

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 Schwerpunktsslagen 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 Trennungsverfahren entwickelt worden. Darüber hinaus sind in den letzten Jahrzehnten in immer steigendem Maße andere Lösungsmittel herangezogen worden; die Chemie der „nicht wäßrigen 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 Zustand 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 Koordinationsstellen 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, $H_2S_2O_2$, H_2SO_2 und H_2SO , aber auch von $H_2S_2O_4$. 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 vermuten¹⁾, 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 H_2S und 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 ($H_2S_2O_2$) und über die Sulfoxylsäure (H_2SO_2) erfahren könne.

Thioschweflige Säure, $H_2S_2O_2$.

Ersetzt man in der Summenformel der schwefligen Säure ein O-Atom durch S, so erhält man die Formel der thioschwefligen Säure: $H_2S_2O_2$. Alle Versuche, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu isolieren, sind bisher fehlgeschlagen. Man kennt aber Derivate davon, z. B. Dialkylthiosulfate der allgemeinen Formel $S_2(OR)_2$; solche Ester entstehen, wenn man Dischwefeldichlorid unter geeigneten Bedingungen auf Alkohole einwirken läßt²⁾. Es war zu erwarten, daß bei der Verseifung von Thioschwefligesäureestern als erstes Reaktionsprodukt die freie thioschweflige Säure auftrete. Das Verhalten des $H_2S_2O_2$ sollte sich demnach studieren lassen,

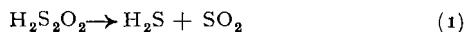
¹⁾ Annahmen in der Richtung sind immer wieder gemacht worden; Literatur dazu vgl. z. B. bei H. Stamm, Chemiker-Ztg. 68, 580 [1942].

²⁾ F. Lengfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 449 [1895]; A. Meuwissen, ebenda 68, 121 [1935]; H. Stamm, ebenda 68, 679 [1935].

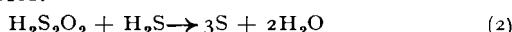
Grundkörper		Beständige Derivate			
Summenformel	Isolierbar (+) oder nicht (-)	Anhydrid	Salze	Säurehalogenide, -amide u. -ester	Organosubstitutionsprodukte (organischer Rest direkt am Schwefel!)
$H_2S \dots H_2S_x \dots$	z. B. H_2S_2 u. H_2S_3		Sulfide Polysulfide	—	Mercaptane, Thioäther, Disulfide, Trisulfide usw.
$H_2SO \dots$	—	Satom.	—		Sulfensäuren ($R \cdot SOH$), Sulfoxide (R_2SO)
$H_2SO_2 \dots$	—	SO^3	—	SCl_2 , $S(SCN)_2$, $S(NR_2)_2$, $S(OR)_2$	Sulfinsäuren ($R \cdot SO_2H$), Rongalit, Sulfone
$H_2SO_3 \dots$	—	SO_2	Sulfite	Thionylhalogenide und -amide, Ester	Sulfonsäuren ($R \cdot SO_3H^+$), Aldehydbisulfit usw.
$H_2SO_4 \dots$	+	SO_3	Sulfate	Sulfurylhalogenide, Sulfamide, Ester	—
$H_2SO_5 \dots$	+	SO_4^3	Peroxy-monosulfate	—	—
$H_2S_2O_2 \dots$	—			$S_2(NR_2)_2$, $S_2(OR)_2$	Disulfoxide ⁷⁾
$H_2S_2O_3 \dots$	—		Thiosulfate		Salze der Alkyl- oder Arylthioschwefelsäuren
$H_2S_2O_4 \dots$	—	$S_2O_3^3$	Dithionate (Hypothiosulfite)	—	Disulfone ($R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R$)
$H_2S_2O_5 \dots$	—	—	Pyrosulfite	—	—
$H_2S_2O_6 \dots$	—	—	Dithionate	—	—
$H_2S_2O_7 \dots$	+	—	Pyrosulfate	$S_2O_5Cl_2$	—
$H_2S_2O_8 \dots$	+	$S_2O_7^3$	Peroxy-disulfate	—	—
$H_2S_xO_6 \dots$	—	—	Polythionate	—	—

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

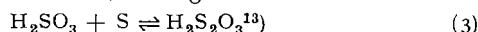
wenn man die leicht zugänglichen Dialkylthiosulfite, z. B. das Dimethylthiosulfit, durch wäßrige Säure in Gegenwart der gewünschten Reaktionspartner verseifte. Wir fanden¹⁰⁾, daß eine so hergestellte verdünnte wäßrige Lösung von $H_2S_2O_2$ charakteristische Reaktionen zeigt. Sie wirkt kräftig oxydierend; 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 festgestellt¹¹⁾, daß bei der Hydrolyse von thioschwefliger Säure (aus Dimethylthiosulfit) in saurer Lösung H_2S und SO_2 entstehen; daneben bilden sich schon nach kurzer Zeit Thioschwefelsäure, Schwefel und Polythionsäuren als Folgeprodukte. Man darf vermuten, daß H_2S und SO_2 direkt durch einen Zerfall von $H_2S_2O_2$ 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^+ verseift; Schwefelwasserstoff und schweflige Säure werden dadurch in Form eines roten Niederschlages $Ag_2S \cdot Ag_2SO_3$ abgefangen. Die oben erwähnten Folgeprodukte der Verseifung — Thioschwefelsäure, Schwefel und Polythionsäuren — entstehen auf folgendem Wege¹²⁾. 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:



¹⁰⁾ Über die Umsetzungen von SO 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, 273 [1943]. Zwischen SO und H_2SO_3 besteht danach vorläufig nur eine formale Beziehung. Vgl. dazu auch H. Stamm u. K. D. Wiebusch, Naturwiss. 32, 42 [1944].

¹¹⁾ 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.

¹²⁾ Zwischen Peroxymonoschwefelsäure und Schwefeltetroxyd besteht vorläufig nur eine formale Beziehung; denn SO_4 läßt sich nach R. Schwarz u. H. Achenbach (Z. anorg. allg. Chem. 218, 271 [1934]) nicht zu H_2SO_5 hydratisieren.

