

Hydrolytische Reaktionen von elementarem Schwefel und Schwefelimiden in homogenen Medien

Von

C. G. Ramachandran Nair und A. R. Vasudeva Murthy

Aus dem Department of Inorganic and Physical Chemistry,
Indian Institute of Science, Bangalore, Indien

(Eingegangen am 8. August 1962)

Elementarer Schwefel S_8 , Heptaschwefelimid S_7NH und Tetraschwefeltetraimid $S_4(NH)_4$ werden bei Zimmertemp. durch Chloramin T in homogener saurer Lösung quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert. Die Hydrolyse von S_8 und S_7NH in homogener alkalischer Lösung verläuft rasch und ergibt ein Gemisch von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. In neutraler homogener Lösung reagiert Natriumsulfit mit S_7NH zu Trithionat und Thiosulfat, mit S_8 zu Thiosulfat. $S_4(NH)_4$ ist etwas resistenter gegenüber nucleophilen Angriffen, wird aber durch Säuren in homogenem Medium zu elementarem Schwefel, Schwefeldioxyd und geringen Mengen Schwefelwasserstoff zersetzt. Unter gleichen Bedingungen bildet sich aus S_7NH bei Säureeinwirkung hauptsächlich elementarer Schwefel; Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff werden nur in geringen Mengen gebildet.

1. Einleitung

Die Lösungen von Schwefel in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sind sehr reaktiv; der gelöste Schwefel wird durch eine wäßrige Sulfitlösung quantitativ in Thiosulfat übergeführt, wenn die beiden unmischbaren Lösungen durch Zusatz von Alkohol homogenisiert werden^{1, 2}. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wird elementarer Schwefel in Gegenwart von Alkali zu einem Gemisch von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat hydrolysiert³. Wir haben nun beobachtet, daß elementarer Schwefel bei Zimmertemperatur in einem

¹ M. Schmidt und G. Talsky, Chem. Ber. **90**, 1673 (1957).

² A. R. Vasudeva Murthy und V. R. Satyanarayana Rao, J. sci. and ind. Res. [India] **18 B**, 40 (1959).

³ C. G. Ramachandran Nair und A. R. Vasudeva Murthy, Proc. Indian Acad. Sci. **55 A**, 168 (1962).

sauren homogenisierten Medium durch Oxydationsmittel wie Chloramin T ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa}$) quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Die Imide des Schwefels, wie das Heptaschwefelimid S_7NH und das Tetraschwefeltetraimid $\text{S}_4(\text{NH})_4$, deren Struktur ähnlich der des S_8 -Moleküls ist, unterliegen analogen Hydrolyse- und Oxydationsreaktionen. Die Homogenität des Reaktionsgemisches kann auf eine der beiden folgenden Weisen erreicht werden: a) Man löst die Schwefelverbindung in einem Lösungsmittel wie Benzol, fügt die wäßrige Lösung des Reaktionspartners zu und homogenisiert durch Zugabe von Alkohol; b) man löst die Schwefelverbindung bzw. Schwefel in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Dioxan und fügt die wäßrige Lösung des Reaktanten zu. Die Ergebnisse der Chloramin T-Oxydation sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 2 stellt die bei der Reaktion mit Natriumsulfit in neutraler Lösung erzielten Ergebnisse dar, während Tab. 3 die Ergebnisse der alkalischen und sauren Hydrolyse wiedergibt.

