

349. Arthur Simon und Heinrich Kriegsmann: Zu den Ionengleichgewichten in den wäßrigen Lösungen der sauren Sulfite

[Aus dem Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden]
(Eingegangen am 18. Juli 1956)

Die Raman-Frequenzen des Hydrogensulfid-Ions werden denen des $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$ und des $\text{CH}_3\text{OSO}_2^\ominus$ gegenübergestellt. Zwei schwache Linien, die auf Grund theoretischer Erwägungen nicht dem HSO_3^\ominus zugeordnet werden können, lassen sich zwanglos als stärkste Frequenzen des Isomeren $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ deuten. Die den ramanspektroskopischen Ergebnissen widersprechenden Resultate der Messung des Faraday-Effektes werden diskutiert. Es wird gezeigt, daß bei Berücksichtigung der verhältnismäßig starken Konzentration an $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Ionen beide Ergebnisse in Einklang gebracht werden können.

Bei eingehenden Untersuchungen an den sauren Sulfiten fanden A. Simon und K. Waldmann¹⁾, daß in den wäßrigen Lösungen neben $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Ionen HSO_3^\ominus -Ionen mit S-H-Bindung und in geringer Konzentration auch $\text{SO}_3^{2\ominus}$ -Ionen vorliegen. Für die nach dem chemischen Verhalten der Lösungen zumindest in geringer Konzentration zu erwartenden $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ -Ionen konnte spektroskopisch zunächst kein sicherer Hinweis gefunden werden. Unsere Arbeiten über die Spektren der Alkylderivate der Schwefligen Säure²⁾ und über den Charakter der SO-Bindung³⁾ gestatten nun auch einige weitere Rückschlüsse auf die Verhältnisse in den sauren Sulfidlösungen.

Diskussion der ramanspektroskopischen Ergebnisse

A. Simon und K. Waldmann^{1a, b)} hatten festgestellt, daß sich in den Raman-Spektren der sauren Sulfidlösungen beim Verdünnen und Alkalisieren hauptsächlich 2 Liniengruppen herauschälen. Die eine – zu ihr gehört die S-H-Schwingungsfrequenz – gewinnt bei den genannten Operationen relativ an Intensität, während die Linien der zweiten Gruppe immer schwächer werden. Auf Grund des Spektrums der festen Salze war die letzte Gruppe dem $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$, die erste dem HSO_3^\ominus zugeordnet worden.

In Tafel 1 sind in der ersten Spalte die Werte für das $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Ion^{1b)}, und in Spalte 2 die auf Grund der Verdünnungs- und Alkalisierungsversuche dem HSO_3^\ominus -Ion zugeordneten Frequenzen eingetragen.

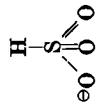
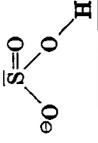
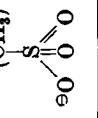
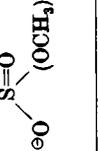
Für das Ion HSO_3^\ominus mit SH-Bindung ist von vornherein die Symmetrie C_{3v} sehr wahrscheinlich. Gestützt wird diese Ansicht durch unsere Untersuchungen am $\text{CH}_3\text{SO}_3^{2\ominus}$ ^{a)}, das die Symmetrie C_{3v} oder C_3 zeigt. Ersetzt man im $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$ die Methylgruppe durch H, so resultiert für HSO_3^\ominus in beiden Fäl-

¹⁾ a) Z. anorg. allg. Chem. 281, 113 [1955]; b) 281, 135 [1955]; c) 284, 36 [1956]; d) 284, 47 [1956]; e) 283, 359 [1956].

²⁾ A. Simon, H. Kriegsmann u. H. Dutz, Chem. Ber. a) 89, 1718 [1956]; b) 89, 1833 [1956]; c) 89, 1990 [1956]; d) 89, 2378 [1956]; e) 89, 2384 [1956]; f) 89, 2390 [1956].

³⁾ A. Simon u. H. Kriegsmann, Z. physik. Chem. 204, 369 [1955].