¹³⁾ Zur Frage nach der Existenz und den Reaktionen eines Dischwefelmonoxys vgl. Basur Sanjiva Rao, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 10, 423, 491 [1939].

¹⁴⁾ Die Struktur der Disulfoxide ist umstritten.

¹⁵⁾ Ob das Dischwefeltrioxyd zu $H_2S_2O_4$ hydratisiert werden kann, ist noch nicht bekannt.

¹⁶⁾ Ob das Schwefelheptoxyd von Berthelot das echte Anhydrid der Peroxydischwefelsäure ist, weiß man noch nicht sicher.

¹⁷⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Naturwiss. 27, 317 [1939].

¹⁸⁾ H. Stamm u. H. Winter, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2212 [1938].

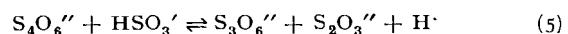
¹⁹⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 242, 413 [1939].

²⁰⁾ 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

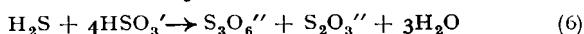


stattfindet. Arbeitet man mit einem Überschuß an schwefliger Säure, so kann das Tetrathionat z. T. zu Trithionat und Thiosulfat „abgebaut“ werden:

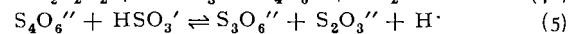
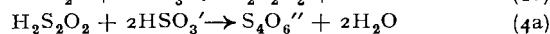
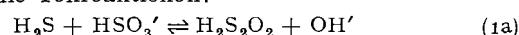


Die Lage des Gleichgewichts 5 ist von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung abhängig, u. zw. ist die Geschwindigkeit des Tetrathionat-Abbaus um so kleiner, je größer die H^+ -Konzentration ist; in saurer Lösung wird sogar umgekehrt aus Trithionat und Thioschwefelsäure schweflige Säure und Tetrathionsäure gebildet¹⁴⁾. Bei der Umsetzung zwischen $H_2S_2O_2$ und H_2SO_3 findet man daher, auch wenn man überschüssige schweflige Säure anwendet, in stark saurer Lösung vorwiegend Tetrathionat. Mit sinkender H^+ -Konzentration entstehen — unter sonst gleichen Bedingungen — wachsende Mengen von Trithionat und von Thiosulfat. In neutralem Medium fanden wir¹⁵⁾ 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. Hansen¹⁶⁾ 1 Mol H_2S mit 4 Molen Bisulfit umsetzt:

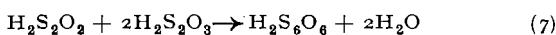


Der Schluß liegt nahe, daß auch hier das Trithionat und das Thiosulfat über thioschweflige Säure als Zwischenstoff entstehen, und das ist denkbar, wenn der Vorgang nach Gl. (1) umkehrbar ist, d. h. wenn aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure $H_2S_2O_2$ gebildet werden kann. Gl. (6) wäre dann zu zerlegen in die Teilreaktionen:

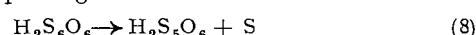


Wenn diese Auffassung richtig ist, dann müssen sich auch andere für $H_2S_2O_2$ charakteristische Reaktionen, z. B. die oben erwähnten Oxydationsvorgänge, mit einem Gemisch von H_2S und SO_2 unter geeigneten Bedingungen beobachten lassen. Da aber in wäßriger Lösung H_2S und SO_2 stark reduzierend wirken 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 $H_2S_2O_2$ vollbracht werden, auch mit einem Gemisch von SO_2 mit (wenig) H_2S zu erhalten¹⁷⁾, weil sich hier Bedingungen finden lassen, unter denen SO_2 nicht reduzierend wirkt.

Daß tatsächlich aus H_2S und SO_2 thioschweflige Säure entstehen kann, haben wir auch noch mit Hilfe einer anderen für $H_2S_2O_2$ 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 festgestellt¹⁸⁾, daß eine entsprechende Reaktion, die in ihrer Konzentrationsabhängigkeit qualitativ und quantitativ dem Vorgang (7) überraschend ähnlich ist, beobachtet werden kann, wenn man das $H_2S_2O_2$ im Vorgang (7) durch äquivalente Mengen von H_2S und SO_2 ersetzt.

Die Umsetzungen zwischen $H_2S_2O_2$ und H_2SO_3 bzw. $H_2S_2O_3$ verlaufen offenbar sehr rasch; denn bei Gegenwart hinreichender Mengen von H_2SO_3 oder $H_2S_2O_3$ wird der normale Zerfall des Thioschwefligsäureesters, der u. a. ziemlich vielelementaren Schwefel liefert (vgl. oben), völlig unterdrückt. Man kann daher die Kondensation von $H_2S_2O_2$ mit schwefliger Säure und die mit Thioschwefelsäure geradezu als Nachweis-

¹⁴⁾ H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring, ebenda 247, 277 [1941].

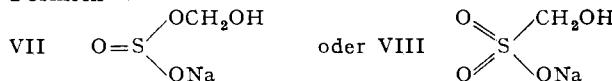
¹⁵⁾ H. Stamm u. M. Goehring, ebenda 242, 422 [1939].

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

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

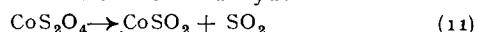
¹⁸⁾ H. Stamm, W. W. Magers u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 244, 184 [1940].