Tabelle 1. Oxydation mit Chloramin T in einem sauren, homogenen Medium (Dioxan—Wasser)

Verbindung	Eingesetzte Mole $\cdot 10^3$	Verbrauchte Äquivalente Chloramin T $\cdot 10^3$	Zahl der Oxydationsäquivalente je Mol Substanz
S_8	5,94	284,90	47,98
S_8	5,94	286,00	48,15
S_7NH	2,42	97,27	40,16
S_7NH	2,42	96,79	39,96

Tabelle 2. Reaktion mit Natriumsulfit in einem neutralen homogenen Medium (Dioxan—Wasser)

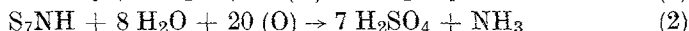
Verbindung	Eingesetzte Mole $\cdot 10^4$	Gebildete Mole Thiosulfat $\cdot 10^4$	Erwartete Mole Thiosulfat $\cdot 10^4$	Gebildete Mole Trithionat $\cdot 10^4$	Erwartete Mole Trithionat $\cdot 10^4$
S	1,22	9,79	9,76	—	—
S_8	2,98	23,75	23,84	—	—
S_7NH	2,54	15,05	15,24	2,71	2,54
$\text{S}_4(\text{NH})_4$			keine Reaktion		

Tabelle 3. Alkalische und saure Hydrolyse von Schwefelimidin in homogenen Medien (Alle Mengenangaben in Grammatomen Schwefel $\cdot 10^4$)

Verbindung	Lösungsmittel	Eingesetzte Menge	Alkalität	Acidität	% H_2S bzw. S	% SO_2 bzw. SO_3	% S_2O_3	% Elementarer Schwefel
S_7NH	Benzol	14,61	0,50 n	—	28,90	19,11	52,01	—
S_7NH	Alkohol	19,12	0,50 n	—	26,61	13,34	60,16	—
S_7NH	Dioxan	24,03	—	4 n	1,13	6,37	—	92,50
$\text{S}_4(\text{NH})_4$	Dioxan	13,18	—	4 n	2,30	46,04	—	51,66

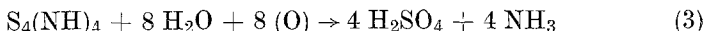
2. Oxydation mit Chloramin T

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, verbraucht jedes Mol elementaren Schwefels 48 Äquivalente Chloramin T; Heptaschwefelimid S_7NH zeigt einen Verbrauch von 40 Äquivalenten. Dies steht mit den folgenden Reaktionsgleichungen im Einklang:



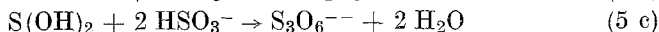
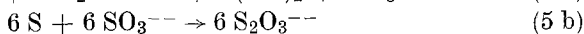
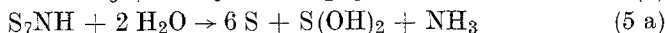
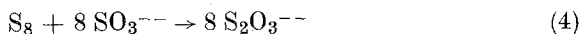
Wir haben festgestellt, daß ein Überschuß an Chloramin T für eine rasche Oxydation notwendig ist und ferner, daß die Oxydation des Heptaschwefelimids rascher abläuft als die des elementaren Schwefels. Bei Anwendung eines vier- bis fünffachen Überschusses an Chloramin T wird das Imid innerhalb von 10 Minuten vollständig oxydiert, während die vollständige Oxydation des elementaren Schwefels etwa 30 Minuten benötigt. Es ist ferner vorteilhaft, die Oxydation des elementaren Schwefels bei höheren Dioxankonzentrationen auszuführen.

Über die Oxydation des Tetraschwefeltetraimids $S_4(NH)_4$ haben wir an anderer Stelle⁴ berichtet; es sei hier nur bemerkt, daß ein Mol des Imids 16 Oxydationsäquivalente entsprechend dem folgendem Schema verbraucht:



3. Reaktion mit Sulfit

Elementarer Schwefel und Heptaschwefelimid werden in einem homogenisierten Medium durch eine neutrale Lösung von Natriumsulfit rasch angegriffen. Hierbei wird elementarer Schwefel quantitativ in Thiosulfat umgewandelt, während Heptaschwefelimid mit Sulfit zu Thiosulfat und Trithionat reagiert:



Die Analyse der Reaktionsgemische steht im Einklang mit diesen Gleichungen; wie aus Tab. 2 folgt, setzt sich ein Mol Heptaschwefelimid zu 6 Molen Thiosulfat und einem Mol Trithionat um. Die obigen Gleichungen spiegeln nur die stöchiometrischen Verhältnisse wieder; der Reaktionsmechanismus ist komplizierter. Beim Mischen der Lösungen von Heptaschwefelimid und Sulfit wurde eine intensive Blaufärbung beobachtet, deren Intensität bald nachließ, in purpurrote Färbungen

⁴ C. G. Ramachandran Nair und A. R. Vasudeva Murthy, Chem. and Ind., London 1962, 1539.

