

沈降 硫黃 製造에 있어서의 Hexatomic Sulfur의 Octatomic Sulfur로의 變換에 관한 研究 (II)

羅 雲 龍·姜 化 秀

서울대학교 藥學大學

(Received July 12, 1983)

Woon Lyong Lah and Wha Soo Kang

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

Studies on the Conversion of Hexatomic Sulfur to Octatomic Sulfur in the Manufacture of the Precipitated Sulfur (II)

Abstract—In the manufacture of precipitated sulfur calcium pentasulfide (CaS_5 , main product) and calcium thiosulfate (CaS_2O_3 , by-product) are decomposed simultaneously by hydrochloric acid into coarse (not being uniform) particle-size products. To improve this drawback, calcium thiosulfate was prepared directly without making calcium pentasulfide and obtained S_6 by the acid-decomposition. In the conversion of hexatomic sulfur to octatomic sulfur, the polymerization and the depolymerization were observed by using purification method. The conversion of S_6 to S_8 is proceeded by two steps. The first step reaction is affected by impurities (especially SO_2 and H_2S). Hexatomic sulfur is inert to triethylamine for the time being by purification, and thereafter a slow conversion to polymeric and then to octatomic sulfur occurs. Instead of calcium pentasulfide, the acid decomposition of calcium thiosulfate has several advantages; uniformity of particle-size of product, increase of yield, and simplicity of procedure.

Hexatomic sulfur는 Engel¹⁾ 및 Aten²⁾에 의하여 처음 製造되었으며 Whitfield³⁾와 Meguerian⁴⁾에 의하여 性質이 究明되었다.

이것의 分子量은 cryoscopic method에 의하여 측정되었으며 Frenzel 및 Whitfield⁵⁾는 X-ray diffraction method로 hexatomic formula를 同定하였다. 또한 sodium thiosulfate 용액의 酸分解에 대하여 많은 研究⁶⁻¹⁵⁾가 이루어졌으며 이들 一連의 研究는 colloidal solution의 物理化學的發展⁶⁻⁹⁾에 중요한 역할을 하였으며 특히 La Mer¹²⁻¹⁵⁾ 등은 sodium thiosulfate solution의 酸分解에 대한 kinetic result를 mechanistic basis에서 해석하였다. 즉, 硫黃生成의 初速度를 $k(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)^{3/2}(\text{HCl})^{1/2}$ 로 정하고 硫黃原子에서의 nucleophilic displacement를 이용하여 이들 반응이 實驗値와 일치 함을 증명하고 rate law를 유도하였다.

Bartlett¹⁶⁻¹⁹⁾ 등은 sodium thiosulfate의 鹽酸分解에 의해서 생성된 hexatomic sulfur가 octatomic sulfur로 變換됨을 보고 하였는데 $\text{S}_6 \rightarrow \text{S}_8$ conversion은 S_6 의 polymerization²²⁾과 그 다음의 S_8 으로의 depolymerization에 의해서 進行된다는 것이다. 兩反應은 triethylamine에 의하여 加速되는데 兩反應段階는 sample 사이에서 뿐만 아니라 같은 實驗間에도 서로 關係성이 없는 큰 차이를 나타내는데 이것은 결국 amine 존재하에 높은 thiophilic reagent인 HS^- 와 HSO_3^- 를 생성하는 S_6 sample의 不純적인 불순물인 H_2S 와 SO_2 때문인 것으로 생각되는데 이것이 triethylamine 존재시

소량의 triethylammonium hydrosulfide나 bisulfide를 생성하고 이들이 $S_6 \rightarrow S_8$ conversion의 사실상의 catalyst가 되는 것이다. 여기에 S_6 의 특수한 精製法¹⁹⁻²¹⁾을 사용하여 triethylamine에 얼마간 不活性인 S_6 를 제조하여 H_2S 나 SO_2 존재하의 이 물질의 敏感性을 확인할 수 있다.