Tafel 1. Zur Zuordnung der Hydrogensulfid-Frequenzen

1	2	3	Zu erwarten für:	4	5	6
$S_2O_5^{2-}$	HSO_3^-					
211 (0)		$\delta_s SO$	$\tau_{as} OH?$	348 (5b) $\delta Ger.$	276 (0d)	δ Gerüst
231 (9b)	457 (2)	$\delta_s SO$	$\delta_s S-(OH) \sim 300$	533 (2)	409 (1)	bzw.
309 (5)		$\delta_s SO$	$\delta_s SO \sim 450-600$	560 (4)	435 (4d)	$\delta S-(OCH_3)$
372 (0)	586 (1)	$\delta_s SO$	$\delta_{as} SO$		570 (5d)	δSO
423 (7b)		$\delta_s SH$	$\nu_s S-(OH) \sim 700$	789 (8) $\nu_s C-S$	670 (6d)	$\nu_s S-(OCH_3)$
471 (00)	709 (1/2b)	$\delta_s SH$	$\nu_s SO$		1075 (7)	$\nu_s SO$
506 (2)		$\nu_s SO$	$\nu_{as} SO$	1054 (10) $\nu_s SO$		
552 (1)	1019 (5b)	$\nu_s SO$	$\delta_s O-H \sim 1150-1350$	1200 (2ssb) $\nu_s SO$		
586 (1)		$\nu_s SO$	$\nu_s O-H \sim 3400-3600$			
620 (00)	1089 (1)	$\nu_s SO$				
655 (6)		$\nu_s SO$				
1052 (8)	1125 (1/2)	$\nu_s SH$				
1089 (1)						
1175 (1/a)						
1201 (1/2)	2532 (3)	$\nu_s SH$				

len eine Struktur der Punktgruppe C_{3v} . Für ein fünfatomiges Molekül dieser Symmetrie sind nach den Auswahlregeln maximal 6 Fundamentalfrequenzen im Raman-Spektrum erlaubt. Tafel 1 enthält aber in der 2. Spalte 7 Linien. Zur Klärung dieser Diskrepanz haben wir unter Zuhilfenahme des Spektrums des Gerüsts CSO_3 des $CH_3SO_3^-$ (Spalte 5) das für HSO_3^- zu erwartende Spektrum abgeleitet (Spalte 3). Nach unseren Erfahrungen beim Vergleich von $CH_3SO_3^-$ ^{2a)} mit $C_2H_5SO_3^-$ ^{2c)} sollten auch beim Übergang von CH_3 zu H als Substituent an der SO_3 -Gruppe die SO-Frequenzen keine sehr großen Veränderungen zeigen. Dagegen ist zu erwarten, daß an Stelle der CS-Valenzschwingung eine SH-Valenzschwingung und an Stelle der Deformationsschwingung des Gerüsts eine SH-Deformationsschwingung auftreten.

Die Frequenzbereiche für die beiden SH-Schwingungen sind dem Buche K. W. F. Kohlrusch⁴⁾ bzw. einer Arbeit von N. Sheppard⁵⁾ über die SH-Deformationsschwingung entnommen. Die Schwingungsformen des HSO_3^- sind aus Abbild. 2 unserer früheren Mitteilung^{2a)} ersichtlich. Nach diesen Betrachtungen lassen sich unter Berücksichtigung der Intensität und der Linienform aus Spalte 2 folgende Frequenzen dem HSO_3^- zuordnen: 457 und 586 cm^{-1} als SO-Deformationsschwingungen, 1019 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} als SO-Valenzschwingungen und 2532 cm^{-1} als SH-Valenzschwingung. Eine Zuordnung der Linie bei 709 cm^{-1} zur SH-Deformationsschwingung ist keinesfalls möglich, da diese Frequenz beim Lösen der Substanz in D_2O völlig lagekonstant bleibt^{1a)}. Die SH-Valenzschwingung zeigt in diesem Falle den erwarteten großen Isotopieeffekt. Sie geht auf 1843 cm^{-1} zurück^{1a)}. Man muß also annehmen, daß die SH-Deformationsschwingung im Spektrum nicht auftritt. Außer der Linie bei 709 cm^{-1} läßt sich auch die Frequenz bei 1089 cm^{-1} nicht einer Schwingung des HSO_3^- zuordnen.

