

# Über Autoxydation in der Schwefelgruppe

Von  
E. Abel\*

(Eingelangt am 28. April 1956)

Der Mechanismus der Sauerstoffaufnahme durch  $S^{2-}$ - bzw.  $HS^-$ -Ion wird an Hand des kürzlich entwickelten Mechanismus der Autoxydation dargelegt.

Es sind mehr als hundert Jahre, seit unsere Kenntnis über Verbindungen innerhalb der Schwefelgruppe durch die Untersuchungen *Wackenroders*<sup>1</sup> eine sehr erhebliche Erweiterung erfahren haben, aber, um eine vor etwa einem Jahrzehnt erschienene kritische Monographie<sup>2</sup> zu zitieren, „in spite of numerous investigations<sup>3</sup> dated from 1850, not a single feature of the mechanism of reaction between  $H_2S$  and  $SO_2$  can be said to be firmly established“. So richtig diese Bemerkung ist, es muß daran erinnert werden, wie dies ja auch seitens der genannten Monographie geschieht, daß immerhin ein tieferer Einblick in die Vielfalt der sich in der „*Wackenroderschen* Flüssigkeit“ abspielenden Reaktionen dadurch gewonnen zu sein scheint, daß als wesentliches Zwischenprodukt kaum eine andere Schwefelverbindung in Betracht kommen dürfte als entweder  $H_2S_2O_2$ <sup>4</sup>, das direkte Anlagerungsprodukt von  $H_2S$  an  $SO_2$ , oder  $H_2SO_2$  [in formaler Bildungsweise:  $\frac{1}{3} (H_2S + 2 H_2SO_3)$ ];

\* 63, Hamilton Terrace, London N. W. 8.

<sup>1</sup> Ann. Chem. 60, 189 (1846).

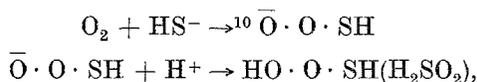
<sup>2</sup> „Systematic Inorganic Chemistry“ von *D. M. Yost* und *H. Russell jr.*, S. 398. New York: Prentice-Hall. 1944.

<sup>3</sup> Aus der Fülle der Untersuchungen seien insbesondere jene von *F. Foerster* und seiner Schule genannt [etwa Z. anorg. Chem. 125, 86 (1922); 177, 66 (1929)], ferner, in anderer Richtung, die Arbeiten aus dem Kreise *K. Jellineks*, zusammengefaßt in dessen Monographie „Das Hydrosulfit“ (Stuttgart: F. Enke, 1911) und in der „*Ahrenschen* Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“ (Stuttgart: F. Enke, 1912) 17, 1; 18, 1 (1912).

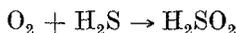
<sup>4</sup> *F. Foerster*, l. c.; insbesondere *H. Stamm* und *H. Winzer*, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2212 (1938).

letztere Verbindung, die sogenannte Sulfoxylsäure<sup>5</sup>, ist namentlich in früheren Jahren vielfach diskutiert worden<sup>6</sup>; ihre intermediäre Bildung wird durch den Bestand stabiler organischer Verbindungen der Zusammensetzung  $R_2SO_2$ , der Sulfone, nahegelegt.

Ich erwähne diesen Sachverhalt lediglich aus dem Grunde, weil der kürzlich entwickelte und, wie es scheint, sich bewährende Autoxydationsmechanismus<sup>7</sup>, exemplifiziert an  $S^{2-}$ - bzw.  $HS^-$ -Ion, auf eine Verbindung gleicher Zusammensetzung führt wie jene der eben genannten Sulfoxylsäure. Mit  $HS^-$ -Ion<sup>8</sup> als Elektronsender und mit  $O_2$  als Elektronempfänger ist offenbar die einleitende Autoxydationsreaktion wasserlöslicher Sulfide<sup>9</sup>:



so daß in bruttogemäßer Formulierung



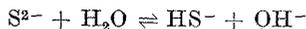
<sup>5</sup> Der Name stammt von *A. Bernthsen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1048 (1905).

<sup>6</sup> Siehe insbesondere die inhaltsreichen Ausführungen von *H. Bassett* und *R. G. Durrant* (*J. Chem. Soc. London* **1927**, 1401) über diese vielleicht (?) als Salz [*E. Fromm* und *J. de S. Palma*, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 3317 (1906), *J. Vogel* und *J. R. Partington*, *J. Chem. Soc. London* **127**, 1514 (1925)], nicht aber als Säure isolierbare Verbindung. Die genannten Autoren sehen in ihr geradezu eines der beiden primären Hydrolyseprodukte von Schwefel:  $2S + 2H_2O \rightarrow H_2S + S(OH)_2 (H_2SO_2)$ . — Nach *E. H. Riesefeld* und *G. W. Feld*, Z. anorg. Chem. **119**, 225 (1924), ist  $SO$ , gleichsam das Anhydrid der Sulfoxylsäure, Zwischenverbindung in den zur *Wackenroderschen* Flüssigkeit führenden Umsetzungen.

