

55. Heinz Gehlen: Über Reaktionen und Eigenschaften des Stickoxyds und seiner Verbindungen, III. Mittel.¹⁾: Die Reaktion zwischen Stickoxyd und den Alkalisalzen der Nitrosodisulfonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 7. Januar 1933.)

Unter der großen Zahl der Stickstoffschwefelsäuren ist eine der interessantesten Verbindungen das sog. Fremysche Salz. Die Arbeiten über die Eigenschaften dieser Verbindung, die Fremy²⁾ bei der Oxydation von hydroxylamin-disulfonsaurem Kalium mit Blei- oder Silberoxyd erhielt, insbesondere die Untersuchungen von Hantzsch und Semple³⁾, sowie von Raschig⁴⁾ haben schließlich zu der Anschauung geführt, daß es sich um eine Nitrosodisulfonsäure handelt, deren Entstehung aus Kaliumhydroxylamin-disulfonat in einfacher Weise durch die Gleichung: $2\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wiedergegeben werden kann. Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich in wenigen Minuten. Es sind daher nur die Alkalisalze, hauptsächlich das mäßig lösliche Kaliumsalz, etwas näher untersucht worden, wobei sich zeigte, daß auch sie nur in alkalischer Lösung einigermaßen beständig sind, aber auch hier nach einigen Tagen Zersetzung eintritt. Die Nitrosodisulfonsäure kann als ein Derivat des Stickstoffdioxyds aufgefaßt werden, in dem ein Sauerstoffatom durch zwei Sulfonsäurereste ersetzt ist. Die Analogie zum Stickstoffdioxyd zeigt sich zum Beispiel darin, daß auch die Nitrosodisulfonsäure bzw. ihre Salze in zwei verschiedenen Formen vorkommen. So bildet das Kaliumnitrosodisulfonat bei gewöhnlicher Temperatur schöne, tiefgelbe Krystalle, die sich aber in Wasser mit intensiv blauvioletter Farbe lösen und sich aus dieser Lösung in Form der gelben Krystalle leicht wiedergewinnen lassen. Die Farbe der Lösung ist der des Kaliumpermanganats sehr ähnlich, jedoch deutlich etwas mehr blau. Mit Kaliumhydroxylamin-disulfonat bildet das nitrosodisulfonsaure Kalium Mischkrystalle, die ebenfalls blau gefärbt sind⁵⁾. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob diese Parallele zum Stickstoffdioxyd auch in den chemischen Reaktionen des nitrosodisulfonsauren Kaliums zum Ausdruck kommt. Eine Reaktion, die sich für diesen Zweck besonders gut eignet, ist die Umsetzung mit Stickoxyd. Ebenso wie das Stickstoffdioxyd mit diesem Gas unter Bildung von Stickstofftrioxyd reagiert, sollte das Kaliumnitrosodisulfonat sich mit Stickoxyd umsetzen, wobei zu erwarten ist, daß die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft: $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{NO} = \text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Es ist wahrscheinlich, daß in wäßriger Lösung die entstehende Verbindung $\text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ unter Bildung von salpetriger Säure und hydroxylamin-disulfonsaurem Kalium aufgespalten wird. Zur besseren Übersicht stelle ich die analogen Reaktionen des Stickstoffdioxyds und des nitrosodisulfonsauren Kaliums nachstehend zusammen:

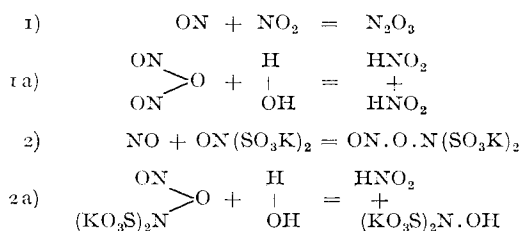
¹⁾ II. Mittel.: B. **65**, 1130 [1932].

²⁾ M. E. Fremy, Ann. Chim. Phys. [3] **15**, 451 [1845].

³⁾ A. Hantzsch u. W. Semple, B. **28**, 2744 [1895]; A. Hantzsch, B. **38**, 1043 [1905].

⁴⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [1924], S. 150.

⁵⁾ A. Hantzsch u. W. Semple, l. c.



Man wird zweckmäßigerweise die Einwirkung von Stickoxyd auf nitrosodisulfonsaures Kalium in alkalischer Lösung untersuchen, weil sich ja dieses Salz in neutraler und saurer Lösung rasch zersetzt und andererseits auch die erwarteten Reaktionsprodukte, besonders die salpetrige Säure, in saurer Lösung nicht beständig sind und sich der Bestimmung bei einer quantitativen Untersuchung entziehen würden.

