

### 198. H. Gehlen: Über Reaktionen und Eigenschaften des Stickoxyds und seiner Verbindungen, I. Mittel.: Über die Einwirkung des Stickoxyds auf Natriumhydrosulfit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg.]  
(Eingegangen am 12. März 1931.)

Die Einwirkung des Stickoxyds auf die niederen Sauerstoffsäuren des Schwefels ist bisher nur für den Fall des Natrium- bzw. Kaliumsulfits und des Kaliumbisulfits untersucht worden. Bei der Einwirkung des Stickoxyds auf alkalische Kaliumsulfit-Lösungen entsteht das schon von Pelouze<sup>1)</sup> im Jahre 1834 entdeckte stickoxyd-schweflige saure Kalium, das dann später von Divers und Haga<sup>2)</sup>, von Hantzsch<sup>3)</sup> und von Raschig<sup>4)</sup> eingehend untersucht worden ist. Raschig<sup>5)</sup> konnte zeigen, daß bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumbisulfid nitrilo-sulfon-saures Kalium gebildet wird.

Ich habe die Einwirkung von Stickoxyd auf alkalische Lösungen von Natriumhydrosulfit untersucht und dabei gefunden, daß dieses Salz sehr große Mengen von Stickoxyd mit beträchtlicher Geschwindigkeit absorbiert. Die Absorptions-Geschwindigkeit veranschaulicht Fig. 1. Auf der Abscisse ist die Zeit in Minuten, und auf der Ordinate sind die Kubikzentimeter absorbiertes Stickoxyd aufgetragen<sup>6)</sup>. Zum Vergleich ist noch die Absorption von Stickoxyd durch alkalische Natriumsulfit-Lösung eingetragen. Für diese Messungen kamen verdünnte Lösungen zur Anwendung. Die Natriumhydrosulfit-Lösung war 0.58-proz., die Natriumsulfit-Lösung 1.66-proz. Aus der Figur ist ersichtlich, wieviel größer die auf die Gewichtseinheit bezogene absorbierte Stickoxyd-Menge beim Natriumhydrosulfit gegenüber der beim Natriumsulfit ist.

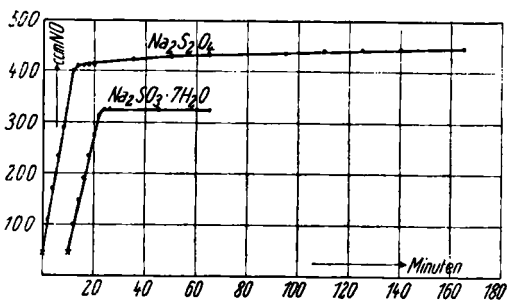


Fig. 1.

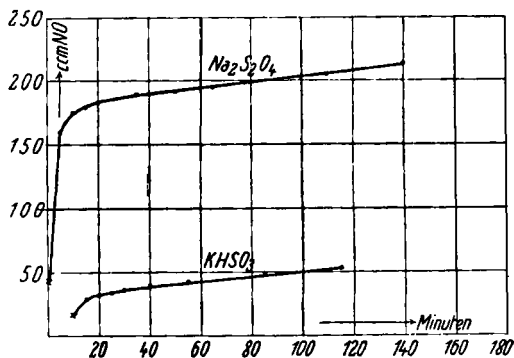


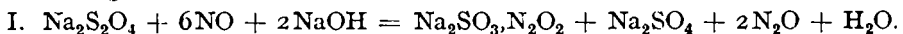
Fig. 2.

- 1) J. Pelouze, *Ann. Chim. Phys.* **60**, 160 [1835].
- 2) E. Divers u. T. Haga, *Journ. chem. Soc. London* **69**, 1610 [1896].
- 3) A. Hantzsch, *B.* **27**, 3264 [1894], **28** 2751 [1895].
- 4) F. Raschig, *Schwefel- und Stickstoffstudien* [1924], S. 108.
- 5) F. Raschig, *l. c.* S. 120.
- 6) Die Kubikzentimeter NO sind die während des Versuchs an der Burette direkt abgelesenen Zahlen, also nicht auf Atmosphärendruck reduziert.

Bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und Natriumhydrosulfit entsteht ein Gas, das die Verbrennung lebhaft unterhält, z. B. einen glimmenden Holzspan zur Entflammung bringt, mit Stickoxyd aber keine braunen Dämpfe bildet; es handelt sich also um Stickoxydul. Ferner entstehen saure Produkte, so daß man, um die Reaktion in alkalischer Lösung zu Ende zu führen, nicht zu geringe Mengen Alkalilauge anwenden darf. Nach dem Ende der Reaktion enthält die Lösung — außer sehr geringen Mengen Ammoniak<sup>7)</sup>, das aber offenbar seine Entstehung einer Nebenreaktion verdankt — keine wasserstoff-haltigen Reduktionsprodukte des Stickoxyds, also weder Hydroxylamin noch Hydrazin. Beim Zufügen auch schwacher Säuren schäumt die Lösung stark auf, und das entweichende Gas zeigt alle Eigenschaften des Stickoxyduls. Nach dem Ansäuern ist in der Lösung nur Sulfat enthalten. Aber auch vorher ist im alkalischen Reaktionsprodukt mittels Barytwassers Natriumsulfat nachweisbar, und im Filtrat dieser Fällung entsteht beim Zusatz von Salzsäure unter Aufschäumen und Entweichen von Stickoxydul ein erneuter Niederschlag von Bariumsulfat.