Man kann nun, vom Spektrum des Gerüsts des Methylsulfit-Ions *)^{2f)} (OCH_3 als ein Massenpunkt betrachtet) ausgehend, auch die für das dem HSO_3^- isomere SO_2OH^- zu erwartenden Frequenzen ungefähr vorausbestimmen (Spalte 6 und 4). Zu den Schwingungen des Gerüsts SO_2O- kommen noch 3 Frequenzen der OH-Gruppe hinzu: 1 Valenzschwingung, die je nach Assoziationsgrad zwischen 3400 und 3600 cm^{-1} zu erwarten ist^{4, 6)}, 1 Deformationsschwingung, die im Methanol und ähnlichen Verbindungen zwischen 1150 und 1350 cm^{-1} liegt^{4, 6)}, und im Falle behinderter Drehbarkeit um die S-O-Einfachbindung eine Torsionsschwingung.

Die Bezeichnungen symmetrisch und antisymmetrisch in Spalte 4 der Tafel setzen die für das Ion wahrscheinliche Symmetrie C_s voraus. In Analogie

⁴⁾ Ramanspektren, Akad. Verl.-Ges. Becker & Erler, K.-G., Leipzig 1943.

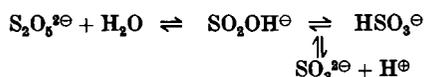
⁵⁾ Trans. Faraday Soc. 46, 429 [1950].

⁶⁾ Für $CH_3OSO_2^-$ wurden die Frequenzen des Na-Salzes zu Grunde gelegt. Die schwachen, wahrscheinlich durch den festen Zustand bedingten Frequenzen wurden nicht mit aufgenommen. Eine der beiden Linien 409 und 435 cm^{-1} (wahrscheinlich 409 cm^{-1}) ist als innere Deformationsschwingung der OCH_3 -Gruppe aufzufassen. Da eine Entscheidung nicht möglich ist, wurden beide Frequenzen in die Tafel aufgenommen.

^{f)} G. Herzberg, Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand, New York, Toronto, London 1954.

zum Methylsulfit sind die unterstrichenen Schwingungen besonders intensiv zu erwarten. Man erkennt, daß sich die Linien bei 709 cm^{-1} und 1089 cm^{-1} zwanglos der symmetrischen S-O- bzw. SO-Valenzschwingung des Ions $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ zuordnen lassen. Eine andere plausible Erklärung für diese beiden Frequenzen kann nicht gegeben werden*). (Die Frequenz bei 709 cm^{-1} nahm bereits beim Verdünnen und Alkalisieren eine Sonderstellung zwischen den beiden genannten Gruppen ein^{1a, b)}.) Die ebenfalls intensiv zu erwartende symmetrische SO-Deformationsschwingung kann, falls sie im Spektrum schon anspricht, evtl. mit der Deformationsschwingung des HSO_3^\ominus bei 586 cm^{-1} zufällig zusammenfallen. Ein solches Zusammenfallen von Frequenzen ist durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß in beiden Ionen ähnliche Atomgruppierungen und Bindungsverhältnisse vorliegen. Aus den gleichen Gründen tritt auch die Linie bei 1089 cm^{-1} einmal schwach im Spektrum des festen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ auf und wird zum anderen beim Verdünnen der Lösung im Gegensatz zu den anderen $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Frequenzen relativ stärker, so daß sie zugleich dem sauren Sulfit zugeordnet werden muß.

Unter Berücksichtigung unserer Schlüsse können für die wäßrigen Lösungen der sauren Sulfit folgende Gleichgewichte formuliert werden:



Dabei treten $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ und HSO_3^\ominus in bedeutend stärkerer Konzentration auf als $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ und $\text{SO}_3^{2\ominus}$.

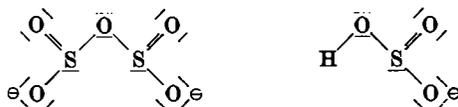
D. Voigt und F. Gallais⁷⁾ haben den Faraday-Effekt von wäßrigen Ba-Äthylsulfonat-, Na-Methylsulfit- und sauren Sulfitlösungen gemessen. Durch Inkrementrechnung schließen sie für das saure Sulfit auf die Konstitution $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$. Wir konnten nun zunächst zeigen, daß das Na-Methylsulfit bei Zimmertemperatur wie auch bei 0° in wäßriger Lösung sehr rasch in Methanol und Hydrogensulfit hydrolysiert. Für das saure Sulfit stellen sich dann die soeben beschriebenen Gleichgewichte ein. Wir haben Na-Methylsulfit in Wasser von 0° bzw. 18° gelöst und rasch zur Aufnahme gebracht. In beiden Fällen betrug die Zeit von der Zugabe des 1. Wassertropfens bis zum Ende der Aufnahme knapp 40 Minuten. Vergleiche der Spektren a) des Na-Methylsulfits (fest), b) seiner Lösung in Eiswasser, c) einer etwa gleichstarken von Simon und Waldmann^{1a)} aufgenommenen Pyrosulfitlösung, d) einer wäßrigen Na-Methylsulfitlösung bei 18° und e) einer ebenfalls von Simon und Waldmann^{1a)} spektroskopierten nahezu gesättigten Pyrosulfitlösung zeigen eindeutig, daß Pyrosulfitlösungen und wäßrige Methylsulfitlösungen identisch sind, nur, daß im Spektrum der letzteren noch die Methanollinien auftreten.