Nun ist vor einigen Jahren die Einwirkung von Stickoxyd auf nitrosodisulfonsaures Natrium im Rahmen einer anderen Arbeit von Wieland und Kög1⁶⁾ untersucht worden, die fanden, daß in neutraler Lösung die blauviolette Farbe des Salzes beim Einleiten von Stickoxyd unter Bildung von salpetriger Säure verschwindet. Die Verfasser vermuten auch, daß die Reaktion in der oben geschilderten Weise verläuft, geben aber merkwürdigerweise an, daß in alkalischer Lösung keine Einwirkung stattfindet, und daß schon ein Tropfen Ammoniak, der neutralen Lösung zugesetzt, genügt, um die Reaktion zu verhindern, woraus sie schließen, daß nur die freie Nitrosodisulfonsäure dazu fähig ist, sich in der angegebenen Weise mit Stickoxyd umzusetzen.

Im Gegensatz dazu habe ich gefunden, daß die Einwirkung von Stickoxyd auf die Alkalisalze der Nitrosodisulfonsäure auch in alkalischer Lösung sehr lebhaft ist. Suspendiert man 16 g nitrosodisulfonsaures Kalium in 100 ccm einer etwa 5-proz. Kali- oder Natronlauge, so absorbiert die Lösung⁷⁾ beim Schütteln mit Stickoxyd dieses Gas mit einer noch etwas größeren Geschwindigkeit als eine konz. Lösung von Ferrosulfat, wie sie in der Gasanalyse zur Bestimmung von Stickoxyd verwendet wird; d. h. 500 ccm Stickoxyd werden bei mäßig schnellem Schütteln in weniger als 2 Min. aufgenommen, und die tief blauviolette Lösung wird dabei vollkommen entfärbt. Die Lösung reagiert nach der Entfärbung noch alkalisch und zeigt folgende Reaktionen: Beim Ansäuern wird sie tief gelb, und erst nach einigen Minuten wieder farblos. Viel rascher verschwindet die gelbe Färbung beim Erhitzen der angesäuerten Lösung und eine, auch schon in der Kälte in geringem Grade bemerkbare, Gasentwicklung wird sehr lebhaft. Die entweichenden Gase bilden an der Luft schwach braune Dämpfe, enthalten also Stickoxyd, außerdem aber brennt ein Holzspan in dem Gas viel lebhafter weiter als in Luft, und mitunter wird ein glimmender Span auch entflammt, was auf die Anwesenheit von Stickoxydul hindeutet. Die Lösung nimmt ferner nach dem Ansäuern beim Zusatz von Ferrosulfat eine schwarzbraune Färbung an, die die Anwesenheit von salpetriger Säure beweist, und das beim Erhitzen der Lösung gebildete Stickoxyd ist

⁶⁾ H. Wieland u. F. Kög1, B. 55, 1800 [1922].

⁷⁾ Wegen der geringen Löslichkeit des Kalium-nitrosodisulfonats ist eine vollständige Lösung nicht zu erreichen.

offenbar das Zersetzungsprodukt dieser Säure. Erwärmt man die Lösung auf 40–50° und schüttelt 1–2 Min. mit Bleidioxid, so erhält man nach dem Filtrieren eine blauviolette Lösung. Vor der Behandlung mit Bleidioxid muß also die Lösung hydroxylamin-disulfonsaures Salz enthalten haben, das dann durch das Bleidioxid zu dem in Lösung blauvioletten nitrosodisulfonsauren Salz oxydiert worden ist. Diese Oxydation kann man auch mit Kaliumpermanganat ausführen, wobei sich Mangandioxid ausscheidet. Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen einer 1-n. Kaliumpermanganat-Lösung, so erhält man nach dem Filtrieren ebenfalls eine intensiv blauviolette Lösung, die nach dem Zusatz einer gesättigten Kaliumchlorid-Lösung gelbe Nadeln von nitrosodisulfonsaurem Kalium abscheidet. Diese Reaktionen beweisen also, daß bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumnitrosodisulfonat in alkalischer Lösung Nitrit und hydroxylamin-disulfonsaures Salz gebildet werden, und machen wahrscheinlich, daß sich die Reaktion durch folgende Gleichung wiedergeben läßt: $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{NO} + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{HO.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Es müssen also auf 1 Mol. nitrosodisulfonsaures Kalium 1 Mol. Stickoxyd absorbiert, 1 Mol. Natriumhydroxyd verbraucht und 1 Mol. Natriumnitrit gebildet werden.