Macht man nun die Annahme, daß bei der Oxydation des Hydrosulfits durch das Stickoxyd, ebenso wie bei der Oxydation durch Sauerstoff, die nach der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_4$  zum Teil aber auch nach:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaHSO}_3$  verläuft<sup>8)</sup>, Bisulfat und Bisulfit entstehen, so ist erstens der bei der Reaktion zu beobachtende Alkali-Verbrauch verständlich, dann aber auch das Aufschäumen des Reaktionsproduktes unter Entweichen von Stickoxydul erklärt, denn das in der alkalischen Lösung entstehende Natriumsulfit würde weitere Mengen Stickoxyd unter Bildung von stickoxyd-schwefligsaurem Natrium absorbieren, das ja bekanntlich durch Säuren in Stickoxydul und Natriumsulfat gespalten wird. Mit dieser Annahme in Übereinstimmung ist auch der große Unterschied im Absorptionsverlauf, je nachdem man von neutraler oder alkalischer Hydrosulfit-Lösung ausgeht. Im ersteren Falle ist anfangs die Absorptions-Geschwindigkeit ebenso groß wie in alkalischer Lösung, fällt aber sehr bald auf einen Wert herab, der etwa übereinstimmt mit dem der Bindung des Stickoxyds durch Bisulfit-Lösungen, was aus der Fig. 2 deutlich hervorgeht.

Unter diesen Voraussetzungen würde also die Reaktion zwischen Stickoxyd und Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung durch folgende Gleichung wiederzugeben sein:



Auf 1 Mol. Natriumhydrosulfit würden also 4 Mol. Gas absorbiert werden. Sind aber die Versuchs-Bedingungen so, daß das bei der Reaktion gebildete Stickoxydul<sup>9)</sup> größtenteils gelöst bleibt, was wegen des hohen Absorptions-Koeffizienten dieses Gases leicht zu erreichen ist, so müßten nach obiger

<sup>7)</sup> Bei Anwendung von 0.5 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm  $n_{20}$ -Natronlauge betrug die Ammoniak-Menge nur 0.7 mg. Arbeitet man aber mit konzentrierten Lösungen, so riecht die Flüssigkeit nach dem Ende der Reaktion sehr deutlich nach Ammoniak.

<sup>8)</sup> J. Meyer, Ztschr. anorgan. Chem. **34**, 43 [1903]; K. Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge: Das Hydrosulfit II, S. 35 [1912].

<sup>9)</sup> Durch besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß Stickoxydul beim Schütteln mit alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung in der für die obigen Versuche in Betracht kommenden Zeit nur in verschwindendem Maße angegriffen wird.

Gleichung auf 1 Mol. Natriumhydrosulfit etwa 6 Mol. Gas absorbiert, 2 Mol. Natriumhydroxyd verbraucht werden und, nach dem Ansäuern, 2 Mol. Natriumsulfat gebildet sein.

Für die quantitative Untersuchung dieser Reaktion mußte ich mir erst reines Hydrosulfit beschaffen, da mir für die ersten qualitativen Beobachtungen nur Handelsprodukte zur Verfügung standen, und zwar ein Kahlbaum-Präparat „zur Analyse“ mit 84.5% und ein Präparat von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. mit 87.1% Hydrosulfit. Aus diesen Produkten stellte ich mir 97–98-proz. Präparate her nach dem Verfahren von Jellinek<sup>10)</sup>, das ich aber soweit vereinfachte, daß es mir möglich war, mit den einfachsten Laboratoriums-Hilfsmitteln ohne jede komplizierte Apparatur in 4 Stdn. aus 200 g Handelsprodukt etwa 70 g reines Hydrosulfit herzustellen, das, bezogen auf den Schwefel-Gehalt, 98.5-proz. war. (Näheres siehe im experimentellen Teil.)

Zur quantitativen Untersuchung der Gleichung I mit diesem Hydrosulfit ging ich so vor, daß ich eine bestimmte Menge Natronlauge bekannten Gehaltes mit Stickoxyd sättigte, dann darin 0.1–0.2 g Natriumhydrosulfit löste und mit Stickoxyd so lange schüttelte, bis keine Absorption mehr eintrat. Die aufgenommene Menge Stickoxyd wurde dann gemessen, in einem Teil des Reaktionsproduktes der Alkali-Verbrauch durch Titration bestimmt und in einem anderen Teil, nach dem Ansäuern, die Menge des gebildeten Sulfates festgestellt. Bei der Bestimmung des Alkali-Verbrauchs ist zu berücksichtigen, daß beim Sättigen der Lösung mit Stickoxyd dieses mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff unter Bildung von Stickstoffdioxid reagiert, das dann in der alkalischen Flüssigkeit in Nitrit und Nitrat übergeht. Dadurch allein entsteht schon ein gewisser Alkali-Verbrauch, der durch besondere Versuche ermittelt und von dem bei dem eigentlichen Versuch gefundenen abgezogen wurde. Durch das Sättigen der Natronlauge mit Stickoxyd, bevor man das Natriumhydrosulfit darin auflöst, wird also gleichzeitig erreicht, daß der im Wasser gelöste Sauerstoff das Hydrosulfit nicht oxydieren, und man so die Anwendung ausgekochten Wassers vermeiden kann. Die Resultate der Versuche zeigt Tabelle I, welche die auf 1 Mol. Natriumhydrosulfit verbrauchten Mole Stickoxyd und Natriumhydroxyd und die gebildeten Mole Natriumsulfat angibt.