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

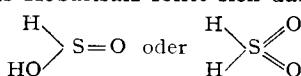


in Betracht. Durch Reduktion geht Formaldehydbisulfit leicht in Rongalit über. Wenn man die Konstitution des Formaldehydbisulfits ermitteln kann, so sollte daraus die des Rongalits zu folgern sein; denn wenn Formaldehydbisulfit die Konstitution VII hätte, so sollte durch Reduktion daraus V entstehen, während die Form VIII in VI übergehen könnte. *Raschig* meint nun, daß ein Schwefigsäureester (VII) sich leicht zu dem entsprechenden Schwefelsäureester oxydieren lassen müßte; Formaldehydbisulfit sei aber gegen Jod beständig. Dieser Einwand gegen die Formel VII ist freilich nicht zwingend, denn in Wirklichkeit ist auch das symmetrische Dimethylsulfit $\text{O=S(OCH}_3)_2$ gegen Jod und viele andere Oxydationsmittel sehr beständig. Einen weiteren Hinweis darauf, daß Formaldehydbisulfit eine direkte C—S-Bindung besitzt und nach Formel VIII aufgebaut ist, sieht *Raschig* darin, daß die Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen Formaldehydbisulfit 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“³⁶⁾. Gelegentlich³⁷⁾ 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*³⁸⁾ fanden, daß sich eine schwach alkalische Hyposulfit-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 CoSO_2 Kobalt direkt an Schwefel gebunden ist. Das Kobaltsalz sollte sich dann von der Säure



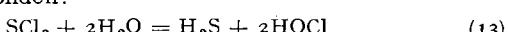
ableiten. *Scholder u. Denk* halten es für wahrscheinlich, daß die Sulfoxylsäure in tautomeren Formen dieser Art vorkommt.

Neben den bisher genannten Derivaten der Sulfoxylsäure, die alle durch ihre starke Reduktionswirkung charakterisiert sind, kennt man nun das Schwefeldichlorid SCl_2 und analog zusammengesetzte Schwefelpseudohalogenide, die sich zum mindesten formal als Säurehalogenide einer Sulfoxylsäure mit der Konstitution HO—S—OH auffassen lassen. SCl_2 ist aber bekanntlich ein kräftiges Oxydationsmittel. Auch die Säureamide der Sulfoxylsäure, $\text{R}_2\text{N—S—NR}_2$, 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 *Meuwissen u. Gebhardt*³⁹⁾ leicht oxydierbar sein.

Die Chemie der Sulfoxylsäure-Derivate sieht also sehr uneinheitlich aus. Es ist zunächst überhaupt die Frage, ob insbes. die erwähnten oxydierend wirkenden Verbindungen wirklich Abkömmlinge der Säure H_2SO_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 SCl_2 im Gleichgewicht steht:



Gelegentlich⁴⁰⁾ ist das Schwefeldichlorid auch als ein Chlor sulfid aufgefaßt worden, in dem Schwefel der negative und Chlor der positive Bestandteil sein soll. Bei der Hydrolyse sollten sich danach aus SCl_2 Schwefelwasserstoff und unterchlorige Säure bilden:



³⁸⁾ Vgl. dazu auch *M. Bazlen*, ebenda 60, 1470 [1927].

³⁹⁾ 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.

⁴⁰⁾ Z. anorg. allg. Chem. 222, 17 [1935].

³⁷⁾ I. c.

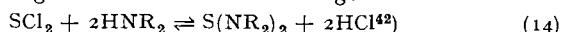
⁴¹⁾ *H. Böhme u. E. Schneider*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 483 [1943].

HOCl wäre in einer solchen Lösung dann das eigentliche Oxydationsmittel. Dieser Hypothese steht entgegen⁴¹⁾, daß sich bei der Hydrolyse des Schwefeldichlorids als hauptsächliche Reaktionsprodukte (zu etwa 70—80%) Polythionsäuren bilden, die bei der Umsetzung zwischen HOCl und H_2S überhaupt nicht auftreten. Sieht man aber im 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 CoSO_2 .

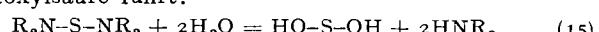
Bei dieser Sachlage schien es uns von Wert zu sein, neue Untersuchungen über Konstitution und Verhalten der Sulfoxylsäure und ihrer Derivate anzustellen.

Die vorwiegend oxydierend wirkenden Abkömmlinge von H_2SO_2 .

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

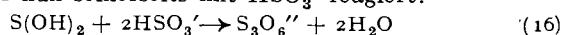


Die Reaktion ist umkehrbar; *H. Lecher*⁴²⁾ konnte nachweisen, daß durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $\text{N,N}'\text{-Tetraäthyl-thioamin}$, $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, SCl_2 , zurückgebildet wird. Die Thioamine sind beständige, in fast allen organischen Lösungsmitteln lösliche 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 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 negativeren und Schwefel der positiveren Bestandteil ist, und man kann vermuten, daß die Hydrolyse zunächst zu Dialkylamin und Sulfoxylsäure führt:



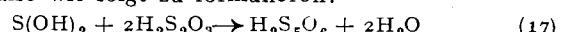
Die Schwefel-Verbindungen, die man findet, wären dann Folgeprodukte der Sulfoxylsäure.

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 festgestellt⁴³⁾, daß sie sich gegen Jod-Ion, gegen Eisen(II)-Ion, gegen HN_3 und H_2S 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 schwefriger Säure verseift, ähnliche Reaktionen abspielen wie zwischen $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ und H_2SO_3 (vgl. oben). Es zeigte sich⁴⁴⁾, daß sich Thioamin mit schwefriger Säure hauptsächlich unter Bildung von Tritlionat umsetzt. Da nun auch das Schwefeldichlorid und das Diäthylsulfoxylat⁴⁵⁾ sich unter entsprechenden Versuchsbedingungen mit schwefriger 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 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 schwefriger 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.

⁴¹⁾ *H. Stamm u. M. Goehring*, ebenda 76, 737 [1943].

⁴²⁾ *E. Lengfeld u. J. Stiglitz*, ebenda 28, 575 [1895]; *A. Michaelis*, ebenda S. 1012.

⁴³⁾ Ebenda 58, 421 [1925].

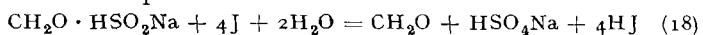
⁴⁴⁾ *M. Goehring*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; Naturwiss. 32, 42 [1944].

⁴⁵⁾ *M. Goehring u. H. Stamm*, ebenda 250, 66 [1942].

