 (1941).

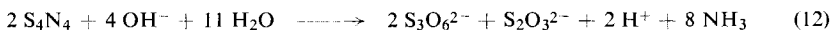
sulfinsäure. Diese zersetzt sich in der Lösung in Hydrogensulfit- und Ammonium-Ionen gemäß Gleichung (3). Fluorid-, Sulfit- und Ammonium-Ionen sind dann die Reaktionsprodukte.

## 2. Tetraschwefeltetranitrid $S_4N_4$

Das überraschende Auftreten von Hexathionat bei der Hydrolyse von NSF legte es nahe, unter ähnlichen Bedingungen die Hydrolyse von  $S_4N_4$  zu studieren. Nach *Goehring*<sup>10,11)</sup> hydrolysiert  $S_4N_4$  in erster Reaktion gemäß



zu Sulfoxyssäure, schwefliger Säure und Ammoniak, die sich dann je nach den Bedingungen in verschiedenen Folgereaktionen weiter umsetzen können. Für die neutrale und schwach alkalische Hydrolyse von  $S_4N_4$  gibt *Goehring* die Summengleichung gemäß



an, wobei die entstandenen  $S_2O_3^{2-}$ - und  $S_3O_6^{2-}$ -Ionen aus  $S(OH)_2$  und  $H_2SO_3$  (Gl. (11)) nach den Gleichungen (5), (6) und (7) gebildet werden können.

Die Hydrolyse von  $S_4N_4$  verläuft in neutraler Lösung sehr langsam, wie auch aus folgendem Versuch hervorgeht: Wird in einer sauren oder neutralen wäßrigen Lösung suspendiertes Tetraschwefeltetranitrid zwölf Stunden gerührt, so erhält man beim Versetzen der filtrierten Lösung mit Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung keine Fällung eines Tetraphenylphosphoniumsalzes. Die Hauptmenge des Tetraschwefeltetranitrids wird unzersetzt zurückerhalten.

Schneller hydrolysiert  $S_4N_4$  in schwach alkalischer Lösung. So fällt Tetraphenylphosphoniumchlorid aus einer schwach ammoniakalischen Lösung, in der  $S_4N_4$  unter Rühren zwölf Stunden suspendiert war, Tetraphenylphosphoniumtrithionat neben geringen Mengen Tetraphenylphosphoniumhexathionat. Die Bildung der Polythionate kann gemäß der Gleichungen (11) und (5) bis (10) erklärt werden. Bisher ist bei der Hydrolyse von  $S_4N_4$  noch niemals Hexathionat nachgewiesen worden.

Verschiedentlich wurde die Hydrolyse von  $S_4N_4$  auch in Gegenwart von Thiosulfat durchgeführt, wobei die Polythionate  $S_3O_6^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$  und  $S_5O_6^{2-}$ , letzteres meist als Hauptprodukt, erhalten wurden<sup>10,11)</sup>. Wird in einer schwach ammoniakalischen Lösung von Natriumthiosulfat  $S_4N_4$  suspendiert und zwölf Stunden gerührt, so fällt Tetraphenylphosphoniumchlorid aus der filtrierten Lösung Tetraphenylphosphoniumhexathionat. Trithionat wurde nicht beobachtet, weil durch den Überschuß an Thiosulfat-Ionen die gesamte Sulfoxyssäure über das Trithionat-Ion zum Hexathionat-Ion verwandelt wird, das dann als das am schwersten lösliche Tetraphenylphosphoniumsalz der Polythionate ausfällt.

Wir haben nun weiter gefunden, daß eine hydrolytische Zersetzung von  $S_4N_4$  in neutraler Lösung leicht in Gegenwart von  $F^-$ -Ionen erreicht wird. Bei Suspension in

<sup>10)</sup> *M. Goehring*, Chem. Ber. **80**, 110 (1947).

