

244. Paul Baumgarten und Adolf-Henrich Krummacher:
Über die Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Ammoniak in wäß-
riger Lösung, nebst einer Untersuchung über die chemische Zu-
sammensetzung der sog. „Schwefeltrioxyd-Nebel“.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juni 1934.)

Wie kürzlich¹⁾ berichtet wurde, vermag Schwefeltrioxyd trotz seiner großen Affinität zu Wasser auch in wäßriger Lösung mit Säuren bzw. deren Salzen zu reagieren. Auch in verd. wäßriger Lösung setzt es sich z. B. mit Schwefelsäure wahrscheinlich zunächst zu Pyro-schwefelsäure um, die weiterhin zu Schwefelsäure hydrolysiert. Besonders lebhafte Reaktion sollte danach mit den wäßrigen Lösungen von solchen Stoffen erwartet werden, die zu Schwefeltrioxyd ein ausgesprochenes Verbindungs-Bestreben haben. Solche Stoffe sind u. a. Ammoniak und seine einfacheren Derivate, die Amine.

Ammoniak im gasförmigen Zustand reagiert mit Schwefeltrioxyd bekanntlich nach: $2\text{SO}_3 + 3\text{NH}_3 = \text{NH}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ unter Bildung von imido-disulfonsaurem Ammonium, das bei Überschuß von Ammoniak als Triammoniumsalz, $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, vorliegt. In gleicher Weise verhält sich nun eine wäßrige Lösung von Ammoniak. Leitet man Schwefeltrioxyd, das durch einen trocknen Luftstrom aus erhitztem Oleum ausgetrieben wird, in eine konz. wäßrige Lösung von Ammoniak ein, so wird das eingeleitete Schwefeltrioxyd zu rund $\frac{2}{3}$ in das Triammoniumsalz der Imido-disulfonsäure übergeführt. Dieses krystallisiert bei genügender Kühlung der Lösung zum größten Teil in reiner Form aus und kann auf diesem einfachen Wege leicht präparativ dargestellt werden. Außer dem Imido-sulfonat bilden sich noch Ammoniumsulfat und untergeordnet (gegen 5 % des angewandten Schwefeltrioxyds) Amido-sulfonat.

Wie mit Ammoniak vermag Schwefeltrioxyd auch mit Aminen in wäßriger Lösung zu reagieren. Leitet man einen mit Schwefeltrioxyd beladenen Luftstrom durch wäßriges Pyridin z. B., so entsteht wie beim Umsatz mit wasser-freiem Pyridin das Schwefeltrioxyd-Additionsprodukt, die *N*-Pyridinium-sulfonsäure, $\text{C}_5\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}\cdot\text{SO}_2\overset{-}{\text{O}}$, die durch ihr Alkali-Aufspaltungsprodukt, das gelbbraune Enolat des Glutaconaldehydes, und das daraus mit Anilin-Chlorhydrat entstehende Glutacondianil-Chlorhydrat²⁾ leicht auch in kleinen Mengen zu erkennen ist.

Mit Hilfe dieser bequem auszuführenden Reaktion ist man nun in der Lage, Schwefeltrioxyd auch neben Schwefelsäure eindeutig und sicher zu erkennen, und sie wurde daher zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung der aus Schwefeltrioxyd in Berührung mit Wasser entstehenden Nebel benutzt. Es sollte ermittelt werden, ob und wieweit diese Nebel noch aus Schwefeltrioxyd bestehen. Als Reagens für diese Zwecke eignet sich am besten eine bereits mit Alkalihydroxyd versetzte wäßrige Lösung von Pyridin. Die zunächst entstehende *N*-Pyridinium-sulfonsäure wird durch das Alkali sogleich zum Glutaconaldehyd-Enolat aufgespalten, welches die Lösung gelb färbt, so daß ein Gehalt von

¹⁾ P. Baumgarten, B. **67**, 1100 [1934].

²⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926], **57**, 1626 [1924].