⁴⁶⁾ Dargestellt nach *A. Meuwissen u. H. Gebhardt*, I. c.

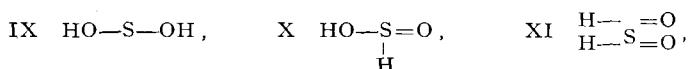
Die vorwiegend reduzierend wirkenden Abkömmlinge von H_2SO_2 .

Während die bisher betrachteten Sulfoxylsäure-Derivate zu Oxydationsleistungen, z. B. gegen 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 H_2SO_2 , daß er kräftig reduzierend wirkt. Aus dem Verhalten des Rongalits gegen Jod ist bekannt, daß sich Formaldehyd leicht aus der Molekel abspalten läßt:

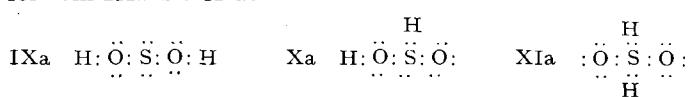


Man sollte also erwarten, daß bei den Umsetzungen des Rongalits in wäßriger Lösung zunächst die Säure H_2SO_2 frei werden würde, deren weitere Reaktionen, insbes. gegen H_2SO_3 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, man dann studieren könnte.

Nun sind für eine Substanz von der Zusammensetzung H_2SO_2 verschiedene Strukturen denkbar⁴⁷⁾, wie sie etwa durch die Formeln IX bis XI darzustellen wären:

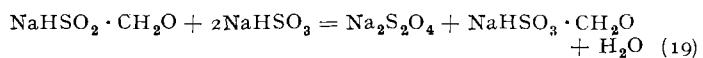


oder, da es eine echte (4-Elektronen-)Doppelbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff kaum gibt, besser durch die Elektronenformeln IXa bis XIa:



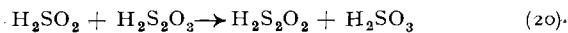
Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Hydrolyse der zweifellos symmetrisch gebauten Stoffe SCl_2 , $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{S}(\text{NR}_2)_2$ die entsprechend gebaute Form der Sulfoxylsäure, nämlich IXa, entsteht; und es ergibt sich die Frage, ob H_2SO_2 , wenn man es aus Rongalit 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 Versuche⁴⁸⁾ über die Umsetzung zwischen Rongalit und schwefliger Säure ergaben nun, daß aus dem Rongalit mit H_2SO_3 in saurer Lösung, wie schon M. Bazlen⁴⁹⁾ gefunden hat, vor allem Natriumhyposulfit entsteht:

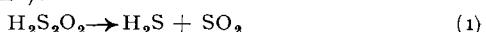


das ist also ein ganz anderes Ergebnis als beim Diäthylsulfoxylat (s. o.). In neutraler Lösung allerdings entsteht auch aus Rongalit und Bisulfit hauptsächlich Tritlionat.

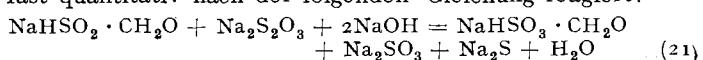
Besonders bemerkenswert ist aber die Reaktion zwischen Rongalit (bzw. seinen Spaltprodukten) und Thioschwefelsäure. Während sich die Sulfoxylsäure, wie sie bei der Verseifung von Diäthylsulfoxylat oder von Schwefeldichlorid gebildet wird (Schwefel(II)-hydroxyd), mit Thioschwefelsäure glatt zu Pentathionsäure 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:



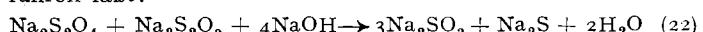
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ kann dann in der verschiedensten Weise weiterreagieren (vgl. oben). In alkalischer Lösung verläuft der Zerfall in H_2S und SO_3^{2-} sehr rasch⁵⁰⁾:



dementsprechend fanden schon A. Binz u. E. Haberland⁵¹⁾, 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. Sondag⁵²⁾ zeigten, daß sich auch Natriumhyposulfit durch Thiosulfat in Sulfit und Sulfid überführen läßt:



⁴⁷⁾ M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁴⁸⁾ Vgl. Ann. 47.

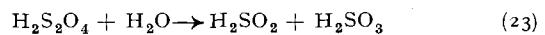
⁴⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1065 [1905].

⁵⁰⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 242, 422 [1939].

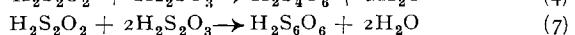
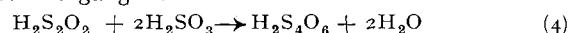
⁵¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 2030 [1920].

⁵²⁾ Ebenda 38, 3830 [1905].

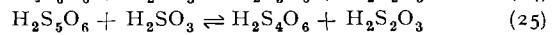
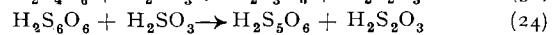
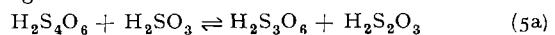
Diese Bruttoumsetzung kann man sich so zustandegekommen denken, daß Hyposulfit zunächst in Sulfoxylat und Sulfit gespalten wird:



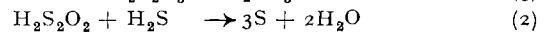
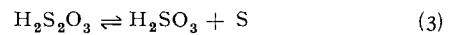
(Zu dieser Spaltung vgl. die Abschnitte über Kobaltsulfoxylat und über Natriumhyposulfit.) Der Sulfoxylat-Rest reagiert dann ganz analog dem Rongalit: Aus Hyposulfit muß sich demnach eine Molekel Sulfit mehr bilden als aus der äquivalenten Menge Rongalit. In saurer Lösung tritt der Zerfall der thioschwefligen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



