

0.1116 g Sbst.: 0.1078 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. S 13.00. Gef. S 13.26.

Der mit Aether gewaschene Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dadurch wird das überschüssige Alkali neutralisirt und gelöst; unlöslich bleibt eine geringe Menge organischer Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 128° schmilzt. Obwohl das Benzylsulfoxyd nach allen Angaben bei 133° schmilzt, ist unsere Substanz trotz des etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunktes mit Benzylsulfoxyd identisch. Dies geht sowohl aus dem Ergebniss einer Bestimmung des Mischschmelzpunktes, der bei 130° gefunden wurde, als ganz besonders aus der folgenden Analyse hervor.

0.1206 g Sbst.: 0.3216 g CO<sub>2</sub>, 0.063 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SO. Ber. C 73.04, H 6.08.

Gef. » 72.62, » 5.25.

Benzylsulfonsaures Natrium und Benzylsulfid, nach welchem eigens gefahndet wurde, sind in dem Product der eben beschriebenen Reaction nicht vorhanden.

## 522. Emil Fromm und José de Seixas Palma: Die Oxyde des Schwefelwasserstoffes.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.,  
Abtheilung der philosophischen Facultät.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Wenn man die Schwefelsäure als das sauerstoffreichste Oxyd des Schwefelwasserstoffes betrachtet, so sollte man erwarten, dass noch die sauerstoffärmeren Oxyde



existiren.

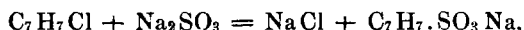
H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ist bekanntlich die schweflige Säure, ist aber auch die Muttersubstanz der Sulfonsäuren R.SO<sub>3</sub>H. H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> ist bisher in freiem Zustande nicht bekannt. Nach einem Vorschlag von Bernthsen<sup>1)</sup> soll diese hypothetische Substanz Sulfoxylsäure genannt werden. Auch Salze der Sulfoxylsäure sind bisher nicht isolirt worden, wohl aber complicirtere, anorganische Verbindungen, die Hydrosulfite, z. B. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, und eine grosse Reihe organischer Derivate der Sulfoxylsäure, nämlich die Sulfinsäuren k.SO<sub>2</sub>H, die Sulfone

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1048 [1905].

R.SO<sub>2</sub>.R, und endlich die Verbindungen der Sulfoxylsäure mit Aldehyden und Ketonen<sup>1)</sup>.

H<sub>2</sub>SO endlich, welches wir Schwefelhydrat nennen möchten, ist bisher durchaus unbekannt. Bekannt sind aber die organischen Substitutionsproducte dieses hypothetischen Stoffes seit langem, nämlich die Sulfoxyde R.SO.R.

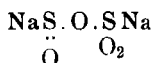
Ausgehend von der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Beobachtung, dass sich Natriumsulfit in alkalischer Lösung mit Benzylchlorid quantitativ zu Benzyl-sulfonsäure umsetzt:



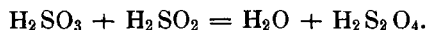
haben wir versucht, Benzylchlorid und Alkali als Reagentien auch für die übrigen Oxyde des Schwefelwasserstoffes zu verwenden. Ebenso wie schweflige Säure durch unser Reagens in Benzylsulfonsäure übergeführt wird, ebenso konnte Sulfoxylsäure in Sulfinensäuren und Sulfone und Schwefelhydrat in Sulfoxyde verwandelt werden.

#### Natriumhydrosulfit.

Nach Binz<sup>2)</sup> soll dem Hydrosulfit die Formel:



zukommen. Nach demselben Autor liefert Hydrosulfit mit Dimethylsulfat Dimethylsulfon<sup>3)</sup>, ein Resultat, das mit obiger Formel leicht in Uebereinstimmung zu bringen ist. Reinking, Dehnel und Labhardt<sup>4)</sup>, welche auf anderem Wege zu derselben Formel des Hydrosulfits kommen, fassen die hydroschweflige Säure als ein Anhydrid der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure auf.



Nach dieser Auffassung muss auch dem Hydrosulfit die Natur eines Säureanhydrids zukommen. Trotz dieser Anhydridnatur ist das Hydrosulfit nach Bernthsen<sup>5)</sup> in wässriger, alkalischer Lösung nicht, oder wenigstens nicht merkbar dissociirt, ja es kann sogar nach Wolf<sup>6)</sup> durch starke Natronlauge aus seiner Lösung ausgesalzen werden. Diese grosse Beständigkeit gegen Wasser und Alkalien ist immerhin für ein Säureanhydrid recht auffällig, und man dürfte sich fragen, ob

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1069 u. 2290 [1905]; Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 4, 192. D. R.-P. Kl. 120, No. 163875.