Schwefeltrioxyd in den die Lösung durchstreichenden Nebeln ohne weiteres erkannt werden kann. Will man auch noch kleinste Mengen von Schwefeltrioxyd erkennen, die sich nicht mehr durch eine sichtbare Gelbfärbung kundtun, so gibt man einige Tropfen Anilin zu der Reaktionsflüssigkeit und säuert sie mit konz. Salzsäure an. Durch das entstehende intensiv rot gefärbte Dianil-Chlorhydrat lassen sich auch noch kleinste Mengen von *N*-Pyridinium-sulfonsäure bzw. dem sie erzeugenden Schwefeltrioxyd nachweisen.

Es konnte nun gezeigt werden, daß die Nebel, die sich beim Durchleiten von getrockneter Luft durch 70-proz. Oleum bilden, sofort eine Gelbfärbung der Reaktions-Flüssigkeit verursachen, also aus Schwefeltrioxyd bestehen. Leitet man die in gleicher Weise erzeugten Schwefeltrioxyd-Nebel aber durch eine Waschflasche mit Wasser und dann erst in die alkalische Pyridin-Lösung, so ist diese auch nach $\frac{1}{4}$ Stde. noch nicht im geringsten gelb gefärbt und gibt auch nach Umsatz mit salzsaurem Anilin keine Dianil-Reaktion. Die Nebel, die beim Durchleiten durch Wasser entstehen, sind also ausschließlich Schwefelsäure-Nebel. Auch die Nebel bestehen aus Schwefelsäure, die beim Durchleiten eines Schwefeltrioxyd-Luft-Stromes durch eine wäßrige 33-proz. Kalilauge auftreten; auch sie verursachen nach $\frac{1}{4}$ Stde. Versuchs-Dauer keine sichtbare Gelbfärbung der alkalischen Pyridin-Lösung. Dabei ist zu beachten, daß nach Remy³⁾ Kalilauge Schwefeltrioxyd noch schlechter als Wasser absorbiert. Leitet man das aus Oleum abgeblasene Schwefeltrioxyd aber durch eine 70-proz. Schwefelsäure, so bestehen die Nebel noch zum Teil aus Schwefeltrioxyd oder, wohl richtiger, Pyroschwefelsäure, denn schon nach einer Versuchs-Dauer von 2 Min. beginnt sich die Pyridin-Lösung gelb zu färben. Wird das Schwefeltrioxyd nicht durch trockne, sondern feuchte Luft aus Oleum ausgetrieben, so beobachtet man ein Absinken des in den Nebeln gegebenenfalls vorhandenen Schwefeltrioxyd-Gehaltes.

Ganz allgemein zeigt sich, daß der Gehalt an Schwefeltrioxyd um so mehr zurückgeht, je länger die Nebel mit Wasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit in Berührung sind, wobei aber schon eine Berührungs-Zeit von weniger als 1 Sek. zur vollkommenen Überführung in Schwefelsäure ausreichen kann. Im Falle einer wäßrigen Lösung hängt der Schwefeltrioxyd-Gehalt der sie durchstreichenden Nebel vom Sättigungsdruck des Wassers über der Lösung ab. Ist dieser sehr klein, wie bei der 70-proz. Schwefelsäure, so enthalten die Nebel noch Schwefeltrioxyd, ist er verhältnismäßig hoch, wie bei der Kalilauge, so treten reine Schwefelsäure-Nebel auf.

In den meisten Fällen werden daher die aus Schwefeltrioxyd in Berührung mit Wasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit entstehenden Nebel, falls die Berührungszeit nicht allzu kurz ist, nur aus Schwefelsäure bestehen. Infolgedessen müssen sie auch, entgegen einem oft geübten Brauch, als Schwefelsäure-Nebel bezeichnet werden.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Ammoniak-Wasser.

