

Zur Konstitution des Thiosulfations in wäßriger Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik.

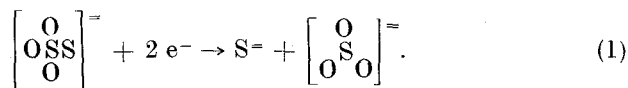
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 11. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Nov. 1953.)

Auf Grund eigener Ergebnisse sowie solcher aus der Literatur entspricht das Verhalten des Thiosulfations in wäßriger Lösung einem Aufbau aus einem inneren S-Atom mit der Oxydationszahl + 4 und einem äußeren S-Atom mit der Oxydationszahl 0.

Vor einigen Jahren konnte in eigenen Versuchen bei der Reduktion wäßriger Thiosulfatlösungen an einer Hg-Kathode die Bildung von *Sulfidionen* beobachtet werden. Eingehende Untersuchungen der Reduktion zusammen mit *F. Holzinger*¹ zeigten, daß sowohl an Hg als auch an anderen Metallkathoden stets *gleiche Mengen Sulfid und Sulfid* entstehen, nach dem Schema:



Auch die schon vor 80 Jahren beschriebene², von uns näher untersuchte Reduktion mit Na-Amalgam ergab jeweils gleiche Mengen Sulfid und Sulfid¹. In polarographischen Versuchen konnten wir wahrscheinlich machen, daß die Reduktion nicht primär als Ladungsaufnahme, sondern über Na- bzw. H-Atome verläuft. Andererseits kann aus dem Nichtauftreten des schon auf kleinste S-Konzentrationen ansprechenden Schwefelmaximums in den Polarogrammen^{3, 4} geschlossen werden, daß das Dissoziationsgleichgewicht: $\text{SSO}_3^{-} \rightleftharpoons \text{S} + \text{SO}_3^{-}$ sehr weit auf der linken Seite liegt, das heißt daß der Komplex SSO_3^{-} bei Zimmertemp. praktisch *nicht* dissoziiert ist. (In wäßriger Lösung werden auf Grund der 2. Dissoziationskonstante von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$\text{pK}^{\text{II}} \sim 1,5$] bei $\text{pH} > 3$ nur SSO_3^{-} -Ionen vorliegen.) Für eine relativ feste Bindung des äußeren

¹ N. Konopik und F. Holzinger. Wird demnächst in den Mh. Chem. veröffentlicht. Einzelheiten: Dissertation F. Holzinger, Universität Wien (1953).

² W. Spring, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1157 (1874).

³ E. Werner und N. Konopik, Mh. Chem. 83, 599 (1952). — N. Konopik und E. Werner, ibid. 83, 1187 (1952). — E. Werner, ibid. 83, 1369 (1952).

⁴ E. Werner und N. Konopik, Mh. Chem. 83, 1385 (1952).

Schwefels im SSO_3^- -Ion an den inneren spricht auch der Befund, daß sich aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallen mit siedendem Pyridin nur kaum nachweisbare Mengen S extrahieren lassen⁵.

Für die Struktur des Thiosulfations kann man aus den mitgeteilten Beobachtungen folgendes schließen. Erteilt man, wie üblich, dem inneren S-Atom im Thiosulfation die Oxydationszahl (O. Z.) + 6, dem äußeren S-Atom die O. Z. — 2, so würde es sich bei der fraglichen Reduktion, bei der äquimolare Mengen Sulfid und Sulfat gebildet werden, nur um eine Reduktion des inneren + 6wertigen Schwefels handeln können. Gegen diese Zuteilung spricht die Tatsache, daß sich Sulfat unter den angegebenen Bedingungen *nicht* reduzieren läßt. Wir haben aber schon vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht⁴, daß man ganz allgemein bei der Zuordnung von Oxydationszahlen in S-haltigen Komplexen vorsichtig sein muß; diese Feststellung hat sicherlich auch für das SSO_3^- -Ion Bedeutung. Auf Grund unserer Ergebnisse scheint es jedenfalls naheliegender, dem zentralen S-Atom des Thiosulfations die O. Z. + 4 und seinem äußeren S-Atom die O. Z. Null zuzuteilen. Reaktion (1) wäre hiernach auf die Reduktion des äußeren S-Atoms zurückzuführen.

