

baren Substanzmengen, die man bei künstlichen Atomumwandlungen erhält, in möglichst trägerfreier Form zu gewinnen. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die chemischen Trennungsmethoden sich hierbei von einer erstaunlichen Leistungsfähigkeit erweisen.

Daß die Frage nach den Gesetzen, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden, selbst für Zweistoffsysteme noch nicht voll gelöst ist, wurde schon besprochen. Diese Frage ist durch eine bloße Statistik, welche Verbindungen existieren und welche nicht, nicht zu lösen. Durch Erkundung der energetischen Verhältnisse muß geklärt werden, welches die unter Gleichgewichtsbedingungen beständigen Stoffe sind und welche zwar durch die Kunst des Chemikers hergestellt werden können, aber an sich instabil sind. Zum andern muß die „Konstitution“ der Stoffe eingehend erforscht werden, was in der Regel nur durch physikalische Methoden möglich ist; durch die Heranziehung möglichst vielseitiger Methoden lassen sich die Ergebnisse vertiefen und erweitern. Das Zentralproblem bilden hier die festen Stoffe, bei denen man durch die Röntgenanalyse jetzt wenigstens die Schwerpunktslagen der Atome feststellen kann. Es muß jedoch mit Nachdruck betont werden, daß damit nur ein erster Schritt getan ist und daß erst durch die Anwendung sehr vieler physikalischer Methoden die Elektronenzustände wirklich geklärt werden können.

Mit der Fragestellung und Aufklärung der „Gleichgewichtsverbindungen“ ist jedoch nur eine Teilaufgabe gelöst; ein nicht unbeträchtlicher Anteil der Forschungsarbeit auf dem Gebiet der anorganischen Chemie wird auf die instabilen Verbindungen verwendet, deren Erforschung sowohl wegen ihrer technischen Bedeutung als auch aus systematischen Gründen wichtig ist. Eine besondere Bedeutung besitzen die aktiven Zustände der Materie, weil diese sowohl wissenschaftlich als auch vor allem praktisch (Katalyse!) eine besondere Bedeutung besitzen. Hierher gehören auch wesentliche Teile der Kolloidchemie; denn die Probleme der Kolloidchemie betreffen ja nicht nur physikalisch-chemische, sondern vor allem auch stoffliche Fragen, die zum großen Teil zur anorganischen Chemie gehören.

Von besonderer Bedeutung für die Zukunft erscheint die Entwicklung einer Chemie der Oberflächen, für die Ansätze vorhanden sind. Freilich ist auf diesem Gebiet mit chemischen Methoden allein kaum weiterzukommen; eine enge Zusammenarbeit von Chemiker und Physiker ist hier Grundvoraussetzung für erfolgreiches Arbeiten. In diesen Fragenkomplex gehört auch die Topochemie.

Neben der Erkenntnis der Zustände der Stoffe interessieren ihre chemischen Umsetzungen. Diese

wurden früher in der anorganischen Chemie fast ausschließlich in wässriger Lösung durchgeführt. Auch heute ist die Chemie der wässrigen Lösungen keineswegs erschöpft; so ist z. B. in jüngster Zeit eine Reihe neuartiger Trennungsvorgänge entwickelt worden. Darüber hinaus sind in den letzten Jahrzehnten in immer steigendem Maße andere Lösungsmittel herangezogen worden; die Chemie der „nichtwässrigen Lösungen“ hat sicherlich noch eine große Zukunft vor sich. Vor allem aber bemüht man sich, die nivellierenden Einflüsse von Lösungsmitteln ganz auszuschließen und Reaktionen in der Schmelze und im festen Zustande durchzuführen, was wiederum von erheblichem technischen Interesse ist. Noch immer steht im Vordergrund die Untersuchung der Endprodukte; die Erforschung des Verlaufs der Reaktionen ist noch in den Anfängen.

Die bisher genannten Aufgabenkreise betreffen zum großen Teil Probleme, bei denen chemische und physikalische Fragestellungen und Methoden sich aufs engste berühren. Die Grenzen zwischen anorganischer und physikalischer Chemie, ja zwischen Chemie und Physik fallen hier immer mehr; in steigendem Maße durchdringen sich diese beiden großen Gebiete der Naturwissenschaften und befruchten sich gegenseitig. Daneben gibt es Fragestellungen, die von einer ganz anderen Seite herkommen, nämlich von der Geologie. Was letzten Endes die lebende Welt für die organische Chemie ist, das sind für die anorganische Chemie die stofflichen Vorgänge in der Erde, insbes. in der Erdkruste. Sie liefert uns die Rohstoffe für Wissenschaft und Technik; die Gewinnung dieser Stoffe, vor allem der Metalle in den „Hütten“, ist eine Technik von Jahrtausende alter Tradition. Die hier gesammelten Kenntnisse und Erfahrungen sind wissenschaftlich durchaus noch nicht ausgeschöpft. Freilich erfordert die Bearbeitung von Fragen der Hüttenchemie eine Beschäftigung mit sehr verwickelten Systemen. Die Geochemie verlangt zudem zum Teil Untersuchungen bei extremen Bedingungen von Druck und Temperatur, für die noch Pionierarbeiten zu leisten sind.

Diese kurzen Hinweise zeigen, welche großen Probleme auf dem Gebiete der anorganischen Chemie noch zu lösen sind. Wir können mit Befriedigung feststellen, daß Deutschland auf diesem Zweige der Wissenschaft heute die unbestrittene Führung besitzt. Außer Schweden gibt es kein Land, in dem auf dem Gebiet der anorganischen Chemie ähnlich intensiv und erfolgreich gearbeitet wird wie in Deutschland. Zu denen, die diese Vormachtstellung gewonnen haben, gehört nicht zuletzt auch Wilhelm Biltz!

[A. 40.]

W. Klemm.

## Neuere Ergebnisse der Schwefel-Chemie

Von Prof. Dr. H. STAMM und Doz. Dr. M. GOEHRING

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts d. Univ. Halle

Die Schwefelsauerstoffsäuren und den Schwefelwasserstoff kann man als Grundkörper der gesamten Schwefel-Chemie betrachten; denn die meisten übrigen Schwefel-Verbindungen lassen sich als Derivate davon auffassen, wie die folgende Tabelle (Seite 53) zeigt.

An dieser Zusammenstellung fällt sofort auf, daß von den Grundkörpern nur wenige isolierbar sind, u. zw. von den Schwefelsauerstoffsäuren diejenigen, bei denen die vier Koordinationstellen des Schwefels durch Sauerstoff besetzt sind. Einige der nicht isolierbaren Sauerstoffsäuren des Schwefels sind wenigstens in verdünnter wässriger Lösung soweit beständig, daß man ihre Reaktionen studieren kann; dies gilt z. B. für die schweflige Säure, die Thioschwefelsäure, die Dithionsäure und die Polythionsäuren. Von anderen Schwefelsauerstoffsäuren aber wußte man lange Zeit recht wenig, insbes. von den sauerstoff-ärmsten Verbindungen,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}$ , aber auch von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Offenbar sind diese Stoffe so instabil, daß sie überhaupt nicht existieren oder, wenn sie irgendwo entstehen, sich äußerst rasch umwandeln; d. h. es muß sich um ganz besonders reaktionsfähige Substanzen handeln. Gerade die zu erwartende Umsetzungsfreudigkeit macht diese Stoffe aber interessant; denn es ist zu vermuten<sup>1)</sup>, daß sie als Reaktionszwischenstoffe bei der Umwandlung von

Schwefel-Derivaten in einander und besonders auch beim Aufbau komplizierterer Substanzen aus einfachen — etwa der Polythionsäuren aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  — eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht hätte man einen Schlüssel zum Verständnis der gesamten Schwefel-Chemie in der Hand, wenn man die Reaktionen der O-ärmsten Schwefelsauerstoffsäuren kennen würde.

Diese Überlegung gab uns den Anreiz zu versuchen, ob man Näheres vor allem über die thioschweflige Säure ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ) und über die Sulfoxylsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_2$ ) erfahren könne.

### Thioschweflige Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ .

Ersetzt man in der Summenformel der schwefligen Säure ein O-Atom durch S, so erhält man die Formel der thioschwefligen Säure:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ . Alle Versuche, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu isolieren, sind bisher fehlgeschlagen. Man kennt aber Derivate davon, z. B. Dialkylthiosulfite der allgemeinen Formel  $\text{S}_2(\text{OR})_2$ ; solche Ester entstehen, wenn man Dischwefeldichlorid unter geeigneten Bedingungen auf Alkohole einwirken läßt<sup>2)</sup>. Es war zu erwarten, daß bei der Verseifung von Thioschwefligsäureestern als erstes Reaktionsprodukt die freie thioschweflige Säure aufträte. Das Verhalten des  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  sollte sich demnach studieren lassen,

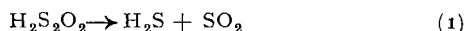
<sup>1)</sup> Annahmen in der Richtung sind immer wieder gemacht worden; Literatur dazu vgl. z. B. bei H. Stamm, Chemiker-Ztg. 66, 560 [1942].

<sup>2)</sup> F. Lengfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 449 [1895]; A. Meuwissen, ebenda 68, 121 [1935]; H. Stamm, ebenda 68, 678 [1935].

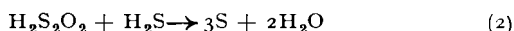
Grundkörper		Beständige Derivate			
Summenformel	Isolierbar (+) oder nicht (—)	Anhydrid	Salze	Säurehalogenide, -amide u. -ester	Organo-substitutionsprodukte (organischer Rest direkt am Schwefel!)
H <sub>2</sub> S ... H <sub>2</sub> S <sub>x</sub> ..	+ z. B. H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> u. H <sub>2</sub> S <sub>8</sub>		Sulfide Polysulfide	— —	Mercaptane, Thioäther Disulfide, Trisulfide usw.
H <sub>2</sub> SO ..	—	Satom.	—	—	Sulfensäuren (R · SOH), Sulfoxyde (R <sub>2</sub> SO)
H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ..	—	SO <sup>3</sup>	—	SCl <sub>2</sub> , S(SCN) <sub>2</sub> , S(NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , S(OR) <sub>2</sub>	Sulfinsäuren (R · SO <sub>2</sub> H), Rongalit, Sulfone
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ..	—	SO <sub>2</sub>	Sulfite	Thionylhalogenide und -amide, Ester	Sulfonsäuren (R · SO <sub>3</sub> H) <sup>14</sup> , Aldehydisulfid usw.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	+	SO <sub>3</sub>	Sulfate	Sulfurylhalogenide, Sulfamide, Ester	—
H <sub>2</sub> SO <sub>6</sub> ..	+	SO <sub>4</sub> <sup>2</sup>	Peroxy-monosulfate	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..	—	—	—	S <sub>2</sub> (NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> (OR) <sub>2</sub>	Disulfoxyde <sup>7</sup>
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	—	—	Thiosulfate	—	Salze der Alkyl- oder Arylthioschwefelsäuren Disulfone (R · SO <sub>2</sub> · SO <sub>2</sub> · R)
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ..	—	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2</sup>	Dithionite (Hypo-sulfite)	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..	—	—	Pyrosulfite	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ..	—	—	Dithionate	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ..	+	—	Pyrosulfate	S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub>	—
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ..	+	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2</sup>	Peroxy-disulfate	—	—
H <sub>2</sub> S <sub>x</sub> O <sub>4</sub> ..	—	—	Polythionate	—	—

Tab. 1. Grundkörper der Schwefel-Chemie und ihre Derivate.