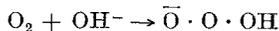
<sup>7</sup> *Mh. Chem.* **85**, 227, 722, 1003 (1954); *Z. Elektrochem.* **59**, 903 (1955).

<sup>8</sup> Es sind in erster Linie einwertige Ionen, die im angeführten Sinne zu Elektronsender gegenüber  $O_2$  werden [*Mh. Chem.* **87**, 113 (1956)].

<sup>9</sup> Da die Hydrolyse von  $S^{2-}$ -Ion

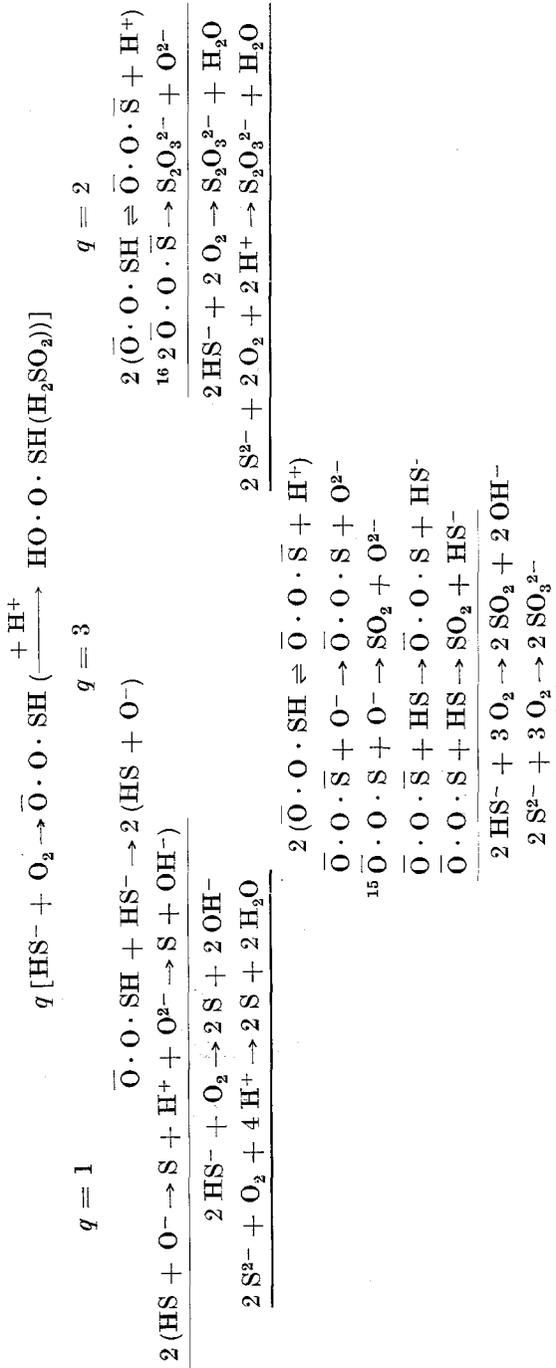


neben  $HS^-$ - zu  $OH^-$ -Ion führt [siehe etwa *A. W. Goeltz*, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* **26**, 234 (1931)] und dieses vielfach als Elektronsender gegenüber  $O_2$  fungiert, muß eine diesbezügliche Parallelreaktion:



als gleichfalls einleitender Schritt in Betracht gezogen werden; der entsprechende Verlauf wird weiter unten an einem Beispiel diskutiert. — Wie immer sich diese Parallelschaltung äußern mag, es ist in Hinblick auf frühere Darlegungen [*Mh. Chem.* **85**, 1003 (1954); *Z. Elektrochem.* **59**, 903 (1955)] von Interesse zu bemerken, daß auch bei der Sulfid-Autoxydation Inhibitoren ins Spiel treten; siehe z. B. *G. Bulfer*, *H. J. Boyle* und *L. H. Baldinger*, *J. Amer. Pharmaceut. Assoc.* **25**, 1104 (1936).