Abgesehen vom Alkali-Verbrauch, stimmen also die gefundenen Werte ganz gut mit den zu erwartenden überein. Der zu hohe Alkali-Verbrauch ist wahrscheinlich — mindestens zum Teil — so zu erklären, daß das in der Flüssigkeit gelöste Stickoxyd während des Titrierens mit dem Luft-Sauerstoff unter Bildung von Stickstoffdioxid bzw. Nitrit und Nitrat Alkali verbraucht. Hierdurch sind auch die großen Schwankungen der Werte für den

Tabelle I.

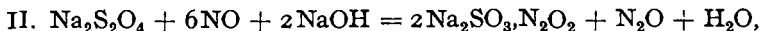
Nr. d. Vers.	M o l e		
	NO	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	5.7	2.56	2.03
2	5.91	2.56	—
3	5.82	2.38	—
4	5.94	2.46	2.06
5	5.66	2.21	2.04
6	5.67	2.23	2.04
7	5.7	2.35	—
8	5.63	2.37	2.03
im Mittel:	5.75	2.39	2.04

Alkali-Verbrauch verständlich; denn offenbar wird man diesen umso höher finden, je länger die Titration dauert bzw. je mehr Alkali man ursprünglich

<sup>10)</sup> K. Jellinek, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 70, 93 [1911].

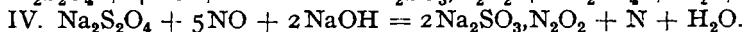
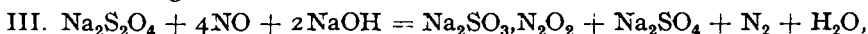
angewendet hat. Die Schwankungen der Werte für die Stickoxyd-Aufnahme hängen wohl damit zusammen, daß bei den Analysen, die den niedrigsten Stickoxyd-Verbrauch zeigen, die Temperatur mitunter 5° höher war als bei den Analysen mit der größeren Gas-Aufnahme, wodurch die Löslichkeit des bei der Reaktion gebildeten Stickoxyduls natürlich beeinflußt wird.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind aber für die Gleichung I noch nicht beweisend, denn sie stimmen ebenso gut für die Gleichung II:



bei der die Oxydation des Natriumhydrosulfits nur bis zum Sulfit geht. Gegen diese Gleichung spricht zwar das Vorhandensein von Sulfat im alkalischen Reaktionsprodukt, jedoch könnte dieses als Zersetzungsprodukt des stickoxyd-schwefligsauren Natriums entstanden sein, und selbst wenn das nicht der Fall ist, bleibt noch ungeklärt, ob und in welchem Grade die Gleichung II als Nebenreaktion eine Rolle spielt. Hierüber entscheiden kann die direkte Bestimmung des entweder bei der Reaktion entstandenen oder des in dem stickoxyd-schwefligsauren Natrium gebundenen Stickoxyduls. Da aber die Bestimmung des Stickoxyduls wegen der großen Löslichkeit dieses Gases sehr unbefriedigend ist, bin ich lieber so vorgegangen, daß ich die Menge des absorbierten Stickoxyds unter solchen Bedingungen gemessen habe, daß das bei der Reaktion entstehende Stickoxydul nicht absorbiert wird. Für diesen Zweck benutzte ich Quecksilber als Sperrflüssigkeit in der Bürette und habe das Natriumhydrosulfit nur in 5 ccm Natronlauge zur Anwendung gebracht. Unter diesen Umständen müßten also auf 1 Mol. Natriumhydrosulfit 4 Mol. Stickoxyd absorbiert werden, wenn die Reaktion nach Gleichung I, und 5 Mol., wenn sie nach Gleichung II verläuft. Es ergab sich als Mittelwert aus 4 Versuchen eine Stickoxyd-Aufnahme von 4.31 Mol. auf 1 Mol. Natriumhydrosulfit. Zum Teil scheint also die Reaktion auch nach Gleichung II zu verlaufen.

Ob und in welchem Grade das Stickoxyd bis zu Stickstoff reduziert wird, ist leicht durch die Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Stickstoffs zu entscheiden. Für diesen Fall kommen als Gleichungen III und IV in Frage:



Als Hauptreaktionen scheiden diese Gleichungen schon deswegen aus, weil danach im Maximum nur 4.5 Mol. Stickoxyd auf 1 Mol. Hydrosulfit absorbiert werden, während die tatsächlich gefundene Menge ja 5.75 Mol. beträgt. Die Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Stickstoffs ergab nun bei einer Einwage von 0.5309 g Natriumhydrosulfit nur 7.6 ccm. Nach Gleichung IV waren aber 33.52 ccm zu erwarten gewesen. Die Gleichungen III und IV kommen also nur als in sehr geringem Maße verlaufende Nebenreaktionen in Frage, wenn man nicht überhaupt vorzieht, die Stickstoff-Bildung einer sekundären Reaktion zuzuschreiben.