Durch diese Annahme ist auch die Stickoxydul-Bildung beim Erhitzen der angesäuerten Reaktions-Lösung verständlich, denn beim Ansäuern wird zuerst die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt, die beim Erwärmen unter Stickoxyd-Bildung teilweise zersetzt wird. Gleichzeitig wird in der sauren Lösung, beschleunigt durch das Erwärmen, die Hydroxylamin-disulfonsäure unter Bildung von Hydroxylamin-monosulfonsäure zersetzt, die sich mit dem Teil der salpetrigen Säure, der noch nicht zerfallen ist, nach der Gleichung: $\text{HO.NH}(\text{SO}_3\text{H}) + \text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ umsetzt⁸⁾. Da nun nicht die gesamte Hydroxylamin-monosulfonsäure in Stickoxydul und Schwefelsäure übergeführt werden kann, weil ja ein Teil der salpetrigen Säure schon vorher in anderer Weise zerfallen ist, muß bei längerem Kochen der Lösung zum Teil schließlich auch die Hydroxylamin-monosulfonsäure in Hydroxylamin und Schwefelsäure umgewandelt werden nach der Gleichung: $\text{HO.NH}(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_2.\text{OH}$, und in der Tat läßt sich in der ungefähr 10 Min. gekochten Lösung mit Benzoylchlorid sehr deutlich Hydroxylamin nachweisen, während nach 1-maligem Aufkochen Hydroxylamin gar nicht oder nur in Spuren feststellbar ist. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Kochen muß also schließlich der gesamte Schwefel des nitrosodisulfonsauren Kaliums in Schwefelsäure übergehen, und somit müssen in der Reaktions-Lösung auf 1 Mol Kalium-nitrosodisulfonat 2 Mole Schwefelsäure gebildet werden. Alle bisher genannten Umsetzungen der Reaktions-Lösung habe ich in derselben Weise beobachten können bei der Lösung eines Gemisches von Natriumnitrit und Kalium-hydroxylamindisulfonat, welche die beiden Salze im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthält. Bei der quantitativen Untersuchung der Reaktion bin ich nun so vorgegangen, daß ich etwa $\frac{1}{100} - \frac{1}{50}$ Mol. nitrosodisulfonsaures Kalium, in 100 ccm n/2.5-Natronlauge⁹⁾ gelöst, mit Stickoxyd bis zur Entfärbung schüttelte. Die Reaktion wurde

⁸⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [1924], S. 7.

⁹⁾ Nimmt man verdünntere Natronlauge, so ist die Entfärbung der Lösung nicht so scharf zu erkennen, da kurz vor dem Ende der Reaktion die Lösung vorübergehend gelb wird.

in einer „Schüttel-Ente“ ausgeführt, die mit einer Bürette und einem Stickoxyd-Entwicklungsapparat in Verbindung stand. Vor dem Einleiten des Stickoxyds in die Schüttel-Ente wurde die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Auf diese Weise konnte der Stickoxyd-Verbrauch gemessen werden. Nach dem Ende der Reaktion wurde ein Teil der Lösung mit $n/10$ -Salzsäure titriert, so der Alkali-Verbrauch ermittelt und in einem anderen Teil in essigsaurer Lösung der Nitrit-Gehalt jodometrisch nach dem Verfahren von Raschig¹⁰⁾ bestimmt. In einem dritten Teil der Lösung wurde dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Kochen die Schwefelsäure in der üblichen Weise mit Bariumchlorid gefällt. Durch zahlreiche besondere Versuche habe ich mich davon überzeugt, daß die Alkali- und Nitrit-Bestimmungen durch die Anwesenheit des Kalium-hydroxylamindisulfonats nicht gestört werden. Die auf diese Weise erhaltenen Versuchs-Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt; die Zahlen bedeuten die Anzahl der Mole Stickoxyd, Natriumhydroxyd, Nitrit und Schwefelsäure, die auf 1 Mol nitrosodisulfonsaures Kalium verbraucht bzw. gebildet werden.

Tabelle 1.

Ver- such	Mole			
	NO	NaOH	NaNO ₂	H ₂ SO ₄
1	0.99	0.99	0.96	1.97
2	0.99	0.98	1.09	1.97
3	0.96	0.97	1.00	1.98
4	0.96	0.95	0.96	1.99
5	0.98	1.02	0.96	1.95
6	0.99	1.01	1.01	—
7	0.99	1.02	1.02	1.99
8	0.96	1.09	0.99	—
Im Mittel:	0.98	1.00	1.00	1.98

Diese Resultate stehen also in sehr guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Reaktions-Verlauf und zeigen, daß auch in den chemischen Reaktionen das nitrosodisulfonsaure Kalium als ein Derivat des Stickstoffdioxyds aufzufassen ist.