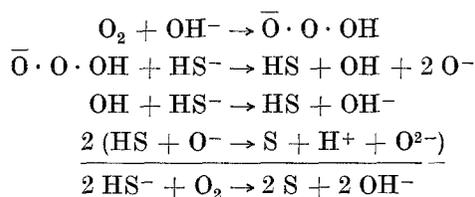
<sup>10</sup> Die Pfeile bedeuten hier wie im folgenden Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf Gegenreaktionen bzw. Gleichgewichtseinstellungen.



sich als *scheinbar* erster Schritt der Sauerstoffaufnahme ergibt — insofern wohl ein eigenartiges Ergebnis, als sich einerseits aus einem oxydativen, andererseits aus einem reduktiven System eine Zwischenverbindung gleicher Zusammensetzung, wenn auch wohl verschiedener Konstitution, zu bilden scheint.

Schwefelwasserstoff wird, insbesondere wenn frei von Metallionverunreinigungen, nur sehr langsam von Luftsauerstoff oxydiert<sup>11, 12</sup>, lösliche Sulfide sehr viel schneller<sup>13</sup>. Als Autoxydationsprodukte seien im folgenden Schwefel (Polysulfid), Sulfit und Thiosulfat in Betracht gezogen<sup>14</sup>. Die betreffenden Reaktionsmechanismen dürften aus dem nebenstehendem Schema (S. 500) hervorgehen.

Sofern bzw. soweit sich hydrolytisch oder oxydativ gebildetes Hydroxylion primär betätigt, wäre der Mechanismus, etwa bei Autoxydation zu Schwefel (Polysulfid), der nachstehende:



Von anderen autoxydablen Verbindungen der Schwefelgruppe wurde Sulfit und Thiosulfat in vorangegangenen Mitteilungen behandelt<sup>17</sup>. Wohl aber sei noch die Autoxydation der äußerst luftunbeständigen

<sup>11</sup> Vgl. z. B. *H. A. Krebs*, *Biochem. Z.* **204**, 343 (1929).

<sup>12</sup> Die bekannte Schwärzung von Schwermetallen, wie Silber und Kupfer, durch  $\text{H}_2\text{S}$ , entstammend schwefelhaltigen organischen Substanzen, gehört infolge offener Mitwirkung adsorbierter Oberflächenfeuchtigkeit in das Gebiet der  $\text{H}_2\text{S}$ -Autoxydation; katalytische Einflüsse dürften hierbei mitwirken.

<sup>13</sup> In Zusammenhalt mit der außerordentlich schwachen elektrolytischen Dissoziation von Schwefelwasserstoff (siehe etwa *P. Souchey* und *R. Schaal*, *Bull. soc. chim. France* **1950**, 819) und somit der praktischen Abwesenheit von  $\text{SH}^-$ -Ion in wäßriger  $\text{H}_2\text{S}$ -Lösung weist dieser große Unterschied in der Autoxydationsgeschwindigkeit deutlich auf die *die Autoxydation fördernde, ja geradezu bedingende Funktion der Hydrolyseprodukte löslicher Sulfide* hin; siehe Anm. 9.

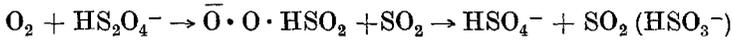
<sup>14</sup> Vgl. etwa aus neuerer Zeit *E. Schulek* und *E. Koros*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **3**, 125 (1953).

<sup>15</sup> Die Darstellung sucht die Reduktionsstufen von  $\text{O}_2$  möglichst hervortreten zu lassen.

<sup>16</sup> *H. Bassett* und *R. G. Durrant* (l. c.) weisen auf die Isomerie zwischen der Anhydrosulfoxylsäure  $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$  und Thioschwefelsäure hin.

<sup>17</sup> Siehe die Hinweise in den Anm. 7 und 8.

hydro- (hypo-) schwefeligen Säure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  kurz vermerkt; soweit diese Oxydation glatt zu Sulfat und Sulfit führt<sup>18</sup>, könnte der Mechanismus



mit dem Anion  $\text{HSO}_2^-$  von  $\text{H}_2\text{SO}_2$  als Elektronsender in Betracht gezogen werden; unter Umständen<sup>19</sup> soll es allerdings nicht zu Sulfatbildung kommen; auch begleitende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung wird beobachtet.

<sup>18</sup> *M. Nicloux*, C. r. acad. sci., Paris 196, 606 (1933); siehe auch *Katsuhiko Fujinawa*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 54, 160 (1953); Chem. Abstr. 47, 1475 (1953).

<sup>19</sup> *J. Mayer*, Z. anorg. Chem. 84, 43 (1903). — Eine anders gerichtete Autoxydation führt zu  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  [*K. Jellinek*, Z. anorg. Chem. 70, 93 (1911)].