Es blieb nun noch übrig, das bei der Reaktion gebildete stickoxyd-schwefligsaure Salz zu isolieren und zu analysieren. Auf die Abscheidung des stickoxyd-schwefligsauren Natriums habe ich aber verzichtet, da dieses Salz äußerst leicht löslich und relativ zersetzlich ist. Im Gegensatz dazu ist das stickoxyd-schwefligsaure Kalium bedeutend schwerer löslich und beständiger, so daß ich für die Analyse die Herstellung dieses

Salzes vorzog. Zu seiner Abscheidung kann man verschiedene Wege einschlagen: Einmal ging ich so vor, daß ich eine konz. Lösung von Kaliumhydro-sulfit mit Stickoxyd schüttelte, wobei sich nach etwa 2 Stdn. ein weißes Krystallmehl bildete. Nach weiterem 2-stdg. Schütteln wurde abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und eine Probe des Salzes in Wasser gelöst. Die Lösung blieb beim Zusatz von Bariumchlorid<sup>11)</sup> völlig klar, gab dann aber nach dem Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure sofort einen starken Niederschlag von Bariumsulfat, wobei unter heftigem Aufschäumen Stickoxydul frei wurde. Das Salz zeigte also alle für das stickoxyd-schwefligsaure Kalium charakteristischen Eigenschaften.

Die Kaliumhydro-sulfit-Lösung stellte ich mir so her, daß ich eine konz. Lösung von Natriumhydro-sulfit mit Kaliumoxalat unter Luft-Ausschluß umsetzte und vom abgeschiedenen Natriumoxalat abfiltrierte<sup>12)</sup>. Man kann auch eine konz. Natriumhydro-sulfit-Lösung mit Stickoxyd schütteln und nach dem Ende der Reaktion mit Kaliumoxalat umsetzen. Nach dem Abfiltrieren des Natriumoxalats und Eindunsten der Lösung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich bald große Mengen von Krystallen ab, die, nach dem Umlösen aus warmer verd. Kalilauge, aus reinem stickoxyd-schwefligsaurem Kalium bestehen. Am bequemsten aber ist es, wenn man durch eine konz. Lösung von Natriumhydro-sulfit einige Stunden Stickoxyd hindurchperlt und nach dem Ende der Reaktion zu der Lösung eine konz. Kaliumacetat-Lösung hinzufügt. Es fallen dabei fast augenblicklich große Mengen von Krystallen aus, die nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser sich als reines stickoxyd-schwefligsaures Kalium erweisen. Die Analyse der auf diese verschiedene Weise gewonnenen Krystalle ergab für den Kalium- und Schwefelgehalt mit der Formel  $K_2SO_3 \cdot N_2O_2$  gut übereinstimmende Werte.

Die Einwirkung von Stickoxyd auf verd. Lösungen von Natriumhydro-sulfit verläuft also in der Hauptsache nach der Gleichung I und in geringem Grade auch nach der Gleichung II. Ob und evtl. in welchem Maße das Verhältnis dieser beiden Reaktionen sich bei Anwendung konzentrierterer Lösungen verschiebt, müssen besondere Versuche zeigen.

Gegenüber dem Natriumhydro-sulfit ist also das Stickoxyd ein relativ starkes Oxydationsmittel. Auf die, besonders in alkalischer Lösung, stark oxydierenden Eigenschaften des Stickoxyds ist schon verschiedentlich in der Literatur hingewiesen worden, so wird z. B. Natriumarsenit zum Arsenat oxydiert, wobei das Stickoxyd ebenfalls in Stickoxydul übergeht<sup>13)</sup>. Auch Äthylalkohol wird in alkalischer Lösung unter Stickoxydul-Bildung in Acetaldehyd übergeführt<sup>14)</sup>.

<sup>11)</sup> Da Bariumchlorid-Lösungen ganz schwach sauer reagieren und das stickoxyd-schwefligsaure Kalium auch gegen sehr schwache Säuren, wie z. B.  $CO_2$ , empfindlich ist, darf man nur wenige Tropfen Bariumchlorid-Lösung verwenden, oder muß sie vorher neutralisieren.

<sup>12)</sup> Während sich in 100 ccm Wasser von 24° rund 40 g Kaliumoxalat lösen, lösen sich in derselben Menge Wasser von 15,5° nur 3,2 g Natriumoxalat. J. Meyerfeld, Ztschr. analyt. Chem. **67**, 150 [1925].

<sup>13)</sup> A. Gutmann, B. **55**, 3007 [1922].

<sup>14)</sup> H. Wieland, B. **61**, 2382 [1928].

