

427. Paul Baumgarten und Erich Thilo: Über die Reaktion von Kaliumsulfat und Kaliumpyrosulfat mit Schwefeltrioxyd. Kaliumdipyrosulfat, $K_2S_3O_{10}$.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 2. November 1938.)

Die Angaben älterer Bearbeiter über die Reaktion von Kaliumsulfat mit Schwefeltrioxyd sind uneinheitlich und zum Teil einander widersprechend. Nach Rose¹⁾ soll bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander erfolgen. Schultz-Sellack²⁾ bestätigt diesen Befund, findet jedoch, daß sich bei höherer Temperatur in geschlossenem Rohr Pyrosulfat bildet. Berthelot³⁾ läßt Schwefeltrioxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf Kaliumsulfat einwirken, erhitzt das erhaltene Produkt dann aber im Kohlensäure-Strom auf 180° und erhält gleichfalls Pyrosulfat. In ähnlicher Weise will Schulze⁴⁾, der ausdrücklich eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sogar unter Wärmeentwicklung verlaufende Umsetzung der beiden betreffenden Stoffe feststellt, nach Abtreiben des Schwefeltrioxyd-Überschusses bei 100—120° Pyrosulfat gewonnen haben. Weber⁵⁾ setzt in zugeschmolzenem Rohr bei etwa 100° Kaliumsulfat mit überschüssigem Schwefeltrioxyd um; er findet aber eine Mehraufnahme von Schwefeltrioxyd, die Bildung einer Verbindung $K_2SO_4 \cdot 7SO_3$, die allerdings bei mäßigem höheren Erhitzen ihr aufgenommenes Schwefeltrioxyd bis auf 1 Mol. wieder abgibt und Pyrosulfat hinterläßt. Cambi und Bozza⁶⁾ schließlich arbeiten mit dampfförmigem Schwefeltrioxyd, das sie im Luftstrom über auf 470° erhitztes Kaliumsulfat leiten, und beobachten hierbei Bildung von Pyrosulfat.

Sieht man von den unter besonderen Bedingungen vorgenommenen Versuchen Webers ab, so sollte nach den vorstehenden Angaben, und der üblichen Anschauung entsprechend, als Ergebnis der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Kaliumsulfat die Bildung von Pyrosulfat angesehen werden. So einfach liegen indes, wie in vorliegender Arbeit erwiesen werden konnte, die Verhältnisse bei der fraglichen Reaktion nicht.

In den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde in der Weise gearbeitet, daß fein gepulvertes Kaliumsulfat mit dampfförmigem Schwefeltrioxyd bei gewöhnlicher und auch bei erhöhter Temperatur reagieren konnte. Die dabei erhaltenen Produkte wurden bei etwa 100°, also wenig oberhalb der Siedetemperatur des Schwefeltrioxyds, von einem Überschuß daran im Vakuum befreit. Die Apparatur war so eingerichtet, daß alle Operationen unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden konnten.

Es wurde zunächst in Bestätigung und Erweiterung der Angaben von Schulze festgestellt, daß Kaliumsulfat auch mit dampfförmigem Schwefeltrioxyd schon bei Zimmertemperatur unter Wärmeentwicklung reagiert. Hierbei findet aber kein völliges Durchreagieren statt, vielmehr bleibt ein Teil des Kaliumsulfates trotz noch vorhandenen freien Schwefeltrioxyds auch nach 24-stdg. Stehenlassen unumgesetzt. Der umgesetzte Anteil besteht nun aber — nach Entfernen locker gebundenen oder bloß anhaftenden Schwefeltrioxydes aus dem Reaktionsprodukt bei ungefähr 100° —

1) Pogg. Ann. **38**, 117 [1836].

2) B. **4**, 110 [1871].

3) Ann. Chim. Phys. [4] **30**, 443 [1873].

4) B. **17**, 2705 [1884].

5) B. **17**, 2498 [1884].

6) Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **13**, 223 [1923].

nicht etwa, wie nach den Angaben der früheren Bearbeiter zu erwarten war, aus Pyrosulfat, sondern erwies sich als eine Verbindung der Zusammensetzung $K_2SO_4, 2SO_3$.

