

um und krystallisierte es 2-mal aus 50-proz. Alkohol zu gelben, rechtwinkligen Prismen und Tafeln.

Verlust bei 95°, 15 mm: 6.6%.

$C_{30}H_{30}O_7N_2S$  (562). Ber. C 64.04, H 5.34. Gef. C 64.09, H 5.18.

$[\alpha]_D^{20} = -4.27^\circ \times 200/2.18 \times 1.01 = -386.5^\circ$  (in 2 Mol.  $n_{10}$ -NaOH).

Das Produkt der Amalgam-Reduktion wurde krystallin erhalten, als man es in *n*-NaOH löste, Alkohol zufügte und in der Hitze kongo-sauer machte. Beim langsamen Abkühlen fielen 80% farblose Tafeln.

Verlust 95°, 15 mm: 6.6%.

$C_{30}H_{32}O_7N_2S$  (564). Ber. C 63.83, H 5.64. Gef. C 63.96, H 5.86.

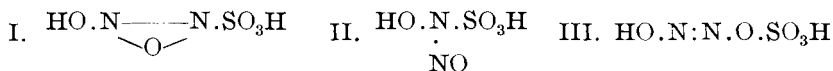
$[\alpha]_D^{20} = -1.48^\circ \times 200/2.62 \times 1.01 = -112^\circ$  (wie oben).

### 351. Ernst Weitz und Fritz Achterberg: Zur Kenntnis der stickoxyd-schwefligen Säure (I. Mittel.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Halle u. Gießen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1933.)

Die in freiem Zustande unbekannte stickoxyd-schweflige Säure, deren Alkalisalze nach Pelouze durch Addition von Stickoxyd an Alkalisulfite entstehen<sup>2)</sup>, wird heute im allgemeinen durch die „Isonitramin“-Formel (I) von Hantzsch<sup>3)</sup> ausgedrückt. Raschig<sup>4)</sup> hat früher die nur wenig davon verschiedene Formel II aufgestellt, sie aber dann zugunsten von I verlassen.



Diese Konstitutionsformel stützt sich hauptsächlich auf das Verhalten der Stickoxyd-Sulfite bei der Reduktion, die, je nach dem angewandten Mittel, zu Hydrazin, Hyponitrit und Amido-sulfonsäure oder Hydrazin-sulfonsäure führt<sup>5)</sup>.

Divers und Haga, die das Auftreten von Hyponitrit festgestellt hatten, glaubten daraus folgern zu dürfen, daß der Atomkomplex der untersalpetrigen Säure schon fertig in den Stickoxyd-Sulfiten enthalten sei, und schrieben ihr daher — im Gegensatz zu Hantzsch — die Konstitution III zu<sup>6)</sup>. Von

<sup>1)</sup> vergl. F. Achterberg, Dissertat. Halle 1926. Über die Hauptergebnisse dieser und der auf S. 1728 folgenden II. Mitteilung habe ich im Rahmen eines Vortrags „Aus der Chemie der Stickoxyde“ am 12. Mai 1928 in Halle beim Bezirks-Verein Sachsen-Anhalt des Vereins Deutscher Chemiker und am 22. Mai 1930 in Frankfurt beim Bezirks-Verein Frankfurt des Vereins Deutscher Chemiker berichtet. Weitz.

<sup>2)</sup> Pelouze, Ann. Chim. Physique [2] **60**, 151 [1835]. Andere Bildungsweisen vergl. Raschig, „Schwefel- und Stickstoff-Studien“ (1924), S. 159; die kürzlich von Gehlen, B. **64**, 1267 [1931], angegebene Entstehung von Stickoxyd-Sulfit bei der Einwirkung von NO auf alkalische Hydrosulfid-Lösung kommt auf eine Bildung aus NO und (zwischen durch entstandenem) Sulfid hinaus.

<sup>3)</sup> B. **27**, 3266 [1894], **28**, 2753 [1895], **38**, 1044, 3081 [1905].

<sup>4)</sup> A. **241**, 232 [1887]; Schwefel- und Stickstoff-Studien [1924], S. 111.

<sup>5)</sup> Divers u. Haga, Journ. chem. Soc. London **47**, 203 [1885], **69**, 1610 [1896]; Duden, B. **27**, 3498 [1894]; Raschig, l. c. [1924], S. 115.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **67**, 1098 [1895], B. **28**, 1001 [1895], **38**, 1874 [1905].

einer solchen Verbindung, die ein gemischtes Anhydrid der untersalpetrigen und der Schwefelsäure vorstellt, müßte man jedoch erwarten, daß sie auch durch bloße Hydrolyse (Einwirkung von Alkali) Hyponitrit liefert — was niemals beobachtet worden ist. Auch damit, daß als Reduktionsprodukte der NO-Sulfite die Amido- und die Hydrazin-sulfonsäure auftreten, die eine unmittlere N—S-Bindung enthalten, steht die Formel III im Widerspruch, während die Isonitramin-Formel I die Bildung dieser Säuren erwarten läßt. Formel I, nach der das Stickoxydul in der stickoxyd-schwefligen Säure gleichsam schon vorgebildet<sup>7)</sup> ist, soll auch dem leichten Zerfall der Säure (bzw. ihrer Salze) in N<sub>2</sub>O und Schwefelsäure (bzw. Sulfat) bestens Rechnung tragen. Die äußerste Folgerung zieht in neuester Zeit Gehlen<sup>8)</sup>, indem er die Stickoxyd-Sulfite überhaupt als Stickoxydul-Verbindungen der Sulfate, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, formuliert; darin geht er offenbar zu weit.

