

das Wasserstoffsperoxyd seine reduzierende Wirkung in alkalischer Lösung entfaltet, gelingt die Reduktion der Kohlensäure selbst auf folgende Weise:

Kalilauge wird in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt, bis diese reichlich vorwaltet. Man versetzt mit Wasserstoffsperoxyd und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade. Neben Kaliumcarbonat entsteht in der Wärme freie Kohlensäure.

Setzt man nach dem Erkalten reichlich Kalilauge zu und treibt die flüchtigen Anteile durch Wasserdampf ab, so erhält man eine starke Reduktion der ammoniakalischen Silberlösung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, insbesondere sollen die quantitativen Verhältnisse eingehend studiert werden.

Über die Ergebnisse werde ich seinerzeit in einer ausführlichen Abhandlung berichten.

Dresden, im November 1917.

10. Wilhelm Traube und E. von Drathen: Über die Chloramido-sulfonsäure und Bromamido-sulfonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. November 1917.)

Fügt man zu einer wäßrigen Auflösung von Amido-sulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, eine Lösung freier unterchloriger Säure, so ist bald darauf Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisbar. Diese Schwefelsäurebildung aus der an und für sich in wäßriger Lösung durchaus beständigen Amidosulfonsäure wird, wenn jene beiden Säuren im Verhältnis gleicher Moleküle aufeinander einwirken, nach Verlauf einiger Zeit quantitativ, und das Gleiche ist der Fall, wenn man versucht, eine solche Lösung, auch noch so vorsichtig, bei möglichst niedriger Temperatur im Hochvakuum zur Trockne zu bringen.

Die unterchlorige Säure wirkt offenbar, wie auf die Amide organischer Säuren, auch auf die Amidosulfonsäure, das Halbamid der Schwefelsäure, unter Bildung eines Chloramids ein; doch ist, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, die freie Chloramido-sulfonsäure ein sehr zersetzlicher Körper und unter den obigen Versuchsbedingungen jedenfalls nicht isolierbar. Viel stabiler als die Säure selbst sind jedoch die chloramido-sulfonsauren Salze, die man unschwer in krystallisiertem Zustande gewinnen kann. Sie entstehen in sehr einfacher Weise, wenn freie unterchlorige Säure mit den Salzen der Amidosulfonsäure zusammengebracht wird.

Läßt man die Verbindungen im Verhältnis gleicher Moleküle mit einander reagieren, so erhält man Salze der Monochloramido-sulfonsäure, $\text{NHCl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, die sich vom Monochloramin, NH_2Cl , dem bekanntlich von Raschig¹⁾ entdeckten und studierten ersten Einwirkungsprodukt der unterchlorigen Säure auf Ammoniak, ableitet.

Kommt eine größere Menge unterchloriger Säure auf amidosulfonsaure Salze zur Einwirkung, so entstehen Salze, welche reicher an Chlor sind, und deren Stammsubstanz jedenfalls das Dichloramin, NHCl_2 , ist.

Zur Herstellung des Monochloramido-sulfonsauren Kaliums, des am leichtesten rein gewinnbaren Salzes der chlorierten Amidosulfonsäure, fügt man eine etwa 5–6-proz. Lösung frisch dargestellter unterchloriger Säure in berechneter Menge unter Abkühlung zu der Lösung des Amidosulfonates und dampft die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur, am besten im Hochvakuum, ein. Der Rückstand, der meist gar keine oder nur eine sehr schwache Reaktion auf Schwefelsäure gibt, wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung vorsichtig mit Alkohol versetzt, wonach sich das neue Kaliumsalz als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Durch langsames Eindunsten seiner konzentrierten wäßrigen Lösung im gewöhnlichen Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhält man gut ausgebildete wasserhelle Krystalle. Für die Analyse wurde das Salz, welches hygroskopisch ist, im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Bestimmung des Schwefels kochte man die Substanz in verdünnter salzsaurer Lösung und fällte die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Zur Chlorbestimmung wurde das Salz in wäßriger Lösung mit Schwefeldioxyd behandelt und die hierdurch gebildete Chlorwasserstoffsäure nach dem Vertreiben der überschüssigen schwefligen Säure und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Silberchlorid ausgefällt.