übergang und nach etwa 5 Minuten vollständig verblaßt war. Bei der Reaktion mit elementarem Schwefel wurde keine Verfärbung beobachtet.

Tetrasulfurtetraimid reagiert unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Sulfit; auch nach einer halben Stunde ist die eingesetzte Sulfitmenge unverändert.

Die Reaktion von Heptaschwefelimid mit Sulfit wurde bereits früher von *Goehring, Herb* und *Koch*⁵ untersucht. Unsere Ergebnisse stimmen mit den von diesen Autoren erzielten Resultaten überein. Es sei jedoch bemerkt, daß das von uns benützte Dioxan ein günstigeres Lösungsmittelsystem darstellt als der von ihnen benutzte Alkohol. So berichten sie, daß bei einigen ihrer Versuche Schwefel ausgefallen sei. Derartige Komplikationen traten bei unseren Versuchen nicht auf.

4. Alkalische und saure Hydrolyse

Wir haben bereits früher³ über die alkalische Hydrolyse von elementarem Schwefel berichtet, bei welcher der eingesetzte elementare Schwefel quantitativ in eine Mischung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat übergeführt wird. Wir haben nun weiter zu berichten, daß Heptaschwefelimid von Alkali (NaOH) rasch und quantitativ zu einem Gemisch von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat hydrolysiert wird; der prozentuelle Anteil des Sulfids an dem Gemisch ist ein wenig kleiner, der des Sulfits ein wenig größer als bei der alkalischen Hydrolyse des elementaren Schwefels gefunden wird. Während bei der alkalischen Hydrolyse von elementarem Schwefel 50% Sulfid, 5% Sulfit und 45% Thiosulfat erhalten werden³, betragen die Anteile dieser Verbindungen im Falle der Hydrolyse des Heptaschwefelimids 26—28% Sulfid, 14—19% Sulfit und 52—60% Thiosulfat. Tetraschwefeltetraimid ist etwas resistenter gegenüber Alkalien und konnte nur bei erhöhter Temperatur (50—60°C) hydrolysiert werden, wobei sich als Hauptprodukt Sulfit bildete.

Wir beobachteten, nachdem wir die Lösungen von Heptaschwefelimid und von Natriumhydroxyd zusammengebracht und homogenisiert hatten, eine intensive Purpurfärbung des Gemisches. Diese Färbung verblaßte sukzessive zu Hellorange, später zu einem klaren Gelb und verschwand schließlich gänzlich. Eine klare Gelbfärbung hatten wir bei der alkalischen Hydrolyse von elementarem Schwefel beobachtet³. Bei der Hydrolyse von $S_4(NH)_4$ traten keine Färbungen auf.

Die Reaktivität gegenüber Säuren scheint in umgekehrter Reihenfolge zu steigen. Während elementarer Schwefel von Salzsäure im homogenen Medium nicht angegriffen wird, werden die Imide S_7NH und $S_4(NH)_4$ zersetzt, u. zw. das letztere leichter als das erstere. Die Produkte der sauren Hydrolyse von Heptaschwefelimid sind hauptsächlich elementarer Schwefel (92%), Schwefeldioxyd (6%) und Schwefelwasserstoff (2%).

⁵ *M. Goehring, H. Herb* und *W. Koch*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 10 (1951).

Die saure Hydrolyse von Tetraschwefeltetraimid liefert 52% elementaren Schwefel, 46% Schwefeldioxyd und 2% Schwefelwasserstoff.