Selbst bei höherer Temperatur (40—50°) tritt völliges Durchreagieren des Kaliumsulfates nur unter bestimmten Bedingungen ein, und auch hierbei konnte nach dem Ausheizen bei 100° nur die Verbindung $K_2SO_4, 2SO_3$ gefaßt werden. In vielen Versuchen wurde trotz mehrstündiger Reaktionsdauer nur etwa 1 Mol. Schwefeltrioxyd auf 1 Mol. Kaliumsulfat aufgenommen, so daß also bloß ungefähr die Hälfte des angewandten Kaliumsulfates in die Verbindung $K_2SO_4, 2SO_3$ übergegangen war; der restliche Teil bestand aus unverändertem Kaliumsulfat.

Zur vollständigen Umsetzung erwies sich neben feiner Pulverung des Kaliumsulfates und höherer Reaktionstemperatur (50°) ein erheblicher Überschuß an Schwefeltrioxyd (soviel flüssiges Schwefeltrioxyd im evakuierten Reaktionsrohr, daß das Kaliumsulfat enthaltende Schiffchen davon umgeben war) als besonders förderlich. Auch scheinen Spuren von Feuchtigkeit wegen der damit verbundenen Bildung von Bisulfat⁷⁾ den Ablauf der Reaktion wesentlich zu begünstigen. Unter den angeführten Verhältnissen erfolgt stets quantitatives Durchreagieren des Kaliumsulfates in verhältnismäßig kurzer Zeit (etwa 1 Stde.). Es tritt unter Aufnahme überschüssigen Schwefeltrioxyds Verflüssigung des Kaliumsulfates ein, wobei es zur Bildung von Anlagerungsverbindungen mit mehreren Moll. Schwefeltrioxyd nach Art der von Weber beschriebenen ($K_2SO_4, 7SO_3$) kommen dürfte. Diese Produkte verlieren aber bei dem anschließenden Ausheizen bei etwa 100° ihr locker gebundenes Schwefeltrioxyd und hinterlassen als beständige Verbindung die Substanz $K_2SO_4, 2SO_3$. Wir wollen sie als Kaliumdipyrosulfat bezeichnen.

Das Kaliumdipyrosulfat ist außer durch seine konstante Zusammensetzung auch durch seine sonstigen Eigenschaften als eine von Sulfat und Pyrosulfat verschiedene, eigene Verbindung gekennzeichnet. So zeigt es ein charakteristisches Röntgen-Diagramm. Während Sulfat und Pyrosulfat⁸⁾ nicht hygroskopisch sind, zieht Dipyrosulfat aus feuchter Luft Wasser an und geht dabei schließlich in übersaures Sulfat über. Auch mit Wasser unmittelbar tritt sofortige Zersetzung ein, und zwar wird hierbei zunächst nur 1 Mol. Schwefeltrioxyd als Schwefelsäure abgespalten, während Pyrosulfat zurückbleibt. Die Grenze der Temperaturbeständigkeit des Dipyrosulfates liegt bei etwa 150°. Bei dieser Temperatur beginnt es sich unter Abspaltung von Schwefeltrioxyd zu Pyrosulfat zu zersetzen.

Umgekehrt kann Kaliumpyrosulfat durch Aufnahme von Schwefeltrioxyd wieder in Dipyrosulfat übergeführt werden. Die Operation wurde in der gleichen Weise wie beim Kaliumsulfat vorgenommen. Die Schwefeltrioxyd-Aufnahme erfolgt beim Pyrosulfat aber etwas leichter.

Das schnellere Reagieren von Pyrosulfat gibt eine Erklärungsmöglichkeit für das in vorliegender Arbeit gefundene Ergebnis der ausschließlichen Bildung von Dipyrosulfat bei der Reaktion von Kaliumsulfat mit Schwefeltrioxyd

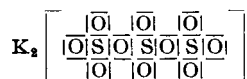
⁷⁾ Kaliumbisulfat nimmt, wie in besonderen Versuchen nachgewiesen wurde, schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Schwefeltrioxyd auf und geht dabei schnell in eine zähe Flüssigkeit über.