0.2290 g Sbst.: 0.1965 g AgCl . — 0.1253 g Sbst.: 0.1045 g AgCl . — 0.1230 g Sbst.: 9 ccm N (17°, 754 mm). — 0.1557 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 764 mm). — 0.0978 g Sbst.: 0.1328 g BaSO_4 . — 0.1644 g Sbst.: 0.2263 g BaSO_4 . — 0.0978 g Sbst.: 0.0502 g K_2SO_4 . — 0.1096 g Sbst.: 0.0562 g K_2SO_4 .

$\text{NHCl}\cdot\text{SO}_3\text{K}$. Ber. Cl 20.93, N 8.27, S 18.89, K 23.11.

Gef. I. » 21.18, » 8.42, » 18.65, » 23.06.

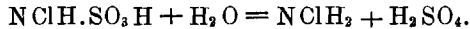
Gef. II. » 20.64, » 8.33, » 18.93, » 23.03.

Wohl die bemerkenswerteste Eigenschaft des Kaliumchloramido-sulfonates ist seine erhebliche Beständigkeit. Es hält sich sowohl im trockenem Zustande im Exsiccator als auch in wäßriger Lösung, sofern diese neutral ist, während längerer Zeit unverändert. Es verträgt

¹⁾ Ch. Z. 31, 126 [1907].

sogar in wäßrig-neutraler Lösung kurzes Kochen. An der Luft zerfließt es, ohne sonst seine Reaktionen zu ändern.

Die wäßrige Lösung, welche ebenso wie diejenige der weiterhin beschriebenen Salze stark bleichend wirkt, gibt weder Reaktion auf Schwefelsäure noch auf Chlorwasserstoffsäure. Letztere entsteht erst, nachdem man das Salz mit passenden Reduktionsmitteln behandelt hat, erstere, wenn man es mit Mineralsäuren erwärmt. Hierbei entsteht, durch seinen Geruch kenntlich, eine gewisse Menge Chloramin, entsprechend der Gleichung:



Die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe aus der Chloramidosulfonsäure erfolgt, sobald sie sich im freien Zustande in Lösung befindet, sehr viel leichter als bei der Amidosulfonsäure selbst, worauf schon der am Anfang dieser Mitteilung beschriebene Versuch hinweist.

Fügt man zu einer Lösung von Kaliumchloramidosulfonat Kaliumjodid, so erfolgt Jodausscheidung. Die Menge des — auch aus angesäuerter Lösung — freigemachten, durch Thiosulfat bestimmbaren Jods entspricht indessen — vielleicht infolge von Nebenreaktionen — nicht ganz genau der Menge, die man nach dem Resultate der gravimetrischen Chlorbestimmung erwarten mußte.

Beim Erhitzen im Röhrchen oder auf dem Platinblech zersetzt sich das chloramidosulfonsaure Kalium ohne eigentliche Explosion unter, besonders bei Anwendung größerer Krystalle, lebhaftem Geräusch.

Außer dem Kaliumsalz haben wir noch das Bariumchloramidosulfonat dargestellt. Es wurden entsprechende Mengen von unterchloriger Säure und von amidosulfonsaurem Barium in wäßriger Lösung zusammengemischt und die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, der gewöhnlich durch etwas Bariumsulfat verunreinigt war, wurde nochmals mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung, wenn erforderlich, filtriert und darauf bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure wieder eingedunstet. Der hierbei verbleibende Rückstand, der nicht hygroskopisch ist, und ebenso wenig explosiv wie das Kaliumsalz, wurde direkt analysiert.

0.1050 g Sbst.: 0.0716 g AgCl. — 0.2120 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1050 g Sbst.: 0.1236 g BaSO₄ (S-Bestimmung). — 0.1050 Sbst.: 0.0605 g BaSO₄ (Ba-Bestimmung).

(NClH·SO₃)₂ Ba. Ber. Cl 17.84, N 7.04, S 16.08, Ba 34.42.
Gef. » 16.85, » 6.78, » 16.16, » 33.90.

In wäßriger Lösung ist das Bariumsalz ähnlich beständig wie das Kaliumsalz, doch zersetzt es sich, sobald es trocken geworden ist, viel

rascher als dieses, weshalb es unmittelbar nach seiner Darstellung analysiert werden mußte.