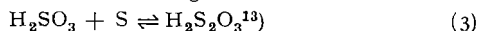
wenn man die leicht zugänglichen Dialkylthiosulfite, z. B. das Dimethylthiosulfit, durch wäßrige Säure in Gegenwart der gewünschten Reaktionspartner verseift. Wir fanden<sup>10</sup>), daß eine so hergestellte verdünnte wäßrige Lösung von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> charakteristische Reaktionen zeigt. Sie wirkt kräftig oxydierend; z. B. wird Eisen(II)-Ion zu Eisen(III)-Ion, Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff, Jodwasserstoff zu Jod oxydiert. Bei allen diesen Reaktionen tritt als Reduktionsprodukt der thioschwefligen Säure elementarer Schwefel auf. Weiter wurde festgestellt<sup>11</sup>), daß bei der Hydrolyse von thioschwefliger Säure (aus Dimethylthiosulfit) in saurer Lösung H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> entstehen; daneben bilden sich schon nach kurzer Zeit Thioschwefelsäure, Schwefel und Polythionsäuren als Folgeprodukte. Man darf vermuten, daß H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> direkt durch einen Zerfall von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehen können:



Tatsächlich gelingt es unter geeigneten Bedingungen, den in Gl. (1) formulierten Vorgang quantitativ zu gestalten, wenn man das Dimethylthiosulfit in Gegenwart von Ag<sup>+</sup> verseift; Schwefelwasserstoff und schweflige Säure werden dadurch in Form eines roten Niederschlages Ag<sub>2</sub>S · Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> abgefangen. Die oben erwähnten Folgeprodukte der Verseifung — Thioschwefelsäure, Schwefel und Polythionsäuren — entstehen auf folgendem Wege<sup>12</sup>). Ein Teil der noch unzersetzten thioschwefligen Säure reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel:



wobei der Schwefel entweder ausfällt oder sich mit schwefliger Säure zu Thioschwefelsäure vereinigt:



<sup>9</sup>) Über die Umsetzungen von SO<sup>2</sup> mit Wasser, die offenbar ziemlich kompliziert verlaufen, vgl. P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 177 [1935], und P. W. Schenk, Chemiker-Ztg. **67**, 251, 275 [1943]. Zwischen SO<sup>2</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> besteht danach vorläufig nur eine formale Beziehung. Vgl. dazu auch H. Stamm u. K. D. Wiebusch, Naturwiss. **32**, 42 [1944].

<sup>10</sup>) Nach der hier gebrauchten Systematik gehören die Organosulfonsäuren zur schwefligen Säure, die Halogensulfonsäuren als Säurehalogenide zur Schwefelsäure. Im chemischen Verhalten der beiden Gruppen von Sulfonsäuren macht sich dieser Unterschied nur wenig geltend.

<sup>11</sup>) Zwischen Peroxymonoschwefelsäure und Schwefeltetroxyd besteht vorläufig nur eine formale Beziehung; denn SO<sub>4</sub> läßt sich nach R. Schwarz u. H. Achenbach (Z. anorg. allg. Chem. **219**, 271 [1934]) nicht zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydratisieren.

<sup>12</sup>) Zur Frage nach der Existenz und den Reaktionen eines Dischwefelmonoxyds vgl. Basur Sanjiva Rao, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **10**, 423, 491 [1939].

<sup>13</sup>) Die Struktur der Disulfoxyde ist umstritten.

<sup>14</sup>) Ob das Dischwefeltetroxyd zu H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hydratisiert werden kann, ist noch nicht bekannt.

<sup>15</sup>) Ob das Dischwefelheptoxyd von Berthelot das echte Anhydrid der Peroxydischwefelsäure ist, weiß man noch nicht sicher.

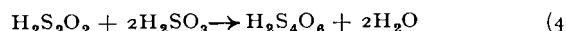
<sup>16</sup>) H. Stamm u. M. Goehring, Naturwiss. **27**, 317 [1939].

<sup>17</sup>) H. Stamm u. H. Wintzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2212 [1938].

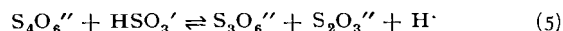
<sup>18</sup>) H. Stamm u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 413 [1939].

<sup>19</sup>) F. Foerster u. R. Vogel, ebenda **155**, 161 [1926].

Ferner kann sich schweflige Säure mit thioschwefliger Säure zu Polythionsäuren kondensieren. Wir fanden, daß in saurer Lösung nahezu quantitativ die Umsetzung

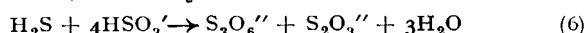


stattfindet. Arbeitet man mit einem Überschuß an schwefliger Säure, so kann das Tetrathionat z. T. zu Trithionat und Thiosulfat „abgebaut“ werden:

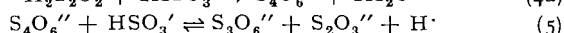
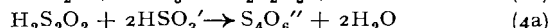
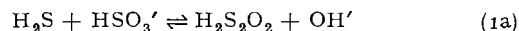


Die Lage des Gleichgewichts 5 ist von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung abhängig, u. zw. ist die Geschwindigkeit des Tetrathionat-Abbaus um so kleiner, je größer die H<sup>+</sup>-Konzentration ist; in saurer Lösung wird sogar umgekehrt aus Trithionat und Thioschwefelsäure schweflige Säure und Tetrathionsäure gebildet<sup>14</sup>). Bei der Umsetzung zwischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> findet man daher, auch wenn man überschüssige schweflige Säure anwendet, in stark saurer Lösung vorwiegend Tetrathionat. Mit sinkender H<sup>+</sup>-Konzentration entstehen — unter sonst gleichen Bedingungen — wachsende Mengen von Trithionat und von Thiosulfat. In neutralem Medium fanden wir<sup>15</sup>) Trithionat und Thiosulfat in äquivalenter Menge u. zw. als einzige Reaktionsprodukte.

Nun erhält man bemerkenswerterweise äquivalente Mengen von Trithionat und Thiosulfat auch; wenn man nach Ch. J. Hansen<sup>16</sup>) 1 Mol H<sub>2</sub>S mit 4 Molen Bisulfit umsetzt:

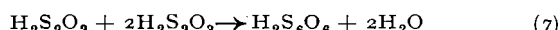


Der Schluß liegt nahe, daß auch hier das Trithionat und das Thiosulfat über thioschweflige Säure als Zwischenstoff entstehen, und das ist denkbar, wenn der Vorgang nach Gl. (1) umkehrbar ist, d. h. wenn aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet werden kann. Gl. (6) wäre dann zu zerlegen in die Teilreaktionen:

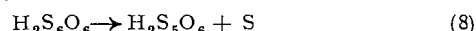


Wenn diese Auffassung richtig ist, dann müssen sich auch andere für H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> charakteristische Reaktionen, z. B. die oben erwähnten Oxydationsvorgänge, mit einem Gemisch von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> unter geeigneten Bedingungen beobachten lassen. Da aber in wäßriger Lösung H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> stark reduzierend wirken und Gleichgewicht 1a sicher weit auf der linken Seite liegt, läßt sich der vermutete Effekt an einer wäßrigen Lösung nicht ohne weiteres zeigen. In wasserfreier Ameisensäure als Lösungsmittel gelingt es indessen, Oxydationsleistungen, wie sie von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vollbracht werden, auch mit einem Gemisch von SO<sub>2</sub> mit (wenig) H<sub>2</sub>S zu erhalten<sup>17</sup>), weil sich hier Bedingungen finden lassen, unter denen SO<sub>2</sub> nicht reduzierend wirkt.

Daß tatsächlich aus H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> thioschweflige Säure entstehen kann, haben wir auch noch mit Hilfe einer anderen für H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> charakteristischen Reaktion gezeigt. Eine Umsetzung, die dem Vorgang nach Gl. (4) analog verläuft, vollzieht sich nämlich, wenn man thioschweflige Säure auf Thioschwefelsäure einwirken läßt. Dabei entsteht durch Kondensation Hexathionsäure:



die wegen ihrer geringen Stabilität alsbald zum großen Teil unter Schwefel-Abspaltung zerfällt:



Mit W. W. Magers haben wir festgestellt<sup>18</sup>), daß eine entsprechende Reaktion, die in ihrer Konzentrationsabhängigkeit qualitativ und quantitativ dem Vorgang (7) überraschend ähnlich ist, beobachtet werden kann, wenn man das H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Vorgang (7) durch äquivalente Mengen von H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> ersetzt.

Die Umsetzungen zwischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlaufen offenbar sehr rasch; denn bei Gegenwart hinreichender Mengen von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird der normale Zerfall des Thioschwefligsäureesters, der u. a. ziemlich vielelementaren Schwefel liefert (vgl. oben), völlig unterdrückt. Man kann daher die Kondensation von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit schwefliger Säure und die mit Thioschwefelsäure geradezu als Nachweis-

<sup>14</sup>) H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring, ebenda **247**, 277 [1941].

<sup>15</sup>) H. Stamm u. M. Goehring, ebenda **242**, 422 [1939].

<sup>16</sup>) Chemiker-Ztg. **57**, 25 [1933]; vgl. a. D. R. P. Nr. 527 956.

<sup>17</sup>) Näheres über die Ausführung dieses Versuches bei H. Stamm, Chemiker-Ztg. **66**, 561 [1942].

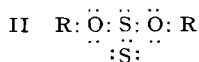
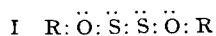
<sup>18</sup>) H. Stamm, W. W. Magers u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 184 [1940].

reaktion für thioschweflige Säure benutzen. Die Tatsache, daß auch die sog. Dithioamine,  $S_2(NR_2)_2$ , sich nach *H. Lecher* u. *Th. Weigel*<sup>19)</sup> mit schwefliger Säure zu Tetrathionsäure umsetzen, spricht dafür, daß auch bei der Hydrolyse dieser Körper thioschweflige Säure als Zwischenprodukt auftritt. Wir haben geprüft, ob auch bei der Hydrolyse von  $S_2Cl_2$  und anderen Dischwefeldihalogeniden thioschweflige Säure nachgewiesen werden kann; dabei fanden wir, daß die Umsetzung zwischen Dischwefeldihalogeniden und  $H_2SO_3$  bzw.  $H_2S_2O_3$  um so stärkere Analogie zu den entsprechenden Reaktionen der Thioschwefligsäureester zeigt, je unedler das an die  $S_2$ -Gruppe gebundene Halogen ist<sup>20)</sup>.

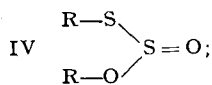
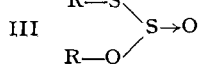
Die Tatsache, daß Substanzen wie  $S_2(OR)_2$ ,  $S_2(NR_2)_2$  und  $S_2Cl_2$  gegen wäßrige Lösungen von schwefliger Säure oder von Thioschwefelsäure so auffallend ähnlich reagieren, läßt sich nur so verstehen, daß in allen Fällen das gleiche Reaktionszwischenprodukt gebildet wird. Die einfachste Annahme über die Natur des Zwischenstoffes scheint uns die zu sein, daß in Analogie zur Verseifung anderer Säureester, -amide und -chloride die zugehörige freie Sauerstoffsäure selbst der gesuchte Zwischenstoff ist. Doch ändert sich nichts Grundsätzliches, wenn man an Stelle der Säure  $H_2S_2O_3$  ihr Anhydrid  $S_2O_3^{11)}$  oder gar das Kation  $S^{++}_2$ <sup>22)</sup> in die Reaktionsgleichungen einsetzt.

Im Zusammenhang mit den Reaktionsweisen der thioschwefligen Säure ist es natürlich interessant, etwas über die Konstitution dieses Stoffes zu erfahren. Dabei muß man sich vorläufig damit begnügen, die Derivate zu studieren. Beim  $S_2(NR_2)_2$ , das aus  $S_2Cl_2$  und  $R_2NH$  durch Kondensation unter HCl-Abspaltung entsteht, folgt aus der Darstellungsweise, daß die zentrale  $S_2$ -Gruppe nur mit Stickstoff und nicht direkt mit organischen Resten R verbunden sein kann. Aus der Analogie zu den Dithioaminen muß man für die Thioschwefligsäureester den Schluß ziehen, daß darin die zentrale  $S_2$ -Gruppe ebenfalls keine Alkyl-Gruppen trägt, sondern nur mit Sauerstoff direkt verbunden ist, im Sinne der Formulierung  $S_2(OR)_2$ . Dieser Auffassung von der Konstitution der Thioschwefligsäureester ist auch *A. Meuwesen*<sup>23)</sup>, vor allem, weil er mit einer Alkoxy-Gruppen-Bestimmung nach *Vieböck* zwei OR-Gruppen je Molekül  $S_2(OR)_2$  findet.