<sup>11)</sup> *C. G. R. Nair* und *A. R. V. Murthy*, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 453 (1963), hydrolysierten  $S_4N_4$  in homogener Phase unter verschiedenen Bedingungen. Die von ihnen erzielten Ergebnisse stimmen mit denen von *M. Goehring*<sup>10)</sup> überein.

einer wäßr. Natriumfluorid-Lösung kann man nach zwölfstündigem Rühren Tetraphenylphosphoniumhexathionat und geringe Mengen -trithionat fällen, wobei  $S_4N_4$  fast vollständig zersetzt wird und in Lösung geht.

Diese Reaktion kann durch einen einleitenden Angriff des Fluorid-Ions am Tetraschwefeltetranitrid gedeutet werden. Intermediär könnte dabei Thiazylfluorid entstehen, das dann gemäß dem oben angegebenen Mechanismus hydrolysiert. Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn der Hydrolyselösung  $Cl^-$ -Ionen zugesetzt werden. Hier kann intermediäre Bildung von Thiazylchlorid angenommen werden. Diese Ansicht wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei  $F^-$ - wie  $Cl^-$ -Ionen-Zusatz Hydroxylamin als Reaktionsprodukt nachzuweisen ist. Ganz analog tritt Hydroxylamin bei der Hydrolyse des Thiazylfluorids auf.

### 3. Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure

Da bei der Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Säuren, wie zahlreiche Untersuchungen bis in die neueste Zeit hinein zeigen<sup>12)</sup>, Polythionate entstehen, haben wir versucht, aufgrund der oben gemachten Erfahrungen auch bei dieser Reaktion Polythionate durch Fällung zu isolieren und damit nachzuweisen. Untersucht wurden Thiosulfatlösungen, die mit  $2n$  HCl angesäuert waren. Nach Gleichung (5) stehen  $S_2O_3^{2-}$ -Ionen in saurer Lösung mit Sulfoxylsäure im Gleichgewicht. Diese kann mit den nach Gleichung (6) entstandenen Hydrogensulfit-Ionen gemäß Gleichung (7)  $S_3O_6^{2-}$ -Ionen bilden. Die höheren Polythionate treten dann entsprechend den Gleichgewichten in den Gleichungen (8), (9) und (10) auf.

Im allgemeinen werden bei der Zersetzung von Thiosulfat-Ionen in verdünnten Säuren vorwiegend Schwefeldioxid und Schwefel gebildet. In sehr stark sauren Lösungen bleibt, wie mehrere Autoren<sup>13-16)</sup> gezeigt haben, die Abscheidung von Schwefel aus der Lösung für einen längeren Zeitraum aus, und es kommt zur Bildung von Polythionaten. Auch in Gegenwart von z. B. Arseniten, Arsenaten, Nitriten, Antimon- oder Zinnsalzen wird die normale Zersetzung von Thiosulfat in schweflige Säure und Schwefel weitgehend verhindert und zugunsten der Bildung von Polythionaten katalytisch abgelenkt<sup>17-19)</sup>.

Vor einigen Jahren untersuchten *Blasius* und *Krämer*<sup>20)</sup> mit radiopapierchromatographischen Methoden die Reaktion des Thiosulfats mit  $1n$  HCl. Die Abscheidung von Schwefel erfolgte, wie zu erwarten war, sofort bei Beginn der Reaktion, daneben trat etwas Trithionat auf. Nach fünf Stunden war neben einer recht großen Menge an Tetrathionat wenig Tri- und Pentathionat zu sehen, aber kein Thiosulfat mehr. Hexathionat wurde nicht beobachtet. Trithionsäure als erstes erkennbares Reaktionsprodukt weist nach den Autoren auf eine Umsetzung über Sulfoxylsäure hin, gemäß den Gleichungen (6) und (7).

12) *Gmelin*, Handbuch der anorg. Chemie.

13) *J. Janickis*, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 193 (1937).

14) *O. v. Deines*, Kolloid-Z. **62**, 145 (1933).