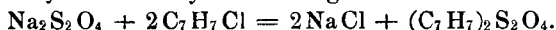
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 4, 161.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3549 [1904]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 1075 [1905].

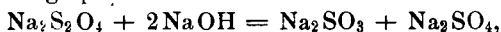
<sup>5)</sup> Diese Berichte 38, 1055 [1905].

<sup>6)</sup> Oesterr. Patent No. 5975 v. 8. Nov. 1900; vergl. auch Bazlen, diese Berichte 38, 1058 [1905].

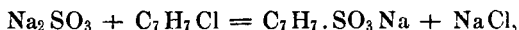
diese Beständigkeit eine absolute sei. War diese Beständigkeit absolut, so konnte Hydrosulfit durch Benzylchlorid und Alkali bei 100° in den Dibenzylester der hydroschwefligen Säure verwandelt werden:



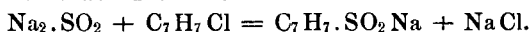
War diese Beständigkeit jedoch nur eine relative, und konnte Hydrosulfit durch kochende Natronlauge in Natriumsulfit und sulfoxylsaureres Natrium gespalten werden:



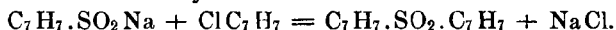
so musste Alkalisulfit mit Benzylchlorid benzylsulfonsaures Natrium liefern:



ebenso musste sulfoxylsaureres Natrium mit Benzylchlorid benzylsulfinsaures Natrium bilden:



Benzylsulfinsaures Natrium musste sich endlich mit überschüssigem Benzylchlorid zu Benzylsulfon umsetzen.



Die Versuche, welche in dieser Richtung mit trockenem Hydrosulfit, welches uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hat, angestellt wurden, bestätigten die letztere der oben ausgesprochenen Vermuthungen durchaus.

10 g hydroschwefligsaures Natrium wurden mit 20 g Benzylchlorid in 30 ccm einer 30-procentigen, wässrigen Natronlauge unter Zusatz einer Messerspitze Zinkstaub zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reactionsproducte wurden mit Wasserdampf behandelt und so Benzylalkohol neben Benzylchlorid abdestillirt. Aus dem wässrigen Rückstand wurde durch Ausäthern Benzylsulfon erhalten, Schmp. 151°.

0.1726 g Sbst.: 0.1660 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. S 13.00. Gef. S 13.21.

Die wässrige Lösung wurde bis zur Trockue eingedampft. Dem Trockenrückstand entzieht heisser Alkohol benzylsulfonsaures Natrium:

0.1896 g Sbst.: 0.0682 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>Na. Ber. Na 11.85. Gef. Na 11.66.

Zu weiterer Identificirung wird das benzylsulfonsaure Salz nach bekannter Vorschrift in Benzylsulfonchlorid vom Schmp. 92° umgewandelt.

So verhält sich also in der That eine heisse, alkalische Lösung vom Hydrosulfit wie eine Lösung von schwefligsaurem und sulfoxylsaurem Salz. Das Sulfit liefert mit Benzylchlorid sulfonsaures Salz, das Sulfoxylat liefert Benzylsulfon.

Vielleicht lässt sich diese Reaction mit Vortheil zu einer exacten Werthbestimmung des Hydrosulfits verwenden.

Wie oben bereits erwähnt, musste man annehmen, dass sulfoxylsaures Natrium sich mit Benzylchlorid zuerst zu Benzylsulfinsäure umsetze, und dass diese erst bei weiterer Einwirkung von Benzylchlorid Benzylsulfon lieferte.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurde versucht, die Benzylsulfinsäure selbst bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrosulfid nachzuweisen. Ein solcher Nachweis glückte nach allerlei vergeblichen Versuchen in der That, als bei der Reaction jegliche Erwärmung vermieden wurde.

2 g Benzylchlorid, 4 g hydroschwefligsaures Natrium und 10 g einer 50-procentigen Natronlauge wurden 10 Stunden in der Kälte geschüttelt. Man destillirte nun nicht mit Wasserdampf, sondern ätherte die Lösung aus und entfernte so Benzylchlorid und etwaiges Sulfon.

Die mit Aether erschöpfte Lösung musste nun das etwa entstandene benzylsulfinsäure Natrium enthalten. Zum Nachweis wurde es mit Jodmethyl umgesetzt und so in Benzyl-methylsulfon übergeführt.