Nun kann man aus chemischen Umsetzungen ja immer nur auf Reaktionsformeln schließen. Die Konstitutionsformel könnte davon verschieden sein, vorausgesetzt, daß sich die eine Form hinreichend rasch in die andere — reagierende — Form umlagerte. Man muß einen chemischen Konstitutionsbeweis also mit physikalischen Methoden nachprüfen. *H. Stamm* u. *H. Wintzer*<sup>24)</sup> haben deshalb versucht, durch Parachormessungen etwas über den Bau der Alkylthiosulfite zu erfahren. Sie fanden, daß in den Alkylthiosulfiten keine echten (4-Elektronen-)Doppelbindungen, sondern nur 2-Elektronen-Bindungen vorliegen können entsprechend den Symbolen I oder II:



Ein ganz analoges Ergebnis hatten Parachormessungen an  $S_2[N(C_2H_5)_2]_2$ <sup>25)</sup>. *G. Scheibe* u. *O. Stoll*<sup>26)</sup> entschieden sich auf Grund der Messung von Raman-Spektren und von Dipolmomenten für Formel I). Dagegen vertreten *A. Clow*, *H. M. Kirton* u. *J. M. C. Thompson*<sup>27)</sup> auf Grund von Messungen der magnetischen Suszeptibilität die Ansicht, daß in den Thioschwefligsäureestern der eine Alkyl-Rest an Schwefel, der zweite an Sauerstoff gebunden sei u. zw. soll es sich dabei um Resonanzzwitter der Formen III und IV handeln:



Formel I halten die englischen Autoren für ausgeschlossen, Formel II diskutieren sie nicht. Zur Klärung der strittigen Frage nach der Konstitution der Alkylthiosulfite und der Dithioamine versuchten wir auch, durch eigene Raman-Messungen beizutragen; aus deren Ergebnissen<sup>28)</sup> muß man schließen, daß der Alkyl-Rest R an O bzw. N gebunden ist, dagegen nicht direkt an S, daß ferner die S-S-Bindung die elastische Festigkeit einer Einfachbin-

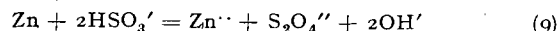
dung hat, und daß hier vermutlich beide S-Atome zweibindig sind (entsprechend Formel I).

Jedenfalls enthalten die Thioschwefligsäureester und -amide keine normalen Doppelbindungen. Das ist aber auch nicht weiter erstaunlich, weil 4-Elektronenbindungen in der Schwefel-Chemie überhaupt ziemlich selten zu sein scheinen. Die Frage nach der Konstitution der thioschwefligen Säure selbst muß vorläufig offen bleiben. Wir halten es für durchaus denkbar, daß  $H_2S_2O_3$  in tautomeren Formen auftreten kann. Insofern scheint es uns auch berechtigt, in der Tabelle 1 Stoffe wie die Thiosulfite und die Thiosulfonate, die in ihrer Konstitution mit Sicherheit verschieden sind, als Derivate desselben Grundkörpers aufzuführen. Übrigens ist es nicht einmal sicher, ob die Bezeichnung der Substanz als thioschweflige Säure zweckmäßig ist; denn bisher ist es nicht gelungen, Salze davon herzustellen. Vielleicht wäre es angebrachter, der Verbindung  $H_2S_2O_3$  entsprechend ihrer Reaktionsformel  $S_2(OH)_2$  die Bezeichnung Dischwefeldihydroxyd zu geben (vgl. die Bezeichnung Dischwefeldichlorid für  $S_2Cl_2$ ).

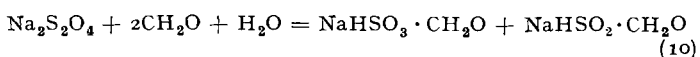
### Sulfoxylsäure, $H_2SO_2$ .

Anorganische und organische Schwefel-Verbindungen, die sich von der Sulfoxylsäure —  $H_2SO_2$  — ableiten, sind schon sehr lange bekannt, sie haben in der chemischen Technik, z. B. für die Färbereichemie, eine außerordentliche Bedeutung erlangt, ohne daß es bisher gelungen wäre, einen sicheren Einblick in Konstitution und Reaktionsweise der Grundsubstanz  $H_2SO_2$  und vieler ihrer Derivate zu gewinnen.

Schon *Stahl*<sup>29)</sup> teilte 1718 die ersten Beobachtungen mit, die auf die Existenz der Sulfoxylsäure hindeuteten; er fand, daß sich Eisen in schwefliger Säure mit eigentümlich roter Farbe auflöst. Später zeigte sich, daß die neue Verbindung ausgezeichnet war durch eine starke Reduktionswirkung gegenüber Metallsalzen und dadurch, daß sie Indigo-Lösung entfärbte. Durch Umsetzung von Zink mit Natriumbisulfid konnte *P. Schützenberger*<sup>30)</sup> das Salz  $Na_2S_2O_4$ , Natriumhyposulfit oder — nach einem neueren Nomenklaturvorschlag — Natriumdithionit, darstellen:

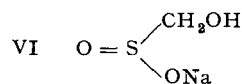
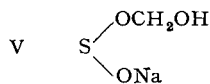


Zur Reduktion von Indigo erwies sich ein Additionsprodukt als besonders geeignet, das man erhielt, als man auf  $Na_2S_2O_4$  Formaldehyd einwirken ließ. Fast gleichzeitig wiesen *Baumann*, *Thesmar* u. *Frossard*<sup>31)</sup> sowie *M. Bazlen*<sup>32)</sup> und ferner *K. Reinking*, *E. Dehnel* u. *H. Labhardt*<sup>33)</sup> nach, daß Hyposulfit durch Formaldehyd gespalten wird:



es entstehen Formaldehydbisulfid und Formaldehydsulfoxylat. Die letztere Verbindung, der Rongalit, ist der Indigo reduzierende (verküpende) Bestandteil des Additionsproduktes. In der Folgezeit sind wegen der großen Bedeutung für die Küpfenfärberei zahlreiche Abkömmlinge des Rongalits dargestellt worden, die alle ähnlich reagieren wie das Formaldehydsulfoxylat.

Zahlreiche Autoren haben versucht, die Konstitution des Rongalits aufzuklären. *Reinking*, *Dehnel* u. *Labhardt* sahen in ihm einen Ester mit positiv zweiwertigem Schwefel (V), während insbes. *F. Raschig* u. *W. Prahl*<sup>34)</sup> die isomere Form (VI) für wahrscheinlich halten:



Die Ester-Formulierung (V) stützt sich besonders darauf, daß sich der Formaldehyd beim Rongalit leicht abspalten läßt, während die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in Alkyl- und Arylsulfinsäuren sehr beständig ist. Jed oxydiert Rongalit unter Abspaltung des Formaldehyds zu Sulfat-Ion, Methansulfinsäure dagegen zu Methansulfonsäure. Für die Formel V schien weiter die Existenz des Diformaldehydsulfoxylates<sup>35)</sup> zu sprechen. *Raschig* meint dagegen, daß der Rongalit die Konstitution VI habe. Er schließt dies aus Beobachtungen an den Aldehydbisulfiten. Formaldehydbisulfid und Rongalit sind nahe verwandte Stoffe, die ja beide bei der Spaltung des Hypo-

<sup>19)</sup> D. R. P. Nr. 520 857 der I. G. Farbenindustrie.

<sup>20)</sup> *M. Goehring*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 742 [1943]; vgl. a. *H. Stamm* u. *M. Goehring*, ebenda **76**, 1226.

<sup>21)</sup> Vgl. *Basur Sanviya Rao*, l. c.

<sup>22)</sup> Ob und wie  $H_2S_2O_3$  in wäßriger Lösung dissoziieren kann, ist bisher nicht bekannt.

<sup>23)</sup> *A. Meuwesen* u. *H. Gebhardt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 937 [1936].

<sup>24)</sup> Ebenda **70**, 2058 [1937].

<sup>25)</sup> *M. Goehring*, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 127.

<sup>26)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2212 [1938].

<sup>27)</sup> Trans. Faraday Soc. **36**, 1029 [1940].

<sup>28)</sup> Über diese Raman-Spektren, die vollständiger sind als die der älteren Autoren, wird *M. Goehring* an anderer Stelle berichten. Prof. *Simon*, Dresden, und Prof. *Kohlrausch*, Graz, die diese Arbeiten unterstützten, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

<sup>29)</sup> Literatur bei *K. Jellinek*: Das Hydrosulfit II, Stuttgart 1912.

<sup>30)</sup> C. R. heb. Séances Acad. Sci. **69**, 169 [1869]; Bull. Soc. chim. France, Mém. (2) **12**,

121 [1869]; Ann. chim. phys. (4) **20**, 351 [1870].

<sup>31)</sup> Rev. gén. Matières colorantes Blanchiment, Teinture, Impress. Apprêts **8**, 353 [1904].

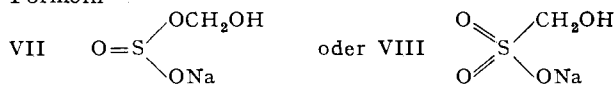
<sup>32)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1057 [1905].

<sup>33)</sup> Ebenda **38**, 1069 [1905].

<sup>34)</sup> Liebigs Ann. Chem. **448**, 266 [1926]; *F. Raschig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 859 [1926].

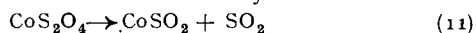
<sup>35)</sup> *A. Binz*, ebenda **50**, 1274 [1917]; **59**, 1695 [1926].

sulfits nach Gl. (10) entstehen. Für Formaldehydbisulfrit kämen die Formeln

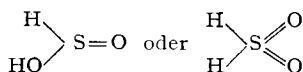


in Betracht. Durch Reduktion geht Formaldehydbisulfrit leicht in Rongalit über. Wenn man die Konstitution des Formaldehydbisulfits ermitteln kann, so sollte daraus die des Rongalits zu folgern sein; denn wenn Formaldehydbisulfrit die Konstitution VII hätte, so sollte durch Reduktion daraus V entstehen, während die Form VIII in VI übergehen könnte. *Raschig* meint nun, daß ein Schwefligsäureester (VII) sich leicht zu dem entsprechenden Schwefelsäureester oxydieren lassen müßte; Formaldehydbisulfrit sei aber gegen Jod beständig. Dieser Einwand gegen die Formel VII ist freilich nicht zwingend, denn in Wirklichkeit ist auch das symmetrische Dimethylsulfrit  $\text{O}=\text{S}(\text{OCH}_3)_2$  gegen Jod und viele andere Oxydationsmittel sehr beständig. Einen weiteren Hinweis darauf, daß Formaldehydbisulfrit eine direkte C—S-Bindung besitzt und nach Formel VIII aufgebaut ist, sieht *Raschig* darin, daß die Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen Formaldehydbisulfrit und Acetessigester Schwefel direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten. Die Unterschiede im chemischen Verhalten der Aldehydbisulfite und -sulfoxylate einerseits und der Alkylsulfonsäuren und der Alkylsulfinsäuren andererseits erklärt *Raschig* dadurch, daß „der Zutritt einer Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom, das schon eine Sulfogruppe trägt, den Charakter der letzteren von Grund auf ändert“<sup>(36)</sup>. Gelegentlich<sup>(37)</sup> ist auch angenommen worden, daß Rongalit und seine Folgeprodukte, z. B. das Neosalvarsan, in zwei tautomeren Formen auftreten können, und daß so die verschiedenen Reaktionen, die bald mehr für die eine, bald mehr für die andere Konstitution sprechen, zu erklären seien.

*R. Scholder* u. *G. Denk*<sup>(38)</sup> fanden, daß sich eine schwach alkalische Hyposulfrit-Lösung durch Kobaltsalz in ähnlicher Weise spalten läßt wie durch Formaldehyd:



Sie isolierten das Kobaltsalz der Sulfoxylsäure, das wahrscheinlich polymer ist und das ebenso wie der Rongalit und seine Abkömmlinge reduzierend und verküpend wirkt. *Scholder* u. *Denk* nehmen an, daß im  $\text{CoSO}_2$  Kobalt direkt an Schwefel gebunden ist. Das Kobaltsalz sollte sich dann von der Säure



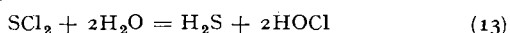
ableiten. *Scholder* u. *Denk* halten es für wahrscheinlich, daß die Sulfoxylsäure in tautomeren Formen dieser Art vorkommt.

Neben den bisher genannten Derivaten der Sulfoxylsäure, die alle durch ihre starke Reduktionswirkung charakterisiert sind, kennt man nun das Schwefeldichlorid  $\text{SCl}_2$  und analog zusammengesetzte Schwefelpseudohalogenide, die sich zum mindesten formal als Säurehalogenide einer Sulfoxylsäure mit der Konstitution  $\text{HO}-\text{S}-\text{OH}$  auffassen lassen.  $\text{SCl}_2$  ist aber bekanntlich ein kräftiges Oxydationsmittel. Auch die Säureamide der Sulfoxylsäure,  $\text{R}_2\text{N}-\text{S}-\text{NR}_2$ , die man durch Einwirkung von sekundären Aminen auf Schwefeldichlorid erhält, wirken weder reduzierend noch verküpend; die Sulfoxylsäureester dagegen, z. B.  $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , sollten nach *Meuwesen* u. *Gebhardt*<sup>(39)</sup> leicht oxydierbar sein.