Die für die Versuche verwandte Apparatur bestand aus einer Schliff-Gaswaschflasche zur Aufnahme von 70-proz. Oleum, die in einem Schwefel-

³⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 149 [1926].

säure-Bad erhitzt wurde, und einem mit dem Oleum-Gefäß durch Glasschliff verbundenen, rechtwinklig gebogenen, nicht zu engen Glasrohr zum Einleiten des mit Schwefeltrioxyd beladenen Luftstromes in das Ammoniak-Wasser. Zur Verwendung kam meist 25-proz. Ammoniak-Wasser (100 ccm). Es befand sich in einem offenen Filterstutzen, wurde während des Versuches durch eine Eis-Kochsalz-Mischung auf ungefähr -15° gehalten und stark gerührt. Die Temperatur des Heizbades für das Oleum betrug gegen 70° . Der Luftstrom zum Austreiben des Trioxyds wurde einem Gasometer entnommen und vor dem Eintreten in Oleum durch Waschen mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Es traten während des Versuches im Reaktionsgefäß dichte Nebel von Imido-sulfonat auf, die sich aber größtenteils wieder in der Reaktionsflüssigkeit lösten. Bald nach Beginn des Versuches begann sich das Triammoniumsalz der Imido-disulfonsäure auszuschcheiden. Erschien dessen Menge groß genug, was nach 1 Stde. Versuchs-Dauer bei lebhaftem Einleiten des Schwefeltrioxyd-Luft-Stromes meist der Fall war, so wurde der Versuch abgebrochen, das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit 25-proz. Ammoniak-Wasser von -10° nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Es zeigte alle Reaktionen eines Imido-sulfonates und war analysen-rein.

0.1134 g Sbst.: 0.2155 g BaSO_4 .

$\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. S 26.04. Gef. S 26.10.

An Triammoniumsalz wurden erhalten:

Versuch I: 5.1 g, II: 3.4 g, III: 8.5 g.

Um den Anteil vom gesamten, in Reaktion gebrachten Schwefeltrioxyd zu berechnen, der auf das ausgeschiedene Imido-sulfonat kommt, mußte zunächst das Gesamt-Schwefeltrioxyd festgestellt werden. Dazu wurden das in der Reaktions-Flüssigkeit befindliche Sulfat, Imido- und Amido-sulfonat gemeinsam als Bariumsulfat bestimmt: Das Filtrat mit den Waschwässern wurde auf 250 ccm aufgefüllt und 10 ccm der Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure, Aufkochen und Versetzen mit Ammoniumnitrit-Lösung (Zerstörung von Amido-sulfonsäure⁴⁾) heiß mit 1-proz. Bariumchlorid-Lösung gefällt:

Versuch I: 0.5821 g BaSO_4 , II: 0.3968 g BaSO_4 , III: 0.7648 g BaSO_4 .

Das Gesamt-Schwefeltrioxyd ergibt sich dann als Summe des im gefundenen Triammoniumsalz und im gefällten Bariumsulfat (auf 250 ccm umgerechnet) enthaltenen Trioxyds. Vom Gesamt-Trioxyd entfällt also auf das gefundene auskristallisierte Imido-sulfonat folgender Anteil:

Versuch I: 40 %, II: 39.4 %, III⁵⁾: 45.7 %.

Es wurden weiterhin die Mengen des bei der Reaktion insgesamt entstandenen Imido-sulfonates (in fester Form ausgeschiedenes + gelöst gebliebenes) und die von dem daneben entstandenen Sulfat und Amido-sulfonat ermittelt, so daß man ein Gesamtbild über die beim Umsatz von Schwefeltrioxyd mit wäßrigem Ammoniak erfolgte Verteilung des Trioxyds auf die einzelnen Reaktionsprodukte bekam. Die betreffenden Werte wurden am besten bei einem besonders ausgeführten Versuch bestimmt, bei

⁴⁾ P. Baumgarten und J. Marggraff, B. **63**, 1019 [1930].

⁵⁾ Die größere Ausbeute bei Versuch III wurde durch gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak-Gas in die Reaktions-Flüssigkeit erzielt.

dem das auskristallisierte Imido-sulfonat nicht abgetrennt, sondern die Reaktions-Flüssigkeit gleich unter Lösung des Triammoniums Salzes mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt wurde.