Wie durch Einwirkung von freier unterchloriger Säure auf Amidosulfonate kann man chloramidosulfonsaure Salze auch aus freier Amidosulfonsäure und Hypochloriten gewinnen. So kann man sich z. B. zur Gewinnung einer Lösung von Calciumchloramidosulfonat einer Chlorkalklösung bedienen, indem man deren Gehalt an Hypochlorit ermittelt und ihr die danach berechnete Menge freier Amidosulfonsäure zufügt. Diese letztere setzt, indem sie sich in ihr Calciumsalz verwandelt, die äquivalente Menge unterchlorige Säure in Freiheit, die dann ihrerseits mit dem Calciumamidosulfonat reagiert. Die so erhaltene Lösung des Calciumchloramidosulfonates ist natürlich nicht rein, sondern enthält noch das dem Chlorkalk entstammende Calciumchlorid.

Fügt man zu einer Lösung von einem Molekulargewicht amidosulfonsaurem Kalium zwei Molekulargewichte unterchloriger Säure und dampft ein, so verflüchtigen sich nur Spuren der sonst schon mit den ersten Anteilen des verdampfenden Wassers überdestillierenden unterchlorigen Säure; ein Beweis, daß auch zwei Moleküle dieser Säure mit einem Molekül des Amidosulfonates reagieren können. Der beim völligen Eindampfen verbleibende krystallinische Rückstand, der sich beim trocknen Erhitzen unter lebhaftem Zischen, jedoch ohne zu explodieren, zersetzt, besteht zweifellos zum größten Teile aus Kaliumdichloramidosulfonat, enthält daneben aber wohl Monochloramidosulfonat und immer auch etwas Sulfat.

Nach der oben angegebenen Methode ausgeführte gravimetrische Chlorbestimmungen der bei verschiedenen Operationen erhaltenen Verdampfungsrückstände, welche ohne vorherige Reduktion keine Reaktion auf Chlorwasserstoff zeigten, ergaben einen Gehalt von 30.9% bzw. von 29.7% Chlor, während sich für ein Salz der Zusammensetzung $\text{NCl}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{K}$ 34.78% berechnen. Kaliummonochloramidosulfonat enthält 20.93% Chlor. Es dürfte wohl gelingen, durch Abänderung der Darstellungsweise auch das chlorreichere Salz in reinem Zustande zu gewinnen.

Wie unterchlorige wirkt auch unterbromige Säure auf Amidosulfonate ein.

Es wurden Lösungen äquimolekularer Mengen dieser Säure, welche man bekanntlich nur in sehr verdünnter wäßriger Lösung erhalten kann, und von amidosulfonsaurem Kalium im Vakuum aus einem Bade bei einer 40° nicht übersteigenden Badtemperatur bis fast zur Trockne eingedampft und der gelbliche Rückstand auf einer Tonplatte längere

Zeit im Exsiccator belassen. Schließlich wurde die Substanz, welche hygroskopisch ist, vom Ton entfernt und für die Analyse im Hochvakuum getrocknet.

0.2075 g Sbst.: 0.1756 g AgBr. — 0.3984 g Sbst.: 22.8 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1385 g Sbst.: 0.1408 g BaSO₄. — 0.1385 g Sbst.: 0.0537 g K₂SO₄.

NBrH.SO₃K. Ber. Br 37.34; N 6.54, S 14.97, K 18.29.

Gef. » 35.98, » 6.61, » 14.00, » 17.41.

Die Schwefel- und Halogenbestimmung wurden in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Analyse der entsprechenden Chlorverbindung angegeben ist.

Das Kaliumbromamido-sulfonat gleicht in seinen Eigenschaften der Chlorverbindung. Es ist ebensowenig explosiv wie diese und zeigt in trockenem Zustande und in neutraler wäßriger Lösung eine ähnliche Beständigkeit.

Die wäßrige Lösung gibt erst nach der Behandlung mit Reduktionsmitteln die Reaktionen der Bromwasserstoffsäure. Die bis jetzt dargestellten Präparate zeigten eine gelbliche Färbung.

Beim Kochen mit Mineralsäuren zerfällt das Salz unter Entwicklung einer stechend riechenden Verbindung, welche wohl als Monobromamin, NBrH₂, anzusprechen ist.

Die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Salze der alkylierten Amidosulfonsäuren führt, soweit sie bisher geprüft wurde, zu Verbindungen, welche viel weniger stabil sind als die eben beschriebenen von der Amidosulfonsäure selbst sich ableitenden Salze.

Als eine Lösung von methyl-sulfaminsäurem Kalium, CH₃.NH.SO₃K, mit unterchloriger Säure versetzt wurde, trat sofort Gasentwicklung aus der Flüssigkeit und Bildung von Schwefelsäure ein.

Über das Verhalten der vorstehend beschriebenen neuen Salze zu verschiedenen Reagenzien soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.