Die Chemie der Sulfoxylsäure-Derivate sieht also sehr einheitlich aus. Es ist zunächst überhaupt die Frage, ob insbes. die erwähnten oxydierend wirkenden Verbindungen wirklich Abkömmlinge der Säure  $\text{H}_2\text{SO}_2$  sind, d. h. ob bei der Umsetzung mit Wasser Sulfoxylsäure als erstes Hydrolysenprodukt entsteht. So lassen sich die Reaktionen des Schwefeldichlorids manchmal erklären als die eines Gemisches von Dischwefeldichlorid und Chlor, das, wie man weiß, mit  $\text{SCl}_2$  im Gleichgewicht steht:



Gelegentlich<sup>(40)</sup> ist das Schwefeldichlorid auch als ein Chlorsulfid aufgefaßt worden, in dem Schwefel der negative und Chlor der positive Bestandteil sein soll. Bei der Hydrolyse sollten sich danach aus  $\text{SCl}_2$  Schwefelwasserstoff und unterchlorige Säure bilden:

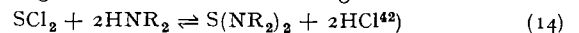


$\text{HOCl}$  wäre in einer solchen Lösung dann das eigentliche Oxydationsmittel. Dieser Hypothese steht entgegen<sup>(41)</sup>, daß sich bei der Hydrolyse des Schwefeldichlorids als hauptsächliche Reaktionsprodukte (zu etwa 70–80%) Polythionsäuren bilden, die bei der Umsetzung zwischen  $\text{HOCl}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  überhaupt nicht auftreten. Sieht man aber im  $\text{SCl}_2$  und in den leicht daraus herstellbaren Thioaminen,  $\text{S}(\text{NR}_2)_2$ , den zweiwertigen Schwefel als den positiven Bestandteil an, faßt man diese Verbindungen also als Abkömmlinge der Sulfoxylsäure auf, so ist es nicht ohne weiteres verständlich, daß sich diese Sulfoxylsäure-Derivate gegenüber Oxydationsmitteln so ganz anders verhalten als z. B. das Kobaltsalz  $\text{CoSO}_2$ .

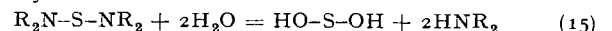
Bei dieser Sachlage schien es uns von Wert zu sein, neue Untersuchungen über Konstitution und Verhalten der Sulfoxylsäure und ihrer Derivate anzustellen.

### Die vorwiegend oxydierend wirkenden Abkömmlinge von $\text{H}_2\text{SO}_2$ .

Läßt man auf sekundäre Amine in ätherischer oder petrolätherischer Lösung Schwefeldichlorid einwirken, so findet eine Umsetzung statt nach der Gleichung:

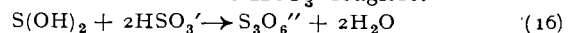


Die Reaktion ist umkehrbar; *H. Lecher*<sup>(43)</sup> konnte nachweisen, daß durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf  $\text{N,N}'$ -Tetraäthylthioamin,  $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ,  $\text{SCL}_2$  zurückgebildet wird. Die Thioamine sind beständige, in fast allen organischen Lösungsmitteln lösliche Substanzen, die durch Wasser und besonders auch durch wäßrige Säurelösungen hydrolysiert werden. Bei der Umsetzung mit Salzsäure entsteht das entsprechende Dialkylammoniumsalz, es scheidet sich langsam Schwefelab, und gleichzeitig entweicht  $\text{SO}_2$ . Bei der Hydrolyse entstehen außerdem Polythionsäuren und Thioschwefelsäure. Aus der Tatsache, daß bei der Umsetzung mit Säure Ammoniumsalz gebildet wird und nicht etwa eine Stickstoffsauerstoffsäure, muß man schließen, daß in den Thioaminen Stickstoff der negativere und Schwefel der positivere Bestandteil ist, und man kann vermuten, daß die Hydrolyse zunächst zu Dialkylamin und Sulfoxylsäure führt:



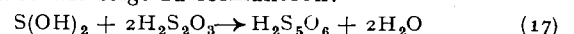
Die Schwefel-Verbindungen, die man findet, wären dann Folgeprodukte der Sulfoxylsäure.

Ähnlich wie die thioschweflige Säure ist die Sulfoxylsäure nicht isolierbar; doch läßt auch sie sich mit einigen Stoffen schneller umsetzen als sie in wäßriger Lösung zerfällt. Es wurde festgestellt<sup>(44)</sup>, daß sie sich gegen Jod-Ion, gegen Eisen(II)-Ion, gegen  $\text{HN}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  ähnlich wie die thioschweflige Säure d. h. wie ein Oxydationsmittel verhält. Unter diesen Umständen mußte es interessant sein festzustellen, ob sich auch, wenn man Thioamin bei Gegenwart von schwefliger Säure verseift, ähnliche Reaktionen abspielen wie zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (vgl. oben). Es zeigte sich<sup>(45)</sup>, daß sich Thioamin mit schwefliger Säure hauptsächlich unter Bildung von Trithionat umsetzt. Da nun auch das Schwefeldichlorid und das Diäthylsulfoxylat<sup>(46)</sup> sich unter entsprechenden Versuchsbedingungen mit schwefliger Säure zu der gleichen Verbindung vereinigen, sind wir der Ansicht, daß in allen drei Fällen durch Hydrolyse zunächst der gleiche Zwischenstoff, nämlich  $\text{S}(\text{OH})_2$ , entsteht, der nun seinerseits mit  $\text{HSO}_3'$  reagiert:



Auch die oxydierende Wirkung der aus dem Thioamin in Freiheit gesetzten Sulfoxylsäure findet sich bei der Verseifung von Sulfoxylsäureester und von Schwefeldichlorid wieder.

Verseift man Diäthylsulfoxylat bei Gegenwart von wechselnden Mengen Thioschwefelsäure, so bildet sich Pentathionsäure, u. zw. in besonders glatter Reaktion, wenn man auf ein Mol Diäthylsulfoxylat zwei Mol  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  anwendet. Diese Umsetzung ist also wie folgt zu formulieren:



sie verläuft offenbar so rasch, daß, wenn keine der beiden sehr unbeständigen Schwefelsauerstoffsäuren im Überschuß ist, deren normaler Zerfall, der bei der Thioschwefelsäure zu schwefliger Säure und Schwefel führen würde, völlig unterdrückt wird. Die Umsetzung mit Thioschwefelsäure kann geradezu als Nachweisreaktion für  $\text{S}(\text{OH})_2$  in Reaktionsgemischen benutzt werden.

<sup>(36)</sup> Vgl. dazu auch *M. Bazlen*, ebenda **60**, 1470 [1927].

<sup>(37)</sup> Vgl. *E. A. Jurist* u. *W. G. Christiansen*, *J. Amer. pharmac. Assoc.* **19**, 464 [1930]; *G. Newbery* u. *M. A. Phillips*, *J. chem. Soc. [London]* **1928**, 116.

<sup>(38)</sup> *Z. anorg. allg. Chem.* **222**, 17 [1935].

<sup>(39)</sup> l. c.

<sup>(40)</sup> *H. Böhme* u. *E. Schneider*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **76**, 483 [1943].

<sup>(41)</sup> *H. Stamm* u. *M. Goehring*, ebenda **76**, 737 [1943].

<sup>(42)</sup> *E. Lengfeld* u. *J. Stieglitz*, ebenda **28**, 575 [1895]; *A. Michaelis*, ebenda S. 1012.

<sup>(43)</sup> Ebenda **58**, 421 [1925].

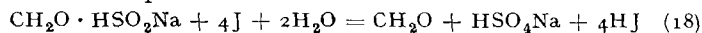
<sup>(44)</sup> *M. Goehring*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck; *Naturwiss.* **32**, 42 [1944].

<sup>(45)</sup> *M. Goehring* u. *H. Stamm*, ebenda **250**, 66 [1942].

<sup>(46)</sup> Dargestellt nach *A. Meuwesen* u. *H. Gebhardt*, l. c.

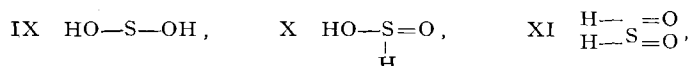
## Die vorwiegend reduzierend wirkenden Abkömmlinge von $\text{H}_2\text{SO}_2$ .

Während die bisher betrachteten Sulfoxylsäure-Derivate zu Oxydationsleistungen, z. B. gegen  $\text{HJ}$ , befähigt sind, weiß man vom Rongalit,  $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_2\text{Na}$ , dem Natriumsalz des Additionsproduktes aus Formaldehyd und  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , daß er kräftig reduzierend wirkt. Aus dem Verhalten des Rongalits gegen Jod ist bekannt, daß sich Formaldehyd leicht aus der Molekel abspalten läßt:

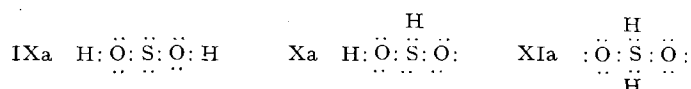


Man sollte also erwarten, daß bei den Umsetzungen des Rongalits in wäßriger Lösung zunächst die Säure  $\text{H}_2\text{SO}_2$  frei werden würde, deren weitere Reaktionen, insbes. gegen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , man dann studieren könnte.

Nun sind für eine Substanz von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_2$  verschiedene Strukturen denkbar<sup>47)</sup>, wie sie etwa durch die Formeln IX bis XI darzustellen wären:

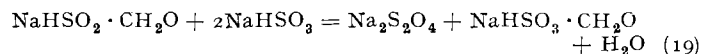


oder, da es eine echte (4-Elektronen-)Doppelbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff kaum gibt, besser durch die Elektronenformeln IXa bis XIa:



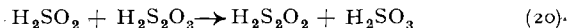
Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Hydrolyse der zweifellos symmetrisch gebauten Stoffe  $\text{SCL}_2$ ,  $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{S}(\text{NR}_2)_2$  die entsprechend gebaute Form der Sulfoxylsäure, nämlich IXa, entsteht; und es ergibt sich die Frage, ob  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , wenn man es aus Rongalit freimacht, ebenfalls die Struktur IXa besitzt. Wir wollen der Sulfoxylsäure von der Form IXa zur besseren Unterscheidung von den beiden anderen Formen im folgenden den Namen Schwefel(II)-hydroxyd geben.

Die Versuche<sup>48)</sup> über die Umsetzung zwischen Rongalit und schwefliger Säure ergaben nun, daß aus dem Rongalit mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  in saurer Lösung, wie schon *M. Bazlen*<sup>49)</sup> gefunden hat, vor allem Natriumhyposulfit entsteht:

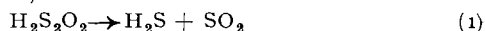


das ist also ein ganz anderes Ergebnis als beim Diäthylsulfoxylat (s. o.). In neutraler Lösung allerdings entsteht auch aus Rongalit und Bisulfit hauptsächlich Trithionat.

