

0.1 g Krystalle. Sie kamen aus 60—70 Tln. Wasser von 100° in den Formen der Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$: 0.8 g oder 25% d. Th.

Eine Probe verlor bei 130° im Vak. 3% (Konstanz bis auf 0.2%).

$C_{17}H_{18}O_8N_2 + H_2O$ (396). Ber. C 51.52, H 5.05. Gef. C 51.90, H 5.27.

Mit Essigsäure-anhydrid entstanden 90% an den gelben Prismen, die auch die Säure $C_{17}H_{18}O_8N_2$ liefert.

192. W. Manchot und H. Schmid: Über die Reaktion von Schwefeldioxyd mit Stickstoffdioxyd.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Vor einiger Zeit habe ich mit J. König und S. Reimlinger¹⁾ über eine stickstoff-haltige Verbindung von SO_3 berichtet, welche bei der Einwirkung von SO_2 auf NO_2 , sowie von SO_3 auf NO entsteht. Wir haben uns seitdem, neben anderen Arbeiten, mit dieser Substanz weiter beschäftigt und unsere Aufmerksamkeit darauf gerichtet, sie zur vollständigen Analyse zu bringen, während wir uns vorher im wesentlichen mit dem Atomverhältnis S:N befaßt hatten. Die äußerst hygroskopische Natur der Substanz, welche durch Wasser stark verändert wird, und ihr hartes und festes Anschmelzen an der Apparatur machen hierfür eine besondere Versuchs-Anordnung notwendig. Zu diesem Zweck wurden die reagierenden Gase SO_2 und N_2O_3 (oder SO_2 und NO_2) nach Vermischung wie früher durch ein erhitztes Rohr geleitet und in einer angeschmolzenen Vorlage kondensiert, an welche ein gewogenes Wägerohr durch einen Glasschliff angefügt und seinerseits vermittelt eines zweiten Glasschliffes mit dem zunächst zu Trockenmitteln führenden Gasableitungsrohr verbunden war. Die übergehende Verbindung kondensiert sich als harte, fest angeschmolzene Masse in dem Wägerohr, welches, nachdem sich eine genügende Menge Kondensat gesammelt hatte, abgenommen, an beiden Enden mit hauben-förmigen Stöpseln verschlossen und zur Wägung gebracht wurde. Da an das Reaktionsrohr mehrere Wägeröhrchen durch Schliffe und Verzweigungen angesetzt waren, war es möglich, mehrere Proben gleichzeitig zur Analyse zu bringen und die eine zur Stickstoff-, die andere zur Schwefel-Bestimmung zu verwenden, um die prozentuale Zusammensetzung festzustellen.

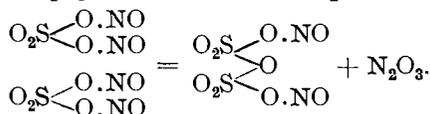
Für die Stickstoff-Bestimmung erwies es sich nach Versuchen von Dr. Lehmann am sichersten, das Wägeröhrchen in ein bereits mit trockner Kohlensäure gefülltes und mit dem Azotometer verbundenes Verbrennungsrohr hineinzuschieben und nach völliger Luft-Verdrängung die Substanz über eine lange Schicht von stark erhitztem Kupfer zu treiben. Zur Schwefel-Bestimmung wurde das Wägeröhrchen in stickstoff-freies, eisgekühltes, verd. Wasserstoffsuperoxyd eingeworfen und nach 1-tägigem Stehen SO_4 ausgefällt.

Hierbei wurden Werte erhalten, welche z. B. mit 11.46% und 11.04% N dem Wert für die Formel $2 SO_3, N_2O_3$ (11.86% N) sehr nahe kamen, während der Schwefel dem Wert dieser Formel (27.1) entsprach, ihn aber häufig auch ziemlich beträchtlich überstieg, letzteres namentlich, wenn zugleich der

¹⁾ B. 59, 2672 [1926].