*) A. Simon, K. Waldmann u. E. Steger, Z. anorg. allg. Chem., im Druck, zeigen dort, daß die Bildung des $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Ions aus wäßrigen, halbneutralisierten schwefligsauren Lösungen nur über die tautomere Form $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ möglich ist.

7) D. Voigt u. F. Gallais, Silizium, Schwefel, Phosphate; Colloquim der Sekt. f. Anorgan. Chemie der Internat. Union f. Reine und Angew. Chemie, Münster (Westf.), Verlag Chemie 1955, S. 147.

Auch K. Schaefer⁸⁾ kam schon zu der Feststellung, daß sich, entgegen der Ansicht von A. Rosenheim und O. Liebknecht⁹⁾, Na-Methylsulfit selbst in Eiswasser sehr rasch zersetzt.

Inzwischen haben D. Voigt und F. Gallais¹⁰⁾ auch den Faraday-Effekt an einer methanolischen Na-Methylsulfitlösung gemessen. Sie finden einen der wäßrigen Lösung ganz entsprechenden Wert, was sie in ihrer Meinung, daß das saure Sulfiton zumindest zum allergrößten Teil die Konstitution $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ habe, bestärkt. Wir glauben, der so erhebliche Unterschied in den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie und der Anwendung des Faraday-Effektes ist darin zu suchen, daß Voigt und Gallais die Existenz der $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Ionen völlig vernachlässigen. Nach den Untersuchungen von Simon und Waldmann^{11, 12)} liegen diese aber auch in sehr verdünnten Lösungen noch in beträchtlicher Konzentration vor. Selbst im Spektrum wäßriger SO_2 -Lösungen sind die stärksten $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Linien noch zu erkennen.



Betrachtet man Struktur und Bindungsverhältnisse der Ionen $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ ¹¹⁾ und $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$, so kann man feststellen, daß sie eine sehr ähnliche Elektronenkonfiguration besitzen. Man braucht im $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ die zweite SO_2 -Gruppe nur durch H zu ersetzen, so erhält man das $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$. Da der Faraday-Effekt ebenso wie einfache Refraktionsmessungen hauptsächlich auf die Elektronenkonfiguration und ihre Veränderung ansprechen, ist es durchaus möglich, daß $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ und $\text{SO}_2\text{OH}^\ominus$ bei diesen Untersuchungsmethoden sehr ähnliche Werte geben. Wir glauben deshalb, daß der Wert, den Voigt und Gallais an den sauren Sulfitlösungen gemessen haben, hauptsächlich von den $\text{S}_2\text{O}_5^{2\ominus}$ -Ionen beeinflußt worden ist, so daß ihr Meßergebnis nicht im Widerspruch zu den ramanpektroskopischen Untersuchungen steht.

Beschreibung der Versuche

Die Herstellung der Präparate und die Aufnahmetechnik wurden bereits früher beschrieben³⁾. Die wäßrigen Na-Methylsulfitlösungen wurden in der gleichen Apparatur unter Luftabschluß hergestellt, wie die früher beschriebenen methanolischen Lösungen der Alkali-Methylsulfit¹¹⁾. Eine eingehende Beschreibung dieser Apparatur findet sich in der Dissertation von H. Kriegsmann¹²⁾.

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **104**, 212 [1918].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 405 [1898].

¹⁰⁾ Briefliche Mitteilung.

¹¹⁾ Vergl. A. Simon, K. Waldmann u. E. Steger, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹²⁾ H. Kriegsmann, Dissertat. Dresden 1955.