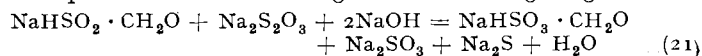
Besonders bemerkenswert ist aber die Reaktion zwischen Rongalit (bzw. seinen Spaltprodukten) und Thioschwefelsäure. Während sich die Sulfoxylsäure, wie sie bei der Verseifung von Diäthylsulfoxylat oder von Schwefeldichlorid gebildet wird (Schwefel(II)-hydroxyd), mit Thioschwefelsäure glatt zu Pentathionsäure kondensiert, liefert die Rongalitsulfoxylsäure mit  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  hauptsächlich Schwefel, etwas schweflige Säure und nur vergleichsweise wenig Polythionsäuren; in neutraler und in alkalischer Lösung verläuft die Reaktion ziemlich langsam, und es entsteht Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure. Diese Umsetzungen können so gedeutet werden, daß die aus dem Rongalit entstandene Sulfoxylsäure zunächst durch die Thioschwefelsäure zu thioschwefliger Säure aufgeschwefelt wird:



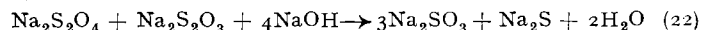
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  kann dann in der verschiedensten Weise weiterreagieren (vgl. oben). In alkalischer Lösung verläuft der Zerfall in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  sehr rasch<sup>50)</sup>:



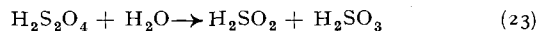
dementsprechend fanden schon *A. Binz* u. *E. Haberland*<sup>51)</sup>, daß in alkalischem Medium bei 60° Rongalit mit Natriumthiosulfat fast quantitativ nach der folgenden Gleichung reagiert:



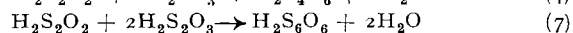
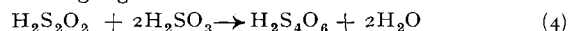
An die Anwesenheit von Formaldehyd ist diese Reaktion nicht gebunden; *A. Binz* u. *W. Sondag*<sup>52)</sup> zeigten, daß sich auch Natriumhyposulfit durch Thiosulfat in Sulfit und Sulfid überführen läßt:



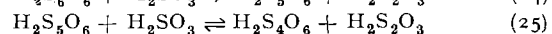
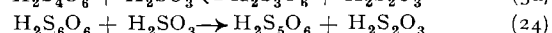
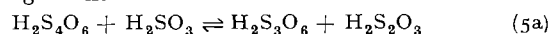
Diese Bruttoumsetzung kann man sich so zustande gekommen denken, daß Hyposulfit zunächst in Sulfoxylat und Sulfit gespalten wird:



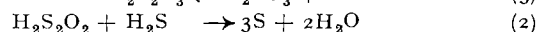
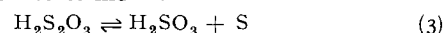
(Zu dieser Spaltung vgl. die Abschnitte über Kobaltsulfoxylat und über Natriumhyposulfit.) Der Sulfoxylat-Rest reagiert dann ganz analog dem Rongalit: Aus Hyposulfit muß sich demnach eine Molekel Sulfit mehr bilden als aus der äquivalenten Menge Rongalit. In saurer Lösung tritt der Zerfall der thioschwefligen Säure nach Gl. (1) zurück gegenüber den Kondensationsvorgängen:



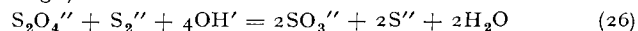
und deren Folgereaktionen



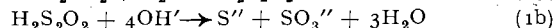
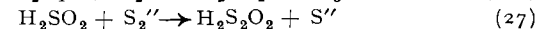
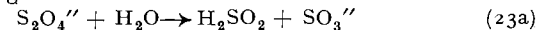
Bei kurzen Versuchszeiten läßt sich in stark sauren Lösungen tatsächlich  $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$  nachweisen, das nach Gl. (7) entstehen sollte. Bei längeren Versuchszeiten muß Hexathionsäure nach Gl. (24) durch die schweflige Säure, die ja vom Reaktionsgemisch nach Gl. (20) immer nachgeliefert wird, zu  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  abgebaut werden. Pentathionat-Ion wird seinerseits bei längeren Versuchszeiten und vor allem in weniger stark sauren Lösungen Tetrathionat und Trithionat liefern. Außerdem können sicherlich noch die folgenden Umsetzungen stattfinden:



Wenn man untersucht, wie sich die Reaktionsprodukte nach Art und Menge mit der Versuchsdauer und der Säurekonzentration der Lösung ändern, so ergibt sich ein der Theorie entsprechendes Bild. — Übrigens kann man die aus Rongalit abspaltbare Sulfoxylsäure außer mit Thioschwefelsäure auch mit kolloidalem Schwefel aufschwefeln. Ganz entsprechend reagiert Natriumhyposulfit mit Alkalipolysulfid nach der Bruttogleichung<sup>53)</sup>:



die man zerlegen kann:



Während Schwefel(II)-hydroxyd (aus Diäthylsulfoxylat) mit Polythionsäuren nicht merklich reagiert, setzt sich  $\text{H}_2\text{SO}_2$  aus Rongalit oder Hyposulfit mit Tetrathionat-Ion oder mit Pentathionat-Ion unter Bildung von Thioschwefelsäure und von schwefliger Säure um. Schwefelwasserstoff dagegen reagiert leicht mit Schwefel(II)-hydroxyd, während er unter vergleichbaren Bedingungen auf Rongalit nicht einwirkt.

Alle diese verschiedenen Umsetzungen lassen sich, wie uns scheint, am besten verstehen, wenn man annimmt, daß  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , wie es aus Rongalit bei der Verseifung gebildet wird, nicht die Konstitution eines Schwefel(II)-hydroxyds (Formel IX), sondern vielmehr die einer Sulfinsäure  $\text{HO}-\text{S}=\text{O}$  (X) hat.



Dann sollte aber auch der Rongalit, aus dem diese „Sulfinsäure-Form“ der Sulfoxylsäure entsteht, nicht die Struktur eines Ester-Salzes der symmetrischen Sulfoxylsäure (IX) entsprechend Formel V haben, sondern die eines oxymethansulfinsäuren Salzes (VI).

Wegen der schon früher erwähnten Bedenken gegen einen rein chemischen Konstitutionsbeweis war es angebracht, eine physikalische Methode zur Bestätigung dieser Auffassung von der Struktur des Rongalits heranzuziehen. Zu diesem Zweck wurde die Lage des  $\text{K}\alpha$ -Röntgenemissionsspektrums des Schwefels im Rongalit verglichen mit dem elementaren Schwefel, dem Schwefel in *p*-Toluolsulfinsäure und im Sulfoxylsäurepiperidid (d. h. einem Thioamin, also einem Derivat des Schwefel(II)-hydroxyds<sup>54)</sup>). Da die Lage der Linien in einem solchen Spektrum im wesentlichen durch die Bindungsart (Wertigkeit) des Schwefels bestimmt ist, ergab sich die Möglichkeit, den fraglichen Bindungszustand des Schwefels im Rongalit zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Untersuchung war, daß der Rongalit tatsächlich als ein Oxymethansulfinsäure-Derivat zu betrachten ist (Formel VI); denn das  $\text{S}-\text{K}\alpha$ -Dublett des Rongalits liegt nahe bei dem der Sulfinsäure, es ist gegenüber dem des Sulfoxylsäurepiperidids und dem des elementaren

<sup>47)</sup> *M. Goehring*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>48)</sup> Vgl. Anm. 47.

<sup>49)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1065 [1905].

<sup>50)</sup> *H. Stamm* u. *M. Goehring*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 422 [1939].

<sup>51)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 2030 [1920].

<sup>52)</sup> Ebenda **38**, 3830 [1905].

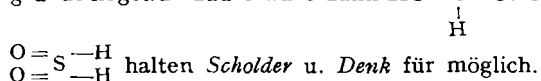
<sup>53)</sup> *A. Binz*, ebenda **38**, 2051 [1905].

<sup>54)</sup> *A. Faessler* u. *M. Goehring*, Naturwiss. **31**, 567 [1943].



Schwefels so verschoben, wie man das für formal vierwertigen Schwefel zu erwarten hat.

**Kobaltsulfoxylat.** Als erstes sicher nachgewiesenes Salz von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  haben *R. Scholder* u. *G. Denk*<sup>55)</sup> aus Kobalt-Ion und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  Kobaltsulfoxylat dargestellt. Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Nach *Scholder* u. *Denk* handelt es sich um eine polymere Verbindung  $(\text{CoSO}_2)_x$ , vielleicht um einen Selbstkomplex. Kobaltsulfoxylat läßt sich verhältnismäßig leicht, schon durch Behandlung mit Mineralsäuren, in Kobaltsulfid überführen. *Scholder* u. *Denk* schließen aus diesem Verhalten, daß wahrscheinlich mindestens eine direkte Bindung von Kobalt an Schwefel vorliegt. Die dem Salz zugrunde liegende Säure wäre dann  $\text{HO}-\text{S}=\text{O}$ . Auch die Form

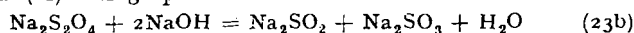


Die Umsetzung der Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure einerseits und der Sulfinsäure-Form andererseits mit Thioschwefelsäure sollte gestatten, zu entscheiden, ob das Kobaltsulfoxylat das Salz einer Säure  $\text{HO}-\text{S}=\text{O}$  oder der

Säure  $\text{HO}-\text{S}-\text{OH}$  ist. Ein Derivat des Schwefel(II)-hydroxyds,  $\text{S}(\text{OH})_2$  sollte mit Thioschwefelsäure Pentathionsäure liefern, ein Salz der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure — oder, wie *Scholder* u. *Denk* sagen, der Schwefelameisensäure — (X), müßte ähnlich reagieren wie Rongalit, der sich ja von dieser Säure ableitet. Versetzt man eine Rongalit-Lösung mit etwas Kobaltsulfat, so findet in der Kälte keine Reaktion statt, gießt man aber eine Thiosulfat-Lösung zu der neutralen oder schwach angesäuerten Flüssigkeit, so scheidet sich rasch Kobaltsulfid aus. Kobaltsulfoxylat verhält sich ganz ähnlich wie Rongalit. Läßt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Aufschlämmung von frisch hergestelltem Kobaltsulfoxylat Natriumthiosulfat-Lösung fließen und schüttelt um, so entsteht nach kurzer Zeit schwarzes Kobaltsulfid. Diese Reaktion läßt sich ebenso wie die analoge Umsetzung des Rongalits recht gut erklären, wenn man annimmt, daß Kobaltsulfoxylat ein Derivat der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ist, die zunächst zu thioschwefeliger Säure aufgeschwefelt wird [vgl. Gl. (20)].  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  kann dann in Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zerfallen [Gl. (1)]. Ähnlich wie Rongalit reagiert auch Kobaltsulfoxylat mit überschüssiger schwefeliger Säure; man erhält eine klare Lösung, die die Farbe des Kobalt(II)-Ions zeigt. Nach *Scholder* u. *Denk* entsteht bei dieser Umsetzung Hyposulfit-Ion. Ob in der Reaktionslösung auch Trithionat vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden<sup>56)</sup>; denn es ist nicht möglich, bei Gegenwart von Kobalt(II)-Ion die Analysenmethoden, die zur Bestimmung von  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  neben  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  geeignet wären<sup>57)</sup>, durchzuführen.

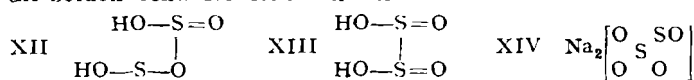
Das Ergebnis, daß Kobaltsulfoxylat sich von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ableitet, macht es verständlich, daß es ebenso wie Rongalit reduzierend und verküppend wirkt und nicht zu Oxydationsleistungen wie das Schwefel(II)-hydroxyd befähigt ist.

**Natriumhyposulfit** oder Natriumdithionit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , teilt mit dem Rongalit und dem Kobaltsulfoxylat die Eigenschaft, Küpenfarbstoffe, z. B. Indigo, zu reduzieren. In alkalischem Medium wird es sowohl durch Formaldehyd als auch durch Kobalt(II)-Salz gespalten:



Bei Anwesenheit von Formaldehyd wird Rongalit, bei Anwesenheit von  $\text{Co(II)}$ -salz Kobaltsulfoxylat gebildet. Da diese beiden Stoffe sich von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ableiten, darf man wohl annehmen, daß Hyposulfit primär in Sulfid und „Sulfinat“ zerfällt.

Für Hyposulfit sind mehrere Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  könnte einerseits als ein gemischtes Anhydrid der schwefeligen Säure und der Sulfoxylsäure [Schwefel(II)-hydroxyd-Form] aufgefaßt werden<sup>58)</sup> entsprechend Formel XII, andererseits haben zuerst *J. Meyer*<sup>59)</sup> und *C. Engler*<sup>60)</sup> eine Formel vorgeschlagen (XIII), nach der die beiden Schwefel-Atome direkt



<sup>55)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 222, 17 [1935].

<sup>56)</sup> M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 95.

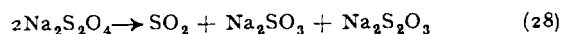
<sup>57)</sup> M. Goehring, Z. analyt. Chem., im Druck.

<sup>58)</sup> Vgl. K. Jelinek: Das Hyposulfit I, Stuttgart 1911, S. 47.

<sup>59)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 34, 43 [1903].

<sup>60)</sup> Ebenda 34, 61 [1903].

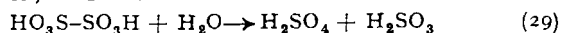
miteinander verbunden wären. *O. v. Deines* u. *G. Elstner*<sup>61)</sup> schließlich fassen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  als Nebenvalenzverbindung (XIV) auf, in der ein O-Atom des Sulfat-Ions durch die Gruppe SO ersetzt ist; dafür schien ihnen vor allem zu sprechen, daß bei  $190^\circ$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  exotherm im Sinne der folgenden Gleichung zerfällt:



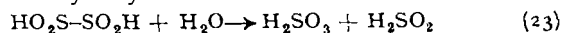
diese Umsetzung soll über SO bzw. ein Dimeres davon als Zwischenprodukt verlaufen. *R. Scholder* u. *G. Denk*<sup>62)</sup> haben darauf hingewiesen, daß diese Reaktion auch ohne die Annahme von intermediär entstehendem freien SO befriedigend erklärt werden kann.