15) *A. Kurtenacker* und *A. Czernotzky*, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 231 (1928).

16) *F. Foerster* und *R. Vogel*, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 161 (1926).

17) *F. Raschig*, Z. anorg. allg. Chem. **33**, 260 (1920).

18) *F. Foerster* und *K. Centner*, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 45 (1926).

19) *A. Kurtenacker* und *A. Czernotzky*, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 367 (1928).

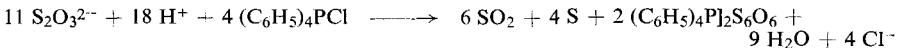
20) *E. Blasius* und *R. Krämer*, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 113 (1962).

Wird eine verdünnte wäßrige Lösung von Natriumthiosulfat und Tetraphenylphosphoniumchlorid im Molverhältnis 5 : 1 mit  $2n$  HCl angesäuert, so erhält man Tetraphenylphosphoniumhexathionat, Schwefel und Schwefeldioxid in einem Molverhältnis von 1 : 1.8 : 2.7 bzw. 1 : 1.7 : 2.8 (Tab. 2).

Tab. 2. Reaktion  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  + Salzsäure, Analysenergebnisse

Versuch	Einwaage $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)	Auswaage $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{S}_6\text{O}_6$ (mMol)	Auswaage Schwefel (mMol)	gebildete $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen (mMol)
1	3.97	2.73	5.0	7.25
2	2.00	1.47	2.5	4.12
Molverhältnis: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{S}_6\text{O}_6$ : S : $\text{SO}_3^{2-}$		Versuch 1	1 : 1.84 : 2.66	
		Versuch 2	1 : 1.71 : 2.82	

Aufgrund dieser Daten kann der Gesamtumsatz angenähert wiedergegeben werden gemäß



Aus der Tatsache, daß sich bei dieser Reaktion Tetraphenylphosphoniumhexathionat bildet, kann geschlossen werden, daß auch bei der normalen Zersetzung von Thiosulfat-Ionen durch Säuren in verdünnten Lösungen ohne Katalysatoren Polythionate im Gleichgewicht gemäß den Gleichungen (6) bis (10) entstehen. Durch Abfangen der Hexathionat-Ionen als schwerlösliches Tetraphenylphosphoniumhexathionat werden diese Gleichgewichte zum Hexathionat hin verschoben.

Im Gegensatz zum Ergebnis der Hydrolyse des Thiazylfluorids fällt bei der Zersetzung von Thiosulfat-Ionen in einer angesäuerten Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung kein Tetraphenylphosphoniumtrithionat aus. Dieses wird durch den stets in der Lösung vorhandenen großen Überschuß an Thiosulfat-Ionen verhindert, wodurch die Gleichgewichte (8) bis (10) zugunsten der höheren Polythionate verschoben werden.

### Schlußbetrachtung

Die Ergebnisse der Zersetzungsreaktionen des Tetraschwefeltetranitrids und Thiosulfats sowie der Hydrolyse des Thiazylfluorids sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Ergebnisse der Hydrolyse- bzw. Zersetzungsreaktionen

Ausgangspunkte $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	Reaktionsprodukte		
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_6$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{S}_6\text{O}_6$	sonstige
+ NSF	+	+	$\text{S}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{NOH}$
+ $\text{S}_4\text{N}_4 + \text{H}^+$	—	—	—
+ $\text{S}_4\text{N}_4 + \text{OH}^- (\text{NH}_3)$	+	+	—
+ $\text{S}_4\text{N}_4 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{OH}^-$	—	+	—
+ $\text{S}_4\text{N}_4 + \text{F}^-$	+	+	$\text{H}_2\text{NOH}$
+ $\text{S}_4\text{N}_4 + \text{Cl}^-$	+	+	$\text{H}_2\text{NOH}$
+ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+$	—	+	$\text{SO}_2, \text{S}$

Der für die Hydrolyse des Thiazylfluorids aufgestellte Reaktionsmechanismus beschreibt den Ablauf der durchgeführten Zersetzungsversuche erschöpfend. Bei allen Umsetzungen wurden die nach dem Mechanismus zu erwartenden Produkte aufgefunden.

Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für Sachmittel.

## Beschreibung der Versuche

1. *Thiazylfluorid* NSF wurde durch Fluorierung von  $S_4N_4$  mit  $HgF_2$  in einer Suspension von Tetrachlorkohlenstoff dargestellt<sup>21)</sup> und anschließend das Rohprodukt durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

### 2. Hydrolyse von NSF

a) *Fällung von Tetraphenylphosphoniumtrithionat und -hexathionat*: Über eine Lösung von 3.5 g  $(C_6H_5)_4PCl$  in 100 ccm Wasser wird solange NSF geleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Nach Abfiltrieren und fraktionierter Kristallisation des Niederschlags aus Methanol erhält man als schwerer lösliche Fraktion 1 g *Tetraphenylphosphoniumhexathionat*, farblose Nadeln, Zers.-P. 246°.

$(C_6H_5)_4P]_2S_6O_6$  (966.0) Ber. C 59.5 H 4.2 P 6.4 S 19.9

Gef. C 59.2 H 4.2 P 6.4 S 20.3

IR: 1592 (mst), 1488 (mst), 1442 (st), 1240 (sst), 1185 (mst), 1165 (mst) 1108 (st), 1019 (st), 995 (mst), 760 (mst), 750 (mst), 720 (st), 685 (mst), 597 (st), 524/cm (st).

Leichter lösliche Fraktion: 0.1 g *Tetraphenylphosphoniumtrithionat* als farblose Nadeln, Schmp. 274°.

$(C_6H_5)_4P]_2S_3O_6$  (870.0) Ber. C 66.2 H 4.6 P 7.1 S 11.0

Gef. C 66.4 H 4.6 P 2.2 S 10.8

IR: 1591 (mst), 1487 (mst), 1445 (st), 1250 (sst), 1187 (mst), 1165 (m), 1108 (st), 1011 (st), 1000 (mst), 758 (st), 752 (st), 692 (mst), 568 (st), 525/cm (st).

Raman (Festkörper): 3080 s, 1600 ms, 1200 ms, 1140 ms, 1050 st, 1030 st, 750 st, 690 st, 445 ms, 330 (?), 280/cm sst.

Der frische Niederschlag enthielt auch geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Verbindung, die nicht identifiziert werden konnte<sup>22)</sup>.

b) *Nachweis der löslichen Ionen*: Nach Abtrennung der Tetraphenylphosphoniumsalze waren in der wäbr. Lösung nachzuweisen:  $F^-$ -Ionen durch Fällung als  $CaF_2$ , Sulfid-Ionen als  $Na_5[Fe(CN)_5SO_3]$  und  $NH_4^+$ -Ionen als  $NH_3$ .

c) *Nachweis des Hydroxylamins*: Über eine wäbr. Lösung von  $HSO_3^-$ -Ionen (pH 5.5) leitet man 3 g NSF. Die geringe Menge entstandenen Niederschlags wird abfiltriert, der Überschub der Lösung an Sulfid durch Jodlösung oxydiert und dann das *Hydroxylamin* nach *Berg* und *Becker*<sup>7)</sup> mit *8-Hydroxy-chinolin* nachgewiesen.

### 3. Hydrolyse von $S_4N_4$

a) *In Gegenwart von  $F^-$ - und  $Cl^-$ -Ionen*: Man löst 10 g  $NaF(NaCl)$  in 50 ccm Wasser, fügt 9 g  $S_4N_4$  zu und rührt anschließend 12 Stdn. Hierauf wird abfiltriert, die klare Lösung mit einer

<sup>21)</sup> O. Glemser, H. Meyer und A. Haas, Chem. Ber. **98**, 2049 (1965).