또한 既存의 沈降硫黃製法은 石灰乳에 硫黃을 작용시켜 일단 多硫化物인 calcium pentasulfide (calcium thiosulfate 副生)를 만들고 이것을 鹽酸分解하여 硫黃을 沈降시키는데 이 때 鹽酸이 과량으로 작용하면 副生한 calcium thiosulfate도 분해하여 여기서도 硫黃이 석출하여 兩者가 서로 혼합되어 粒子度가 고르지 못한 製品이 생성되는 短點이 있으며 또한 CaS_5 와 CaS_2O_3 의 生成比率이 2:1이므로 yield가 떨어진다. 이에 著者들은 $Ca(OH)_2 + S + SO_2 \rightarrow CaS_2O_3 + H_2O$ 反應에 의하여 石灰乳에 硫黃을 懸濁시키고 이에 SO_2 를 직접 도입하여 전체를 calcium thiosulfate로 만들어 이를 冷時 鹽酸分解하여 여기서 생긴 沈降硫黃을 原料로 하여 triethylamine에 얼마동안 不活性인 S_6 를 제조하여 이를 이용하여 S_6 가 S_8 로 변하는 과정에 있어서의 catalyst의 影響을 관찰함으로써 그 conversion mechanism을 究明하고 나아가서는 沈降硫黃製造의 最適條件을 把握하고자 다음과 같은 實驗을 통하여 몇가지 知見을 얻었다.

實驗 方法

Calcium Thiosulfate의 製造— $Ca(OH)_2 + S + SO_2 \rightarrow CaS_2O_3 + H_2O$ 의 反應式에 의거하여, 水酸化칼슘 40g을 100ml beaker에서 증류수 50ml에 녹이고(A溶液) 다른 1000ml beaker에 精製硫黃 52g을 담고 증류수 250ml를 부어 硫黃의 덩어리가 생기지 않게 攪拌하여 잘 懸濁시킨다(B溶液).

(A) 溶液을 (B)溶液에 부어 잘 교반하면서 90分정도 sand bath 상에서 boiling시킨다. 反應液이 橙赤色으로 변하면 冷却시켜 常溫으로 한 다음 SO_2 gas를 통하면 용액은 노란색을 거쳐 우유 빛갈로 변하는데 이때 SO_2 gas 導入을 중지하고 濾過하여 濾液을 $60^\circ C$ 以下에서 減壓濃縮시켜 $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ (62.5g)을 얻었다.

Hexatomic Sulfur의 製造—12N-HCl 200ml (2.4mole)을 500ml three-neck round-bottom flask에 담고 여기에 saturated calcium thiosulfate 溶液 50ml(0.2mole)이 들어있는 dropping funnel, stirrer, 및 thermometer를 부착시킴. Flask를 ice-methanol bath속에 담그고 교반을 시작함. 鹽酸의 溫度가 $-15^\circ C$ 로 내려갔을 때 calcium thiosulfate 溶液을 약 2分內에 빨리 滴下함(너무 빨리 가하면 反應熱로 말미암아 溫度가 급속히 上昇한다). 滴下가 끝난후 1分間 더 교반하고 이를 速히 suction filtration하고 ice bath속에서 냉각시킨 flask에 받음. 이 無色澄명한 濾液을 원래의 反應 flask에 옮기고 toluene 100ml을 가하여 40分間 맹렬히 교반하는데 이때 混液은 室溫으로 되돌아가고 黃色이 된다. Toluene층을 分離한 다음 無水黃酸마그네슘에 의하여 건조시키고 밀봉하여 $-25^\circ C$ refrigerator에서 1주일 저장하여 orange yellow의 S_6 結晶을 얻었다(700mg).