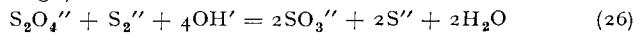
und deren Folgereaktionen



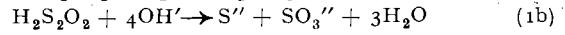
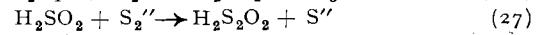
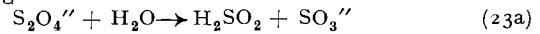
Bei kurzen Versuchszeiten läßt sich in stark sauren Lösungen tatsächlich $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ nachweisen, das nach Gl. (7) entstehen sollte. Bei längeren Versuchszeiten muß Hexathionsäure nach Gl. (24) durch die schweflige Säure, die ja vom Reaktionsgemisch nach Gl. (20) immer nachgeliefert wird, zu $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ abgebaut werden. Pentathionat-Ion wird seinerseits bei längeren Versuchszeiten und vor allem in weniger stark sauren Lösungen Tetrathionat und Tritlionat 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 Schwefelaufschwefeln. Ganz entsprechend reagiert Natriumhyposulfit mit Alkalipolysulfid nach der Bruttogleichung⁵³⁾:



die man zerlegen kann:



Während Schwefel(II)-hydroxyd (aus Diäthylsulfoxylat) mit Polythionsäuren nicht merklich reagiert, setzt sich H_2SO_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 H_2SO_2 , wie es aus Rongalit bei der Verseifung gebildet wird, nicht die Konstitution eines Schwefel(II)-hydroxyds (Formel IX), sondern vielmehr die einer Sulfinsäure $\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{S}}{\text{O}}}=\text{O}$ (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 oxymethansulfinsauren 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 Ka-Röntgenemissionsspektrums des Schwefels im Rongalit verglichen mit dem elementaren Schwefel, dem Schwefel in p-Toluolsulfinsäure und im Sulfoxylsäure-piperidid (d. h. einem Thioamin, also einem Derivat des Schwefel(II)-hydroxyds)⁵⁴⁾. 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 S-Ka-Dublett des Rongalits liegt nahe bei dem der Sulfinsäure, es ist gegenüber dem des Sulfoxylsäurepiperidids und dem des elementaren

⁵³⁾ A. Binz, ebenda 38, 2051 [1905].

⁵⁴⁾ A. Facßler u. M. Goehring, Naturwiss. 31, 507 [1943].

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

Kobaltsulfoxylat. Als erstes sicher nachgewiesenes Salz von H_2SO_2 haben R. Scholder u. G. Denk⁵⁵⁾ aus Kobalt-Ion und $Na_2S_2O_4$ Kobaltsulfoxylat dargestellt. Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Nach Scholder u. Denk handelt es sich um eine polymere Verbindung ($CoSO_2$)_n, 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 $HO-S=O$. Auch die Form



$O=S-H$ halten Scholder u. Denk für möglich.

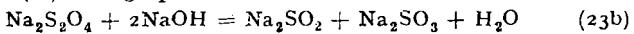
Die Umsetzung der Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure einerseits und der Sulfinsäure-Form andererseits mit Thioschwefelsäure sollte gestatten, zu entscheiden, ob das Kobaltsulfoxylat das Salz einer Säure $HO-S=O$ oder der



Säure $HO-S-OH$ ist. Ein Derivat des Schwefel(II)-hydroxyds, $S(OH)_2$ 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 Natriumthiosulfatlösung 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 thioschwefriger Säure aufgeschwefelt wird [vgl. Gl.(20)]. $H_2S_2O_2$ kann dann in Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zerfallen [Gl. (1)]. Ähnlich wie Rongalit reagiert auch Kobaltsulfoxylat mit überschüssiger schwefriger 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 Tritlionat vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden⁵⁶⁾; denn es ist nicht möglich, bei Gegenwart von Kobalt(II)-Ion die Analysenmethoden, die zur Bestimmung von $S_3O_6^{2-}$ neben $S_2O_4^{2-}$ geeignet wären⁵⁷⁾, durchzuführen.

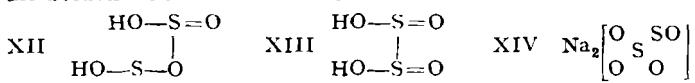
Das Ergebnis, daß Kobaltsulfoxylat sich von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ableitet, macht es verständlich, daß es ebenso wie Rongalit reduzierend und verkündend wirkt und nicht zu Oxydationsleistungen wie das Schwefel(II)-hydroxyd befähigt ist.

Natriumhyposulfit oder Natriumdithionit, $Na_2S_2O_4$, teilt mit dem Rongalit und dem Kobaltsulfoxylat die Eigenschaft, Küpenfarbstoffe, z. B. Indigo, zu reduzieren. In alkalischen Medium wird es sowohl durch Formaldehyd als auch durch Kobalt(II)-Salz gespalten:

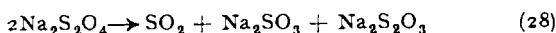


Bei Anwesenheit von Formaldehyd wird Rongalit, bei Anwesenheit von Co(II)-Salz Kobaltsulfoxylat gebildet. Da diese beiden Stoffe sich von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ableiten, darf man wohl annehmen, daß Hyposulfit primär in Sulfit und „Sulfinat“ zerfällt.

Für Hyposulfit sind mehrere Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden. $H_2S_2O_4$ könnte einerseits als ein gemischtes Anhydrid der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure [Schwefel(II)-hydroxyd-Form] aufgefaßt werden⁵⁸⁾ entsprechend Formel XII, andererseits haben zuerst J. Meyer⁵⁹⁾ und C. Engler⁶⁰⁾ eine Formel vorgeschlagen (XIII), nach der die beiden Schwefel-Atome direkt



miteinander verbunden wären. O. v. Deines u. G. Elstner⁶¹⁾ schließlich fassen $Na_2S_2O_4$ 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° $Na_2S_2O_4$ exotherm im Sinne der folgenden Gleichung zerfällt:

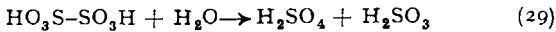


diese Umsetzung soll über SO bzw. ein Dimeres davon als Zwischenprodukt verlaufen. R. Scholder u. G. Denk⁶²⁾ haben darauf hingewiesen, daß diese Reaktion auch ohne die Annahme von intermedier entstehendem freiem SO befriedigend erklärt werden kann.