Aber auch die Isonitramin-Formel I befriedigt nicht restlos: denn die organischen Isonitramine, und zwar gerade das von Hantzsch<sup>9)</sup> zum Vergleich herangezogene Dimethyl-carbonyl-isonitramin (IV), sind gegen Säuren



relativ beständig, werden jedoch durch Alkali schon in der Kälte sehr leicht unter Bildung von Hyponitrit gespalten, während bei den Stickoxyd-Sulfiten gerade das Umgekehrte der Fall ist. Da somit keine der bisher aufgestellten Konstitutionsformeln der stickoxyd-schwefligen Säure allen ihren Umsetzungen vollauf Rechnung trägt, haben wir unserer — im Zusammenhang mit dem Studium anderer Stickoxyd-Verbindungen unternommenen — Untersuchung die Arbeits-Hypothese zugrunde gelegt, daß die Stickoxyd-Sulfite keine Haupt-, sondern Nebervalenz-Verbindungen sind, die 2 Mol. Stickoxyd komplex an das S-Atom der Sulfite gebunden enthalten. Ob man annimmt, daß die beiden NO-Moleküle einzeln oder als Doppelmolekül angelagert sind, ist mangels eines bündigen Beweises zunächst nebensächlich; wir neigen zur Annahme eines NO-Doppelmoleküls, da dann in der Formel der stickoxyd-schwefligen Säure (V) der Schwefel mit der Koordinationszahl 4 (und nicht 5) erscheint.

Wenn man die Stickoxyd-Sulfite als Komplexverbindungen formulieren will, so ist die nächstliegende Frage die nach der Umkehrbarkeit der Bildungs-Reaktion. In trockenem Zustande erhitzt — oft auch schon „von selbst“ unter dem Einfluß von katalytisch wirkenden Verunreinigungen —, zerfallen die Alkalisalze stürmisch bis explosions-artig in Sulfat + N<sub>2</sub>O (beim Kaliumsalz<sup>10)</sup> zu 70–80 %) und in Sulfid + NO. Beim Erhitzen in Lösung zersetzt sich das Kaliumsalz fast quantitativ in Sulfat + N<sub>2</sub>O, bei Gegenwart von Alkali entsteht daneben etwas Sulfid und NO; beim Natriumsalz<sup>11)</sup> tritt der Zerfall in Sulfid + NO schon in der rein wäßrigen Lösung merkbar ein, in alkalischer Lösung ist er noch viel ausgeprägter.

<sup>7)</sup> Raschig, l. c. [1924], S. 112. <sup>8)</sup> B. 65, 1130 [1932]. <sup>9)</sup> A. 299, 71 [1898].

<sup>10)</sup> Hantzsch, B. 27, 3271 [1894]; Divers u. Haga, B. 28, 999 [1895]. Bei Schwermetallsalzen bzw. -doppelsalzen geht dieser Zerfall unter Umständen anders; so z. B. gibt nach Hantzsch (l. c., S. 3272) das Silber-kalium-doppelsalz quantitativ NO und Silber-Kalium-Sulfid.

<sup>11)</sup> Divers u. Haga, Journ. chem. Soc. London 67, 1095 [1895].

Diese leichtere Spaltung des Natriumsalzes in die Komponenten entspricht der auch sonst oft gemachten Erfahrung, daß die Komplexsalze des Kaliums (z. B. Polyjodide, Alaune usw.) beständiger sind als die des Natriums.

Der Unterschied zwischen den beiden Stickoxyd-Alkalisulfiten spiegelt sich nun sehr schön wieder im Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, die bekanntlich durch Stickoxyd (nicht hingegen durch Sulfit) schon in der Kälte reduziert wird: das Natriumsalz bewirkt schon bei Zimmer-Temperatur glatt die Ausscheidung von Kupferoxydul, das Kaliumsalz erst in der Wärme und viel langsamer.

Nach dieser Feststellung mußte es auffällig erscheinen, daß nach den bisherigen Angaben von Pelouze, dem Entdecker dieser Verbindungen, von Hantzsch<sup>12)</sup> und von Raschig<sup>13)</sup> die Stickoxyd-Sulfite durch Kaliumpermanganat nicht oxydiert werden sollten. Raschig bringt dies damit in Zusammenhang, daß auch das Stickoxydul, das zu den Stickoxyd-Sulfiten in naher struktureller Beziehung steht, von Permanganat nicht oxydiert wird. In Wirklichkeit sind jedoch die Stickoxyd-Sulfite gar nicht indifferent gegen Kaliumpermanganat, sondern werden in alkalischer Lösung zwar langsam, aber (besonders bei erhöhter Temperatur) quantitativ oxydiert zu Sulfat und Nitrit; letzteres kann in saurer Lösung dann weiter zu Nitrat oxydiert werden. Im ganzen verbraucht ein Mol stickoxyd-schweflige Säure 4 Atome (8 Aquiv.) Sauerstoff:  $K_2SO_3, 2NO + 4O + H_2O = K_2SO_4 + 2HNO_3$ . Dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung der stickoxyd-schwefligen Säure ist auf alle ihre Salze glatt anwendbar.