Diese Ansicht kann auch durch andere, unabhängige Ergebnisse gestützt werden, die alle das gemeinsam haben, daß — im Gegensatz zum Namen: Thiosulfat — dieses Ion sich in seinem Verhalten weit mehr wie ein Abkömmling des Sulfitions als ein solcher des Sulfations erweist. Aus der umfangreichen Literatur seien hier besonders jene Ergebnisse herausgegriffen, die sich nicht aus chemischen Reaktionen, sondern aus physikalisch-chemischen Eigenschaften des SSO_3^- -Ions ableiten und somit Aussagen über das weitgehend ungestörte Ion in Lösung gestatten. Wenn auch jede einzelne dieser Arbeiten für sich allein nicht entscheidend sein kann, so ergeben sie in ihrer Gesamtheit doch ein klares und unseres Erachtens überzeugendes Bild.

a) Zunächst seien die bereits in großer Zahl ausgeführten *Austauschversuche mit ^{35}S* angeführt. Mit Hilfe geeigneter Herstellungsbedingungen kann man entweder das innere oder das äußere S-Atom im SSO_3^- markieren. Bemerkenswert ist vor allem, daß die beiden S-Atome *untereinander keinen Tausch* zeigen⁶. Dagegen tauschen SSO_3^- und SO_3^- bei etwa 90° rasch und vollkommen⁶. Bei Angebot eines geeigneten Partners kann also die S—S-Bindung sehr rasch reagieren. Aus der kinetischen Untersuchung dieses Austausches geht hervor, daß das *äußere* S-Atom, vermutlich über einen intermediären Komplex $[\text{=O}_3\text{SSSO}_3^-]$, von einem

⁵ Die Extraktion wurde freundlicherweise von Herrn Dr. E. Werner ausgeführt.

⁶ D. P. Ames und J. E. Willard, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 164 (1951). — Vgl. auch H. H. Voge und W. F. Libby, *ibid.* **59**, 2474 (1937) und H. H. Voge, *ibid.* **61**, 1032 (1939).

Sulfition auf das *andere* übergeht. Hiermit erscheint auch z. B. die sogenannte „Reduktion“ von Thiosulfat bei der Titration mit arseniger Säure in alkalischer Lösung besser verständlich, da hier einfach das äußere S-Atom vom Thiosulfation (= Sulfition + Schwefel) auf das Arsenition übergeht. Schon *R. F. Weinland*⁷ ist es gelungen, die entsprechenden Salze (Natriumsulfit, Na-Monothioarsenat) zu isolieren. Sicherlich lassen sich auch noch andere ähnliche Reaktionen von SSO_3^- auf den Übergang des äußeren S-Atoms zurückführen.

Daß Thiosulfat und markierter, kolloider S bei Zimmertemp. nicht in nachweisbarem Ausmaß austauschen⁸, ist vermutlich auf Reaktionsträgheit des elementaren S und damit auf zu niedere Versuchstemperatur zurückzuführen. Der vielleicht weniger zu erwartende Austausch zwischen Thiosulfat- und Sulfidionen bei höherer Temperatur⁶ läßt sich ebenfalls durch Übergang eines S-Atoms vom Sulfition auf das Sulfidion erklären, wobei es zur intermediären Bildung von Disulfidion kommen kann, dessen S-Atome bekanntlich unmittelbar austauschen. Alle erwähnten Befunde sprechen also für leichte Abgabe eines neutralen S-Atoms bei ungeänderter Ladung des zentralen S-Atoms.