### Beschreibung der Versuche.

Die Apparatur zur quantitativen Untersuchung der Reaktion zwischen Stickoxyd und Natriumhydrosulfit bestand aus einer „Schüttel-Ente“, die durch einen Dreiweghahn einerseits mit der Bürette und andererseits mit dem Stickoxyd-Entwicklungsapparat und der Stickstoff-Bombe verbunden war. In die trockne Ente wurden genau 100 ccm Natronlauge gefüllt (25–50 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge und 75–50 ccm Wasser) und diese nach dem Verdrängen der Luft durch Stickstoff und Einfüllen von Stickoxyd bis zur Sättigung mit diesem Gas geschüttelt. Nun wurde das Stickoxyd wieder durch Stickstoff verdrängt und durch einen Schliiff-Verschluß 0.1–0.2 g Natriumhydrosulfit eingeschüttelt, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen. Das Hydrosulfit sinkt sofort unter und löst sich wegen seiner grobkristallinen Beschaffenheit größtenteils erst beim Schütteln auf. Der Schliiff-Ansatz wurde nun verschlossen, der Stickstoff durch Stickoxyd verdrängt, die Ente durch entsprechendes Drehen des Dreiweghahnes mit der Bürette verbunden und die Schüttelmaschine in Gang gesetzt. Die Hauptmenge des Stickoxyds, etwa 5.3 Mol., wird in etwa 5 Min. aufgenommen, das Ende der Absorption ist aber erst nach 2–3 Stdn. erreicht. Bei den Versuchen, bei denen nur 5 ccm Natronlauge angewendet wurden, wurde das Natriumhydrosulfit in kleinen Glasschälchen in die Ente eingesetzt, so daß auch hier erst nach Beginn des Schüttelns Lösung eintrat.

Herstellung des Stickoxyds und des Stickstoffs: Das Stickoxyd wurde nach den Angaben von Raschig<sup>15)</sup> aus Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure im Kippchen Apparat hergestellt, wobei an Stelle des geschmolzenen Nitrits die im Handel befindlichen Stangen verwendet wurden. Zur Befreiung von höheren Stickoxyden wurde das Gas durch mehrere Waschflaschen, die 4-n. Kalilauge enthielten, geleitet; es war nach dieser Behandlung 97.5–98.4-proz.

Zum Verdrängen der Luft aus den Reaktionsgefäßen vor dem Einleiten des Stickoxyds wurde Bomben-Stickstoff verwendet, der vom Sauerstoff nach dem Verfahren von Kautsky und Thiele<sup>16)</sup> durch alkalische Natriumhydrosulfit-Lösung befreit wurde, nur wurde statt des Ton-Zylinders ein Gaseinleitungsrohr mit Jenaer Glasfilterplatte (G 3) benutzt, mit dem eine fast ebenso feine Verteilung des Gases erreicht wird.

Herstellung des Natriumhydrosulfits: Die, insbesondere in der Patent-Literatur angegebenen, Verfahren zur Herstellung von reinem Natriumhydrosulfit hat Jellinek<sup>17)</sup> sehr genau geprüft und eine Methode ausgearbeitet, die es ermöglicht, 99–100-proz. Natriumhydrosulfit herzustellen. Dieses Verfahren ist aber sehr kompliziert und bedarf einer besonderen Apparatur, deren Aufbau einige Tage in Anspruch nimmt. Christiansen und Norton<sup>18)</sup> haben dann dieses Verfahren etwas modifiziert, ohne jedoch eine wesentliche Vereinfachung zu erreichen.

Das Prinzip des Verfahrens von Jellinek ist folgendes: Eine möglichst konzentrierte Lösung des käuflichen Natriumhydrosulfites wird nach dem Filtrieren mit Natriumchlorid ausgesalzen, das ausgefallene, sehr unbeständige Hydrat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird abfiltriert, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung ausgewaschen und dann in möglichst wenig Kochsalz-Lösung aufgeschwemmt. Nach dem Zusatz von etwas Natriumhydroxyd wird das Hydrat unter sehr gutem Rühren durch Erhitzen auf 60° in das beständige

<sup>15)</sup> F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien [1924], S. 110.

<sup>16)</sup> H. Kautsky u. H. Thiele, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **152**, 342 [1926].

<sup>17)</sup> K. Jellinek, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **70**, 93 [1911].

<sup>18)</sup> W. G. Christiansen u. A. J. Norton, Journ. ind. eng. Chem. **14**, 1126 [1922].

wasser-freie Salz übergeführt, erst mit 50-proz. und dann mit 100-proz. heißem Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Die einzige Schwierigkeit des Verfahrens besteht darin, alle Operationen unter vollkommenem Luft-Abschluß durchzuführen, da alkalische Lösungen des Hydrosulfits sehr sauerstoff-empfindlich sind.