<sup>22)</sup> Vielleicht liegt hier  $[(C_6H_5)_4P]^+[NSO]^-$  vor. Derivate von HNSO sind neuerdings gefunden worden, so z. B.  $F_3SO_2NSO$  (H. W. Roessky, Angew. Chem. **79**, 724 (1967)).

wäbr. Lösung von  $(C_6H_5)_4PCl$  versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Die Reaktion wurde nicht quantitativ verfolgt, IR-Spektrum und Zers.-P. stimmen überein mit der unter 2a) erhaltenen Verbindung.

$(C_6H_5)_4P_2S_6O_6$  (966.0) Ber. C 59.5 H 4.1 P 6.4 S 19.9 Gef. C 60.2 H 4.1 P 6.7 S 19.3

Ein Teil der Lösung wird bis zur Entfärbung mit *Jod*-Lösung versetzt. Danach weist man in der Lösung *Hydroxylamin*, wie bereits oben beschrieben, nach.

b) *Ohne F<sup>-</sup>-Ionen*: Versuch 3a) wird unter gleichen Bedingungen, aber ohne F<sup>-</sup>-Ionen, ausgeführt.  $(C_6H_5)_4PCl$  gibt keine Fällung. Dieses Ergebnis ändert sich auch nicht, wenn man statt der neutralen Lösung  $2n HCl$  verwendet.

Eine schwach ammoniakalische Lösung von 9 g  $S_4N_4$  in 50 ccm *Wasser* wird 12 Stdn. lang gerührt, hierauf filtriert und die Lösung mit *Tetraphenylphosphoniumchlorid* versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird durch fraktionierte Kristallisation in *Tetraphenylphosphoniumtri- und -hexathionat* getrennt. Die Reaktion wurde nicht quantitativ verfolgt. Beide Verbindungen stimmen mit den unter 2a) gefällten Tri- und Hexathionaten im IR-Spektrum überein.

#### 4. Zersetzung von Natriumthiosulfat

*Apparatur*: Dreihalskolben A ist in der Mitte mit einem Tropftrichter versehen. Der linke Hals ist über einer Fritte C mit einem zweiten Dreihalskolben B, der rechte Hals mit einem Rohr verbunden, das in einen Meßkolben D führt. Durch ein T-Stück wird dieses Rohr mit Kolben B verbunden. Der dritte Hals am Kolben B dient zur Einleitung von Stickstoff, mit dem die gesamte Apparatur während der Versuche gespült wird.

Zu einer Lösung von 2.00 g  $Na_2S_2O_3$  und 1.42 g  $(C_6H_5)_4PCl$  in 200 ccm *Wasser* im Kolben A wird unter ständigem Rühren  $2n HCl$  getropft. Das sich entwickelnde  $SO_2$  wird in dem mit konz. Natronlauge beschickten Meßkolben D absorbiert. Ist die Reaktion beendet, dann drückt man die Lösung über die Fritte C nach Kolben B, um das ausgefallene  $(C_6H_5)_4P_2S_6O_6$  abzutrennen. Die Hauptmenge des entstandenen Schwefels passiert in kolloidaler Form die Fritte C. Durch längeres Kochen der Lösung im Kolben B kann sämtliches  $SO_2$  ausgetrieben und der Schwefel ausgeflockt werden. Durch Umkristallisieren des rohen  $(C_6H_5)_4P_2S_6O_6$  aus Methanol erhält man weiteren Schwefel.  $(C_6H_5)_4P_2S_6O_6$  und Schwefel werden ausgewogen, die in der alkalischen Lösung des Meßkolbens enthaltenen  $SO_3^{2-}$ -Ionen bromatometrisch bestimmt. Das IR-Spektrum von  $(C_6H_5)_4P_2S_6O_6$  stimmt mit dem in 2a) angegebenen überein.