Hexatomic Sulfur의 精製— S_6 結晶을 benzene에 용해함(100mg/l). 이 benzene 溶液을 다음과 같은 순서로 세척하였음. ① 증류수, ② 10%- KI_3 수용액 (benzene층이 요오드에 의하여 pink색으로 될 때까지). ③ 10%- KI 수용액, ④ 증류수, ⑤ 5%- $Pb(OAc)_2$ 수용액, ⑥ 증류수, ⑦ 5%- KOH 수용액, ⑧ 증류수 無水黃酸마그네슘으로 건조시킨 다음 즉시 實驗에 사용하였다.

Hexatomic Sulfur의 確認— S_6 結晶을 정확하게 무게를 단 후 benzene에 녹이고 정제한 다음 300m μ 에서 molar absorption coefficient를 구하여 비교하였다.

Photo Sulfur의 製造— S_8 을 benzene에 녹여 0.01M 溶液을 만들고 200volt 水銀燈으로 5時間 照射시켜 제조하였다.

實驗結果 및 考察

Hexatomic Sulfur의 確認—U.V. Spectrum은 280nm에서 340nm까지는 거의 直線으로 나타났으며 300nm 근처에서 조금 傾斜가 급하게 나왔고 300nm에서의 molar absorption coefficient는 181/gatom으로 나왔다.

S₆, S₈, S*의 Spectral Properties—Fig. 1은 S₆, S₈, S* (S₈을 benzene에 녹인후 水銀燈으로 照射한 것)의 absorption spectrum을 나타낸 것으로서 여기서 extinction coefficient는 濃度單位로 liter 당 gram-atomic weight를 사용하여 계산하였으므로 어떤 垂直線과 교차하는 點들은 같은 量의 세가지 형태의 硫黃의 relative light absorption을 나타낸다.

350nm부근에서 S₈와 S₆의 isosbestic point가 나타나고 300nm부근 S₈와 S*의 isosbestic point가 나타나는데 이 波長으로 세가지 형태의 硫黃사이의 interconversion을 調査할 수 있다. 즉, S₈와 S₆의 isosbestic point에서 absorbance가 2중으로 나타나면 S*의 存在를 알 수 있고 S₈와 S*의 isosbestic point에서는 S₆의 유무를 알 수 있다.

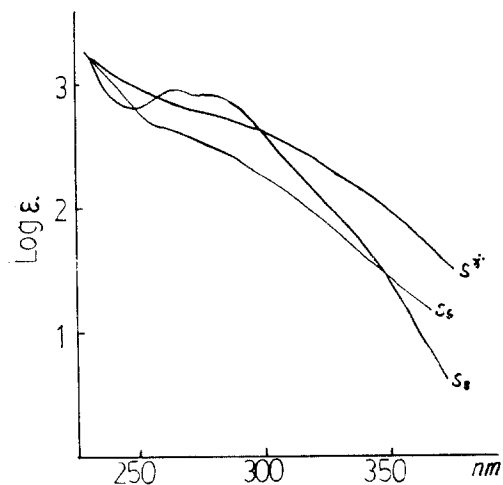


Fig. 1-UV spectra of S₆, S₈, and S*.

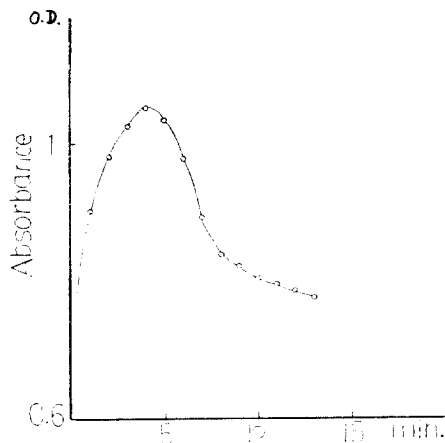


Fig. 2-Optical density near the isosbestic point of S₆ & S₈. [S₈]: 7.98 × 10⁻³M, [Et₃N]: 5.8 × 10⁻²M T:15°C

S₆→S₈ Conversion의 Spectroscopic Studies—(1) Polymerization 段階 : S₆→S₈ conversion에서 intermediate를 거치지 않는다면 S₆와 S₈의 isosbestic point (348nm)에서는 反應이 진행되는 동안 optical density의 변화가 없을 것이다.