Zur Vereinfachung dieses Verfahrens ging mein Bestreben vor allem dahin, das Filtrieren möglichst auszuschalten, denn schon die konz. Lösungen des käuflichen Hydrosulfits lassen sich mitunter sehr schwer filtrieren. Besonders unangenehm aber ist das Filtrieren des ausgesalzten Hydrates, da dieses einen sehr festen Brei bildet und das Filter leicht verstopft. Ich habe daher auf diese zeitraubenden Operationen ganz verzichtet und bin folgendermaßen vorgegangen: In eine etwa 1½ l fassende Pulverflasche, in die durch ein Rohr dauernd Kohlendioxyd eingeleitet wird, bringt man 800 ccm Wasser und setzt einen Rührer, der einfache, hakenförmige Gestalt hat, in Tätigkeit. Nun löst man in dem Wasser etwa 200 g käufl. Natriumhydrosulfit und fügt zu der meistens sehr trüben Lösung 224 g fein gepulvertes Kochsalz hinzu. Das Hydrosulfit-Hydrat fällt fast augenblicklich aus und bildet einen so steifen Brei, daß man, um den Rührer auf derselben Touren-Zahl zu halten, den zwischengeschalteten Widerstand bedeutend verringern muß. Nach dem Zugeben von 60 ccm 5-n. Natronlauge ist die Touren-Zahl jetzt so einzustellen, daß sich alle Hydrat-Teilchen in lebhafter Bewegung befinden und nichts an der Flaschenwand haften bleibt. Nun erhitzt man mit Hilfe eines Wasserbades auf 60° und hält 1 Stde. auf dieser Temperatur. Im Gegensatz zu Jellinek, der angibt, daß die Entwässerung nach ½ Stde. plötzlich einsetzt, habe ich nur ein allmähliches Übergehen in die wasser-freie Form beobachten können. Der leichte Hydrat-Brei verwandelt sich dabei in schwere, im seitlichen Licht lebhaft glänzende Krystalle, die sich sehr rasch zu Boden setzen, wenn man den Rührer einige Sekunden abstellt. Die Lösung färbt sich manchmal während des Entwässerns fast dunkelgrau<sup>18)</sup>. Nach 1 Stde. unterbricht man das Rühren, läßt etwa ½—1 Min. absitzen und saugt nun mit einem Glasrohr, das mit der Wasserstrahl-Pumpe in Verbindung steht, die überstehende Flüssigkeit ab, wobei man den Kohlensäure-Strom entsprechend verstärkt. Nun wird 2—3-mal mit je etwa 50 ccm 50-proz., 60° heißem Alkohol durch heftiges Schütteln aufgerührt und nach kurzem Absitzen wieder durch das Glasrohr abgesaugt und dasselbe mit gewöhnlichem konz. Alkohol (94.6 Gew.-Proz.) wiederholt, wobei man dafür sorgt, daß auch die Wände der Flasche mit dem Alkohol abgespült werden. Beim Zusetzen des konz. Alkohols wird aus der Mutterlauge noch eine geringe Menge von Hydrat gefällt. Da dieses aber in dem Alkohol suspendiert bleibt und sich, im Gegensatz zu dem wasser-freien Salz, nur sehr langsam absetzt, ist es durch mehrmaliges Aufwirbeln und Absaugen des jetzt milchig trüben Alkohols leicht von dem entwässerten Salz zu trennen. Es empfiehlt sich, das Auswaschen mit dem konz. Alkohol solange fortzusetzen, bis dieser, nach dem Absitzen des wasser-freien Hydrosulfits, klar ist. Dann wird die Flasche mit einem Gummi-Stopfen, der 2 rechtwinklig gebogene Glasröhren trägt, verschlossen und im

<sup>18)</sup> Bei Verwendung des Natriumhydrosulfits von Kahlbaum beobachtete ich einmal während des Entwässerns die Bildung geringer Mengen eines schwarzen Niederschlages (FeS?), der sich aber bei dem nachfolgenden Absaugen der Flüssigkeit nach dem Aufwirbeln leicht entfernen ließ.

Wasserbade bei 60° im Vakuum 1—1½ Stdn. getrocknet<sup>20)</sup>. Durch das zweite Rohr des Gummi-Stopfens wird zum Ende des Trocknens mehrmals trockne Kohlensäure eingeleitet und wieder evakuiert, um das Entfernen des Alkohol-Dampfes zu erleichtern. Die Präparate stellen grobe, weiße Krystallpulver dar, die im Chlorcalcium-Exsiccator ausgezeichnet haltbar sind. Die einzelnen Krystalle sind ganz beträchtlich größer als die der Handelsprodukte. Einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure, den die Präparate manchmal gleich nach dem Trocknen zeigen, verlieren sie sehr rasch im Chlorcalcium-Exsiccator, nicht aber über Phosphorperoxyd. Während die nach dem ursprünglichen Verfahren von Jellinek hergestellten Präparate immer etwa 0.1% Kochsalz enthalten, sind die von mir hergestellten Präparate fast völlig chlorfrei. 1 g der Präparate gibt nach der Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd mit Silbernitrat nur eine eben erkennbare Opalescenz.

Zur Analyse der Präparate wurden drei verschiedene Verfahren angewendet: 1. die Oxydation mit einer ammoniakalischen Kupfersulfat-Lösung von bekanntem Gehalt und Rücktitration des Überschusses mit einer eingestellten Natriumhydrosulfit-Lösung<sup>21)</sup>, 2. die jodometrische Bestimmung nach de Bacho<sup>22)</sup>, und 3. die Umsetzung mit ammoniakalischer Silberchlorid- bzw. Silbernitrat-Lösung nach Seyewetz und Bloch<sup>23)</sup> in der Modifikation von Smith<sup>24)</sup>. Die Resultate der drei Verfahren stimmten innerhalb 1% miteinander überein. Die in dieser Arbeit angegebenen Zahlen sind Mittelwerte der Resultate dieser drei Methoden.

