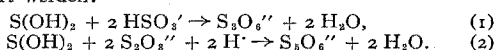


Über zwei isomere Formen der Sulfoxylsäure.

Von der Sulfoxylsäure, H_2SO_3 , leiten sich zwei Reihen von Derivaten ab. Die eine Gruppe, zu der Rongalit, Kobalt-sulfoxylyat und die Hyposulfite gehören, ist durch ihr Reduktionsvermögen charakterisiert. Zu der anderen Gruppe gehören die Schwefel (II)-halogenide — SCl_2 , $\text{S}(\text{SCN})_2$ —, die Sulfoxylsäureester, $\text{S}(\text{OR})_2$, und die Sulfoxylsäureamide, $\text{S}(\text{NR}_2)_2$; diese Verbindungen wirken oxydierend z. B. gegen HJ bzw. J'. Setzt man die Stoffe der zweiten Gruppe in wäßriger Lösung mit schwefliger Säure oder mit Thioschwefelsäure um, so beobachtet man die Bildung von Trithionsäure bzw. von Pentathionsäure. Wie ich festgestellt habe, verhalten sich dabei das Chlorid (und mit gewissen Einschränkungen auch das Rhodanid¹⁾) und die Amide²⁾ sehr weitgehend analog den Estern. Dies kann man zwanglos nur so erklären, daß sich in allen Fällen zunächst der gleiche Zwischenstoff bildet, der dann mit der schwefligen Säure oder der Thioschwefelsäure weiterreagiert. Das einfachste gemeinsame Zwischenprodukt ist dabei eine symmetrische Form der Sulfoxylsäure — das Schwefel (II)-hydroxyd — $\text{S}(\text{OH})_2$, das durch Hydrolyse entstehen kann. Die Umsetzungen mit HSO_3' und mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ können dann folgendermaßen formuliert werden:



Die Reaktionen (1) und (2) sind geeignet, um Schwefel (II)-hydroxyd in einem Reaktionsgemisch nachzuweisen.

So läßt sich mit Hilfe der Umsetzungen (1) und (2) prüfen, ob auch bei der Hydrolyse der anderen Abkömmlinge von H_2SO_3 Schwefel (II)-hydroxyd auftritt. Ich untersuchte daraufhin besonders Rongalit, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3$, und Kobalt-sulfoxylyat, CoSO_3 . Mit SO_3'' bzw. HSO_3' setzt sich Rongalit zwar analog dem Diäthylsulfoxylyat unter Trithionatbildung um; aus Rongalit und schwefliger Säure entsteht dagegen Hyposulfit. Mit Thioschwefelsäure reagiert Rongalit ganz anders als Schwefel (II)-hydroxyd. Während sich $\text{S}(\text{OH})_2$ mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ohne Schwefelabscheidung glatt zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ kondensieren kann, gibt Rongalit mit $\text{S}_2\text{O}_3''$ in saurer Lösung Schwefel, schweflige Säure und nur verhältnismäßig wenig Pentathionsäure (bzw. deren Folgeprodukte), in alkalischer Lösung aber Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure. An die Anwesenheit von Formaldehyd ist diese Reaktion nicht gebunden; denn schon BINZ und Mitarbeiter³⁾ haben gezeigt, daß sich in alkalischer Lösung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ analog dem Rongalit verhält. Diese Umsetzungen sind wahrscheinlich so zu deuten, daß Rongalit in wäßriger Lösung zunächst zu CH_3O und H_2SO_3 hydrolysiert wird, während $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, H_2SO_3 neben $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liefert; H_2SO_3 kann dann zu thioschwefliger Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aufgeschwefelt werden:



die in bekannter Weise⁴⁾ weiterreagiert. Auch durch Polysulfidischwefel und kolloidalen Schwefel läßt sich H_2SO_3 (aus Rongalit) in $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ überführen. Im Gegensatz zu Schwefel (II)-hydroxyd reagiert H_2SO_3 (aus Rongalit) mit $\text{S}_2\text{O}_6''$ und $\text{S}_2\text{O}_3''$ unter Bildung von H_2SO_3 und von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. H_2S setzt sich leicht mit Schwefel (II)-hydroxyd, z. B. aus $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, um unter Bildung von Schwefel, während er unter den gleichen Bedingungen auf Rongalit nicht einwirkt. Alle diese verschiedenen Reaktionen und besonders auch die Tatsache, daß Rongalit und Sulfoxylsäureester lebhaft miteinander reagieren, machen es sehr wahrscheinlich, daß H_2SO_3 , wie es aus Rongalit gebildet wird, nicht die Konstitution eines Schwefel (II)-hydroxyds, $\text{S}(\text{OH})_2$ (I), hat,

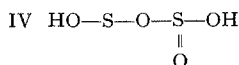
sondern eine damit isomere Struktur, z. B. $\text{H}-\text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ (II),

die ich als Sulfinsäureform der Sulfoxylsäure bezeichnen möchte. Das Verhalten der unsymmetrischen Form (II) ähnelt in manchem, z. B. den Aufschweflungsreaktionen, dem des Bisulfitions $[\text{HSO}_3']$. Dafür, daß bei der Hydrolyse des Rongalits die Sulfinsäureform der Sulfoxylsäure, HSO_3H , entstehen kann, spricht auch die Tatsache, daß ihm auf Grund der Lage des S-K α -Röntgenemissionsspektrums die Struktur eines oxymethansulfinsäuren Salzes zuzuschreiben ist⁵⁾.