Von einer Verbindung der Struktur XII sollte man erwarten, daß sie in wäßriger Lösung in Schwefel(II)-hydroxyd und schweflige Säure zerfällt. Rongalit und Kobaltsulfoxylat, die man mit Hilfe der Spaltung nach Gl. (23b) darstellen kann, sind nun aber nicht Abkömmlinge des Schwefel(II)-hydroxyds, sondern der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure; das spricht gegen Formel XII. Von einer Schwefelsauerstoffsäure der Konstitution XIII könnte man sich dagegen gut denken, daß sie in die Sulfinsäure  $\text{HO}-\text{S}=\text{O}$  und schweflige Säure ge-

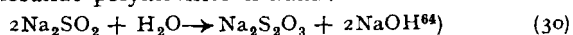
spalten wird. Ebenso wie die Dithionsäure, in der sicher die beiden Schwefel-Atome direkt aneinander gebunden sind<sup>63)</sup> in saurer Lösung in schweflige Säure und Schwefelsäure, d. h. unsymmetrisch, zerfällt:



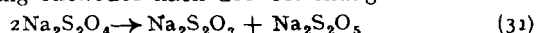
könnte dithionige Säure (Disulfinsäure) zu schwefeliger Säure und Sulfinsäure hydrolysiert werden:



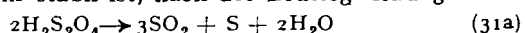
und die Sulfinsäure läßt sich dann durch Kobalt-Salz oder durch Formaldehyd stabilisieren. Ohne Zusatz von Stabilisatoren ist die freie Sulfinsäure unbeständig. Nimmt man an, daß sie sich zu Thiosulfat polymerisieren kann:



so läßt sich zwanglos erklären, daß sich Natriumhyposulfit in wäßriger Lösung entweder nach der Gleichung

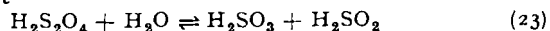


oder, bei hoher H-Ionenkonzentration, wo die Thioschwefelsäure nicht mehr stabil ist, nach der Bruttogleichung



ersetzt.

Es wurde nun festgestellt<sup>65)</sup>, daß Natriumhyposulfit auch mit schwefeliger Säure ganz so reagiert, wie man es von einem Derivat der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure erwarten kann. Durch Zusatz von Bisulfit wird das Hyposulfit nämlich bis zu einem gewissen Grade stabilisiert, wahrscheinlich weil das Gleichgewicht



nach links verschoben wird; der größte Teil des Hyposulfits zerfällt aber auch in Gegenwart von  $\text{HSO}_3^-$  nach Gl. (28). Erst mit einem großen Überschuß an  $\text{HSO}_3^-$  (oder besser  $\text{SO}_3^{2-}$ ) entsteht auch Trithionat. Mit Thioschwefelsäure setzt sich die dithionige Säure ebenfalls ähnlich wie Rongalit um (vgl. die oben erwähnten Versuche von *A. Binz* u. *W. Sondag*<sup>66)</sup>).

Alle diese Umsetzungen des Hyposulfits deuten darauf hin, daß bei seiner Hydrolyse in wäßriger Lösung neben schwefeliger Säure zunächst die gleiche Schwefelsauerstoffsäure entsteht, von der sich auch Rongalit und Kobaltsulfoxylat ableiten. Das läßt sich aber am besten verstehen, wenn man  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  als echte dithionige Säure (Disulfinsäure<sup>67)</sup>) auffaßt\*). Als mögliche Konstitutionsformel wäre außerdem noch die der Nebenvalenzverbindung XIV in Betracht zu ziehen. Auch mit dieser Formel lassen sich die Umsetzungen des Hyposulfits deuten, wenn man annimmt, daß das bei der Zersetzung eines solchen Stoffes primär vielleicht entstehende Schwefelmonoxyd zu Sulfinsäure hydratisiert werden kann. Orientierende Versuche mit einer Lösung von Schwefelmonoxyd bzw. Polyschwefelmonoxyd nach *P. W. Schenk*<sup>68)</sup> haben allerdings bisher keine Anhaltspunkte dafür geliefert<sup>69)</sup>.

<sup>61)</sup> Ebenda 191, 340 [1930].

<sup>62)</sup> Ebenda 222, 48 [1935].

<sup>63)</sup> Vgl. G. Hägg, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 327 [1932].

<sup>64)</sup> Vgl. R. Scholder u. G. Denk, Z. anorg. allg. Chem. 222, 53 [1935].

<sup>65)</sup> M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 97.

<sup>66)</sup> l. c.

<sup>67)</sup> Vgl. M. Bazlen, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1470 [1927].

<sup>68)</sup> Chemiker-Ztg. 67, 252 [1943].

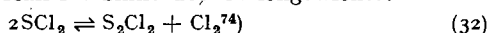
<sup>69)</sup> H. Stamm u. K. D. Wiebusch, Naturwiss. 32, 42 [1944].

\*) Ann. bei der Korrektur: Inzwischen sind Raman-Messungen von *A. Simon* u. *H. Küchler* bekannt geworden, die ebenfalls zu dieser Auffassung führen; vgl. diese Ztschr. 57, 106 [1944].

Verbrennt man Schwefel mit Sauerstoff bei geringen Drucken nach den Angaben von *P. W. Schenk*, und leitet man die so entstehenden Gase in gekühlten Tetrachlorkohlenstoff ein, so erhält man eine Lösung, die auch nach dem Vertreiben des mitgelösten  $\text{SO}_2$  intensiv gelb aussieht. Eine solche Lösung enthält dann nach *Basrur Sanviya Rao*<sup>70)</sup> und nach *P. W. Schenk*<sup>71)</sup>, deren Angaben durch unsere Beobachtungen bestätigt werden, verhältnismäßig hochmolekulare, sauerstoffarme Schwefeloxyde (Polyschwefeloxyde), die als Folgeprodukte von Schwefelmonoxyd betrachtet werden. Es zeigte sich, daß solche Lösungen, wenn man sie mit einer Lösung von Jodwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure schüttelt, Jod frei machen, u. zw. unter Bedingungen, bei denen eine Oxydation durch Luft keine Rolle spielt. Auf diese Weise konnten wir den „Oxydationswert“ von Polyschwefeloxyd-Lösungen bestimmen. Vergleicht man die Mengen an Sulfid, Sulfit und Thiosulfat, die bei der Hydrolyse durch Alkalilauge gebildet werden, mit dem Oxydationswert der Polyschwefeloxyd-Lösungen, so zeigt sich, daß in Ameisensäure offenbar der gesamte Sauerstoff des Polyschwefeloxyds auf HJ oxydierend wirkt. Das Polyschwefeloxyd verhält sich also hierbei so, wie die thioschweflige Säure und wie das Schwefel(II)-hydroxyd; es unterscheidet sich dagegen von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure, die dem Rongalit und den Dithioniten (Hyposulfiten) zugrunde liegt.

### Schwefelhalogenide.

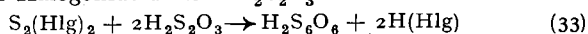
Bei der Hydrolyse des Dischwefeldichlorids und des Schwefeldichlorids in Gegenwart von schwefliger Säure oder von Thioschwefelsäure reagierten diese Halogenide ganz so, wie man es von dem Chlorid der thioschwefligen Säure bzw. des Schwefel(II)-hydroxyds erwarten sollte<sup>72)</sup>. Allerdings machen sich bei diesen Umsetzungen in geringem Umfange Nebenreaktionen bemerkbar<sup>73)</sup>, die darauf zurückzuführen sind, daß die Schwefelchloride keine völlig stabilen Verbindungen sind,  $\text{SCl}_2$  unterliegt ja bereits bei Zimmertemperatur deutlich einem Zerfall im Sinne des Gleichgewichts:



$\text{S}_2\text{Cl}_2$  ist stabiler, doch weiß man aus seinem Verhalten bei der Destillation unter normalem Druck, daß es ebenfalls elementares Chlor abzuspalten vermag.

Ersetzt man das Chlor in den Schwefelhalogeniden durch anionisch edleres Halogen, so wird das Halogenid, wie man weiß, unbeständiger. Im System Schwefel-Brom ist daher nur noch eine definierte Verbindung, nämlich das Dischwefeldibromid,  $\text{S}_2\text{Br}_2$ , mit Sicherheit bekannt<sup>75)</sup>, während es bekanntlich drei definierte Chloride ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SCl}_3$ ,  $\text{SCl}_4$ ) und sogar fünf Schwefelfluoride ( $\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{S}_2\text{F}_{10}$ ,  $\text{SF}_6$ ) gibt. Mit Jod scheint Schwefel überhaupt keine eigentliche chemische Verbindung mehr einzugehen. Das Element 85, das Ekajod, schließlich verbindet sich anscheinend wieder mit Schwefel<sup>76)</sup>, aber hier ist wohl sicher das Ekajod der positivere und der Schwefel der negativere Bestandteil; denn Ekajod soll mit Schwefelwasserstoff aus stark saurer Lösung fällbar sein<sup>77)</sup>. Erweitert man diese Betrachtung auf die Pseudohalogenide des Schwefels, so wird man auch hier einen Zusammenhang zwischen der Stabilität der Schwefel-Verbindung und der Stellung des darin enthaltenen Pseudohalogens in der Spannungsreihe der Anionen<sup>78)</sup> vermuten dürfen. Wenn nun die oben erwähnten Nebenreaktionen, die die Schwefelchloride bei der Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  bzw. mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zeigen, tatsächlich darauf beruhen, daß die Chloride zum Zerfall — letzten Endes in die Elemente<sup>79)</sup> — neigen, so ist mit den Nebenreaktionen erst recht zu rechnen, wenn man analoge Versuche mit dem Dischwefeldibromid und mit den Rhodaniden ausführt.

Zwar zeigte sich, daß die Umsetzung von Thioschwefelsäure mit Dischwefeldibromid oder -dirhodanid noch sehr ähnlich verläuft wie die mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; auch hier entstand als überwiegendes Reaktionsprodukt Hexathionsäure, wenn man auf 1 Mol des Halogenids 2 Mole  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  anwandte:



<sup>70)</sup> l. c.

<sup>71)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **248**, 297 [1941].

<sup>72)</sup> M. Goehring u. H. Stamm, ebenda **250**, 56 [1942]; M. Goehring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 742 [1943].

<sup>73)</sup> E. Noack, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 247 [1925]; M. Goehring, Ber. dtsch. chem. Ges., l. c.

<sup>74)</sup> Vgl. z. B. Abeggs Handbuch der anorg. Chem., Leipzig 1927, Bd. IV, 1. Hälfte, S. 300 usw.

<sup>75)</sup> O. Ruff u. G. Winterfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2437 [1903].

<sup>76)</sup> F. Straßmann, Naturwiss. **29**, 494 [1941].

<sup>77)</sup> D. R. Corson, K. R. McKenzie u. E. Segrè, Physic. Rev. **57**, 1087 [1940].

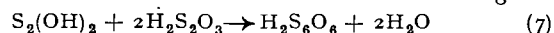
<sup>78)</sup> L. Birckenbach u. K. Kellermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 786 [1925].

<sup>79)</sup> Nach den Untersuchungen von M. Trautz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 110 [1929], muß man auch mit der Bildung von Polyschwefelhalogeniden rechnen.