Für die Darstellung des Stickoxyd-Kaliumsulfits empfiehlt Hantzsch<sup>14)</sup> die Anwendung von Lösungen, die auf 1 Mol. Sulfit 2 Mol. freies Alkali enthalten; wir fanden, daß die NO-Aufnahme doppelt bis dreimal so schnell verläuft, wenn man nur etwa  $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$  Mol. freies Alkali auf 1 Mol. Sulfit anwendet; Moser und Herzner<sup>15)</sup> haben die Geschwindigkeit der NO-Aufnahme durch Alkalisulfit in verschiedenen stark alkalischen Lösungen genauer untersucht und als Optimum eine Alkalität von 0.2—0.3-n. gefunden.

Ein gewisser Alkaligehalt ist allerdings für die Darstellung der Stickoxyd-Sulfite nötig<sup>16)</sup>, da Alkalisulfit mit Stickoxyd-Sulfit in neutraler Lösung die nunmehr zu beschreibende eigenartige Umsetzung gibt. Eine frisch bereitete Lösung der beiden Salze, die, mit etwas Phenol-phthalein versetzt, zunächst ganz schwache Rotfärbung (vom Sulfit her) zeigte, wird allmählich immer stärker alkalisch; neutralisiert man nach einiger Zeit vorsichtig mit verd. Salzsäure bis zum Verschwinden der Phenol-phthaleinfärbung, so kehrt die alkalische Reaktion bald wieder — und das Spiel läßt sich so lange wiederholen, bis alles Stickoxyd-Sulfit verbraucht ist. Unterläßt man hingegen die Neutralisation, so steigt der Alkali-Gehalt immer langsamer an und bleibt bei einer bestimmten Konzentration stehen. Die Re-

<sup>12)</sup> B. **27**, 3267 [1894].

<sup>13)</sup> l. c. [1924], S. 112. Eine, wenn auch nicht ganz quantitative, Oxydation läßt sich nach Raschig (l. c.) nur durch unterchlorige Säure erreichen, und zwar muß man ein alkalisches Gemisch von Stickoxyd-Sulfit und Alkalihypochlorit ansäuern, so daß die unterchlorige Säure gleichzeitig mit der stickoxyd-schwefligen Säure frei wird.

<sup>14)</sup> B. **27**, 3264 [1894].

<sup>15)</sup> Ztschr. anal. Chem. **64**, 89 [1924].

<sup>16)</sup> Dies ist schon von Hantzsch, B. **28**, 2753 [1895], **38**, 3081 [1905], hervorgerufen worden.

aktion zwischen dem Sulfit und dem Stickoxyd-Sulfit wird also durch das freiwerdende Alkali gehemmt und schließlich ganz verhindert. Als Reaktionsprodukt entsteht, außer dem Alkali (und  $N_2O$ ), Kaliumdithionat, nach der Gleichung:  $K_2SO_3, 2NO + K_2SO_3 + H_2O = K_2S_2O_6 + N_2O + 2KOH$ . Wendet man das Sulfit in großem Überschuß an (konz. Lösungen!), so erhält man gegen 50% der theoretischen Ausbeute an Dithionat, ber. auf Stickoxyd-Sulfit; der Rest erleidet den üblichen Zerfall in Sulfat +  $N_2O$ .

Eine ähnliche Umsetzung, bei der ebenfalls freies Alkali entsteht, und die dann durch das Alkali behindert wird, findet zwischen Stickoxyd-Kaliumsulfid und Alkali-thiosulfat statt; sie verläuft jedoch so langsam und wenig quantitativ, daß es bisher nicht gelungen ist, das schwefelhaltige Reaktionsprodukt (Trithionsäure?) zu isolieren.

Die Umwandlung des Sulfits in Dithionsäure kann man als eine Sulfurierung der schwefligen Säure auffassen; dann gehört sie aber in eine Reihe mit der schon von Divers und Haga<sup>17)</sup> aufgefundenen Umsetzung von Stickoxyd-Kaliumsulfid mit Alkohol, bei der nach der Gleichung:  $K_2SO_3, 2NO + C_2H_5.OH = C_2H_5O.SO_3K + N_2O + KOH$  äthyl-schwefelsaures Salz entsteht, d. h. der Alkohol ebenfalls „sulfuriert“ wird. Wir fanden, daß tatsächlich auch diese Umsetzung durch das entstehende Alkali zum Stillstand kommt; die Analogie der beiden Reaktionen ist demnach offenkundig.

Raschig<sup>18)</sup> hat die wichtige Feststellung gemacht, daß in ähnlicher Weise wie die Alkohole auch verschiedene andere organische Verbindungen, z. B. Aceton, Anilin, Phenyl-hydrazin, durch Stickoxyd-Kaliumsulfid sulfuriert werden; zur Erklärung nimmt er an, daß das Stickoxyd-Sulfit in die Bruchstücke  $KO.N \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} -$  und  $-SO_3K$  zerfällt,

und daß der vorübergehend auftretende Rest  $-SO_3K$  in wäßriger Lösung als kräftiges Sulfurierungsmittel wirkt. Diese Ansicht stützt er durch die weitere Beobachtung, daß auch andere Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, die leicht den Rest  $-SO_3K$  abspalten, z. B. hydroxylamin-disulfonsaures oder nitrilo-sulfonsaures Alkali, mit Alkoholen unter Bildung von alkyl-schwefelsaurem Salz reagieren.