⁸⁾ Kaliumpyrosulfat nimmt aus feuchter Luft nur sehr langsam, unter oberflächlichem Übergang in Bisulfat, Wasser auf.

auch in solchen Fällen, wo ein Teil des Kaliumsulfates unumgesetzt bleibt. Es wird demnach das zunächst entstandene Pyrosulfat sofort weiteres Schwefeltrioxyd aufnehmen, bevor dieses noch mit nicht umgesetztem Sulfat in Reaktion treten kann. Das sich dabei bildende Dipyrosulfat bzw. die daraus durch weitere Schwefeltrioxyd-Anlagerung entstehenden Produkte umhüllen das noch nicht verbrauchte Sulfat und verhindern so ein schnelles Durchreagieren. Bei hinreichendem Überschuß an Schwefeltrioxyd und genügend hoher Temperatur bilden sich schließlich flüssige Reaktionsprodukte, so daß nunmehr das gesamte Sulfat zur Umsetzung kommen kann.

Ein in gewisser Beziehung ähnliches Verhalten wie bei der Reaktion mit Kaliumsulfat zeigt Schwefeltrioxyd z. B. auch bei den bekannten Umsetzungen mit Ammoniak⁹⁾ und Natriumchlorid¹⁰⁾, wo imidosulfonsaures Ammonium und die Verbindung $\text{NaCl} \cdot 2\text{SO}_3$, also ebenfalls 2 Moll. Trioxyd enthaltende Reaktionsprodukte, entstehen. Die Neigung des Schwefeltrioxyds, gleich mit 2 Moll. in Reaktion zu treten, scheint somit recht groß zu sein, und es fragt sich daher, ob dies nur zeitlich nacheinander oder nicht auch zugleich (möglicherweise mit einem Doppelmolekül) erfolgt.

Hinsichtlich der Konstitution des Kaliumdipyrosulfates gelten die gleichen Überlegungen wie beim Pyrosulfat¹¹⁾. Wie im Pyrosulfat Schwefeltrioxyd koordinativ an Sauerstoff gebunden ist, so auch im Dipyrosulfat, nur daß hier 2 Moll. Schwefeltrioxyd an 2 Sauerstoff-Atome gebunden sind, entsprechend der folgenden (wahrscheinlich symmetrischen) Elektronenformel¹²⁾:



Bei dieser Formulierung erscheint es übrigens gleichgültig, ob sich bei der Reaktion von Sulfat mit Schwefeltrioxyd das zweite Schwefeltrioxyd-Molekül an ein Sauerstoff-Atom des Sulfates oder an ein solches des bereits addierten ersten Schwefeltrioxyd-Moleküls anlagert. Eine solche Formulierung wird auch allen möglichen Reaktions-Mechanismen der Schwefeltrioxyd-Addition an Sulfat gerecht.

Die Feststellung, daß das unter den oben angeführten bestimmten Bedingungen nur teilweise umgesetzte Kaliumsulfat neben diesem auch wirklich nur Kaliumdipyrosulfat und kein Pyrosulfat enthält, konnte schlüssig durch Debye-Scherrer-Aufnahmen der Reaktionsprodukte erbracht werden. Die erhaltenen Röntgen-Aufnahmen zeigten nur die typischen Linien des Kaliumsulfates und Kaliumdipyrosulfates, aber keine Linien von Kaliumpyrosulfat. Dem entspricht auch das chemische Verhalten der Reaktionsprodukte. Beständen die Präparate, die gewichtsmäßig etwa 1 Mol. Schwefeltrioxyd aufgenommen hatten, aus Pyrosulfat, so sollten sie an der Luft ziemlich beständig sein und sich in kaltem Wasser nur langsam lösen. Tatsächlich sind sie aber hygroskopisch, und in Wasser erfolgt unter Aufzischen sofort Zersetzung, wobei, sofern wenig Wasser

⁹⁾ Gmelin-Kraut, 1, 1679 [1907].