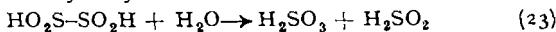
Von einer Verbindung der Struktur XII sollte man erwarten, daß sie in wäßriger Lösung in Schwefel(II)-hydroxyd und schweflige Säure zerfällt. Rongalit und Kobaltsulfoxylat, die man mit Hilfe der Spaltung nach Gl. (23b) darstellen kann, sind nun aber nicht Abkömmlinge des Schwefel(II)-hydroxyds, sondern 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 $HO-S=O$ und schweflige Säure ge-



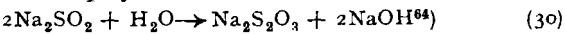
spalten wird. Ebenso wie die Dithionsäure, in der sicher die beiden Schwefel-Atome direkt aneinander gebunden sind⁶³⁾ in saurer Lösung in schweflige Säure und Schwefelsäure, d.h. unsymmetrisch, zerfällt:



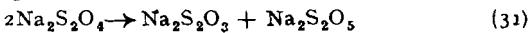
könnte dithionige Säure (Disulfinsäure) zu schwefliger Säure und Sulfinsäure hydrolysiert werden:



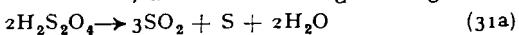
und die Sulfinsäure läßt sich dann durch Kobalt-Salz oder durch Formaldehyd stabilisieren. Ohne Zusatz von Stabilisatoren ist die freie Sulfinsäure unbeständig. Nimmt man an, daß sie sich zu Thiosulfat polymerisieren kann:



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

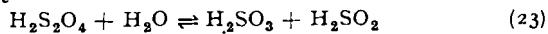


oder, bei hoher H-Ionenkonzentration, wo die Thioschwefelsäure nicht mehr stabil ist, nach der Bruttogleichung



ersetzt.

Es wurde nun festgestellt⁶⁵⁾, daß Natriumhyposulfit auch mit schwefliger 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 HSO_3^- nach Gl. (28). Erst mit einem großen Überschuß an HSO_3^- (oder besser SO_3^{2-}) entsteht auch Tritlionat. Mit Thioschwefelsäure setzt sich die dithionige Säure ebenfalls ähnlich wie Rongalit um (vgl. die oben erwähnten Versuche von A. Binz u. W. Sonnag⁶⁶⁾).

Alle diese Umsetzungen des Hyposulfits deuten darauf hin, daß bei seiner Hydrolyse in wäßriger Lösung neben schwefliger Säure zunächst die gleiche Schwefelsauerstoffsäure entsteht, von der sich auch Rongalit und Kobaltsulfoxylat ableiten. Das läßt sich aber am besten verstehen, wenn man $H_2S_2O_4$ als echte dithionige Säure (Disulfinsäure⁶⁷⁾) 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. Poly-schwefelmonoxid nach P. W. Schenk⁶⁸⁾ haben allerdings bisher keine Anhaltspunkte dafür geliefert⁶⁹⁾.

⁵⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 222, 17 [1935].

⁵⁶⁾ M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 95.

⁵⁷⁾ M. Goehring, Z. analyt. Chem., im Druck.

⁵⁸⁾ Vgl. K. Jellinek: Das Hydrosulfit I, Stuttgart 1911, S. 47.

⁵⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 34, 43 [1903].

⁶⁰⁾ Ebenda 34, 61 [1903].

⁶¹⁾ Ebenda 191, 340 [1930].

⁶²⁾ Ebenda 222, 48 [1935].

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

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

⁶⁵⁾ M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 97.

⁶⁶⁾ I. c.

⁶⁷⁾ Vgl. M. Basden, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1470 [1927].

⁶⁸⁾ Chemiker-Ztg. 61, 252 [1943].

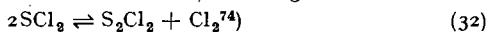
⁶⁹⁾ H. Stamm u. K. D. Wiebusch, Naturwiss. 32, 42 [1944].

^{*}Anm. 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 SO_2 intensiv gelb aussieht. Eine solche Lösung enthält dann nach *Basrur Sanvija Rao*⁷⁰⁾ und nach *P. W. Schenk*⁷¹⁾, deren Angaben durch unsere Beobachtungen bestätigt werden, verhältnismäßig hochmolekulare, sauerstoffarme Schwefeloxide (Polyschwefeloxide), 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 Polyschwefeloxids 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 (Hypsulfiten) zugrunde liegt.

Schwefelhalogenide.

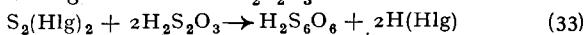
Bei der Hydrolyse des Dischwefeldichlorids und des Schwefeldichlorids in Gegenwart von schwefliger Säure oder von Thioschwefelsäure reagierten diese Halogenide ganz so, wie man es von dem Chlorid der thioschwefligen Säure bzw. des Schwefel(II)-hydroxyds erwarten sollte⁷²⁾. Allerdings machen sich bei diesen Umsetzungen in geringem Umfange Nebenreaktionen bemerkbar⁷³⁾, die darauf zurückzuführen sind, daß die Schwefelchloride keine völlig stabilen Verbindungen sind, SCl_2 unterliegt ja bereits bei Zimmertemperatur deutlich einem Zerfall im Sinne des Gleichgewichts:



S_2Cl_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 Dischwefel-dibromid, S_2Br_2 , mit Sicherheit bekannt⁷⁵⁾, während es bekanntlich drei definierte Chloride (S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4) und sogar fünf Schwefelfluoride (S_2F_2 , SF_2 , SF_4 , S_2F_{10} , 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 Schwefel⁷⁶⁾, 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 sein⁷⁷⁾. 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 Anionen⁷⁸⁾ vermuten dürfen. Wenn nun die oben erwähnten Nebenreaktionen, die die Schwefelchloride bei der Umsetzung mit H_2SO_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 Elemente⁷⁹⁾ — neigen, so ist mit den Nebenreaktionen erst recht zu rechnen, wenn man analoge Versuche mit dem Dischwefel-dibromid und mit den Rhodaniden ausführt.