Wenn auch dies analoge Verhalten der verschiedenen Schwefel-Stickstoff-Säuren die Annahme eines gleichartigen Reaktions-Mechanismus nahelegt, so erscheint doch das Auftreten des freien Restes  $-SO_3K$  recht hypothetisch. Es fehlt auch eine Deutung dafür, warum — soweit wir bis jetzt nachgeprüft haben — Alkali die Umsetzungen verhindert.

Betrachtet man die stickoxyd-schweflige Säure als gemischtes Anhydrid von Schwefelsäure und untersalpetriger Säure, so erscheint, wie Divers und Haga<sup>19)</sup> hervorheben, die Bildung des Schwefelsäure-esters bei der Einwirkung von Alkohol sehr plausibel. In Wirklichkeit ist aber das Wesentliche an dieser Reaktion, wie die von Raschig gefundenen Verallgemeinerungen

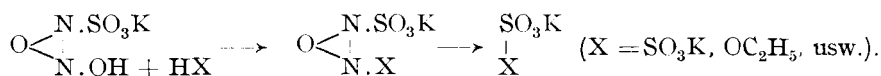
<sup>17)</sup> Divers u. Haga, Journ. chem. Soc. London **67**, 1098 [1895]; B. **28**, 1001 [1895], **38**, 1877 [1905]. Raschig, l. c. [1924], S. 126, hat festgestellt, daß etwa 50% des Stickoxyd-Sulfits nach der angegebenen Gleichung mit dem Alkohol reagieren, der Rest zerfällt sich in der üblichen Weise. <sup>18)</sup> Raschig, l. c. [1924], S. 126.

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London **67**, 1098 [1895].

auf die anderen organischen Körperklassen, sowie die Umsetzungen mit Sulfit usw. zeigen, nicht die Veresterung<sup>20)</sup>, sondern die Sulfurierung.

Zu einer Vorstellung über die Rolle, die der Alkali-Gehalt der Lösungen bei dieser Sulfurierungs-Reaktion spielt, und damit über den Reaktions-Mechanismus überhaupt, kommt man, wenn man von der Isonitramin-Formel I der stickoxyd-schweifigen Säure ausgeht. In der neutralen oder schwach sauren Lösung des Kaliumsalzes wird man dann, da das Hydroxyl am 3-wertigen Stickstoff kaum sehr stark sauer ist, mindestens einen kleinen Bruchteil von saurem Salz annehmen dürfen, das die Gruppe  $\text{HO.N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$

enthält. Dieser Rest zeigt nun entschieden strukturelle Ähnlichkeit mit der salpetrigen Säure und den Diazohydroxyden („Diazosäuren“)  $\text{HO.N:N.R}$ , die als besonders kondensations-fähig bekannt sind — aber auch nur als freie Hydroxylverbindungen, nicht als Salze<sup>21)</sup>. Nimmt man diese Fähigkeit auch für die sauren Stickoxyd-Sulfite in Anspruch, so müssen bei der Einwirkung auf Verbindungen  $\text{HX}$ , die ein leicht bewegliches H-Atom enthalten, zunächst azoxy-sulfonsaure Salze entstehen und daraus durch Abspaltung von Stickoxydul schließlich die einfachen sulfonsauren Salze:



Jedenfalls ist es sehr beachtenswert, daß man bei der Umsetzung des Stickoxyd-Kaliumsulfits mit Sulfit wie auch mit Alkohol<sup>22)</sup> das Reaktionsgemisch sogar ohne Nachteil etwas ansäuern kann, während doch sonst die Stickoxyd-Sulfite sich bei der geringsten Acidität schon stürmisch (in Sulfat und Stickoxydul) zersetzen; die Sulfurierungs-Reaktion verläuft in diesen sauren Lösungen sogar schneller als in den neutralen oder gar alkalischen<sup>23)</sup>.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumsulfit-Lösungen, die 10% Bisulfite enthalten, hat Raschig<sup>24)</sup> neben nitrilo-sulfonsaurem Salz,  $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ , und Stickoxyd-Kaliumsulfit etwas Dithionat erhalten; er nimmt an, daß aus Stickoxyd und Bisulfite ein (hypothetisches) Zwischenprodukt  $\text{HON.SO}_3\text{K}$  entsteht, das sich dann z. T. spaltet in das nicht existenzfähige „Nitroxyl“  $\text{NOH}$  ( $= \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) und den Rest  $-\text{SO}_3\text{K}$ , der sich zum Dithionat polymerisiert. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß das Dithionat auch hier in Wirklichkeit durch Wechselwirkung von Sulfit und Stickoxyd-Sulfite entstanden ist.

Anscheinend wirken diese beiden Salze nicht nur in Lösung, sondern auch in festem Zustand aufeinander ein; denn wenn das Stickoxyd-Kaliumsulfite von der Darstellung her noch etwas Sulfit enthält, so tritt

<sup>20)</sup> bzw. nicht eine Alkohololyse; vergl. Hantzsch, B. 38, 3081 [1905].