¹⁰⁾ Traube, B. 46, 2517 [1913].

¹¹⁾ Baumgarten, B. 64, 1504 [1931].

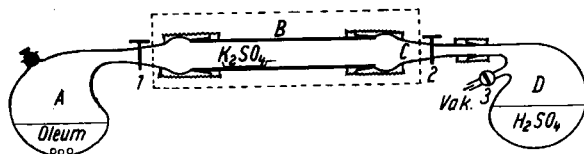
¹²⁾ Ein Strich gleich einem Elektronenpaar; s. Baumgarten, B. 70, 2500 [1937], u. dieses Heft, S. 2506.

benutzt wurde, das hierbei entstehende Pyrosulfat und auch das nicht umgesetzte Sulfat zunächst zum Teil ungelöst zurückbleiben. Sie verhalten sich also wie Mischungen von Sulfat und Dipyrosulfat. Erhitzt man aber diese Mischungen auf Temperaturen über 150° , so erfolgt Umwandlung in Pyrosulfat; das freie Sulfat nimmt hierbei aus Dipyrosulfat abgespaltenes Schwefeltrioxyd auf und geht gleichfalls in Pyrosulfat über.

Diese Untersuchungen lassen nun eine richtige Bewertung der Angaben früherer Bearbeiter der Reaktion von Kaliumsulfat mit Schwefeltrioxyd zu. Fest steht entgegen anderen Angaben, daß Schwefeltrioxyd selbst im dampfförmigen Zustand mit fein gepulvertem Kaliumsulfat bei Raumtemperatur zu reagieren vermag, wobei noch Wärme frei wird. Wird die Reaktion bei Temperaturen unter 150° ausgeführt, so enthält das sich bildende Produkt kein Pyrosulfat. Unter bestimmten Bedingungen können hier Anlagerungsverbindungen mit mehreren Moll. Schwefeltrioxyd auf 1 Mol. Sulfat nach Art der Weberschen Verbindung $K_2SO_4 \cdot 7SO_3$ entstehen. Die betreffenden Produkte verlieren aber leicht ihr Schwefeltrioxyd bis auf 2 Moll.; als beständige Verbindung hinterbleibt das Dipyrosulfat. Dieses gibt bei Temperaturen über 150° ein weiteres Mol. Schwefeltrioxyd ab und geht in Pyrosulfat über. Daher wird die Bildung von Pyrosulfat auch immer dann zu erwarten sein, wenn Kaliumsulfat und Schwefeltrioxyd bei Temperaturen über 150° (und natürlich unterhalb der Dissoziationstemperatur von Pyrosulfat in Sulfat und Schwefeltrioxyd) miteinander reagieren, bzw. das Einwirkungsprodukt beider nachträglich auf diese Temperaturen gebracht wird. Diese Bedingungen sind bei Berthelot einerseits und Cambi und Bozza andererseits erfüllt. Die genannten Forscher dürften auch sicherlich Pyrosulfat in Händen gehabt haben. Unklar bleibt dies wegen mangelnder Angaben bei Schultz-Sellack. Schulze schließlich dürfte bei seinen Versuchsbedingungen nur ein Gemisch von Sulfat und Dipyrosulfat (den Angaben nach zu gleichen Teilen) erhalten haben. Es besteht hier aber die Möglichkeit, daß er die Temperaturen etwas zu niedrig angegeben hat, sie in Wirklichkeit also etwas höher, oberhalb des Temperaturbereichs der Beständigkeit von Dipyrosulfat, lagen, so daß er doch Pyrosulfat in Händen hatte. Da Schulze sein Produkt aber nicht ausführlicher charakterisiert, so läßt sich das nicht mit Sicherheit entscheiden.

Beschreibung der Versuche.

Die für die Versuche benutzte Glas-Apparatur ist aus der Abbildung (B darin verkürzt gezeichnet) ersichtlich. Sämtliche Teile waren durch Schlitze miteinander verbunden. Hahnküken 1 und 2 waren möglichst weit, Hahn 3 normal dimensioniert.