Zwar zeigte sich, daß die Umsetzung von Thioschwefelsäure mit **Dischwefel-dibromid** oder **-dirhodanid** noch sehr ähnlich verläuft wie die mit S_2Cl_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:



⁷⁰⁾ l. c.

⁷¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 248, 297 [1941].

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

⁷³⁾ E. Nauk, Z. anorg. allg. Chem. 146, 247 [1925]; M. Goehring, Ber. dtsh. chem. Ges., l. c.

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

⁷⁵⁾ O. Ruff u. G. Winterfeld, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2437 [1903].

⁷⁶⁾ F. Straßmann, Naturwiss. 29, 494 [1941].

⁷⁷⁾ D. R. Corson, K. R. McKenzie u. E. Segré, Physic. Rev. 57, 1087 [1940].

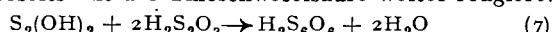
⁷⁸⁾ L. Birkenbach u. K. Kellermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 786 [1925].

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

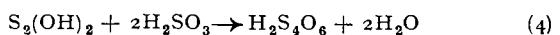
Diese Umsetzung verlief so schnell, daß die gegen Säure sehr empfindlichen Ausgangsstoffe kaum zu anderen Reaktionen Gelegenheit fanden, sofern das Molverhältnis der Ausgangsstoffe nicht von dem oben angegebenen (1 : 2) abwich. Wegen der völligen Analogie zu der entsprechenden Umsetzung der Alkylthiosulfite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



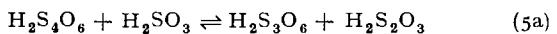
die dann ihrerseits mit der Thioschwefelsäure weiter reagiert:



Aber die Einwirkung von schwefliger Säure verläuft beim S_2Br_2 und beim $\text{S}_2(\text{SCN})_2$ etwas anders als beim S_2Cl_2 . In saurer Lösung erhält man zwar auch hier als primäres und wesentliches Reaktionsprodukt Tetraethionsäure, analog wie beim S_2Cl_2 , bei den Dithioaminen und bei den Thioschweflig-säureestern:



und in weniger stark saurer Lösung wird diese Tetraethionsäure durch HSO_3^- bzw. durch SO_3^{2-} zu Trithionat und Thiosulfat abgebaut:



Während aber in neutraler Lösung aus S_2Cl_2 und überschüssigem Bisulfit äquivalente Mengen an Trithionat und Thiosulfat entstehen, liefern S_2Br_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 S_2Br_2 und $\text{S}_2(\text{SCN})_2$ in viel höherem Maße als S_2Cl_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 SCl_2 unbeständiger ist als S_2Cl_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 H_2SO_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 zurück⁸⁰⁾.

Das **Schwefeldicyanid** $\text{S}(\text{CN})_2$, reagiert in vieler Hinsicht völlig anders als die echten Derivate des Schwefel(II)-hydroxyds [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 — Stickstoffwasserstoff-säure 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 H_2SO_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 SCl_2 und $\text{S}(\text{SCN})_2$. Schon seine Bildungsweise (aus Rhodan und Quecksilbercyanid⁸¹⁾) wie auch sein Verhalten gegenüber alkoholischen Kalilauge⁸²⁾ 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 zwangsläufig 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 gezeigt⁸³⁾.

Bringt man Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Schwefel-dioxid 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

⁸⁰⁾ M. Goehring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 748 [1943].

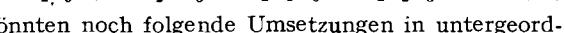
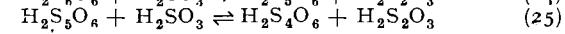
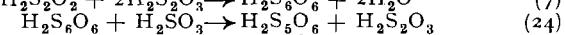
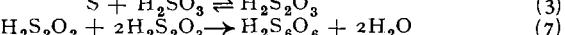
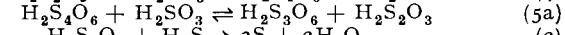
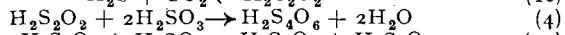
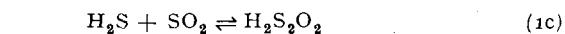
⁸¹⁾ E. Söderbäck, Liebigs Ann. Chem. 419, 217 [1919].

⁸²⁾ L. Birkenbach u. K. Huttner, Z. anorg. allg. Chem. 190, 7 [1930].

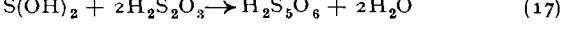
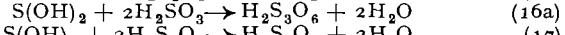
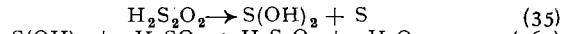
⁸³⁾ Vgl. z. B. H. Stamm, Chemiker-Ztg. 68, 560 [1942].

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* 1846⁸⁴⁾; man spricht deshalb von der *Wackenroderschen Flüssigkeit* und von der *Wackenroderschen Umsetzung*. Über den Mechanismus dieser Reaktion ist viel gearbeitet worden⁸⁵⁾.

Es ist ohne weiteres klar, daß der Weg von H_2S und H_2SO_3 zu den Polythionsäuren über Zwischenreaktionen und Zwischenstoffe führen muß. Dabei dürfte es sich hauptsächlich um folgende Teilreaktionen handeln, die neben- oder nacheinander verlaufen:

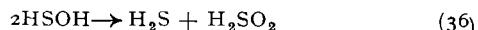


Daneben könnten noch folgende Umsetzungen in untergeordnetem Maße stattfinden:



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 läßt⁸⁶⁾. 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*⁸⁷⁾ bereits in dieser Richtung.