Den Endpunkt der Reaktion zwischen Kalium-nitrosodisulfonat und Stickoxyd kann man übrigens genau nur an der Entfärbung der Lösung erkennen und nicht etwa an dem Aufhören der Stickoxyd-Aufnahme, denn auch nach Entfärbung wird bei weiterem Schütteln auch weiter Stickoxyd absorbiert, wenn auch mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit als vorher (etwa 150 ccm Stickoxyd pro Stde.). Da ich durch besondere Versuche festgestellt habe, daß Natriumnitrit in alkalischer Lösung Stickoxyd nicht absorbiert, kommt dafür nur das hydroxylamin-disulfonsaure Salz in Frage, und tatsächlich zeigten auch Versuche, die ich mit reinem Kalium-hydroxylamindisulfonat ausführte, daß diese Verbindung beim Schütteln Stickoxyd langsam aufnimmt. Mit der näheren Untersuchung dieser Reaktion bin ich augenblicklich beschäftigt.

In ammoniakalischer Lösung nimmt das nitrosodisulfonsaure Kalium ebenfalls Stickoxyd lebhaft auf, die Reaktion kommt aber bald zum Stillstand, da in der Lösung eine Gasentwicklung einsetzt, die offenbar auf die

¹⁰⁾ F. Raschig, B. 38, 3911 [1905].

Zersetzung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniumnitrits zurückzuführen ist, das ja unter Stickstoff-Entwicklung zerfällt. Wahrscheinlich treten aber hier noch Nebenreaktionen ein, denn auch bei Anwendung starken Ammoniaks als Lösungsmittel geht die blauviolette Färbung der Lösung beim Schütteln mit Stickoxyd in ein tiefes Orange über, und erst ganz allmählich tritt eine vollkommene Entfärbung ein.

Die glatte und rasche Aufnahme von Stickoxyd durch eine alkalische Lösung von nitrosodisulfonsaurem Salz legt den Gedanken nahe, die Lösung als Absorptionsmittel für die quantitative Bestimmung des Stickoxyds zu verwenden. In der Tat hat dieses Absorptionsmittel vor einer Lösung von Ferrosulfat, die ja meistens für diesen Zweck empfohlen wird, verschiedene Vorteile: Erstens ist die Geschwindigkeit der Stickoxyd-Aufnahme durch nitrosodisulfonsaures Salz etwas größer als durch Lösungen von Ferrosulfat, aber wichtiger ist, daß die Reaktion zwischen Stickoxyd und Nitrosodisulfonat im Gegensatz zu der Umsetzung mit Ferrosulfat nicht reversibel ist, so daß die Anwendung von zwei Absorptions-Pipetten vernieden werden kann. Schließlich zeigt die Entfärbung der Lösung die Erschöpfung sofort und sicher an. Auch als Waschmittel für Gase, aus denen Stickoxyd entfernt werden soll, ist aus den genannten Gründen das nitrosodisulfonsaure Kalium oder Natrium sehr geeignet, zumal ja für diesen Zweck die Ferrosalze vollkommen versagen¹¹⁾. Die einzige Schwierigkeit bei diesen Verwendungen ist die Unbeständigkeit des Salzes sowohl in fester Form wie in Lösungen, die sich ja nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahren lassen. Jedoch ist die Darstellung der Verbindung nach der Methode von Raschig (Näheres siehe im experimentellen Teil) so einfach, daß man sich eine alkalische Lösung von nitrosodisulfonsaurem Natrium in wenigen Minuten herstellen kann.

Beschreibung der Versuche.

Das Stickoxyd wurde nach den Angaben von Raschig¹²⁾ aus Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure im Kippsehen Apparat hergestellt und mit 4-n. Kalilauge gewaschen. Das so gewonnene Gas enthielt 99 % Stickoxyd.