Deshalb wurde die ausgeätherte Lösung so lange erhitzt, bis der gelöste Aether entwichen war, und dann mit Jodmethyl 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die so behandelte Lösung wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, der Aether verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde in der That Methylbenzylsulfon vom Schmp. 127° erhalten. Die Ausbeute an diesem Sulfon war allerdings so gering, dass der Versuch zur Darstellung einer für die Analyse ausreichenden Menge öfters wiederholt werden musste. Bei Anwendung von grösseren Mengen der Umsetzungsproducte steigert sich die Ausbeute nicht entsprechend.

0.1018 g Sbst.: 0.2114 g CO<sub>2</sub>, 0.053 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. C 56.50, H 5.88.

Gef. » 56.63, » 5.82.

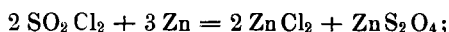
Durch die Darstellung des Benzylmethylsulfons ist nun überzeugend erwiesen, dass bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrosulfid und Natronlauge in der Kälte Benzylsulfinsäure entsteht.

Der Verlauf der Einwirkung von Benzylchlorid auf alkalische Hydrosulfidlösung kann als Beweis für die Constitutionsformel von Binz dienen; diese Reaction zeigt aber auch, dass nicht nur die schweflige Säure die Muttersubstanz der Sulfonsäuren, sondern auch die Sulfoxylsäure H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> die Muttersubstanz der Sulfinsäuren und Sulfone ist.

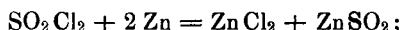
Sulfoxylsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ .

Die Sulfoxylsäure, welche die Muttersubstanz so wichtiger, altbekannter Verbindungen ist, ist bisher weder in freiem Zustande, noch als Salz, sondern nur in Verbindung mit schwefliger Säure, als Hydrosulfit oder mit Aldehyden (Rongalit u. s. w.) bekannt. Mit Benzylchlorid und Alkali als Reagentien konnte man versuchen, die etwaige Entstehung der Sulfoxylsäure  $\text{H}_2\text{SO}_2$  oder ihrer Salze bei gewissen Reactionen nachzuweisen.

So konnte z. B. die Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Zinkstaub principiell nach zwei Gleichungen verlaufen; nämlich:



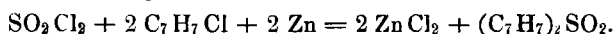
nach dieser Gleichung musste neben Chlorzink Zinkhydrosulfit entstehen, oder:



nach dieser Gleichung musste neben Chlorzink das Zinksalz der Sulfoxylsäure entstehen.

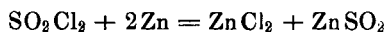
Welches der beiden Salze entsteht, müsste sich ferner durch die Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge entscheiden lassen. Zinkhydrosulfit musste beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge Benzylsulfon und Benzylsulfonsäure liefern, während das Salz der Sulfoxylsäure ausschliesslich Benzylsulfon und keine Sulfonsäure liefern musste.

Eine Gefahr für diese Beweisführung lag indessen insofern vor, als Sulfurylchlorid und Benzylchlorid durch Zinkstaub direct zu Benzylsulfon vereinigt werden konnten:



Dieser Gefahr konnte man indessen durch eine passende Anordnung des Versuches entgehen.

In der That reagiren Sulfurylchlorid und Zinkstaub in absolutem Aether ausschliesslich nach der Gleichung:



und bilden dabei Chlorzink und sulfoxylsaurer Zink, welche beide in Aether löslich sind. Solcher Weise erzeugte ätherische Lösung kann natürlich durch Filtration von überschüssigem Zinkstaub getrennt und so ohne die oben erwähnte Gefahr mit Benzylchlorid und Alkali geprüft werden.

In eine Lösung von 14 g Sulfurylchlorid wurden allmählich 15 g Zinkstaub in der Kälte eingetragen. Dabei erwärmt sich die ätherische Lösung merklich, sodass es nützlich erscheint, durch wiederholtes Eintauchen in eine bereit gehaltene Kältemischung abzukühlen. Nach dem Ablauf der Reaction wurde die ätherische Lösung ab-

filtrirt, mit 40 ccm 50-procentigem Alkohol versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Darauf wurden 10 ccm 10-procentige Natronlauge und 25 g Benzylchlorid hinzugegeben und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um das gebildete sulfoxylsaure Salz in Benzylsulfon überzuführen. Das Reactionsproduct wird mit Dampf destillirt und so überschüssiges Benzylchlorid entfernt. Im Rückstand bleibt eine wässrige Lösung und ein ungelöstes Product, welches sich als sehr reines Benzylsulfon vom Schmp.  $150^{\circ}$  erweist.