Um die Schliffverbindungen trotz des sehr aggressiven Schwefeltrioxyds, das alle üblichen Schmiermittel angreift, vakuumdicht zu machen, mußte ein besonderes Dichtungsmittel angewandt werden. Ein solches wurde in einer Mischung von Talkum und wasserfreier Phosphorsäure oder auch konz. Schwefelsäure gefunden.

Benutzt wurde eine aus 10 g mehrmals mit Salzsäure ausgekochtem Talkpulver und 14 g Phosphorsäure hergestellte Paste. Sie wurde wie übliches Vakuum-Hahnfett angewandt, hielt wie dieses die Apparatur vakuumdicht und gestattete auch ein leichtes Öffnen der Apparatur selbst nach längerer Zeit und längerem Erhitzen der Schiffe auf Temperaturen bis etwa 130°.

Die Ausführung der Versuche wurde nach jedesmaliger sorgfältiger Trocknung der einzelnen Apparateile in folgender Weise vorgenommen: In das mit dem Kolben A verbundene Reaktionsrohr B wird das Schiffchen (es bestand aus Quarz, kann aber auch aus Glas, Porzellan oder Platin sein) mit der eingewogenen, fein gepulverten Substanz gebracht und das Zwischenstück C mit dem mit konz. Schwefelsäure (96.5-proz.) gefüllten Kolben D angeschlossen. Es wird nun Hahn 1 geschlossen, die Apparatur B—D evakuiert (Wasserstrahl-Vakuum) und nach Schließen von Hahn 3 eine Zeitlang zur Trocknung des Reaktionsraumes durch die Schwefelsäure unter Vakuum belassen. Danach wird in Kolben A 70-proz. Oleum gefüllt — zur Vermeidung eines Siedeverzuges werden ein paar Glasperlen hinzugegeben —, Hahn 1 geöffnet und die ganze Apparatur schnell auf Wasserstrahl-Vakuum — Wegsieden von Schwefeltrioxyd aus dem Oleum — gebracht. Man schließt Hahn 2 und 3 und erwärmt Kolben A im Schwefelsäure-Bad auf etwa 110° so lange, bis genügend Schwefeltrioxyd in das Reaktionsrohr B hineindestilliert ist und sich dort wieder zur Flüssigkeit kondensiert hat. Nach Entfernen des Schwefelsäurebades läßt man Kolben A sich etwas abkühlen und schließt Hahn 1. Man hat jetzt im Reaktionsrohr, d. h. im Raum zwischen Hahn 1 und 2, eine stets gesättigte Schwefeltrioxyd-Atmosphäre, in der die Reaktion erfolgen kann. Bei Umsetzung bei erhöhter Temperatur umgibt man den Apparat zwischen Hahn 1 und 2 mit einem oben offenen, innen und an den Seiten mit Asbest ausgekleideten Mantel aus Eisenblech, der oben durch Asbestpappe abgedeckt werden kann. Die Beheizung des Mantels erfolgt durch ein Vielflamm-Brennerrohr; dabei werden die Hähne 1 und 2 und die beiden Kolben A und D durch Asbestpappe gegen Erwärmung geschützt. Die Temperatur wird durch ein in den Heizmantel neben das Reaktionsrohr gelegtes Thermometer gemessen. Nach beendeter Umsetzung wird Hahn 2 geöffnet und der Schwefelsäure-Kolben D mit Eis gekühlt. Das Abdestillieren des überschüssigen Schwefeltrioxyds aus dem Reaktionsrohr in die gekühlte Schwefelsäure im Kolben D geschieht anfangs stets bei gewöhnlicher Temperatur, und erst zum Schluß wird vor allem zur Entfernung des am Reaktionsgute fester haftenden und bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zu entfernenden Schwefeltrioxyds zwei Stunden auf etwa 100° erwärmt. Nach Erkalten wird Hahn 3 geöffnet, wobei die einströmende Luft keine oder nur geringfügige Nebelbildung verursachen darf, und schließlich das Schiffchen möglichst schnell in das schon für die Einwaage benutzte Schliff-Wägegläschen gebracht.