5. Diskussion

Die Strukturen der Imide des Schwefels stehen mit der Struktur des S_8 -Moleküls in enger Beziehung. Formal können sie aus dem S_8 -Molekül abgeleitet werden durch Ersatz eines oder mehrerer Schwefelatome durch eine Imidogruppe, die übrigens in bezug auf die Außenschalen-Elektronen mit dem Schwefelatome isoelektrisch ist. Die Molekülstruktur der Imide wurde im Detail röntgenographisch⁶ und UR-spektroskopisch⁷ ermittelt, und es hat sich gezeigt, daß ihnen ein aus acht Atomen (S und N) bestehendes Ringsystem zugrunde liegt, das analog dem Achterring des S_8 -Moleküls gebaut ist.

Wie an einer Anzahl verschiedener Schwefelverbindungen beobachtet wurde, vermag Chloramin T in saurer Lösung S—N-, S—S- und C—S-Bindungen zu lösen, wobei der gesamte in diesen Verbindungen enthaltene Schwefel quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert wird⁸. Wie wir hier zeigen, werden durch Chloramin T auch die achtgliedrigen Schwefelringsysteme in gleicher Weise geöffnet und der gesamte Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Oxydationsreaktion durch eine hydrolytische Spaltung des Ringsystems eingeleitet wird, bei welcher reaktive Zwischenprodukte wie Dihydrogenschwefeloxyd (H_2SO) und Sulfoxylsäure (H_2SO_2), gebildet werden, die durch Chloramin T im weiteren Verlauf der Reaktion zu Schwefelsäure oxydiert werden.

Die relative Inertheit, die $S_4(NH)_4$ im Vergleich mit S_7NH und S_8 gegenüber nucleophilen Reaktanten, wie SO_3^{--} und OH^- , besitzt, ist bemerkenswert. In diesem Zusammenhang darf daran erinnert werden, daß zwar die Ester der thioschwefeligen Säure [$S_2(OR)_2$] durch Alkali rasch hydrolysiert werden, ihre Amide [$S_2(NR_2)_2$] aber gegenüber Alkali resistent sind⁹. — Die Inertheit von $S_4(NH)_4$ kann aber auch mit der Reaktivität des Tetraschwefeltetranitrids S_4N_4 verglichen werden. S_4N_4 wird von Sulfitonen in homogenem Medium rasch angegriffen und bildet Trithionat. Mit Alkalien reagiert es in homogener Lösung zu einem Gemisch von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat¹⁰. Die Re-

⁶ R. L. Sass und J. Donohue, Acta Cryst. [Kopenhagen] **11**, 497 (1958).

⁷ E. R. Lippincot und M. C. Tobin, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4990 (1951).

⁸ C. G. Ramachandran Nair und A. R. Vasudeva Murthy, J. Sci. and Ind. Res. [India] **21 B**, 146 (1962).

⁹ C. G. Ramachandran Nair und A. R. Vasudeva Murthy, Proc. Indian Acad. Sci. **56**, 130 (1962).

¹⁰ C. G. Ramachandran Nair und A. R. Vasudeva Murthy, J. inorg. and nucl. Chem. (im Druck).

duktion des S_4N_4 , die zu $S_4N_4H_4$ führt, scheint dem Molekül einen gewissen Grad der Inertheit gegenüber nucleophilen Angriffen zu verleihen.

Experimenteller Teil

a) Reagentien:

Heptaschwefelimid wurde nach der Methode von *Becke-Goehring, Jenne* und *Fluck*¹¹ aus Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 und Ammoniak in Dimethylformamid hergestellt. Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus heißem Methanol gereinigt. Schmp. $111^\circ C$ (Lit.¹¹: $111^\circ C$). Elementaranalyse:

Ber. S 93,74, N 5,85. Gef. S 93,61, N 5,78.

Tetraschwefeltetraimid $S_4(NH)_4$ wurde durch Reduktion von Tetraschwefeltetraantrid S_4N_4 in heißer benzol. Lösung durch eine heiße methanol. Lösung von $SnCl_2$ nach *Meuwsen*¹² dargestellt und aus Aceton umkristallisiert. Elementaranalyse:

Ber. S 68,10, N 29,74. Gef. S 67,48, N 29,84.