Fig. 2는 S₆와 S₈의 isosbestic point에서 時間에 따른 optical density의 변화를 測定한 것으로 硫黃과 triethylamine을 섞은 후 optical density가 갑자기 증가하였다가 다시 감소함을 알 수 있다. 그러므로 S₆→S₈ conversion은 어떤 intermediate를 거쳐서 진행된다는 것이 명백하다.

Fig. 3은 S₈와 S*의 isosbestic point(300nm)에서의 optical density의 변화를 測定한 것으로서 S₆의 특성값에서 polymeric sulfur의 특성값까지 증가하였고 더 이상의 변화는 관찰되지 않았다. 그러므로 S₆가 급격히 polymeric sulfur로 polymerization됨을 알 수 있다.

그리고 Table I에서는 S₆와 S₈의 isosbestic point에서 각각 다른 4가지 S₆ samples를 調査한 바 maximum absorption에 도달하는 시간은 0.9분에서 3.8분으로 약 4배 정도의 差異가 생기는데

Table I—Conversion of S_6 to S_8 observed¹ by optical absorbance.

	Concentration of S_6	Dmax	Minutes to max
A	7.97×10^{-3}	1.16	2.1
B	7.85×10^{-3}	1.14	0.9
C	8.13×10^{-3}	1.07	2.5
D	8.02×10^{-3}	1.12	3.8

$[\text{Et}_3\text{N}]$: $5.8 \times 10^{-2}\text{M}$

T: 15°C

이는 S_6 의 보편적인 不純物인 H_2S 와 SO_2 의 影響이 아닌가 생각된다.

(2) Depolymerization 段階: Fig. 4는 S_6 와 S_8 의 isosbestic point (348nm)에서의 S_8 를 수은등으로 照射시켜 생성된 polymeric sulfur의 optical density의 변화를 時間에 대하여 나타낸 것으로 서서히 減少함을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 1, 2, 3, 4로부터 S_6 가 polymeric sulfur로 polymerization되었다가 安定된 형태인 S_8 로 depolymerization됨을 알 수 있다.

Co-catalyst의 影響—Fig. 5는 S_6 를 benzene에 녹여서 精製한 것의 S_8 와 S^* 의 isosbestic point (300 μ)에서의 optical density의 변화를 나타낸 것으로 triethylamine을 加한 후 약 15分間の induction period가 나타났다. 이 유도기를 이용하여 SO_2 와 H_2S 의 영향을 調査할 수 있었다. Polymerization rate에 있어서의 극단적인 多樣性은 觸媒作用이 濃度가 조절된 amine만에 의해서 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

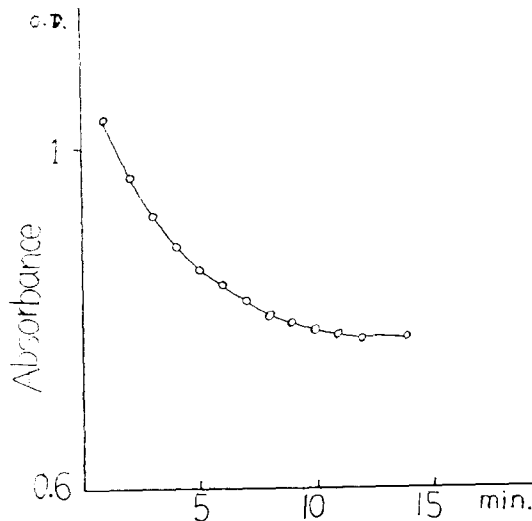


Fig. 4—Optical density at the isosbestic point of S_6 & S_8 . $[S_6]$: $8.01 \times 10^{-3}\text{M}$