<sup>21)</sup> Die auffallend leichte Veresterung der salpetrigen Säure erscheint demnach auch als eine Kondensation. Die salpetrige Säure und die Diazohydroxyde kondensieren sich mit Sulfit bzw. Bisulfite ebenfalls; in ersterem Falle entstehen die bekannten Schwefel-stickstoff-säuren, in letzterem die Diazosulfonsäure usw.

<sup>22)</sup> Raschig, l. c. [1924], S. 125.

<sup>23)</sup> Quantitative Versuche werden später mitgeteilt.

<sup>24)</sup> Raschig, l. c. [1924], S. 122.

spätestens nach einigen Tagen ein stürmischer Zerfall ein; die zunächst nur langsam verlaufende exotherme Umsetzung beschleunigt sich offenbar immer stärker und geht schließlich in die gewöhnliche „thermische“ Zersetzung über.

Ganz verschieden von diesem Zerfall, bei dem neben Kaliumsulfat auch Kaliumsulfid, also ein gegen Lackmus alkalisch reagierendes Produkt, entsteht, ist eine andere Selbstersetzung des festen Stickoxyd-Kaliumsulfits, die ohne merkliche Erwärmung verläuft, und bei der das Präparat sauer wird. Sie trat bei einem Teil unserer Proben von selbst ein, wahrscheinlich unter dem Einfluß von Säure-Spuren, und läßt sich künstlich hervorrufen durch Einwirkung von etwas Salzsäure-Dämpfen, besser noch durch Verreiben des Stickoxyd-Sulfits mit wenig Kaliumbisulfat. Die Reaktion besteht in einer Oxydation durch den Luft-Sauerstoff, kommt daher im verschlossenen Gefäß nach einiger Zeit zum Stillstand und verläuft im wesentlichen nach der Gleichung:  $2K_2SO_3 + 2NO + O_2 = 2K_2SO_4 + 4NO$ . Sie kann als eine Art „Bleikammer-Reaktion“<sup>25)</sup> bezeichnet werden. Ist genügend Sauerstoff – und Wasserdampf (Luft-Feuchtigkeit), ohne den die Reaktion überhaupt nicht eintritt – vorhanden, so geht das Stickoxyd, soweit es nicht entweicht oder durch einen Gasstrom entführt wird, schließlich in Salpetersäure über, die sich dann mit dem Sulfat zu Bisulfat und Nitrat umsetzt.

Die „Bleikammer-Reaktion“ verläuft ziemlich langsam; noch nach 8–14 Tagen ist viel unverändertes Stickoxyd-Sulfid vorhanden. Merkwürdigerweise geht, obwohl das Präparat immer stärker sauer wird, die Umsetzung nicht schließlich in die Säure-Spaltung über. Diese letztere tritt jedoch sofort ein, wenn man das Präparat in Wasser gibt; nimmt man statt dessen verd. Alkalilauge, so läßt sich das unzersetzte Stickoxyd-Sulfid noch nachweisen.

Von anderen sauren Substanzen, die mit dem Stickoxyd-Kaliumsulfid in festem Zustande gemischt wurden, war das Kalium-tetraoxalat ohne Wirkung. Mit krystallisierter Oxalsäure verrieben, zersetzt sich das Salz unter starker Erwärmung; dabei entsteht in der Hauptsache Sulfat, jedoch immer auch etwa 10% Sulfid, d. h. mindestens ein Teil des Stickoxyd-Sulfits erleidet die „thermische“ Zersetzung.

Ob man sich die durch das Kaliumbisulfat ausgelöste „Bleikammer-Reaktion“ als eine unmittelbare Oxydation des Stickoxyd-Sulfits vorstellen soll, oder als eine Wirkung des Luft-Sauerstoffs auf primär abgespaltenes Stickoxyd und darauffolgende Oxydation des Sulfits durch entstandene höhere Stickoxyde, bleibt dahingestellt; der letztere Reaktionsverlauf ist der wahrscheinlichere.

Auf jeden Fall ist diese Umsetzung mit den früheren Formulierungen schwer in Einklang zu bringen, dagegen ohne weiteres verständlich, wenn man die Stickoxyd-Sulfite als Stickoxyd-Komplexe der Sulfite auffaßt.

Dennoch möchten wir es vermeiden, uns jetzt schon auf diese eine Formel festzulegen, da gerade anorganische Struktur-Fragen ein sehr schwieriges

<sup>25)</sup> Sie unterscheidet sich allerdings von dem eigentlichen Bleikammer-Prozeß dadurch, daß dort eine begrenzte Menge Stickoxyd immer wieder neu Sauerstoff überträgt.

Kapitel ist. Wichtiger erscheint es uns, vorerst noch weiteres Tatsachen-Material zu sammeln, zumal die Stickoxyd-Sulfite noch lange nicht so gründlich untersucht sind, wie es für eine so merkwürdige Körperklasse nötig erscheint.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Eigenschaften des Stickoxyd-Kaliumsulfits.