0.2031 g Sbst.: 0.5065 g  $\text{CO}_2$ , 0.1074 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_2$ . Ber. C 68.29, H 5.69.

Gef. » 68.01, » 5.91

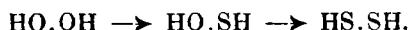
Die wässrige Lösung konnte etwaige Benzyl-sulfonsäure enthalten. Deshalb wurde sie mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne abgedampft. Der Verdampfungsrückstand wurde mit Alkohol extrahirt; in den Alkohol ging aber gar keine Substanz über, sodass also nicht die Spur von benzylsulfonsaurem Natrium vorhanden war.

Dies Ergebniss erlaubt den Schluss, dass jene ätherische Lösung neben Chlorzink ein Salz der Sulfoxylsäure enthalten haben muss. Hydroschwefligsaures Zink kann diese Lösung aber nicht enthalten haben; denn 1. dürfte hydroschwefligsaures Salz in Aether nicht löslich sein, und 2. hätte in diesem Falle neben Benzylsulfon Benzylsulfonsäure auftreten müssen. Die Versuche, das sulfoxylsaure Zink als solches aus dem Aether zu isoliren, haben bisher zu greifbaren Resultaten nicht geführt, da sich dieses Salz beim Eindampfen des Aethers selbst im Vacuum rasch zersetzt und eine braune, chlorzinkhaltige, syrupöse Substanz hinterlässt, welche auch mit Benzylchlorid und Alkali kein Sulfon mehr liefert. Immerhin ergab ein Versuch, dass Indigo von dem in der ätherischen Lösung enthaltenen sulfoxylsauren Salze lebhaft reducirt wird.

#### Das hypothetische Schwefelhydrat $\text{SOH}_2$ und das hypothetische Natriumsulfoxyd $\text{Na}_2\text{SO}$ .

Das hypothetische Schwefelhydrat  $\text{SOH}_2$  ist die Muttersubstanz der längst bekannten, organischen Sulfoxyde, z. B. des Benzylsulfoxyds,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{.SO.C}_7\text{H}_7$ , und der in der vorstehenden Arbeit erwähnten, aber nicht isolirten Zwischenproducte  $\text{R.SOH}$ , z. B. des Benzylsulhydroxyds,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{.SOH}$ .

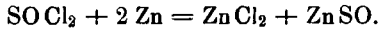
Abgesehen von den bei dieser Substanz möglichen Tautomerien, musste sie zwischen Wasserstoffsperoxyd und Wasserstoffsupersulfid stehen:



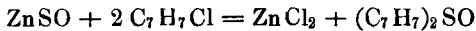
Da dem Wasserstoffsperoxyd das Natriumsperoxyd und dem Wasserstoffsulphid das Natriumdisulphid entsprechen, so sollte man erwarten, dass auch dem Schwefelhydrat eine Natrium-Verbindung entspreche, die Natriumsulfoxyd genannt werden möge.



1. Der glatte Verlauf der oben beschriebenen Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Zinkstaub liess hoffen, dass man vielleicht zu Derivaten des Schwefelhydrats durch Einwirkung von Zinkstaub auf Thionylchlorid kommen könnte:

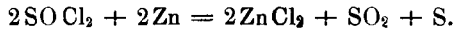


Eine solche Zinkverbindung des Schwefelhydrats sollte sich mit Benzylchlorid umsetzen:



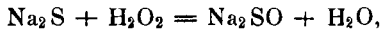
und so Benzylsulfoxyd liefern. Die Entstehung von Benzylsulfoxyd bei einer solchen Reaction hätte als Beweis für die Existenz einer Verbindung  $\text{ZnSO}$  und somit des Schwefelhydrates dienen können.

Die Einwirkung von Zinkstaub auf Thionylchlorid verläuft jedoch in einer anderen Richtung, nämlich nach der Gleichung:



Die Behandlung des Reactionsproductes mit Benzylchlorid und Alkali ergab nicht die Spur von Sulfoxyd. Ja als Thionylchlorid und Benzylchlorid in ätherischer Lösung vereinigt und nachträglich mit Zinkstaub behandelt wurden, ändert dies am Verlauf der Reaction nichts.