Kaliumdipyrosulfat, $K_2S_3O_{10}$.

In das Reaktionsrohr B, in dem sich ein Schiffchen mit dem geglähten, fein gepulverten Kaliumsulfat befand, wurde so lange Schwefeltrioxyd hineindestilliert, bis das Schiffchen rings von Flüssigkeit umgeben war, und darauf der Heizmantel auf eine Innen-Temperatur von 50—53° angewärmt. Das Kaliumsulfat sinterte mehr und mehr zusammen, bis es vollkommen durchscheinend breiig geworden war, und ging schließlich in eine klare Flüssigkeit über. Mitunter, wohl wenn der Schwefeltrioxyd-Überschuß nicht groß genug war, wurde auch ein Wiedererstarren der Schmelze beobachtet. Meist konnte die Reaktion nach etwa 2 Stdn. abgebrochen werden, worauf das überschüssige Schwefeltrioxyd durch Ausheizen bei etwa 100° entfernt wurde.

Es wurden z. B. folgende Aufnahmen von Schwefeltrioxyd festgestellt:

0.2164 g K_2SO_4 : 0.1962 g (1.974 Mol.) SO_3 ; 0.2974 g K_2SO_4 : 0.2738 g (2.004 Mol.) SO_3 ; 0.2464 g K_2SO_4 : 0.2249 (1.99 Mol.) SO_3 .

Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

0.1095 g Sbst.: 0.2280 g $BaSO_4$.

$K_2S_2O_{10}$ (334.37). Ber. S 28.76. Gef. S 28.60.

In der oben beschriebenen Weise hergestellt, erhält man das Kaliumdipyrosulfat als eine etwas zusammengebackene, doch leicht zu einem feinen Krystallpulver zerreibbare Masse. Für die Röntgen-Aufnahme nach Debye-Scherrer wurde die Substanz unter Vermeidung von Feuchtigkeit in dem von Menzel¹³⁾ angegebenen Apparat gepulvert und schnell in ein Mark-Röhrchen gebracht, das zugeschmolzen wurde. Das erhaltene Diagramm wurde mit Diagrammen von Kaliumpyrosulfat, Kaliumsulfat und Kaliumbisulfat verglichen und erwies sich als hiervon verschieden. An der Luft zieht Dipyrosulfat Wasser an und geht schließlich unter Feuchtwerden in übersaures Salz über. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich sofort unter Aufzischen, wobei aber zunächst nur 1 Mol. Schwefeltrioxyd unter Bildung von verhältnismäßig schwer löslichem Pyrosulfat abgespalten wird. Das hierbei entstandene Pyrosulfat wurde schnell auf eine Tonplatte gebracht, darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann durch seine Reaktion mit wäbrigem Pyridin¹⁴⁾ — Bildung der leicht durch Alkalilaugen unter Gelb- und Rotfärbung sich aufspaltenden *N*-Pyridinium-sulfonsäure; $C_5H_5N^+, SO_2 \cdot \bar{O}$ — nachgewiesen.

Beim Erhitzen auf etwa 150° beginnt sich das Dipyrosulfat unter Sinterung und Abgabe von Schwefeltrioxyd zu zersetzen, bei etwa 250° ist es klar geschmolzen. Die quantitative Durchführung der thermischen Zersetzung wurde in einer Fischerschen Trockenpistole im Vakuum vorgenommen, wobei als Trocken- und Absorptionsmittel ein Gemisch von Phosphorperoxyd und Kaliumpyrophosphat, welches letztere Schwefeltrioxyd äußerst energisch absorbiert¹⁵⁾, benutzt wurde. Man erhitzte 1 Stde. auf 200°. 0.3971, 0.3877 g Sbst.: 0.0928, 0.0941 g Gewichtsverlust. Ber. (bei Abgabe von 1 Mol. SO_3) 0.0950, 0.0928 g. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des entstandenen Produktes bestätigte seine Identität mit Kaliumpyrosulfat.

Unvollständige Umsetzung von Kaliumsulfat mit Schwefeltrioxyd.

Bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Schwefeltrioxyd bei gewöhnlicher Temperatur (20—25°) konnte zunächst festgestellt werden, daß der Teil des Reaktionsrohres, in dem das Schiffchen mit der Substanz lag, sich merklich stärker erwärmte als die anderen Teile. Selbst bei längerer Versuchsdauer (24 Stdn.) kam es nicht zur Verflüssigung des Präparates; es blähte sich unter anfänglicher Verwerfung nur stark auf. Nach dem Ausheizen bei 100° wurden z. B. folgende Schwefeltrioxyd-Aufnahmen ermittelt:

0.2271 g K_2SO_4 : 0.1288 g (1.23 Mol.) SO_3 ; 0.65 g K_2SO_4 : 0.33 g (1.1 Mol.) SO_3 ; 0.65 g K_2SO_4 : 0.30 g (1.0 Mol.) SO_3 .

¹³⁾ Menzel, Schulz u. Deckert, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **220**, 55 [1934].

¹⁴⁾ Baumgarten, B. **64**, 1503 [1931].

¹⁵⁾ Nach un veröffentlichten Versuchen.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Versuchen bei etwas höherer Reaktionstemperatur (um 40°) erhalten; doch war hier der Überschuß an flüssigem Schwefeltrioxyd, besonders in unmittelbarer Nachbarschaft des Schiffchens, auch etwas geringer als bei den Versuchen, die vollständige Umsetzung zu Dipyrosulfat ergaben. Die Reaktionsdauer betrug etwa 5 Stunden. Die auftretenden Erscheinungen waren die gleichen wie bei der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur. Mitunter konnte aber noch eine teilweise Sinterung beobachtet werden.

0.2984 g K_2SO_4 : 0.1119 g (0.82 Mol.) SO_3 ; 0.2376 g K_2SO_4 : 0.1126 g (1.03 Mol.) SO_3 ; 0.2574 g K_2SO_4 : 0.1352 g (1.14 Mol.) SO_3 .

Die bei gewöhnlicher wie auch erhöhter Temperatur erhaltenen Präparate ergaben Debye-Scherrer-Aufnahmen nur mit Linien von Kaliumpyrosulfat und Kaliumdipyrosulfat; Linien von Kaliumpyrosulfat wurden nicht gefunden. An der Luft werden die Präparate bald feucht; diejenigen, die gerade 1 Mol. Schwefeltrioxyd oder weniger aufgenommen hatten, werden aber nach einigen Stdn. unter Abgabe des aufgenommenen Wassers bis auf 1 Mol. und Übergang in nicht hygroskopisches Kaliumbisulfat¹⁶⁾ wieder trocken. Mit kaltem Wasser zischen sie schwach auf. Wird nur wenig kaltes Wasser angewandt und in der gleichen Weise, wie beim Dipyrosulfat beschrieben, verfahren, so kann man auch hier einen Rückstand erhalten, in dem sich Pyrosulfat, wohl neben nicht umgesetztem Sulfat, in der bekannten Weise nachweisen läßt. Beim Erhitzen auf Temperaturen über 150° gehen die Produkte in Pyrosulfat über, wobei ein über 1 Mol. Schwefeltrioxyd liegender Überschuß abgegeben wird. Die beim Erhitzen erhaltenen Substanzen zeigen alle Eigenschaften von Pyrosulfat.

0.2953 g K_2SO_4 : 0.1597 g (1.18 Mol.) SO_3 , nach 1-stdg. Erhitzen auf 400°: 0.1317 g (0.971 Mol.) SO_3 .

Umsetzung von Kaliumpyrosulfat mit Schwefeltrioxyd.

Das für die Umsetzung (wie auch die Herstellung von Bisulfat¹⁶⁾) und die Röntgen-Aufnahme benutzte Pyrosulfat wurde durch thermische Zersetzung von Kaliumpersulfat¹⁷⁾ gewonnen, eine Methode, die allen anderen vorzuziehen ist, um im Laboratorium schnell und zuverlässig analysenreines Pyrosulfat herzustellen. Wie hier gefunden wurde, spaltet Kaliumpersulfat bei 290° — die Erhitzungsdauer betrug 1/2 Stde. — genau 1 Atom Sauerstoff ab.