50 g Ätzkali, in 100 ccm Wasser gelöst, werden mit  $\text{SO}_2$  gesättigt und das entstandene Bisulfit mit weiteren 60 g Ätzkali versetzt. Ausgeschiedenes Sulfit wird durch Zugabe von wenig Wasser gelöst und die Lösung in einem höchstens zur Hälfte gefüllten Stehkolben (große Oberfläche!) mit Stickoxyd behandelt, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt ist. Die Bildung und Abscheidung des Stickoxyd-Sulfits beginnt sehr bald; durch häufiges Umschütteln wird die NO-Aufnahme beschleunigt. Das abgesaugte Salz wird mit wenig Wasser sulfit-frei gemacht und kann — entgegen den Angaben der Literatur — mit Alkohol<sup>26)</sup>, danach mit Äther gewaschen werden. Im Vakuum über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet, ist es — in Übereinstimmung mit den Angaben von Hantzsch<sup>27)</sup> — recht haltbar; zur Abhaltung jeglicher Säure wird es über Alkali, Natronkalk oder dergleichen aufbewahrt. Reine Präparate blieben auf diese Weise jahrelang unzersetzt.

Die bei etwa  $100^\circ$  eintretende „Hitze-Zersetzung“ des festen Stickoxyd-Kaliumsulfits (in  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}$ , daneben  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{NO}$ ) setzt bei Präparaten, die durch Sulfit u. a. m. verunreinigt sind, oder die offen an der Luft liegen, nach einiger Zeit von selbst ein; dabei tritt so starke Erwärmung auf, daß z. B. beigemengte Filtrierpapier-Fetzen versengt werden. Bei der durch Zumischen von krystallisierter Oxalsäure bewirkten Zersetzung kann man beobachten, wie die Temperatur — zunächst durch die „Säure-Zersetzung“ (in Sulfat +  $\text{N}_2\text{O}$ ) — dauernd steigt, bis dann der Punkt erreicht ist, bei dem der schnelle „Hitze-Zerfall“ einsetzt. Berührt man eine größere Menge frei aufgeschütteten trocknen Kaliumsalzes an einer Stelle mit einem heißen Draht oder Glasstab, so geht von hier aus unter wirbelnder Bewegung der Kryställchen und Ausstoßen von Stickoxydul (neben Stickoxyd) die Zersetzung in einigen Sekunden durch die ganze Masse hindurch. Eine ähnliche Erscheinung hat Hantzsch<sup>28)</sup> schon beim Silber-Kalium-Doppelsalz beobachtet.

Die mit dem Bleikammer-Prozeß verglichene Zersetzung des Stickoxyd-Kaliumsulfits trat ohne weiteres Zutun besonders oft bei solchen Proben auf, die in einem mit Kork verstopften, nicht ganz gefüllten Präparaten-Glas aufbewahrt wurden; sie zeigt sich daran, daß in dem Rohr ein Überdruck auftritt. Lockert man den Stopfen vorsichtig, eben nur um den Überdruck auszugleichen, und verschließt dann wieder fest, so hört die Zersetzung auf. Läßt man jedoch Luft in das Rohr eintreten, wobei sich das Stickoxyd durch die Braunfärbung verrät, so geht die Reaktion weiter, die Braunfärbung verschwindet bald, und nach einiger Zeit zeigt sich in dem Glas wieder Überdruck durch neu entstandenes Stickoxyd.

<sup>26)</sup> Alkohol wirkt nur auf die Lösung der Stickoxyd-Sulfite ein.

<sup>27)</sup> B. 27, 3269 [1894]. Raschig, l. c. [1924], S. 111, bewahrt das Salz zum Schutz vor allzu schneller Zersetzung unter ganz verd. Alkalilauge auf.

<sup>28)</sup> B. 27, 327 [1894].

Zur genaueren Verfolgung der Reaktion haben wir über gewogene Mengen von Stickoxyd-Kaliumsulfid, die mit etwa 5% Kaliumbisulfat (als Katalysator) vermischt waren, in einem geeigneten Rohr, unter Vermeidung von Kork- oder Kautschuk-Verbindungen, einen langsamen, feuchten<sup>29)</sup> Luft- oder Sauerstoff-Strom geleitet. Die entweichenden Gase durchstrichen eine angesäuerte Lösung von Permanganat zum Abfangen der mitgeführten Stickoxyde, soweit diese nicht im Salz und an den Gefäßwänden in Form von Nitrat bzw. Salpetersäure zurückgehalten waren. Selbst nach 14-tägiger — je 10-stdg. — Einwirkung war noch reichlich unzersetztes Stickoxyd-Sulfid in dem Gemisch enthalten, wie sich nach Eintragen in verd. Kalilauge mit Hilfe der später zu beschreibenden Schwermetall-Reaktionen<sup>30)</sup> nachweisen ließ.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat verläuft träge und wird daher am besten in der Hitze vorgenommen; außerdem muß genügend Alkali zugegen sein, da aus dem Stickoxyd saure Oxydationsprodukte ( $\text{HNO}_2$  bzw.  $\text{HNO}_3$ ) entstehen.