Nachweis des Stickoxyduls und Bestimmung des Stickstoffs: Der Nachweis des bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und alkalischen Natriumhydrosulfit-Lösungen entstehenden Stickoxyduls durch Entflammung eines glimmenden Spanes gelang mir nur bei Anwendung konz. Lösungen. Um auch bei verd. Lösungen, ähnlich wie sie bei der quantitativen Untersuchung der Reaktion Verwendung fanden, die Bildung des Stickoxyduls nachzuweisen und gleichzeitig den bei der Reaktion gebildeten Stickstoff zu bestimmen, bin ich folgendermaßen vorgegangen: 0.5309 g 98.1-proz. Natriumhydrosulfit wurden in 100 ccm  $n/_{10}$ -Natronlauge in der Ente aufgelöst und mit Stickoxyd geschüttelt. Mit der Ente war eine 500-ccm-Bürette verbunden, die als Sperrflüssigkeit mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gefüllt war. Nach dem Ende der Absorption wurde das Restgas aus der Bürette und aus der Ente mit gesättigter Kochsalz-Lösung in eine Pipette übergetrieben, die mit gesättigter Ferrosulfat-Lösung gefüllt war, und deren Kugel nur etwa 100 ccm faßte. Hier wurde die Hauptmenge des Stickoxyds absorbiert. Es hinterblieben 30.5 ccm Gas. Um auch die letzten Spuren des Stickoxyds zu entfernen, wurde das Gas noch einmal mit einer frischen Ferrosulfat-Lösung geschüttelt. Obwohl sich hierbei die Lösung nur etwas dunkler grün

<sup>20)</sup> Man kann auch nach dem Waschen mit Alkohol diesen durch absol. Äther verdrängen und erhält so schon nach kurzem Evakuieren ein trocknes Präparat, doch ist auch in diesem Fall ein kurzes Erwärmen im Wasserbade auf 60° empfehlenswert, um noch evtl. vorhandene geringe Mengen des Natriumhydrosulfit-Hydrates ebenfalls zu entwässern.

<sup>21)</sup> P. Schützenberger u. Ch. Risler, Bull. Soc. chim. France [2] **19**, 152 [1873], B. **6**, 71 [1873]; A. Bernthsen, B. **13**, 2277 [1880]; K. Jellinek, l. c.

<sup>22)</sup> F. de Bacho, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 209 [1922].

<sup>23)</sup> A. Seyewetz u. Bloch, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 293 [1906].

<sup>24)</sup> J. H. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1307 [1921].



färbte, was anzeigte, daß eben nur noch Spuren von Stickoxyd vorhanden gewesen sein konnten, nahm das Volumen des Gases doch um 10.9 ccm ab. Hierdurch machte sich also schon die Anwesenheit eines Gases bemerkbar, das in wäßrigen Lösungen beträchtlich löslich ist. Das Restgas von 19.6 ccm wurde nun mit 6.9 ccm Wasserstoff vermischt und in eine Explosions-Pipette übergeführt. Das Gas ließ sich bei einem geringen Überdruck zur Explosion bringen. Damit ist die Anwesenheit von Stickoxydul im Restgas einwandfrei bewiesen. Aus der Kontraktion nach der Explosion von 5.3 ccm ergibt sich, daß das Restgas aus 5.3 ccm Stickoxydul und 14.3 ccm Stickstoff bestand. Von dem so gefundenen Stickstoff muß noch derjenige Stickstoff abgezogen werden, der ja an und für sich in dem absorbierten Stickoxyd vorhanden war. Da das bei diesem Versuch verwendete Stickoxyd 1.6% Stickstoff enthielt und 373 ccm Stickoxyd absorbiert worden waren, ergibt sich also, daß nur 8.34 bzw. 7.6 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck bei diesem Versuch entstanden waren<sup>25)</sup>. Nach Gleichung IV hätten aber 33.52 ccm gebildet werden müssen; dieser Reaktionsverlauf kommt also nur als Nebenreaktion in Betracht.

#### Herstellung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums.

Die Herstellung geschah in dem in Fig. 3 abgebildeten Gefäß. A ist ein unten mit einem Capillarahn versehener Glaszylinder von 43 cm Länge und 3.5 cm innerem Durchmesser. Der Gummi-Stopfen B trägt ein Jenaer Gaseinleitungsrohr mit Glasfilterplatte (G 1) und ein Gasableitungsrohr.

In das Gefäß wurden 250 ccm Wasser gegeben, in dem 13 g Kaliumhydroxyd gelöst worden waren. Die Luft wurde nun durch Stickstoff verdrängt und jetzt, nach dem Lüften des Gummi-Stopfens, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen, etwa 20 g reines Natriumhydrosulfit in der Kalilauge gelöst und Stickoxyd hindurchgeleitet. Die Stärke des Stickoxyd-Stromes wurde so reguliert, daß die Temperatur der Lösung nicht wesentlich über die Zimmer-Temperatur stieg. Von Zeit zu Zeit wurde etwas von der Lösung durch den Capillarahn abgelassen und auf Hydrosulfit geprüft. Nach dem Verschwinden der Hydrosulfit-Reaktion wurde noch etwa 1 Stde. weiter Stickoxyd eingeleitet. Die ganze Darstellung dauert etwa 4–5 Stdn. Das Reaktionsprodukt wird dann mit einer Lösung von 250 g Kaliumacetat in 125 ccm Wasser versetzt. Nach wenigen Sek. beginnt die Ausscheidung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums, und nach dem Stehen über Nacht und Waschen mit eiskaltem Wasser erhält man etwa 14 g eines reinen Präparates.