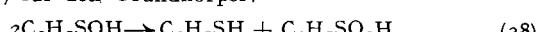
Bei vielen dieser Umsetzungen tritt Schwefel in statu nascendi auf, der viel reaktionsfähiger ist als die gewöhnliche S_8 -Moleköl. Der Gedanke liegt nahe, daß das Schwefel-Atom, dessen Valenzelektronenschale nur sechs Elektronen enthält, seine Oktettlücke u. a. dadurch schließen kann, daß es die Bestandteile des Wassers anlagert. Wenn zwei Moleküle dieses „Schwefelhydrats“ sich dann disproportionieren:



so hätte man insges. eine Umsetzung von Schwefel mit Wasser, wie man sie von der disproportionierenden Hydrolyse zahlreicher Nichtmetalle 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 H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ die Reaktionen des HSO_4^- studieren könnte. Aber es sind Organosubstitutionsprodukte bekannt, z. B. das Phenylschwefelchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$, das als Säurechlorid der Phenylsulfensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOH}$ reagiert. Bei der Hydrolyse des Phenylschwefelchlorids erhält *H. Lecher*⁸⁸⁾ Diphenyldisulfid und das Natriumsalz der Phenylsulfinsäure. *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 Moleköl 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 angesehen⁸⁹⁾ sowie als eine Teilreaktion bei der Zersetzung der Phenylthioschwefelsäure⁹⁰⁾. Gerade die zuletzt erwähnte Reaktion deutet vielleicht darauf hin, daß

⁸⁴⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **97**, 272 [1846].

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

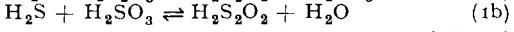
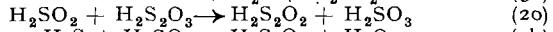
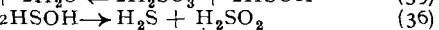
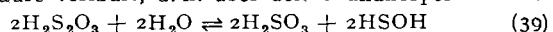
⁸⁶⁾ Vgl. z. B. *F. Raschig*: Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig—Berlin 1924, S. 273ff.

⁸⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1009 [1935].

⁸⁸⁾ *E. Fromm*, ebenda **41**, 3403 [1908]; vgl. a. *A. Schöniger* u. *H. Eck*, Liebigs Ann. Chem. **522**, 97 [1936].

⁸⁹⁾ *P. Baumgarten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1330 [1930].

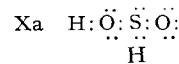
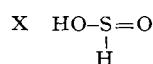
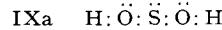
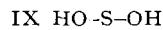
auch die Spaltung der Thioschwefelsäure analog der der Phenylthioschwefelsäure verläuft, d. h. über den Grundkörper HSOH :



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 ausstehen⁹¹⁾. 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 Sulfinoxysäure 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 Sulfinoxysäure-Derivaten eine Verschiedenheit in der Struktur des Grundkörpers im Sinne der folgenden Symbole angenommen:



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

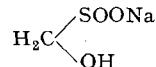
Nun sind im allg. Schwefel-Verbindungen, in denen der Schwefel diese Koordinationszahlen (K.Z.) hat, nicht besonders stabil; wesentlich beständiger sind jedenfalls Substanzen, in denen der Schwefel die K.Z. 4 hat, einerseits und der elementare Schwefel, besonders in Form des sehr symmetrischen S_8 -Ringes, andererseits. Damit hängt es zusammen, daß z. B. das Sulfit-Ion so reaktionsfreudig ist: das zentrale Schwefel-Atom darin sucht durch Aufnahme geeigneter Liganden wie H, O, S, Se, $(\text{NO})_2$ die K.Z. 4 zu erreichen. So erklärt es sich zwangslös, daß primäre Sulfite wie etwa das NaHSO_3 gegen Methyldorange neutral reagieren; der Wasserstoff ist darin eben komplex gebunden: $\text{Na}[\text{HSO}_3]$. 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 Ligandaustauschreaktion 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 Fluorsulfinsäure isolierbar.

Sieht man die Dinge so an, so ist das Verhalten der Sulfinsäure-Form der Sulfoxysäure 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 Bisulfit-Ion zu erwarten sein, das dann natürlich noch weiter reagieren kann zum symmetrischen Sulfat-Ion; die Anlagerung von Schwefel an HSO_3^- 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 HSO_3^- , hat die Konstitution



⁹¹⁾ *J. I. Silbermann*, J. Chim. gén. (russ.) **10** (72), 1257 [1940], hat Überlegungen ange stellt, bei denen der Verbindung H_2SO eine wesentliche Rolle im Ablauf der *Wackenroderschen* Umsetzung zugeschrieben wird.

(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 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. [Gl. (40)].

Der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Reaktionsvermögen, wie wir ihn bei den zwei Formen der Sulfoxysäure festgestellt haben, scheint auch sonst in der Schwefel-Chemie von wesentlicher Bedeutung zu sein. Es ist z. B. bekannt⁹², daß SO_2 (K.Z. 2) auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt, während SO_3'' (K.Z. 3) und HSO_3' (K.Z. 4) bekanntlich Jod reduzieren. Derivate von Sulfensäuren (K.Z. 2) sind starke Oxydationsmittel⁹³, während Organosulfinsäuren (K.Z. 3) oxydierbar sind.

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

⁹² Vgl. die Versuche von J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 242, 93 [1887].

⁹³ 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 so viel 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 Beifl. 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 erschweren. 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-Amino-benzolsulfonamids abgehandelt, u. zw. zuerst die durch Veränderung der aromatischen Amino-Gruppe entstehenden so genannten N⁴-Derivate.

Daran schließen sich die durch Veränderung der Sulfonamid-Gruppe gebildeten sog. N¹-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 „Beifl. 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 Kettenmolekülen¹⁾

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 perl schnurartig gebauten Kettenmolekülen 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 Gefripunktstdepresion 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 VDCh in München am 16. Oktober 1943. — Zugleich Teil der Doktor-Dissertation Möller, München 1945.

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