Das nitrosodisulfonsaure Kalium wurde nach der Methode von Raschig¹³⁾ durch Oxydation von Natrium-hydroxylamindisulfonat mit Kaliumpermanganat und Fällen mit Kaliumchlorid bereitet, aus 1-n. Kalilauge umkristallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Kaliumhydroxyd aufgehoben. Die Präparate hatten, frisch hergestellt, einen Gehalt von 97–99 %. Beim Aufbewahren im Exsiccator blieb die gelbe Farbe des Salzes monatelang unverändert, jedoch zeigte die Analyse der längere Zeit aufbewahrten Präparate, daß, obwohl eine Farbänderung nicht zu bemerken war, doch eine geringe Zersetzung eingetreten war. Die Gehalts-Bestimmung geschah auf jodometrischem Wege nach der Methode von Hantzsch und Semple¹⁴⁾. Übrigens läßt sich, wie ja aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht, eine annähernd quantitative Bestimmung auch durch Messung der in alkalischer Lösung aufgenommenen Stickoxyd-Menge ausführen. Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Genauigkeit der

¹¹⁾ W. Manchot, M. Jahrstorfer u. H. Zepfer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **141**, 48 [1924]. ¹²⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [1924], S. 110.

¹³⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [1924], S. 149.

¹⁴⁾ A. Hantzsch u. W. Semple, l. c.

Methode im Vergleich zu der jodometrischen Bestimmung. Die Zahlen geben die Prozente an nitrosodisulfonsaurem Kalium an.

Ver- such	Tabelle 2.		Versuch	Tabelle 3.	
	Methode			Absorptionsmittel	
	jodometr.	volumetr.		Ferrosulfat % NO	Nitrosodisulfonat % NO
1	90.88	87.27			
2	97.1	96.2	1	99.0	99.17
3	97.1	96.1	2	98.95	98.99
4	98.45	97.48	3	98.95	99.2
5	98.46	96.7			
6	96.65	92.94			
7	97.2	93.2			
8	98.0	96.6			

Zur quantitativen Bestimmung von Stickoxyd wird das Kaliumnitrosodisulfonat in Natronlauge suspendiert, die etwa doppelt so viel Natriumhydroxyd enthält wie bei der Reaktion mit Stickoxyd verbraucht wird. Die Anwendung von Kalilauge empfiehlt sich nicht, weil darin die Löslichkeit des Salzes noch geringer ist als in Natronlauge. Am einfachsten ist es, wenn man sich direkt eine konz. Lösung des sehr leicht löslichen nitrosodisulfonsauren Natriums herstellt.

Man muß dann aber die Vorschrift von Raschig, der in ammoniakalischer Lösung und mit gelöstem Kaliumpermanganat arbeitet, zum Teil in folgender Weise ändern: 100 ccm 5-n. Natriumnitrit-Lösung werden mit 200 g Eis versetzt, unter Umrühren 100 ccm 5-n. Natriumbisulfid-Lösung zufließen gelassen und 20 ccm Eisessig zugegeben. Sobald die Lösung eben anfängt gelb zu werden, was meistens nach einigen Sekunden der Fall ist, fügt man 50 ccm 5-n. Natronlauge hinzu und unter kräftigem Rühren 12 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat. Letzteres wird bei Zimmer-Temperatur in natron-alkalischer Lösung größtenteils nur bis zum Manganat reduziert und geht erst in etwa $\frac{1}{2}$ Stde. in Mangandioxyd über; man kann aber durch Erwärmen auf 45° die Reduktion bis zum Mangandioxyd in wenigen Minuten beenden. Die Lösung wird nun filtriert, mit 25 ccm 5-n. Natronlauge versetzt und kann nach dem Erkalten, was durch Kühlen mit Eis möglichst zu beschleunigen ist, direkt zur quantitativen Stickoxyd-Bestimmung verwendet werden. 50 ccm der Lösung absorbieren etwa 300 ccm Stickoxyd. Man darf aber diese Lösung erst kurze Zeit vor der Benutzung herstellen, denn in den meisten Fällen habe ich beobachtet, daß sie sich beim Stehen schon nach etwa 24 Stdn. vollkommen entfärbte im Gegensatz zu der Lösung bzw. Suspension des durch Umkrystallisieren gereinigten nitrosodisulfonsauren Kaliums in Natronlauge, die während mehrerer Tage eine Änderung der Farbe nicht erkennen ließ.

Ich habe mit diesen Lösungen zahlreiche Stickoxyd-Bestimmungen durchgeführt und dieselben Resultate erhalten wie mit Ferrosulfat. Die Tabelle 3 (s. o.) gibt einige der erhaltenen Zahlen wieder. Die Ferrosulfat-Lösung war nach den Angaben von Moser und Herzner¹⁵⁾ hergestellt worden. Die Pipette wurde bei jedem Versuch 3 Min. geschüttelt.

¹⁵⁾ I. Moser u. R. Herzner, Ztschr. analyt. Chem. **64**, 84 [1924].