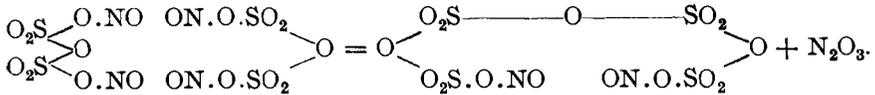
Stickstoff unter den für $2\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_3$ berechneten Wert herunterging. Dies erwies sich abhängig von der bei Darstellung und Destillation angewendeten Temperatur und Versuchsdauer, wie inzwischen auch Briner²⁾ gefunden hat, ohne das gleichzeitige Steigen des Schwefel-Gehaltes ausdrücklich zu erwähnen, als er sein bei Zimmer-Temperatur erhaltenes Produkt nachher erhitzte. Wir stimmen mit Briner vollkommen überein darin, daß bei der Einwirkung von SO_2 auf N_2O_3 die Verbindung $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ entsteht. Briner fand ein Heruntergehen des Stickstoffs beim Erhitzen auf 7.2%, was unseren früheren Angaben entspricht, zumal wir auch jetzt Schwefel-Werte von 33% beobachtet haben. Indessen möchten wir die frühere Deutung der Versuche, nach welchen hier eine Verbindung $(\text{SO}_3)_2, \text{NO}$ entsteht, nicht aufrecht erhalten, zumal die angewandte Analysen-Methode, wie wir gefunden haben, für den Stickstoff auch zu niedere Resultate liefern kann, indem sie nicht in jedem Fall eine sichere Oxydation zu Salpetersäure gewährleistet, vielmehr auch Nitrit in der Flüssigkeit verblieben sein konnte.

Es soll deshalb die Entstehung einer Verbindung $(\text{SO}_3)_2, \text{NO}$ nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es hat sich weiterhin auch vollkommen bestätigt, daß die aus SO_2 und N_2O_3 oder auch aus SO_2 und NO_2 entstehende Verbindung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen auch bei der Einwirkung von NO auf SO_3 entsteht, indem wir auch hier Produkte mit höherem Stickstoff-Gehalt (12%) entsprechend $\text{S}:\text{N} = 1:1$ bekommen haben, neben solchen Produkten, welche ein merklich unter 1:1 heruntergehendes Verhältnis anzeigen. Es erklärt sich die Entstehung dieser Verbindung $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ bei der Einwirkung von NO auf SO_3 daraus, daß hierbei SO_3 durch NO reduziert wird und das entstehende NO_2 bzw. N_2O_3 sich dann mit dem überschüssigen SO_3 verbindet. An unserer Beschreibung der aus SO_3 und NO entstehenden Verbindung ist sonst keine Änderung vorzunehmen. Die angegebenen Beobachtungen stimmen auf die Verbindung $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ noch besser; so das Verhalten gegen CuSO_4 , die Zersetzung mit Wasser und die Dampfdichte entsprechend $2\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$ neben $2\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + 2\text{NO}_2$, indem fast das 4-fache Volumen auftritt, als der unzersetzten Vergasung von $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ entspricht. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß bei der Einwirkung von SO_2 auf NO_2 und N_2O_3 bei höherer Temperatur, ebenso wie bei der Einwirkung von SO_3 auf NO die Verbindung $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9$ entsteht, welche Briner in seiner schönen Arbeit über die Einwirkung von SO_2 auf NO_2 bei niedriger Temperatur und langer Versuchsdauer erhält. Die Abnahme des Stickstoffs bei längerem Erhitzen dürfte sich so erklären, daß die Verbindung $2\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_3$ unter Abspaltung von N_2O_3 zu einer Polymerisierung analoger Art neigt, wie sie vermutlich auch zu ihrer Entstehung führt. Man kann mit Briner eine formale Beziehung der Verbindung zu der Nitrosyl-schwefelsäure annehmen, indem aus 2 Mol. $\text{HSO}_4 \cdot \text{NO}$ durch Abspaltung von H_2O die Verbindung $2\text{SO}_3, \text{N}_2\text{O}_3$ sich herleitet. Diese Anhydrierung ist indessen unter den angewendeten Bedingungen mit scharf getrockneten Gasen wohl nicht eingetreten; dagegen wäre es denkbar, daß zunächst aus SO_2 und NO_2 die Verbindung $\text{SO}_2, 2\text{NO}_2 = \text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{NO})_2$ entsteht, welche dann N_2O_3 zwischen 2 Mol. abspaltet:



²⁾ Helv. chim. Acta 9, 1125 [1928].