Elementarer Schwefel: Wir verwendeten das käufliche resublimierte Pulver (Merck, reinst).

Lösungsmittel: Elementarer Schwefel und die Schwefelimide sind in Dioxan löslich. Tetraschwefeltetraimid ist in Benzol praktisch unlöslich. Die verwendeten Lösungsmittel Dioxan, Benzol und Äthylalkohol wurden nach Standardmethoden¹³ gereinigt.

Chloramin T: Eine 0,1 n Stammlösung von Chloramin T wurde aus der frisch kristallisierten Substanz bereitet und deren Gehalt jodometrisch bestimmt. Die Lösung wurde in einer braunen Flasche aufbewahrt¹⁴.

Die *Sulfidlösung* wurde stets frisch bereitet und durch Alkohol (15 Vol%) stabilisiert¹⁵. Ihr Gehalt wurde jodometrisch festgestellt.

Alle anderen Reagentien waren käufliche p.A.-Produkte.

b) Oxydationen mit Chloramin T

5 ml der Standardlösung der betreffenden Schwefelverbindung in reinem Dioxan wurden mit 50 ml einer 0,1 n wäßrigen Lösung von Chloramin T zusammengefügt und mit 25 ml 2n HCl angesäuert. Nach 15 Min. wurde das nichtumgesetzte Chloramin T jodometrisch bestimmt¹⁴. Der Blindwert des Dioxans betrug weniger, als 0,1 ml einer 0,1 n Chloramin-T-Lösung entspricht.

Die Methode, die Schwefelverbindung in Benzol zu lösen und nach Zugabe der wäßrigen Reagenslösung mit Hilfe von Alkohol zu homogenisieren, ist für die Oxydation mit Chloramin T nicht zu empfehlen, da hohe Blind-

¹¹ M. Becke-Goehring, H. Jenne und E. Fluck, Chem. Ber. **91**, 1947 (1958).

¹² A. Meuwsen, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 226 (1953).

¹³ A. Weissberger, „Organic Solvents“ (Interscience, New York, 1955).

¹⁴ E. Bishop und V. J. Jennings, Talanta [London—New York] **1**, 197 (1958).

¹⁵ I. M. Kolthoff und R. Belcher, „Volumetric Analysis“ Vol. III, p. 295 (Interscience, 1957).

werte einen großen Verbrauch von Chloramin T durch die Lösungsmittel anzeigen.

c) *Hydrolysen*

Die Imide bzw. elementarer Schwefel wurden in 10 ml Dioxan gelöst und diese Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Alkali bzw. Säure bzw. Natriumsulfit versetzt. Nachdem die Reaktion zum Stillstand gekommen war, haben wir das erhaltene Reaktionsgemisch analysiert. Wir bedienten uns hierbei der von *Kurtenacker*¹⁶ angegebenen Methode für die Analyse von aus Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Polythionat bestehenden Gemischen. Der Gesamtschwefelgehalt der Lösung wurde nach Oxydation mit Brom und Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt. Die saure Hydrolyse wurde in einem passenden Mehrhals-Schliffkolben ausgeführt, so daß die gasförmigen Reaktionsprodukte (H_2S und SO_2) durch einen Strom reinen Stickstoffs ausgeblasen und in einer alkalischen Suspension von Cadmiumhydroxyd absorbiert werden konnten. Sie wurden anschließend jodometrisch bestimmt. In einigen Versuchen benutzten wir Benzol anstelle von Dioxan als Lösungsmittel und homogenisierten durch Alkoholzugabe. Die dabei erzielten Resultate unterschieden sich nicht von den mit Dioxan als Lösungsmittel erhaltenen.

Die Autoren danken Herrn Prof. *M. R. A. Rao* für das freundliche Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

¹⁶ *A. Kurtenacker*, „Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels“ (Stuttgart, 1938).