

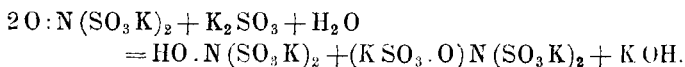
27. F. Raschig:

Darstellung des hydroxylamin-iso-disulfonsauren Kaliums.

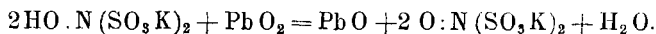
(Eingegangen am 7. November 1922.)

Zur Herstellung des Kaliumsalzes¹⁾ der Hydroxylamin-iso-disulfonsäure, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})(\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{K})$, ging man bisher stets vom Nitroso-disulfonsauren Kalium, $\text{O:N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, aus. Entweder man überließ diesen äußerst unbeständigen Körper der freiwilligen Zersetzung, oder man erwärmte seine Lösung, oder man legte Herstellung und Zersetzung in einen einzigen Vorgang zusammen, indem man hydroxylamin-disulfonsaures Kalium, $\text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, oder sein basisches Salz in wäßriger Lösung mit Bleisuperoxyd erwärmte. So erhielt man das Trisulfonat, $\text{N}(\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{K})(\text{SO}_3\text{K})_2$, das leicht in Iso-disulfonat überzuführen ist. In allen Fällen aber war die Ausbeute an Trisulfonat nicht sehr gut und das Verfahren umständlich, schon wegen der schlechten Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe, die sich in größeren Mengen nicht längere Zeit aufbewahren lassen. Da nun Hydroxylamin-iso-disulfonat ein sehr reaktionsfähiger Körper ist, der ein leicht ersetzbares Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden enthält, so erschien es angebracht, nach einer einfachen und billigen Herstellungsmethode zu suchen. Eine solche ergab sich auf Grund folgender Überlegung:

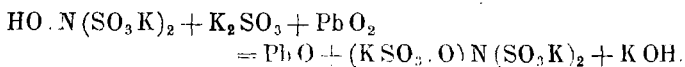
Haga²⁾ hat gefunden, daß Kalium-nitroso-disulfonat mit Kaliumsulfid in ein molekulares Gemenge von Hydroxylamin-disulfonat und -trisulfonat übergeht:



Seit der Entdeckung des nitroso-disulfonsauren Kaliums durch Fremy weiß man, daß dieses Salz durch Oxydation von Hydroxylamin-disulfonat in schwach alkalischer Lösung mit Bleisuperoxyd entsteht:



Addiert man diese beiden Gleichungen, so fällt das nitroso-disulfonsaure Kalium vollständig heraus, und die Summe lautet:

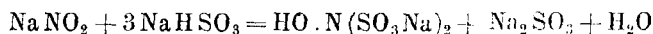


1) B. 39, 245 [1906].

2) Journ. Coll. Science, Tokio, 19, Article 15 [1904].

Das heißt: Trisulfonat muß sich durch gemeinschaftliche Oxydation von je 1 Mol. Disulfonat und Kaliumsulfid mit Bleisuperoxyd herstellen lassen.

Ein solches molekulares Gemisch erhält man nun in sehr glatter Reaktion, wenn man Bisulfid mit kleinem Nitrit-Überschuß bei Eiskälte behandelt. Zweckmäßig verwendet man hier die billigeren und leichter löslichen Natriumsalze:



und führt erst später das durch Oxydation dieses Reaktionsgemisches gebildete leicht lösliche Natriumtrisulfonat in das entsprechende Kaliumsalz über.

Man verfährt folgendermaßen:

Man rührt 150 g technisches Natriumnitrit mit 1000 g Eis zusammen und läßt unter dauerndem Rühren 1200 ccm 5-n. Natriumbisulfid-Lösung zufließen. Die käufliche Bisulfid-Lösung ist ziemlich genau 5-n. Während des Zulaufes darf die Temperatur nicht über 5° hinausgehen, da sonst die Ausbeuten erheblich beeinträchtigt werden. 1 ccm der Lösung muß 10 Min. nach Schluß des Zulaufes etwa 17 ccm N_{10} -Jodlösung verbrauchen, und dann 14–15 ccm N_{10} -Natronlauge mit Methylorange als Indicator zur Neutralisation benötigen. Sind noch Eisstücke in der Lösung vorhanden, so entfernt man diese, bringt die Flüssigkeit in einen 3-l-Rundkolben und fügt unter dauerndem Umschwenken 600 g Bleisuperoxyd hinzu. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, während man in jeder Minute gründlich umschüttelt. Ein Zusammenballen des Bleisuperoxyds am Boden, das beim gelinden Umschwenken äußerst leicht eintritt, ist unbedingt zu verhindern, da sonst bedeutende Mengen des Oxydationsmittels ohne Wirkung bleiben und die Ausbeute wesentlich verschlechtert wird.