Für die Bestimmung der einzelnen Bestandteile: Sulfat, Imido-sulfonat und Amido-sulfonat wurde folgende Methode ausgearbeitet, die an einer bekannten Lösung der 3 Salze auf ihre Verwendbarkeit geprüft worden war. Es wurden bestimmt: 1) Sulfat: 10 ccm der Lösung werden mit 100 ccm Wasser verdünnt. Man säuert die ammoniakalische Lösung im Eiswasser-Bade mit verd. Salzsäure gerade an (Methylorange als Indicator) und versetzt mit 8 ccm kalter 10-proz. Bariumchlorid-Lösung. Man läßt 1 Stde auf Eis stehen und filtriert durch einen Porzellanfilter-Tiegel das ausgeschiedene Bariumsulfat ab. 2) Sulfat + $\frac{1}{2}$ Imido-sulfonat: 10 ccm der Lösung werden mit ungefähr 20 ccm verd. Salzsäure angesäuert. Man erhitzt dann 2 Min. zum Sieden, verdünnt mit 150 ccm siedendem Wasser, fällt mit siedender 1-proz. Bariumchlorid-Lösung und filtriert nach 20 Min., ohne währenddessen weiter zu erhitzen, durch einen Porzellanfilter-Tiegel. Unter den gewählten Bedingungen wird nur die Imido- zur Amido-sulfonsäure, diese aber nicht nennenswert weiter hydrolysiert, so daß das gefundene Bariumsulfat dem in der Lösung vorhandenen Sulfat und einer Sulfonsäure-Gruppe im Imido-sulfonat entspricht. Die Menge der in der Lösung befindlichen Imido-sulfonsäure ergibt sich also als doppelte Differenz aus der Fällung unter 2 und 1. 3) Gesamt-Schwefeltrioxyd: In 10 ccm der Lösung nach Hydrolyse der Imido-disulfonsäure und Umsetzung der Amido-sulfonsäure mit salpetriger Säure zu Schwefelsäure, wie vorhin beschrieben. Die Differenz von Gesamt-Schwefeltrioxyd und der Summe von Sulfat und Imido-sulfonat ergibt schließlich das Amido-sulfonat.

Nach dieser Methode ergaben sich in je 10 ccm einer auf 250 ccm aufgefüllten Versuchslösung: Gesamt-Schwefeltrioxyd: 0.5226 g BaSO_4 , Sulfat: 0.1646 g BaSO_4 , Sulfat + $\frac{1}{2}$ Imido-sulfonat: 0.3296 g BaSO_4 . Daraus berechnen sich die auf die einzelnen Verbindungen entfallenden Anteile vom gesamten zur Reaktion gebrachten Schwefeltrioxyd wie folgt: 63.1 % auf Imido-sulfonat, 31.5 % auf Sulfat, 5.4 % auf Amido-sulfonat.

Untersuchung der Nebel.

Um zu zeigen, daß ein nur durch Oleum — es braucht für die Nebel-Versuche nicht erhitzt zu werden — gehender Luftstrom Schwefeltrioxyd mit sich führt, leitet man diesen wie bei der Umsetzung mit Ammoniak-Wasser unmittelbar unter Rühren und Eis-Kühlung in einen offenen Filterstutzen mit dem alkalischen Pyridin-Reagens ein. Dieses besteht aus 50 ccm Wasser, 20 ccm Pyridin und 20 ccm 15-proz. Natronlauge. Um die anderen Nebel zu erzeugen, schickt man den Trioxyd-Luft-Strom durch eine zweite Schliff-Gaswaschflasche mit Wasser oder der wäßrigen Lösung (Kalilauge oder 70-proz. Schwefelsäure z. B.). Die Verbindung mit dem Oleum-Gefäß und dem Einleitungsrohr für die Nebel in die alkalische Pyridin-Lösung wird durch Glas-Schliffe hergestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.