2. Ein Versuch, die niedrigste Oxydationsstufe des Schwefelwasserstoffs durch directe quantitative Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd zu erreichen:



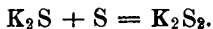
schlug gleichfalls fehl, denn die Prüfung des Reactionsproductes mit Benzylchlorid ergab nur Mercaptan, Benzylsulphid und Benzylsulphid.

3. Eine directe Synthese des Natriumsulfoxydes wäre bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Sulphid denkbar:

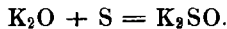


Auch diese Reaction verläuft in anderer Richtung. Das Hypochlorit oxydirt zweifellos einen Theil des Sulphids vollständig zu Sulfat, während der grösste Theil des Sulphids intact bleibt, denn die Prüfung des kalten Reactionsproductes mit Benzylchlorid ergab ausschliesslich Benzylsulphid.

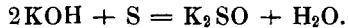
4. Ein letzter und wohl der interessanteste Versuch, das Natriumsulfoxyd darzustellen, ging davon aus, dass sich bekanntlich Alkalisulphid und Schwefel glatt zu Disulphid vereinigen:



Es war denkbar, dass auch Alkalioxyd und Schwefel einer ähnlichen Addition fähig wären:



Solche Addition konnte endlich jedesmal primär vor sich gehen, wenn sich Schwefel in Alkali auflöste:

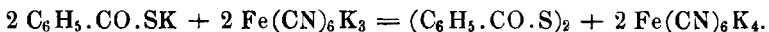


Da das Kaliumsulfoxyd möglicherweise sehr unbeständig sein konnte, wurde ein entsprechender Versuch gleich in Gegenwart von Benzylchlorid angestellt, damit letzteres sich mit  $\text{K}_2\text{SO}$  zu Kochsalz und Benzylsulfoxyd umsetze.

23 g Kaliumhydroxyd wurden in möglichst wenig Wasser aufgelöst und zu dieser Lösung 300 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben, darauf wurde die Lösung durch Asbest filtrirt und in einer Flasche mit 25 g Benzylchlorid vermischt. Die Lösung wurde stark abgekühlt und unter kräftigem Umschütteln mit 3.2 g fein verriebenen Schwefelblumen in kleinen Portionen versetzt. Die Flasche wurde geschlossen und zwei Tage kalt geschüttelt. Allmählich wurde die Lösung tief roth, und ein weisser, krystallinischer Niederschlag setzte sich am Boden der Flasche ab. Dieser wurde durch Asbest abfiltrirt und mit Wasser behandelt, wobei Benzyldisulfid als unlöslicher Rückstand hinterblieb, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp.  $72^\circ$  zeigte. In der wässrigen Lösung wurde Chlorkalium durch Fällung mit Silbernitrat festgestellt, ferner Kaliumthiosulfat, charakterisirt durch Jodlösung und Abscheidung von Schwefel mit Säuren. Dagegen liess sich kein Benzylsulfoxyd nachweisen.

Das Hauptproduct der Reaction befindet sich übrigens in der alkalischen Lösung und besteht merkwürdigerweise aus organischen Säuren. Nach einigen Versuchen ist es gelungen, diese Säuren als Thiolbenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$ , und als Benzoësäure zu identificiren.

Thiolbenzoësäure wird durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Benzoyldisulfid oxydirt:



Diese Reaction konnte zum Nachweis der Thiolbenzoësäure dienen.

In der That trübt sich die mit Ferricyankalium versetzte alkalische Lösung stark. Der trüben Flüssigkeit entzieht Aether die Substanz, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in der That als das von Engelhardt u. A. beschriebene Benzoyldisulfid vom Schmp.  $138^\circ$  erweist.

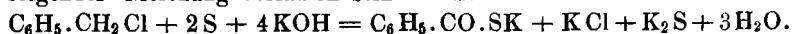
0.1325 g Sbst.: 0.2267 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ . Ber. S 23.35. Gef. S 23.49.



Das alkalische Filtrat vom Benzoyldisulfid liefert nach dem Ansäuern kleine Mengen von Benzoësäure, Schmp. 121°.

So entsteht also durch die Einwirkung von Schwefel auf Alkali und Benzylchlorid keine Spur von Benzoylsulfoxid, sondern lediglich Benzoyldisulfid und Thiolbenzoësäure neben etwas Benzoësäure. Demnach war durch die Auflösung des Schwefels in Alkali eine kräftige Oxydation erreicht worden, die zum Theil etwa nach folgender Gleichung verlaufen sein dürfte.