Dieser Prozeß könnte sich bei längerem Erhitzen wiederholen, indem wiederum unter Abspaltung von N_2O_3 ein noch höhermolekulares, stickstoff-ärmeres Produkt $S_4N_2O_{15}$ (7.1% N, 32.4% S) auftritt:



Wir haben in diesem Zusammenhang einige Versuche darüber angestellt, ob sich eine Verbindung mit noch höherem Stickstoff-Gehalt als S:N = 1:1 bei der Einwirkung von flüssigem SO_2 (1 Vol.) auf überschüssiges flüssiges NO_2 (1 1/2 Vol.) erkennen läßt. Hierbei bildet sich bei niedriger Temperatur nur sehr langsam etwas festes weißes Produkt, z. B. bei -10° bedeutend langsamer als bei Zimmer-Temperatur. Bei letzterer Temperatur, jedoch noch nicht bei -10° , trat aber dann rasch auch blaues N_2O_3 reichlich auf, anders als bei den Versuchen von Briner, welcher mit überschüssigem SO_2 gearbeitet hat und hierbei das Auftreten von NO beobachtete. Solche Ansätze, welche viele Tage bei -10° und darunter verweilt hatten, lieferten nur in einem von 5 Fällen ein Produkt, welches mit S:N = 1:1.12 etwas über 1:1 hinausging, während sonst ziemlich genau wieder das Verhältnis 1:1 auftrat.

Wir haben im Anschluß daran noch versucht, durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Silbersulfat: $SO_4Ag_2 + 2NO.Cl = 2AgCl + SO_2(O.NO)_2$ diesen Körper $SO_2(O.NO)_2$ zu bekommen. Nitrosylchlorid gibt mit Silbersulfat eine zusammenbackende Masse, was man durch intensives Schütteln des zugeschmolzenen Rohres verhindern kann. Nach 8 Tagen wurde das überschüssige $NO.Cl$ im Hochvakuum abgesaugt, bis in vorgelegtem Silbernitrat keine Chlor-Reaktion mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde in H_2O_2 eingetragen, vom $AgCl$ filtriert und NO_3 und SO_4 bestimmt. Hierbei wurden folgende Atomverhältnisse S:N erhalten: 1:1.94; 1:1.24; 1:1.22; 1:1.73. Um sicher zu gehen, daß alles $NO.Cl$ entfernt war, wurde das Absaugen des $NO.Cl$ im Hochvakuum auch bei 30° ausgeführt. Hierbei ging S:N auf 1:1 herunter. Dies ist jetzt nach den Versuchen Briners verständlich. Da sich nach Briner die Verbindung $2SO_3, N_2O_3$ bereits bei Zimmer-Temperatur bildet, müßte falls ihre Entstehung über $2SO_2(O.NO)_2 = 2SO_3, N_2O_3 + N_2O_3$ geht, die Verbindung $SO_2(O.NO)_2$ bald zerfallen. Es ist deshalb experimentell schwierig zu entscheiden, wie weit die höher als 1:1 liegenden Zahlen für S:N durch beigemengtes $NO.Cl$ beeinflußt sind, wenn auch der niedrige Siedepunkt und die Flüchtigkeit von $NO.Cl$ dagegen sprächen.

Bei einem anderen Versuch wurde nach dem Abtreiben des $NO.Cl$ bei gewöhnlicher Temperatur der Rückstand mitsamt dem beigemengten $AgCl$ im Stickstoffstrom über den Schmelzpunkt des Chlorsilbers erhitzt und das abdestillierte Produkt analysiert. Es ergab sich das Verhältnis S:N = 1:0.54, was der Entstehung des oben erwähnten Polymerisierungsproduktes $S_4N_2O_{15}$ entsprechen würde.

Das Reaktionsprodukt von SO_2 mit NO_2 steht also der Schwefelsäure-Entstehung in der Bleikammer noch weit näher, als wir zuerst angenommen haben. Die komplizierten Theorien über den Bleikammer-Prozeß dürften somit entbehrlich sein. Da Raschigs Annahme, daß SO_2 und NO_2 trocken nicht mit einander reagieren, hinfällig ist, wird auch die Annahme entbehrlich, daß die „blaue Säure“ (Raschigs Nitrosulfosäure) die Schwefelsäure-Entstehung vermittelt.