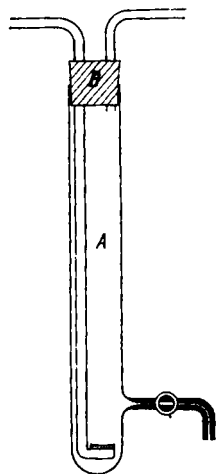


Fig. 3.

<sup>25)</sup> Die so gefundene Stickstoffmenge von 7.6 ccm ist sogar noch etwas zu hoch, denn bei ihrer Berechnung ist nicht derjenige Stickstoff berücksichtigt worden, der in dem Stickoxyd vorhanden gewesen ist, das sich noch in dem Restvolumen der Bürette und evtl. in der Ente befunden hatte.

Zur Analyse wurde etwa 1 g der Krystalle im Meßkolben in 200 ccm Wasser gelöst. In einem Teil dieser Lösung wurde das Kalium, nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure, als Kaliumsulfat bestimmt und in einem anderen Teil, nach dem Zersetzen mit Salzsäure, die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

$K_2SO_3 \cdot N_2O_2$ . Ber. K 35.82.

S 14.69.

Gef. „ 35.57, 35.02, 35.21. „ 14.68, 14.44, 14.36.

#### Zusammenfassung.

1. Das Verfahren von Jellinek zur Darstellung von reinem Natriumhydrosulfit wird verbessert, so daß es mit den einfachsten Laboratoriums-Hilfsmitteln gelingt, in kurzer Zeit größere Mengen von einem 98.5-proz., chlorid-freiem Präparat herzustellen.

2. Es wird gezeigt, daß Stickoxyd auf alkalische Natriumhydrosulfit-Lösungen unter Bildung von stickoxyd-schwefligsaurem Natrium und Stickoxydul einwirkt, und daß die Reaktion, in verdünnten Lösungen, hauptsächlich nach der Gleichung:  $Na_2S_2O_3 + 6NO + 2NaOH = Na_2SO_3 \cdot N_2O_2 + Na_2SO_4 + 2N_2O + H_2O$ , zum Teil aber auch nach:  $Na_2S_2O_4 + 6NO + 2NaOH = 2Na_2SO_3 \cdot N_2O_2 + N_2O + H_2O$  verläuft.

### 199. Burckhardt Helferich und Erich Günther: Derivate des *d*-Glucose-6-methyläthers.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 27. März 1931.)

Vor einiger Zeit haben Anderson, Charlton und Haworth<sup>1)</sup> auf die Ähnlichkeit aufmerksam gemacht im Schmelzpunkt der Osazone der 3-Methyläther- und der 6-Methyläther-glucose<sup>2)</sup>. Da die Verschiedenheit der beiden Methyläther einen wichtigen Teil für den Konstitutions-Beweis des Glucose-6-trityläthers und der aus ihm und seinen Derivaten abgeleiteten Substanzen bildet, wurde diese Verschiedenheit in der folgenden Arbeit erneut untersucht.

Auf ähnliche Weise wie früher<sup>2)</sup> wurde zunächst der  $\alpha$ -Methyl-*d*-glucosid-6-methyläther dargestellt. Besondere Reinigungs-Operationen (s. Versuchs-Teil) wurden für die Entfernung nicht methylierten  $\alpha$ -Methylglucosids angewandt. Aus dem Glucosid wurde der *d*-Glucose-6-methyläther, ähnlich wie früher, nur in Lösung bzw. als amorpher Sirup gewonnen. Das in größerer Menge hergestellte Osazon zeigte einen etwas höheren Schmelzpunkt (184–187° korr. unt. Zers.) als damals (177°, unkor.). Die Anfangsdrehung ( $[\alpha]_D^{18} = -69^\circ$ ) wurde der damaligen sehr ähnlich gefunden. Die damals (bei sehr verdünnter Lösung und einem schlechten Polarisationsapparat<sup>3)</sup> gefundene Mutarotation wurde diesmal nicht wieder beobachtet, muß also einer Verunreinigung oder einem Fehler zugeschrieben werden.

Hrn. W. N. Haworth verdanken wir einen Vergleich unseres Osazons mit dem der 3-Methyläther-*d*-glucose. An der Verschiedenheit der beiden Substanzen ist trotz der Ähnlichkeit der Schmelzpunkte nicht zu zweifeln.

Außerdem ließ sich die 6-Methyläther-glucose mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid in ein  $\beta$ -Tetracetat überführen, das von dem

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 1329.

<sup>2)</sup> Helferich u. Becker, A. 440, 13 [1924].

<sup>3)</sup> A. 440, 7, Anmerk. 2.