Die Lösung nimmt jetzt stark alkalische Reaktion an und das Bleisuperoxyd hellt sich auf. Nach etwa 25 Min. ist der Oxydationsprozeß beendet, was durch Probetitrationen zu kontrollieren ist. 1 ccm der Lösung soll etwa 9 ccm N_{10} -Salzsäure und dann nur noch höchstens 1 ccm N_{10} -Jodlösung verbrauchen. Tritt weitere Änderung nicht mehr ein, so saugt man ab, nachdem der dicke Niederschlag durch Dekantieren zurückgehalten wurde, schlämmt ihn dann mit 200 ccm heißen Wassers auf und saugt auch den Rest ab.

Zur Umsetzung des Natriumsalzes in das schwerlösliche Kaliumsalz und zur Ausfällung des Bleioxydes löst man in dem Filtrat 800 g technisches Kaliumchlorid auf, indem man auf dem Wasserbad solange erwärmt, bis sich der erst ganz feinflockige Chlorblei-Niederschlag in groben Flocken absetzt. Man kann dann schneller auf der Nutsche vom Niederschlag absaugen und verhindert so ein Ausscheiden des Kaliumsalzes bereits in der Saugflasche. Das Filtrat läßt man krystallisieren. Nach 3-tätigem Stehen im Eisschrank haben sich 790 g des hydroxylamin-trisulfon-

sauren Kaliums, $(\text{KSO}_3 \cdot \text{O})\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, in großen, monosymmetrischen Prismen abgeschieden.

Nach dem Absaugen auf der Nutsche wird es auf porösen Tonplatten über Chlorcalcium getrocknet und ist dann genügend rein zur weiteren Verarbeitung, weil die störendste Verunreinigung, durch Bleisalz, bei der anschließenden Abspaltung der einen Sulfo-Gruppe als Bleisulfat ausfällt und durch Absaugen entfernt wird.

Um die eine der am Stickstoff stehenden SO_3K -Gruppen abzuspalten, trägt man, nachdem das Salz im großen Porzellanmörser staubfein gepulvert ist, 423 g (1 Mol.) in 800 ccm siedendes Wasser ein, das mit 1 ccm verd. Salzsäure angesäuert wurde. Es ist darauf zu achten, daß während des ganzen, durch dauerndes Rühren mit einem Glasstab möglichst zu beschleunigenden Lösungsvorganges die Reaktion sauer bleibt, was durch einen eingelegten Lackmustrreifen bequem verfolgt werden kann. Die Trübung der Lösung rührt von sich bildendem Bleisulfat her, das durch schnelles Absaugen entfernt wird.

Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten 235—240 g, rund 90% der Theorie, hydroxylamin-iso-disulfonsaures Kalium, $(\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{O})\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})$, in weißen Krystallen ab. Das Salz kann nach dem angegebenen Verfahren mit Leichtigkeit kiloweise gewonnen werden.

28. Robert Schwarz und Walter Krönig: Über die katalytische Zersetzung des Hexammin-kobaltichlorids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1922.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ waren einige Ergebnisse der Umsetzung von Alkalisilicat-Lösungen mit Hexammin-kobaltichlorid und Chloro-pentammin-kobaltichlorid mitgeteilt worden. Auf Grund der seinerzeit gewonnenen Ergebnisse war der Schluß gezogen worden, daß bei derartigen Umsetzungen Radikale der Kieselsäure unter Verdrängung von Ammoniak in den Kern des Komplexes eintreten.

Gelegentlich weiterer Untersuchungen über diesen Gegenstand hat sich nun gezeigt, daß infolge eines prinzipiellen Fehlers in der Analysenmethode, durch den durchgehend die Kobalt-Werte

¹⁾ R. Schwarz und H. Bausch, B 54, 802 [1921].