Kobaltsulfoxylyat liefert mit Thioschwefelsäure nicht $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wie ein Derivat von $\text{S}(\text{OH})_2$, sondern Kobaltsulfid.

Es verhält sich ganz analog dem Rongalit, der nach Zusatz von Kobaltsalz in der Kälte mit $\text{S}_2\text{O}_3''$ unter Bildung von CoS reagiert. CoSO_3 sollte sich also von der Sulfinsäureform (II) ableiten; d. h. Co müßte direkt an den Schwefel gebunden sein, wie es schon R. SCHOLDER und G. DENK⁶⁾ wahrscheinlich gemacht haben.

Da aus dithioniger Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sehr leicht Derivate von (II) entstehen, Anzeichen für die Bildung von (I) aber nicht beobachtet werden konnten, hat $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ vermutlich die Konstitution (III) und nicht (IV). III $\text{HO}-\text{S}-\text{S}-\text{OH}$



Halle (Saale), Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität, den 20. November 1943.

MARGOT GOEHRING.

¹⁾ M. GOEHRING, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 742 (1943).

²⁾ M. GOEHRING u. H. STAMM, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 56 (1942).

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2030 (1920); **38**, 3830 (1905).

⁴⁾ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 413 (1939).

⁵⁾ A. FAESSLER u. M. GOEHRING, Naturwiss. **31**, 567 (1943).

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **222**, 17 (1935).

Zur Kenntnis des bei der Verbrennung von Schwefel entstehenden niederen Oxyds.

Verbrennt man Schwefel mit Sauerstoff bei geringem Druck nach den Angaben von P. W. SCHENK¹⁾ und leitet man die so entstehenden Gase in gekühlten Tetrachlorkohlenstoff ein, so erhält man Lösungen, die auch nach dem Vertreiben des mitgelösten Schwefeldioxyds intensiv gelb aussehen; diese Lösungen enthalten dann nach BASRUR SANVIJA RAO²⁾, nach P. W. SCHENK³⁾ und nach unserer Beobachtungen verhältnismäßig hochmolekulare, sauerstoffarme Schwefeloxycyde (Polyschwefeloxycyde), die als Folgeprodukte von Schwefelmonoxyd (SO) betrachtet werden. SO sollte sich wie ein Anhydrid der Sulfoxylsäure (H_2SO_3) verhalten, und man hat deshalb gelegentlich versucht, es in eines der bekanntesten Derivate der Sulfoxylsäure, das Natriumhyposulfit, überzuführen. Bei den Polyschwefeloxycyden, deren Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff hinreichend stabil sind, müßte es leichter möglich sein zu prüfen, ob sie in einer Beziehung zu niederen Schwefelsauerstoffsäuren, insbesondere zur Sulfoxylsäure oder zur thioschwefligen Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) stehen.

Nun gibt es (vgl. die voranstehende Mitteilung von M. GOEHRING) unter den Derivaten der Sulfoxylsäure solche, die Jodwasserstoff oxydieren, und solche, die Jod und andere Oxydationsmittel reduzieren. Auch die thioschweflige Säure vermag Jodwasserstoff zu oxydieren⁴⁾. Wir untersuchten daher das Verhalten der Polyschwefeloxycydlösungen gegen HJ. Es zeigte sich, daß solche Lösungen aus Jodwasserstoff, der in wasserfreier Ameisensäure gelöst ist, Jod frei machen, und zwar unter Bedingungen, bei denen eine Oxydation durch Luft keine Rolle spielt. Auf diese Weise läßt sich der „Oxydationswert“ von Polyschwefeloxycydlösungen bestimmen. Mit wäßriger Jodwasserstoffsäure ist die Oxydationswirkung des Polyschwefeloxycyds zwar auch zu beobachten, aber weniger gut, weil dann gleichzeitig infolge von Hydrolyse reduzierende Schwefelverbindungen entstehen. Vergleicht man die Mengen an Sulfid, Sulfit und Thiosulfat, die bei der Hydrolyse durch Alkalilauge gebildet werden, mit dem „Oxydationswert“ der Polyschwefeloxycydlösungen, so zeigt sich, daß in Ameisensäure offenbar der gesamte Sauerstoff des Polyschwefeloxycyds auf HJ oxydierend wirkt. Das Polyschwefeloxycyd verhält sich also hierbei so wie die thioschweflige Säure und wie die symmetrische Sulfoxylsäure; es unterscheidet sich dagegen von der Sulfinsäureform der Sulfoxylsäure, die dem Rongalit und den Hyposulfiten zugrunde liegt. Die Umsetzung von Polyschwefeloxycydlösungen mit schwefliger Säure und mit Thioschwefel-