b) Die *Ionenrefraktion* $R_{\text{SSO}_3^-}$ wurde erstmalig von *G. Spacu* und *E. Popper*⁹ gemessen, aber unter Benützung eines falschen R_{Cl^-} -Wertes berechnet. Bei der kürzlich ausgeführten Neuberechnung durch *A. A. Grinberg*¹⁰ wurden für die in Frage kommenden Anionen folgende Werte gefunden: $R_{\text{SSO}_3^-} = \dots 17,114$; $R_{\text{SO}_3^{2-}} = \dots 13,389$; $R_{\text{SO}_4^{2-}} = \dots 14,527$. Für freies S^{2-} -Ion kann ein Wert $> 18,9$, für neutralen S ein Wert von 5,3 abgeleitet werden. Durch Subtraktion des $R_{\text{SO}_3^{2-}}$ -Wertes von dem für SSO_3^- erhält man für den R-Wert des äußeren S im SSO_3^- -Ion 3,7 (bei Berechnung über $R_{\text{SO}_4^{2-}}$ etwa 6), also ganz *wesentlich* kleinere Zahlen als für freies S^{2-} -Ion und etwa so groß wie die Zahl für neutralen S. Dieser Befund spricht nach *Grinberg* eindeutig dafür, daß das Thiosulfation als Verbindung aus Sulfit und elementarem S aufzufassen ist.

c) Über die *röntgenographisch ermittelte Struktur* des SSO_3^- -Ions im Kristallgitter des $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lag zunächst eine nicht ausführlicher publizierte Angabe¹¹ vor, daß es ein ebener Komplex sei. Diese Ermittlung ist überholt durch eine neuere vollständige Strukturbestimmung an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (*Patterson-Diagramme* und *Fourier-Synthese*) von *P. G. Taylor* und *C. A. Beevers*¹²; hiernach ist das Ion tetraedrisch ge-

⁷ *R. F. Weinland* und *A. Gutmann*, Z. anorg. Chem. **17**, 409 (1898).

⁸ *R. Muxart*, *B. Boscardin*, *P. Daudel* und *P. Wenger*, J. chim. phys. **47**, 606 (1950).

⁹ *G. Spacu* und *E. Popper*, Z. physik. Chem. **184**, 367 (1939).

¹⁰ *A. A. Grinberg*, Zhur. Priklad. Khim. **21**, 425 (1948); ref. Chem. Abstr. **42**, 8567 f (1948).

¹¹ *N. A. Brunt*, Dissertation Leyden (1946); siehe auch Anm. 16.

¹² *Acta Crystallogr.* (Copenhagen) **5**, 341 (1952); ref. Chem. Abstr. **46**, 7393 i (1952).

baut mit folgenden Abständen: S—O (Mittelwert) 1,48 Å; S—S aber nur 0,97 Å. Dieser sehr geringe Wert weist auf starken Doppelbindungscharakter der S—S-Bindung hin, deren Reaktionsfähigkeit sich am einfachsten durch Bildung instabiler Anlagerungsverbindungen und deren Aufspaltung deuten läßt.

d) Die *Lichtabsorption*¹³ wäßriger Thiosulfatlösungen zeigt keine diskreten Linien oder deutliche Banden, sondern nur einen, allerdings langwelliger als bei Sulfit oder Sulfat einsetzenden Endanstieg der Absorption im Ultraviolett.

Während *Ultrarotspektren*¹⁴ bisher nur an einer Reihe von *festen* Thiosulfaten gemessen wurden, liegen bereits einige Arbeiten über *Ramanspektren* von Lösungen¹⁵ vor, wenn auch erst in jüngster Zeit Aufnahmen mit polarisiertem Licht ausgewertet wurden¹⁶. So fanden *H. Gerding* und *K. Eriks*¹⁶ gute Übereinstimmung zwischen den mit einem Tetraedermodeil berechneten und den von ihnen gefundenen Frequenzen und sehen darin eine Bestätigung ihrer Zuordnung. Sie geben als Kraftkonstanten folgende Werte der Valenz- (Streck-) Schwingungen an: $f(\text{S—O}) \dots 6,3 \cdot 10^5$; $f(\text{S—S}) \dots 4,62 \cdot 10^5$ dyn/cm. Das Thiosulfation hat demnach auch in Lösung tetraedrische Struktur mit dem äußeren S-Atom am Scheitel. Auch die Analyse der Molekülspektren zeigt, daß die S—S-Bindung starken Doppelbindungscharakter besitzt; wie unter c erwähnt, versteht man hiermit gut, daß sie besonders leicht angegriffen wird.