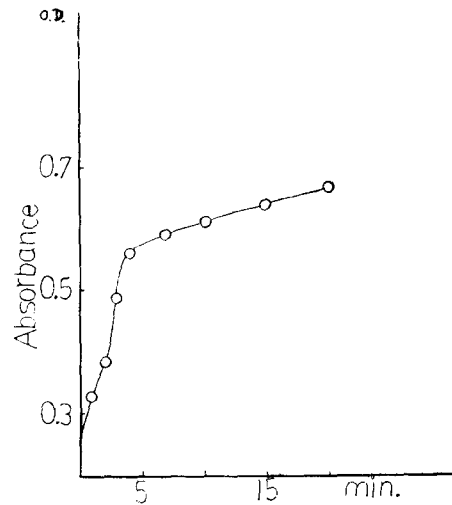


Fig. 3—Optical density at the isosbestic point of S_8 & S^* . $[S_6]$: $1.36 \times 10^{-3}\text{M}$ $[\text{Et}_3\text{N}]$: $5.8 \times 10^{-2}\text{M}$ T: 15°C

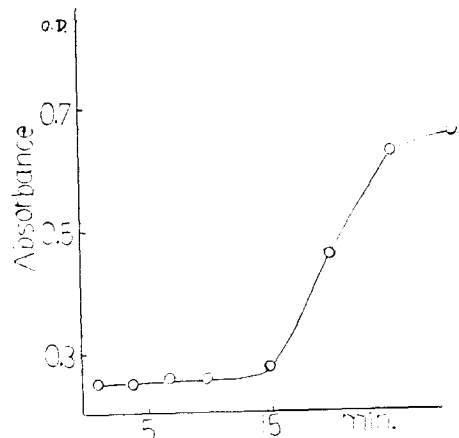


Fig. 5—Optical density at the isosbestic point of S_3 & S^* . purified $[S_6]$: $1.36 \times 10^{-3}\text{M}$ $[\text{Et}_3\text{N}]$: $5.8 \times 10^{-2}\text{M}$ T: 15°C

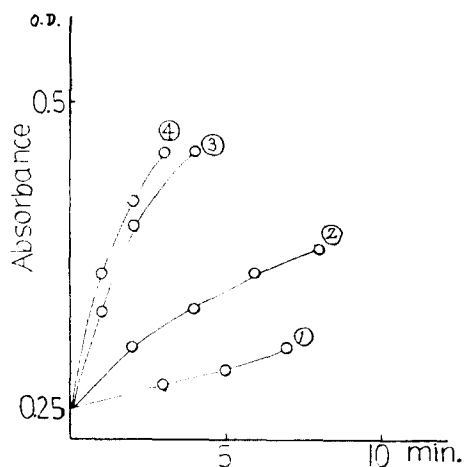


Fig. 6-Optical density according to $[\text{SO}_2(\text{Et}_3\text{N})$ complex]. ① $1.32 \times 10^{-5}\text{M}$ ② $5.13 \times 10^{-5}\text{M}$ ③ $5.37 \times 10^{-4}\text{M}$ ④ $1.73 \times 10^{-3}\text{M}$ $[\text{S}_8]: 1.34 \times 10^{-3}\text{M}$ $[\text{Et}_3\text{N}]: 4.12 \times 10^{-2}\text{M}$ $T: 15^\circ\text{C}$

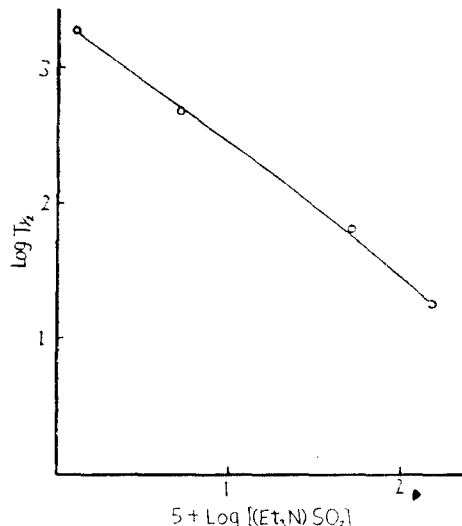


Fig. 7-Effect of addition of SO_2 on the T.E.A. catalyzed polymerization of S_8 in benzene. $T: 15^\circ\text{C}$