Zur Ausführung der quantitativen Bestimmung versetzt man das Stickoxyd-Sulfid mit einem gemessenen Überschuß von  $n/10$ -Permanganat-Lösg., gibt so viel Alkalilauge zu, daß die Lösung etwa  $n/10$ -alkalisch ist, und hält das Gemisch 1—2 Stdn. bei 70—80°; dann unterschichtet man, um das in der alkalischen Lösung entstandene Nitrit zu Salpetersäure zu oxydieren, mit verd. Schwefelsäure und erhitzt weiter auf dem siedenden Wasserbade. Nach etwa 10 Min. ist alles oxydiert, und nun wird das unverbrauchte Oxydationsmittel (Permanganat und Braunstein) mit Oxalsäure zurücktitriert. Auf  $1/2$  M.Mol (0.109 g) Stickoxyd-Kaliumsulfid fanden wir so einen Verbrauch von 39.6, 40.05, 40.1 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösg., statt ber. 40.0 ccm (entspr. 8 Äquiv. Sauerstoff auf 1 Mol.).

Zum Nachweis, daß die Oxydation des stickstoff-haltigen Restes in der alkalischen Lösung beim Nitrit halt macht (wie nicht anders zu erwarten), wurde nach Beendigung der alkalischen Oxydation das überschüssige Permanganat durch Methylalkohol zerstört und in der vom Braunstein abfiltrierten, auf dem Wasserbade stark eingeeengten Lösung das Nitrit in üblicher Weise mit Permanganat bestimmt: Auf  $1/2$  M-Mol Stickoxyd-Kaliumsulfid wurden so noch 20.25 bzw. 20.08 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lösg. verbraucht, statt ber. 20.0 (entspr. 4 Äquiv. Sauerstoff auf 1 Mol.). — Eine colorimetrische Bestimmung ergab ebenfalls den erwartenden Nitrit-Wert.

Die Methode ist auf alle Stickoxyd-Sulfite, auch die der Schwermetalle anwendbar.

#### Einwirkung von Stickoxyd-Kaliumsulfid auf Kaliumsulfid.

Die qualitativen Erscheinungen sind im allgemeinen Teil genügend beschrieben. Die Behinderung der Reaktion durch das entstehende freie Alkali zeigt der folgende Doppelversuch:

Zwei Gemische, aus je 2.18 g ( $1/100$  Mol)  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$  in 50 ccm Wasser und 25 ccm etwa 40-proz.  $\text{K}_2\text{SO}_3$ -Lösung bereitet, wurden gegen Phenol-phthalein neutralisiert und das allmählich frei werdende Alkali bei I nach jeweils 2 Stdn., bei II nach jeweils 24 Stdn. mit 0.5-n. Salzsäure neutralisiert;

I (nach je 2 Stdn.): 4.1, 4.15, 3.9, 3.0 ccm 0.5-n. HCl verbr.

II (nach je 24 Stdn.): 5.0, 4.95, 4.5, 4.55 ccm 0.5-n. HCl verbr.

<sup>29)</sup> Mit sorgfältig getrocknetem Sauerstoff oder mit sauerstoff-freiem Gas (Stickstoff) trat keine Reaktion ein! <sup>30)</sup> vergl. auch Gehlen, B. 65, 1130 [1932].



Die Grenz-Konzentrationen an Alkali sind recht verschieden, je nach der Konzentration des Ausgangs-Gemisches; besonders sind sie um so geringer, je kleiner der Sulfit-Gehalt ist.

Zum Nachweis des Stickoxyduls wurde eine Umsetzung in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre und unter Erwärming vorgenommen; das im Azotometer über Kalilauge aufgefangene Gas war bis auf einen kleinen Rest in Wasser löslich.

Das bei der Umsetzung außerdem entstehende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumdithionat krystallisiert bei genügender Konzentration aus; es gab in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid erst nach längerem Kochen einen Niederschlag von Bariumsulfat und zersetzte sich beim Glühen in Kaliumsulfat und Schwefeldioxyd; ferner gaben:

0.3674 g Sbst.: 0.2668 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1163 g Sbst. (nach Oxydation mit „umgekehrt.“ Königswasser): 0.2280 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Ber. K 32.8,  $\text{SO}_3$  67.2. Gef. K 32.6,  $\text{SO}_3$  67.2.

Zur Prüfung der Reaktionsgleichung:  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{N}_2\text{O} + 2\text{KOH}$  wurde eine Lösung von 1.6 g  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$  in 50 ccm Wasser mit 20.0 ccm einer (mit Jod titrierten) etwa 40-proz. Lösung von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  versetzt, die gegen Phenolphthalein gerade neutral war. Während der ganzen Versuchs-Dauer befand sich das Reaktionsgemisch unter einer Wasserstoff-Atmosphäre, zur Fernhaltung von  $\text{CO}_2$  und Luft-Sauerstoff.

Das entstandene Alkali (Summe der Einzel-titrationen) entsprach 64.2 ccm  $n_{10}$ -Säure.

Das aus der Lösung verschwundene Sulfit (aus dem Jodverbrauch vor und nach der Reaktion, in aliquoten Teilen bestimmt) entspr.  $1506 - 1453 = 53$  ccm  $n_{10}$ -Jod-Lösg.