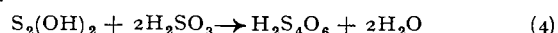
Diese Umsetzung verlief so schnell, daß die gegen Säure sehr empfindlichen Ausgangsstoffe kaum zu anderen Reaktionen Gelegenheit fanden, sofern das Molverhältnis der Ausgangsstoffe nicht von dem oben angegebenen (1 : 2) abwich. Wegen der völligen Analogie zu der entsprechenden Umsetzung der Alkylthiosulfite ist anzunehmen, daß auch hier zunächst freie thioschweflige Säure auftritt:



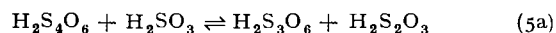
die dann ihrerseits mit der Thioschwefelsäure weiter reagiert:



Aber die Einwirkung von schwefliger Säure verläuft beim  $\text{S}_2\text{Br}_2$  und beim  $\text{S}_2(\text{SCN})_2$  etwas anders als beim  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . In saurer Lösung erhält man zwar auch hier als primäres und wesentliches Reaktionsprodukt Tetrathionsäure, analog wie beim  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , bei den Dithioaminen und bei den Thioschwefligsäureestern:



und in weniger stark saurer Lösung wird diese Tetrathionsäure durch  $\text{HSO}_3'$  bzw. durch  $\text{SO}_3''$  zu Trithionat und Thiosulfat abgebaut:



Während aber in neutraler Lösung aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und überschüssigem Bisulfit äquivalente Mengen an Trithionat und Thiosulfat entstehen, liefern  $\text{S}_2\text{Br}_2$  und  $\text{S}_2(\text{SCN})_2$  unter den gleichen Bedingungen weniger Trithionat als nach Gl. (5a) zu erwarten wäre; stattdessen findet man Sulfat und überschüssiges Thiosulfat. Diese Abweichungen erklären sich indessen leicht, wenn man berücksichtigt, daß eben  $\text{S}_2\text{Br}_2$  und  $\text{S}_2(\text{SCN})_2$  in viel höherem Maße als  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  dazu neigen, in Schwefel und freies Halogen zu zerfallen. Der freie Schwefel wird dann im Reaktionsgemisch alsbald von der überschüssigen schwefligen Säure zu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gebunden, während das Halogen bzw. Pseudohalogen einen anderen Teil der schwefligen Säure oxydiert.

Da  $\text{SCl}_2$  unbeständiger ist als  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , war zu vermuten, daß auch das Schwefeldirhodanid stärker zum Zerfall neigt als das Dischwefeldirhodanid. Tatsächlich treten bei der Umsetzung zwischen  $\text{S}(\text{SCN})_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  die Oxydationswirkungen des Rhodans noch stärker hervor als bei der entsprechenden Umsetzung des  $\text{S}_2(\text{SCN})_2$ , und die Trithionsäure-Bildung, die bei der Reaktion zwischen Schwefeldichlorid und schwefliger Säure Hauptreaktion ist, tritt hier stark zurück<sup>80)</sup>.

Das Schwefeldicyanid  $\text{S}(\text{CN})_2$ , reagiert in vieler Hinsicht völlig anders als die echten Derivate des Schwefel(II)-hydroxyds [ $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{S}(\text{NR}_2)_2$ ,  $\text{S}(\text{OR})_2$ ]. Es vermag zwar Jodwasserstoff, nicht aber — wie jene — Stickstoffwasserstoffsäure zu oxydieren. Schweflige Säure wird durch  $\text{S}(\text{CN})_2$  glatt zu Sulfat oxydiert; dabei entstehen Rhodanwasserstoff und Cyanwasserstoff, aber nicht einmal Spuren von Polythionsäuren oder von Thioschwefelsäure. Schwefeldicyanid reagiert also mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  weder wie ein Schwefel(II)-hydroxyd-Derivat noch im Sinne eines Zerfalls in Schwefel und Dicyan. Offenbar gehört Schwefeldicyanid einer anderen Stoffklasse an als  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}(\text{SCN})_2$ . Schon seine Bildungsweise (aus Rhodan und Quecksilbercyanid<sup>81)</sup>) wie auch sein Verhalten gegenalkoholische Kalilauge<sup>82)</sup> ließen ja das sog. Schwefeldicyanid als gemischtes Pseudohalogen erscheinen. Vermutlich ist in dieser Substanz, die man besser mit *Birkenbach* u. *Huttner* (l. c.) als Rhodancyan bezeichnen sollte, die Cyan-Gruppe gar nicht an den Schwefel der Rhodan-Gruppe gebunden.

### Die niederen Schwefelsauerstoffsäuren als Zwischenstoffe bei sonstigen Umsetzungen der Schwefel-Chemie.

Wir haben bereits gesehen, daß manche Umsetzungen von Schwefel-Verbindungen sich zwanglos verstehen lassen, wenn man die Reaktionen der niederen Schwefelsauerstoffsäuren kennt, auf die man die betreffenden Schwefel-Verbindungen zurückführen kann, und wenn man bei Umsetzungen solcher Verbindungen diese Sauerstoffsäuren als Zwischenprodukte annimmt. Daß sich so auch für verhältnismäßig kompliziert erscheinende Reaktionen eine Deutung ergibt, sei am Beispiel der *Wackenroderschen* Umsetzung gezeigt<sup>83)</sup>.

Bringt man Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung zusammen, so erhält man als Hauptprodukt bei geeigneter Arbeitsweise die Reihe der homologen Polythionsäuren,  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$  ( $x = 3$  bis 6), u. zw. in

<sup>80)</sup> M. Goehring, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **76**, 748 [1943].

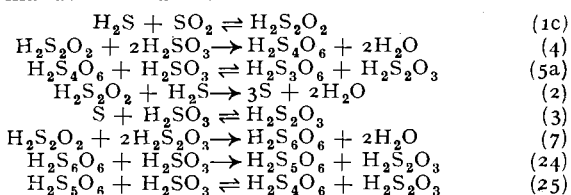
<sup>81)</sup> E. Söderbäck, Liebigs Ann. Chem. **419**, 217 [1919].

<sup>82)</sup> L. Birckenbach u. K. Huttner, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 7 [1930].

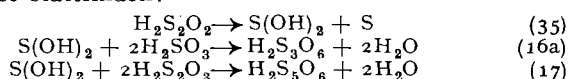
<sup>83)</sup> Vgl. z. B. H. Stamm, Chemiker-Ztg. **66**, 560 [1942].

einem gegenseitigen Mengenverhältnis, das stark von den Versuchsbedingungen abhängt, wobei aber die Tetrathionsäure offensichtlich bevorzugt ist; außerdem entsteht Schwefel und, besonders in schwach saurem Medium, Thioschwefelsäure. Eine solche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in überschüssige wäßrige schweflige Säure hergestellte Lösung beschrieb als erster *H. Wackenroder* 1846<sup>84</sup>); man spricht deshalb von der *Wackenroderschen* Flüssigkeit und von der *Wackenroderschen* Umsetzung. Über den Mechanismus dieser Reaktion ist viel gearbeitet worden<sup>85</sup>).

Es ist ohne weiteres klar, daß der Weg von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu den Polythionsäuren über Zwischenreaktionen und Zwischenstoffe führen muß. Dabei dürfte es sich hauptsächlich um folgende Teilreaktionen handeln, die neben- oder nacheinander verlaufen:

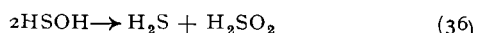


Daneben könnten noch folgende Umsetzungen in untergeordnetem Maße stattfinden:

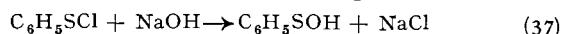


Wir möchten glauben, daß solche Reaktionen auch eine Rolle spielen beim Übergang von Thioschwefelsäure in Polythionsäuren, einer Reaktion, die sich nach *Raschig* durch Arsen- oder Antimon-Verbindungen katalytisch in Richtung auf die Pentathionsäure lenken läßt<sup>86</sup>). Wir vermuten weiter, daß auch der Zerfall der Polythionsäuren in alkalischer und in stark saurer Lösung über niedere Schwefelsauerstoffsäuren als Zwischenstoffe führt. So könnte man z. B. daran denken, daß die Vorgänge 4, 7, 16a und 17 Gleichgewichtsreaktionen sind, die beim Polythionat-Zerfall von rechts nach links verlaufen. Ein befriedigender experimenteller Beweis dafür steht allerdings noch aus, doch gehen Überlegungen von *Ch. J. Hansen*<sup>87</sup>) bereits in dieser Richtung.

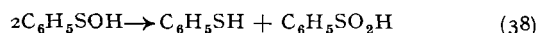
Bei vielen dieser Umsetzungen tritt Schwefel in statu nascendi auf, der viel reaktionsfähiger ist als die gewöhnliche  $\text{S}_8$ -Molekel. Der Gedanke liegt nahe, daß das Schwefel-Atom, dessen Valenzelektronenschale nur sechs Elektronen enthält, seine Oktettlücke u. a. dadurch schließen kann, daß es die Bestandteile des Wassers anlagert. Wenn zwei Molekeln dieses „Schwefelhydrats“ sich dann disproportionieren:



so hätte man insges. eine Umsetzung von Schwefel mit Wasser, wie man sie von der disproportionierenden Hydrolyse zahlreicher Nichtmetalle her kennt. Leider gibt es keine Säurechloride, -amide oder -ester des hypothetischen Schwefelhydrats, bei deren Hydrolyse man analog zu unseren Versuchen mit den entsprechenden Derivaten von  $\text{H}_2\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  die Reaktionen des HSOH studieren könnte. Aber es sind Organosubstitutionsprodukte bekannt, z. B. das Phenylschwefelchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCl}$ , das als Säurechlorid der Phenylsulfensäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SOH}$  reagiert. Bei der Hydrolyse des Phenylschwefelchlorids erhielt *H. Lecher*<sup>88</sup>) Diphenyldisulfid und das Natriumsalz der Phenylsulfensäure. *Lecher* nimmt — wie wir glauben mit Recht — an, daß die Umsetzung über Phenylsulfensäure als Zwischenprodukt verlaufe:

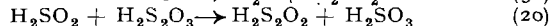
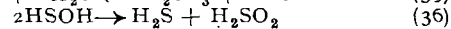
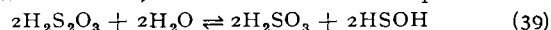


Diese Sulfensäure erleidet dann eine Disproportionierung analog unserer Gl. (36) für den Grundkörper:



Durch Kondensation einer weiteren Molekel Sulfensäure mit dem nach Gl. (38) entstandenen Thiophenol soll dann das Disulfid gebildet werden. Die Disproportionierung einer Sulfensäure nach Gl. (38) wird auch als ein wesentliches Glied im Ablauf der Spaltung von Diphenyldisulfid durch Alkali angesehen<sup>89</sup>) sowie als eine Teilreaktion bei der Zersetzung der Phenylthioschwefelsäure<sup>90</sup>). Gerade die zuletzt erwähnte Reaktion deutet vielleicht darauf hin, daß

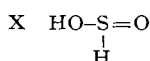
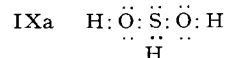
auch die Spaltung der Thioschwefelsäure analog der der Phenylthioschwefelsäure verläuft, d. h. über den Grundkörper HSOH:



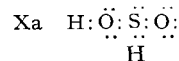
Polythionsäuren und Schwefel, die beim Thiosulfat-Zerfall auftreten, könnten dann Folgeprodukte der thioschwefligen Säure sein. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auch für diese Hypothese vom Ablauf der Thiosulfat-Spaltung experimentelle Beweise noch ausstehen<sup>91</sup>). Es wird lohnend sein, die Zersetzung der Thioschwefelsäure erneut zu untersuchen.

### Koordinationszahl, Symmetrie und Reaktionsvermögen bei Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen.

Die Tatsache, daß es zwei verschiedene Formen der Sulf-oxylsäure gibt, von denen die eine Jodwasserstoff oxydiert, die andere Jod reduziert, ist auffallend genug, um zum Nachdenken über die mögliche Ursache dieser Erscheinung anzuregen. Wir hatten weiter oben als wahrscheinliche Erklärung für den Unterschied der Reaktionsweise der beiden Gruppen von Sulf-oxylsäure-Derivaten eine Verschiedenheit in der Struktur des Grundkörpers im Sinne der folgenden Symbole angenommen:



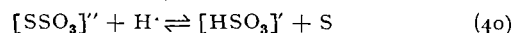
bzw.



Wie man sieht, hat der Schwefel in den Formeln IX und IXa die Koordinationszahl 2, in den Formeln X und Xa die Koordinationszahl 3.

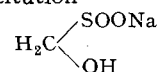
Nun sind im allg. Schwefel-Verbindungen, in denen der Schwefel diese Koordinationszahlen (K.Z.) hat, nicht besonders stabil; wesentlich beständiger sind jedenfalls Substanzen, in denen der Schwefel die K.Z. 4 hat, einerseits und der elementare Schwefel, besonders in Form des sehr symmetrischen  $\text{S}_8$ -Ringes, andererseits. Damit hängt es zusammen, daß z. B. das Sulfat-Ion so reaktionsfreudig ist: das zentrale Schwefel-Atom darin sucht durch Aufnahme geeigneter Liganden wie H, O, S, Se, (NO)<sub>2</sub> die K.Z. 4 zu erreichen. So erklärt es sich zwanglos, daß primäre Sulfite wie etwa das  $\text{NaHSO}_3$  gegen Methylorange neutral reagieren; der Wasserstoff ist darin eben komplex gebunden:  $\text{Na[HSO}_3\text{]}$ . Aus der Chemie der niederen Phosphorsauerstoffsäuren sind analoge Erscheinungen ja ganz bekannt.