Ob die Oxydation nur durch die Auflösung des Schwefels in der Kalilauge selbst bewirkt wird, oder ob in der That erst  $\text{KO}\cdot\text{SK}$  gebildet wird, welches etwa wie  $\text{KO}\cdot\text{OK}$  oxydirend wirkt, kann nach dem Ergebniss dieser Versuche wohl nicht entschieden werden. Uebrigens sind ähnliche Oxydationsreactionen einer Auflösung von Schwefel in Alkali von Sandmeyer<sup>1)</sup> beobachtet worden.

Zum Schluss mögen sämmtliche Oxydationsstufen des Schwefelwasserstoffs in einer Tabelle vereinigt werden, wobei auf die Möglichkeit von Tautomerien derart Rücksicht genommen werden soll, dass die Derivate des 2-, 4- und 6-werthigen Schwefels unter einander gestellt werden.

Derivate des		
2-werthigen Schwefels	4-werthigen Schwefels	6-werthigen Schwefels
$\text{HO}\cdot\text{SH}$ $\text{NaO}\cdot\text{SNa}$ unbek.	$\text{H}_2\text{S}\cdot\text{O}$ Sulfoxide	— —
$\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$ unbek.	$\text{H}\cdot\text{S}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ Sulfinsäuren, Hydrosulfid	$\text{H}_2\text{S}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ Sulfone
	$\text{HO}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{S} \end{matrix}\cdot\text{O}$ schweflige Säure	$\text{HS}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ Sulfonsäuren
		$\text{HO}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{S} \end{matrix}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$

Eine Durchsicht dieser Tabelle lehrt erstens, dass alle Derivate des 6-werthigen Schwefels, gleichviel ob sie zwei, drei oder vier Sauerstoffatome enthalten, relativ indifferente Substanzen, weder Oxydations- noch Reductions-Mittel sind.

<sup>1)</sup> Vergl. Friedländer, Ber. über die Fortschr. der Theerfarbenfabr., Bd. IV, 136.

2. Dass alle Derivate des 4-werthigen Schwefels gleichviel ob sie ein, zwei oder drei Sauerstoffatome enthalten, gute Reductionsmittel sind.

Vielleicht kann man annehmen, dass die Derivate des 2-werthigen Schwefels, wie das hypothetische Natriumsulfoxyd  $\text{Na}_2\text{SO}$ , analog dem Natriumsuperoxyd Oxydationsmittel sind. Diese Annahme giebt möglicherweise eine Erklärung dafür, dass die Darstellung oder der Nachweis des Natriumsulfoxyds nicht glücken will; denn dieser Stoff wäre in der einen tautomeren Form  $\text{NaO.SNa}$  ein Oxydationsmittel, in der anderen tautomeren Form  $\text{Na}_2\text{S:O}$  ein Reductionsmittel.

### 523. J. D'Ans: Ueber Ammoniumsungenit.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Eine vor kurzem erschienene Arbeit von J. M. Bell und W. C. Faber<sup>1)</sup> über die Löslichkeit von Gyps in Ammoniumsulfatlösungen enthält auch einige Angaben über das Ammonium-calcium-sulfat, welche nicht ganz den Thatsachen entsprechen, und die mich veranlassen, meine Versuche über dieses Doppelsalz, die ich schon im vergangenen Winter ausgeführt hatte, und nun theilweise nachgeprüft habe zu veröffentlichen.

Der Ammonium-syngenit ist sehr leicht darzustellen. Wenn man in eine fast gesättigte Ammoniumsulfatlösung Gyps<sup>2)</sup> einträgt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, am zweckmässigsten unter einer Glasglocke, um ein Verdunsten von Wasser zu vermeiden, so wandelt sich der Gyps innerhalb einiger Tage vollkommen in das Doppelsalz um. Man saugt ab, wäscht zunächst mit 50-procentigem Alkohol, dann mit Alkohol und Aether aus. Diese Mischung von Alkohol und Wasser eignet sich bei nicht zu hoher Ammoniumsulfat-Concentration und einer Temperatur von etwa 20°, sie fällt kein Ammoniumsulfat aus der Mutterlauge und greift den Ammoniumsungenit nur äusserst langsam an.

<sup>1)</sup> The Journal of phys. Chemistry 10, 119—122 [1906]; Chem. Centralbl. 1906, I, 1689.

Hrn. Prof. Jacobson bin ich für die freundliche Uebersendung der Originalarbeit zu vielem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> In seiner leicht reagirenden Form, wie er durch Hydratisiren des Estrichgypses erhalten wird.