Nach der Reaktions-Gleichung sollen auf 1 Mol. (2 Äquiv.) verbrauchtes  $\text{K}_2\text{SO}_3$  2 Äquiv. KOH frei werden; die Übereinstimmung der gefundenen Zahlen (64.2 und 53) ist genügend — um so mehr als der Sulfit-Verbrauch als Differenz von zwei sehr großen Zahlen bestimmt ist. Hätte sämtliches Stickoxyd-Sulfit sich mit dem Sulfit nach der angegebenen Gleichung umgesetzt, so hätten die 1.6 g = 7.34 M-Mole angewandter Substanz 14.68 M-Mole = 146.8 ccm  $n_{10}$ -KOH liefern müssen; da nur 64.2 ccm  $n_{10}$ -Alkali entstanden sind, muß etwas mehr als die Hälfte des Stickoxyd-Sulfits sich anderweitig — offenbar in Sulfat +  $\text{N}_2\text{O}$  — zersetzt haben.

Der gefundenen Alkalimenge entsprächen 1.215 g Kaliumdithionat; zur quantitativen Bestimmung dieses Salzes wurde aus einem aliquoten Teil des Reaktionsgemisches das Sulfit und das Sulfat durch Bariumchlorid ausgefällt, die Lösung, die keine anderen Schwefelverbindungen als Dithionsäure enthielt, eingedampft, der Rückstand mit „umgekehrtem“ Königswasser oxydiert, die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat gewogen und auf Dithionat umgerechnet; gef. 1.15 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , statt 1.215 g.

#### Einwirkung von Stickoxyd-Kaliumsulfit auf Alkohol.

Zur Prüfung, ob diese Reaktion ebenfalls durch das auftretende Alkali behindert wird, wurden 2 Lösungen, die je 2.2 g  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$  in 65 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 25 ccm absol. Alkohol enthielten, mit Phenolphthalein versetzt und bei I in Abständen von 1 Stde., bei II in Abständen von 2 Stdn. mit 0.1-n. Salzsäure neutralisiert.

I (nach jeweils 1 Stde.): 0.5, 0.55, 0.55, 0.55 ccm 0.1-n. HCl verbr. II (nach jeweils 2 Stdn.): 0.65, 0.65, 0.55, 0.65 ccm HCl verbr.

#### Darstellung und Eigenschaften des Stickoxyd-Natriumsulfits.

Das Natriumsalz wird grundsätzlich nach dem gleichen Verfahren dargestellt wie das Kaliumsalz; wegen seiner sehr großen Löslichkeit ist es

vorteilhaft, von vornherein in möglichst konz. Lösung zu arbeiten. Folgende Vorschrift hat sich bewährt: Ein starkwandiges Gefäß, das die Aufschlammung von 25 g Natriumsulfit in 60 ccm 0.5-n. Natronlauge enthält, wird nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff vollständig mit Stickoxyd gefüllt und unter dem Druck<sup>31)</sup> des NO-Kipps kräftig geschüttelt. Die Absorption, die beim Natriumsalz — entsprechend der leichteren Dissoziation — merklich langsamer verläuft als beim Kaliumsalz, ist dann in 6–7 Stdn. beendet, während sie sonst tagelang dauert. In dem Maße, wie sich das leicht lösliche Stickoxyd-Natriumsulfit bildet, verschwindet das vorher z. T. noch ungelöste Sulfit. Es ist dringend nötig, die Einwirkung bis zum völligen Verbrauch des Sulfits fortzusetzen, d. h. bis Jod-Stärke durch eine Probe der angesäuerten Lösung nicht mehr entfärbt wird, sonst erhält man sulfit-haltige Präparate, die besonders zersetzlich sind. Die ziemlich dickflüssige, schwach gelb gefärbte Lösung wird, nach Divers und Haga<sup>32)</sup>, hernach auf etwa  $-20^{\circ}$  abgekühlt und das dadurch quantitativ ausgeschiedene Natriumsulfat abgesaugt. Divers und Haga dampften das Filtrat, das nur noch Stickoxyd-Sulfit und Natronlauge enthält, dann im Vakuum ein; vorteilhafter ist es, ihr das Wasser und das Alkalihydroxyd durch kräftiges Umschütteln mit mehrfach erneuertem absol. Alkohol zu entziehen. Das schließlich krystallin ausgeschiedene Stickoxyd-Natriumsulfit wird dann mit Äther gewaschen und im Exsiccator über Ätzkali getrocknet.

0.1034 g Sbst. verbraucht. — zuerst alkalisch, dann sauer oxydiert — 44.2 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ .

$\text{Na}_2\text{SO}_3, 2\text{NO}$ . Ber.  $\text{SO}_3, 2\text{NO}$  75.3, gef. 74.9.

Das Natriumsalz ist — abgesehen von seiner leichteren Dissoziierbarkeit — auch sonst viel zersetzlicher als das Kaliumsalz. Seine wäßrige (schwach alkalische) Lösung ist schon nach kurzer Zeit sulfat-haltig. Proben des festen Salzes, die nur einige Tage im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt waren, schäumten mit Wasser oder verd. Lauge heftig auf ( $\text{N}_2\text{O}$ ), enthielten jedoch auch noch unverändertes Salz. Im Gemisch mit festem Kaliumbisulfat erleidet es die „thermische“ Zersetzung.

<sup>31)</sup> Von Zeit zu Zeit muß das Ableitungsrohr zur Vertreibung des entstehenden Stickoxyduls kurz geöffnet werden.

<sup>32)</sup> Journ. chem. Soc. London **67**, 1095 [1895].