Die gewöhnliche „Zersetzung“ der Thioschwefelsäure ist dementsprechend in ihrem ersten Schritt als eine Ligandenaustauschreaktion aufzufassen:



die natürlich um so schneller von links nach rechts verläuft, je höher die H-Konzentration ist. Beim analogen Selenosulfat-Ion  $[\text{SeSO}_3]^-$  geht der Austausch des Se gegen H viel leichter vonstatten; dagegen ist der Sauerstoff in dem hochsymmetrischen Sulfat-Ion unter entsprechenden Reaktionsbedingungen nicht gegen H vertauschbar. Dem Sulfat-Ion steht an Stabilität das Fluorsulfonat-Ion  $[\text{FSO}_3]^-$  am nächsten, vielleicht weil das F darin sich in der Größe nicht sehr vom O unterscheidet. Unter den hier betrachteten Ionen mit koordinativ gesättigtem Schwefel sind also die am meisten symmetrischen gleichzeitig die stabilsten. Von den zugehörigen freien Säuren sind nur die Schwefelsäure und die Fluorsulfonsäure isolierbar.

Sieht man die Dinge so an, so ist das Verhalten der Sulfinsäure-Form der Sulfoxyssäure gegen Sauerstoff oder gegen oxydierende Stoffe sowie gegen reaktionsfähigen Schwefel gut verständlich als das „Streben“ nach der K. Z. 4. Bei der Anlagerung von Sauerstoff würde als erstes Reaktionsprodukt Bisulfat-Ion zu erwarten sein, das dann natürlich noch weiter reagieren kann zum symmetrischen Sulfat-Ion; die Anlagerung von Schwefel an HSOOH liefert, wie oben gesagt worden ist, in ganz analoger Reaktion thioschweflige Säure, wobei sich vermutlich die zuerst entstehende unsymmetrische Form von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  in eine isomere umlagern kann. Der Rongalit, das Formaldehyd-Additionsprodukt von HSOOH, hat die Konstitution



<sup>91</sup>) *Ja. I. Silbermann*, J. Chim. gén. (russ.) **10** (72), 1257 [1940], hat Überlegungen angestellt, bei denen der Verbindung  $\text{H}_2\text{SO}$  eine wesentliche Rolle im Ablauf der *Wackenroderschen* Umsetzung zugeschrieben wird.

<sup>84</sup>) Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **97**, 272 [1846].

<sup>85</sup>) Vgl. z. B. Arbeiten von *H. Debus*, *O. v. Deines*, *W. Feld*, *F. Förster* und seiner Schule. *Ch. J. Hansen*, *A. Kurlenacker*, *F. Raschig*, *E. H. Riesenfeld*, *H. Stamm* u. *M. Goehring*.

<sup>86</sup>) Vgl. z. B. *F. Raschig*: Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig—Berlin 1924, S. 273ff.

<sup>87</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1009 [1933].

<sup>88</sup>) Ebenda **58**, 410 [1925].

<sup>89</sup>) *E. Fromm*, ebenda **41**, 3403 [1908]; vgl. a. *A. Schöberl* u. *H. Eck*, Liebigs Ann. Chem. **522**, 97 [1936].

<sup>90</sup>) *P. Baumgarten*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1330 [1930].



(vgl. oben); auch hierin hat der Schwefel die K.Z. 3, und dementsprechend ist die Verbindung empfindlich gegen Oxydationsmittel, im Gegensatz zum Formaldehydbisulfit  $\text{H}_2\text{C}-\text{SO}_3\text{Na}$  mit seinem koordinativ gesättigten Schwefel-Atom.

Die Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure und andere Verbindungen, in denen der Schwefel die K.Z. 2 hat, z. B. die thioschweflige Säure, stabilisieren sich nach unseren Versuchen, indem sie—letzten Endes—in elementaren Schwefel übergehen. Hier wird also der besonders stabile  $\text{S}_8$ -Ring angestrebt; infolgedessen wirken diese Substanzen oxydierend. Die Bildung von Polythionat-Ion aus Bisulfit und  $\text{S}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{S}_2(\text{OH})_2$  ist einerseits aufzufassen als ein erster Schritt auf dem Wege zur Verkettung von S-Atomen wie im elementaren Schwefel; diese Reaktion wird

andererseits noch begünstigt durch die Tendenz des  $[\text{HSO}_3]$  zur Aufnahme von S an Stelle von H<sup>+</sup> [Gl. (40)].

Der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Reaktionsvermögen, wie wir ihn bei den zwei Formen der Sulfoxylsäure festgestellt haben, scheint auch sonst in der Schwefel-Chemie von wesentlicher Bedeutung zu sein. Es ist z. B. bekannt<sup>92)</sup>, daß  $\text{SO}_2$  (K.Z. 2) auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt, während  $\text{SO}_3$  (K.Z. 3) und  $\text{HSO}_3$  (K.Z. 4) bekanntlich Jod reduzieren. Derivate von Sulfensäuren (K.Z. 2) sind starke Oxydationsmittel<sup>93)</sup>, während Organosulfensäuren (K.Z. 3) oxydierbar sind.

Eingeg. 22. August 1944. [A 39.]

<sup>92)</sup> Vgl. die Versuche von J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 242, 93 [1887].

<sup>93)</sup> Siehe z. B. A. Gutmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2821 [1907]; 41, 1651 [1908]; 48, 1162 [1915].

## Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfon-Verbindungen (Auszug)\*)

Von Dr. F. MIETZSCH, I. G.-Farben-Industrie A.-G., Wuppertal-Elberfeld

Vor etwa 12 Jahren wurde im Elberfelder Werk der I. G. Farbenindustrie A.-G. die erste chemotherapeutisch hoch wirksame Sulfonamid-Verbindung zur tierexperimentellen Untersuchung gegeben; vor 9 Jahren kam das Prontosil in den Handel. Selten hat wohl ein pharmazeutisches Teilgebiet soviel wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse erregt, wie das Gebiet der therapeutisch verwendbaren Sulfon(amid)-Verbindungen. Da der einfachste wirksame Vertreter der Reihe, das 4-Amino-benzolsulfonamid, als chemischer Stoff bereits bekannt war, konnte es nicht mehr umfassend patentrechtlich geschützt werden. Infolgedessen haben chemische Laboratorien in der ganzen Welt sich mit den Sulfonamiden beschäftigt und dabei ihre Spezialerfahrungen zur Abwandlung des 4-Amino-benzolsulfonamids angewendet. Einen Querschnitt durch die Ergebnisse dieser vielfältigen Forschungen zu ziehen, ist das Ziel der ausführlichen Abhandlung, die als Beiheft zu dieser Zeitschrift erscheint\*).

Die therapeutische Anwendung der Sulfonamide ist in ihrer neueren Entwicklung durchaus ein Kriegskind. Darin sind auch die Schwierigkeiten begründet, die sich einer rein wissenschaftlichen Betrachtung dieses Gebietes entgegenstellen. Durch den vielfach unterbrochenen geistigen Austausch und durch die schwierige Beschaffbarkeit von ausländischer Literatur und Patentschriften ist es gerade auf dem Sulfonamid-Gebiete vorgekommen, daß vieles an verschiedenen Stellen mehrfach gemacht worden ist. Chemisch gleiche Verbindungen sind unter den verschiedensten Handelsnamen in den verschiedenen Ländern herausgekommen; durch geringe chemische Variationen sind ähnliche Produkte entstanden, die die Übersichtlichkeit weiter erschwerten. Schließlich lassen die meisten Veröffentlichungen, u. zw. nicht nur die Patentschriften, sondern auch die wissenschaftlichen Arbeiten, die aber letzten Endes auch nur mit dem Ziel praktischer Auswertung unternommen wurden, Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung nicht immer klar erkennen. Meist wird erst durch die sich an-

schließenden klinischen Arbeiten deutlich, bei welchen speziellen bakteriellen Infektionen die Spitzenleistungen der einzelnen Präparate liegen; denn wie für andere Medikamente gilt auch für die Sulfonamide, daß man trotz aller „Polyvalenz“, die man bei einzelnen Vertretern vorfindet, nicht auf ein optimales Allheilmittel gegen alle vorkommenden bakteriellen Infektionen rechnen darf, sondern immer die Spitzenleistung einzelner Vertreter praktisch ausnutzen wird.

In der Arbeit wurde Wert darauf gelegt, ausführliche Literaturhinweise unter Einbeziehung des gesamten ausländischen Schrifttums und unter Hervorhebung der Erstveröffentlichungen zu geben. Alle irgendwie bedeutenderen Handelsnamen wurden aufgeführt. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung und die besonderen Leistungen der einzelnen Stoffe gegen einzelne Infektionen wurden herausgestellt. Die Anordnung des Stoffes ist innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen systematisch. Dadurch ist bedingt, daß die Darstellung nicht immer ganz in der Reihenfolge der geschichtlichen Entwicklung bleibt; es wird aber so ein besserer systematischer Überblick gewonnen.

Die Arbeit beginnt mit der Behandlung der sulfonamidhaltigen Azo-Verbindungen, die zur Erschließung des ganzen Gebietes geführt haben.

Sodann werden die Substitutionsprodukte des 4-Aminobenzolsulfonamids abgehandelt, u. zw. zuerst die durch Veränderung der aromatischen Amino-Gruppe entstehenden sogenannten  $\text{N}^4$ -Derivate.

Daran schließen sich die durch Veränderung der Sulfonamid-Gruppe gebildeten sog.  $\text{N}^1$ -Abkömmlinge, die späterhin ihre überragende Bedeutung erlangten. Größere Unterkapitel dieses Abschnittes sind die Aryl-, Heteroaryl- und Acyl-Derivate.

Es folgen die Verbindungen mit aliphatisch gebundener Amino-Gruppe, die besonders bei Anaerobierinfektionen Wirkung zeigen, und die gemischt aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen Sulfone.

Den Abschluß bildet ein kurzes Kapitel über den chemischen Nachweis in den Ausscheidungen und über den chemischen Wirkungsmechanismus der Sulfonamide.

Eingeg. 31. Januar 1944 [A. 37.]

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zur Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker“ Nr. 54. Umfang 19 Seiten mit 16 Tabellen. Preis etwa 3,20 RM., bei Vorausbestellung bis zum 10. 4. 1945 2,40 RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, (15) Eisfeld i. Thür

## Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung\*)

### 4. Mitt. über das anomale osmotische Verhalten von Kettenmolekeln<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. FRIEDRICH KLAGES und KLEMENT MÖHLER

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium und dem Vierjahresplaninstitut für synthetische anorganische Chemie zu München

#### Problemstellung

Die weitere Untersuchung des anomalen osmotischen Verhaltens von Substanzen mit perlschnurartig gebauten Kettenmolekeln machte die Ausarbeitung einer neuen, auf dem osmotischen Prinzip beruhenden Molekulargewichtsbestimmungsmethode erforderlich, die es gestattet: 1. sichere Messungen auch in sehr verdünnten Lösungen ( $1/100$ — $1/1000$  molar) auszuführen, 2. die Temperaturabhängigkeit des beobachteten Effektes zu verfolgen, und 3. die Lösungsmittel

auf möglichst breiter Grundlage auszuwählen. Hierzu waren die bisher gebräuchlichen Methoden nicht geeignet, wie sich aus folgender kurzen Übersicht ergibt:

1. Die am einfachsten durchzuführende kryoskopische Methode bietet zwar den Vorteil der ohne besondere Hilfsmaßnahmen erzielbaren großen Meßgenauigkeit (in früheren Versuchen wurde z. B. in Dioxan und Eisessig ohne Schwierigkeit eine reproduzierbare Fehlergrenze von etwa  $1/4000$  der molaren Gefrierpunktsdepression erzielt), doch ist sie auf nur wenige, bei leicht erreichbaren Temperaturen schmelzende Lösungsmittel beschränkt und vor allem nur bei der Schmelztemperatur selbst durchführbar.

2. Die ebullioskopische Methode bietet demgegenüber lediglich den Vorteil der größeren Lösungsmittelauswahl und auch der größeren Löslichkeit der zu untersuchenden

\*) Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der Tagung des VDC in München am 16. Oktober 1943. — Zugleich Teil der Doktor-Dissertation Möhler, München 1945.

<sup>1)</sup> 3., zusammenfassende Mitt.: Kolloid-Z. 93, 19 [1940]; 2. Mitt.: Liebigs Ann. Chem. 541, 17 [1939].