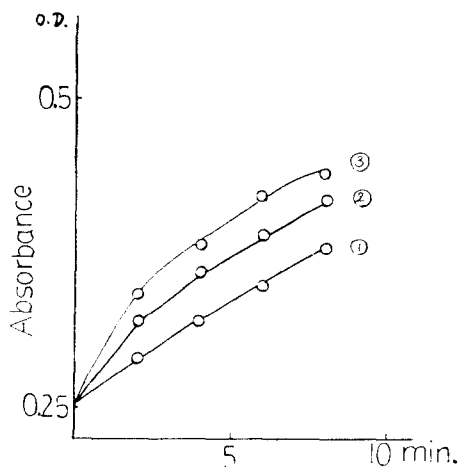


Fig. 8-Optical density according to $[\text{H}_2\text{S}]$ concentration. ① $0.14 \times 10^{-5}\text{M}$ ② $0.72 \times 10^{-5}\text{M}$ ③ $1.58 \times 10^{-5}\text{M}$ $[\text{S}_8]: 1.34 \times 10^{-3}\text{M}$ $[\text{Et}_3\text{N}]: 4.12 \times 10^{-2}\text{M}$ $T: 15^\circ\text{C}$

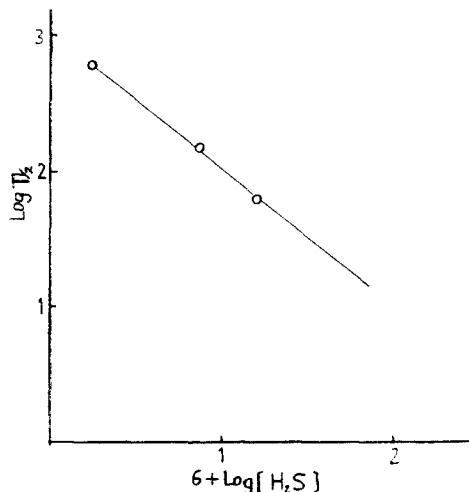


Fig. 9-Effect of addition of H_2S on the T.E.A. catalyzed polymerization of S_8 in benzene. $T: 15^\circ\text{C}$

SO_2 , H_2S 등은 thiosulfate의 acidification 동안에 생성되므로 S_8 의 불純物로 생각되는데, polymerization의 사실상의 catalyst는 triethylamine과 아주 低濃度の SO_2 , H_2S 등과의 作用으로 생성되는 물질이라고 생각된다. 그래서 이 유도기를 이용하여 SO_2 와 H_2S 를 임의로 넣어서 그 效果를 調査하였다. triethylamine에 SO_2 gas를 도입하면 triethylamine SO_2 complex의 結晶이 생성되므로 도입하는 SO_2 의 精確한 量을 알 수 있으며 H_2S 는 benzene의 H_2S stock solution을 製조하여 희석해서 첨가하였다. S_8 의 濃度は $1.34 \times 10^{-3}\text{M}$, triethylamine의 濃度は $4.12 \times 10^{-2}\text{M}$ 로 고정시

켰으며 溫度는 15°C를 유지하였다. 또한 O₂의 영향을 줄이기 위하여 S₆를 精製한 후 이를 branched-flask에 담고 窒素 gas를 넣은 풍선을 입구에 달아 flask의 가지끝을 봉하였다.

Fig. 6는 triethylamine-SO₂ complex의 濃度에 의한 4가지 용액의 時間에 따른 optical density의 변화를 나타낸 것으로 濃度가 커질수록 反應은 더 급격히 일어남을 알 수 있으며 Fig. 7은 log(triethylamine-SO₂ complex)에 대한 log(half-life)로 표시한 graph이며 이는 直線을 나타내고 있다.