e) Zuletzt seien die Messungen der *Röntgenfluoreszenzspektren* von *A. Faeßler* und *M. Goehring*¹⁷ diskutiert. Die Autoren stellten fest, daß das Spektrum von SSO_3^- in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ein Triplett enthält (vgl. Abb. 1), und schließen daraus auf verschiedene O. Z. der S-Atome. Sie sehen darin einen Beweis für die „Sulfation-Ähnlichkeit“ des Thiosulfations. Doch passen ihre Ergebnisse auch gut zu unserer Auffassung. Trägt man nämlich die entsprechenden Linien untereinander auf, so erkennt man deutlich, daß die kurzwelligste α_1 -Linie von SSO_3^- am nächsten der α_1 -Linie des Sulfitions liegt und daß die überlagerte Linie α_2/α_1 von SSO_3^- zwischen der α_2 -Linie des Sulfits und der α_1 -Linie des elementaren S (bzw. S^0) liegt und nicht zwischen den entsprechenden

¹³ *L. Lorenz* und *R. Samuel*, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 219 (1931). — *H. Ley* und *E. König*, *ibid.*, Abt. B **41**, 365 (1938).

¹⁴ *R. Duval* und *J. Lecomte*, C. r. acad. sci., Paris **213**, 998 (1941).

¹⁵ *P. Pringsheim* und *M. Yost*, Z. Physik **58**, 1 (1929). — *H. Nisi*, Japan. J. Phys. **5**, 119 (1929); **7**, 1 (1931); ref. Chem. Zbl. **1930 I**, 3644; **1932 II**, 2427. — *J. P. Mathieu* in Anm. **14**. — *J. Gupta* und *M. P. Guha*, Proc. Nat. Inst. Sci., India **7**, 267 (1941); ref. Chem. Abstr. **42**, 7636 a (1948). — *C. Vassas-Dubuisson*, C. r. acad. sci., Paris **228**, 1712 (1949).

¹⁶ Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 659 (1950).

¹⁷ Naturwiss. **39**, 169 (1952).

Linien für SO_4^- und S^- . Daß die langwellige α_2 -Linie von SSO_3^- nahe bei der α_2 -Linie für S^- liegt, kann darauf zurückgeführt werden, daß die beiden negativen Überschußladungen des Ions über den ganzen Komplex verteilt sind und damit auch dem nullwertigen S im SSO_3^- -Ion eine gewisse negative Ladung zukommt. Eine Stütze für diese Annahme

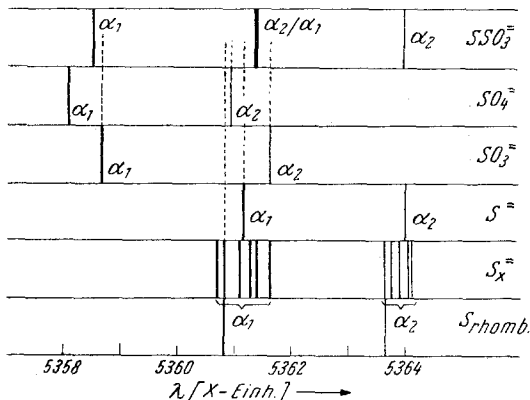


Abb. 1. S-K α -Spektrum von Thiosulfat, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Polysulfiden und element. Schwefel.

bedeutet die Tatsache, daß alle bis jetzt untersuchten Polysulfide, in denen man rein formal negativ geladene und neutrale S-Atome nebeneinander anzunehmen hätte, jeweils nur *ein* Dublett zeigen, das mehr oder weniger gegen die Linien von S^- verschoben ist; dies spricht dafür, eine mittlere Gleichwertigkeit der S-Atome in Polysulfiden anzunehmen.

Mit der oben bereits angedeuteten, gebotenen Vorsicht bei der Zuordnung bestimmter O. Z. in S-haltigen Komplexen kann also zusammenfassend festgestellt werden, daß das bekannte experimentelle Verhalten des SSO_3^- -Ions für die Zuteilung der O. Z. + 4 an das zentrale und Null an das äußere Schwefelatom spricht.