Fig. 8은 H₂S의 濃度에 따른 3가지 溶液의 時間에 대한 optical density의 변화를 나타낸 이 역시 H₂S의 濃度가 커질수록 反應이 더 급격히 일어남을 알 수 있다. 또한 Fig. 9은 log[H₂S]에 대한 log[half-life]를 나타낸 것으로 역시 直線이다. 그러므로 Fig. 6, 7, 8, 9로부터 H₂S나 SO₂ 같은 소량의 S₆의 불순물이 triethylamine과 작용하여 사실상의 catalyst가 생성된다고 생각된다.

結 論

1. S₆→S₈ conversion은 2 steps로 進行되며 1st step의 反應은 不純物(특히 H₂S 및 SO₂)의 영향을 크게 받는다. 그러므로 H₂S와 SO₂는 1st step反應의 co-catalyst로 作用한다.

2. 沈降硫黃製造에 있어서 CaS₅를 거치지 않고 전부 CaS₂O₃를 만들어 이를 鹽酸分解하는 것이 다음과 같은 長點이 있다. 즉. (1) 製品粒子度의 均一性(CaS₅ 및 CaS₂O₃의 각각의 동시 酸分解에 의해서 生成되는 製品의 粒子度の 不均一성이 없음) (2) 收得量增大(CaS₅와 CaS₂O₃의 2:1 生成率在 없음) (3) 操作의 簡便性(副生 CaS₂O₃의 分解防止를 위한 鹽酸量調節이 필요없음)

3. Purification에 의하여 triethylamine에 오랜동안 不活性인 S₆를 製造할 수 있었으며 이 제조법을 사용하여 co-catalyst인 H₂S와 SO₂를 임의로 넣어 그 영향을 調査하였던 바 H₂S와 SO₂는 S₆의 polymerization에 강력한 co-catalyst임을 알 수 있었다.

文 獻

1. M. Engel, *Compt. Rend.*, **112**, 866(1891).
2. A.M. Aten, *Z. physik. Chem.*, **88**, 381 (1914).
3. R.E. Whitfield, *Thesis*, Harvard University (1949).
4. P.D. Bartlett and G. Meguerian, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3710 (1956).
5. C. Frondel and R.E. Whitfield, *Acta Cryst.*, **3**, 242 (1950).
6. G. Oster, *J. Colloid. Sci.*, **2**, 291 (1947).
7. E.M. Zaister and V.K. LaMer, *J. Colloid. Sci.*, **3**, 571 (1948).
8. V.K. LaMer and A.S. Kenyon, *J. Colloid. Sci.*, **2**, 257 (1947).
9. I. Johnson and V.K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1184 (1947).
10. H. Landolt, *Ber.* **16B**, 2958 (1883).
11. G. Foussereau, *Ann. Chim. Phys.*, **15**, 533 (1883).
12. J. Scheffer and F. Böhm, *Z. Anorg. Chem.*, **183**, 151(1929).
13. H. Bassett and R.G. Durrant, *J. Chem. Soc.*, 1401(1927).
14. C.K. Jablczynski and Z. Warszawaka, *Bull. Soc. Chim. France*, **39**, 409(1926).
15. R.H. Dineger, R.H. Smellie, and V.K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2050 (1951).
16. P.D. Bartlett and R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2513 (1958).
17. P.D. Bartlett, G. Lohaus, and C.D. Weis, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5064(1958).
18. P.D. Bartlett, E.F. Cox, and R.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 103(1961).
19. P.D. Bartlett, A.K. Colter, R.E. Davis, and W.R. Roderick, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 109 (1961).
20. P.D. Bartlett and W.R. Roderick, *Inorg. Syn.*, **8**, 100(1966).
21. L.L. Hawes, *Nature* **198**, 1267 (1963).
22. F. Fairbrother, G. Gee, and G.T. Merrall, *J. Polymer Sci.*, **16**, 459 (1955).