0.5206 g $K_2S_2O_8$: Gef. 0.4899 g $K_2S_2O_7$. Ber. 0.4898 g $K_2S_2O_7$. — 0.8875 g $K_2S_2O_8$: Gef. 0.8350 g $K_2S_2O_7$. Ber. 0.8350 g $K_2S_2O_7$.

0.7705 g Sbst. auf 50 ccm, 10 ccm zur Titration: 12 ccm n_{10} -Lauge. $K_2S_2O_7$. Ber. 12.12 ccm n_{10} -Lauge. — 0.3324 g Sbst., geglüht (mit $(NH_4)_2CO_3$): 0.2277 g K_2SO_4 . Ber. 0.2278 g K_2SO_4 .

¹⁶⁾ Kaliumbisulfat ist entgegen anders lautenden Literaturangaben (Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 1424 [1931]), wie in besonderen Versuchen festgestellt werden konnte, nicht hygroskopisch. Das für den Versuch benötigte Bisulfat wurde durch Lösen von Kaliumpyrosulfat in Wasser, Eindampfen bis zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes auf 120° bis zur Gewichtskonstanz erhalten. Hierbei nahm das Pyrosulfat 1 Mol. Wasser auf. 0.3303 g $K_2S_2O_7$. Gef. 0.0230 g H_2O . Ber. 0.0234 g H_2O . Das so gewonnene Bisulfat zeigte auch nach 3-tägigem Stehenlassen an recht feuchter Luft keine Gewichtszunahme.

¹⁷⁾ Elbs u. Neher, Chemiker-Ztg. **45**, 1113 [1921]; Agde u. Alberti, ebenda **52**, 229 [1928].

Die Umsetzung von Pyrosulfat mit Schwefeltrioxyd wurde in der gleichen Weise wie beim Sulfat vorgenommen. Man beobachtete hier unter sonst gleichen Bedingungen ein im Vergleich zu Sulfat etwas größeres Reaktionsvermögen. Um ein glattes Durchreagieren des Pyrosulfates zu erzielen, arbeitete man auch hier bei Temperaturen um 50°. Ein anfängliches Werfen, wie es beim Sulfat bei unvollkommener Umsetzung fast stets auftrat, konnte beim Pyrosulfat nicht festgestellt werden. Es trat nur Sinterung ein und bei völligem Durchreagieren Verflüssigung der ganzen Masse, die später auch wieder krystallin erstarren kann.

0.1731 g $K_2S_2O_7$; 0.0579 g (1.06 Mol.) SO_3 .

Das erhaltene Präparat erwies sich in seinem Röntgen-Diagramm wie auch in allen sonstigen Eigenschaften als identisch mit Kaliumdipyrosulfat.

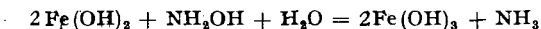
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unsern verbindlichsten Dank aus.

428. Paul Baumgarten und Hugo Erbe: Bemerkungen zur Konstitution des Hydroxylamins und seiner *O*-Sulfonsäure und zur Kenntnis des Pyridin-*N*-oxyd-*O*-sulfonsäure-betains.

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

(Eingegangen am 2. November 1938.)

Hydroxylamin zeigt bekanntlich nicht nur reduzierende, sondern auch oxydierende Eigenschaften. Eine der am besten untersuchten Reaktionen, in denen es als Oxydationsmittel auftritt, ist die in alkalischer Lösung vor sich gehende Oxydation von Ferro- zu Ferrihydroxyd, wobei es selbst im Sinne der Gleichung:



quantitativ zu Ammoniak reduziert¹⁾ wird.

Diese Reaktion gilt nach F. Haber¹⁾ als Beweis für die Existenz einer tautomeren Form des Hydroxylamins, des Ammoniak-oxyds, $H\overline{N(O)}H$ ²⁾. Wie wir aber sehen werden, ist dieser Beweis nicht stichhaltig.

Betrachten wir das *O*-Methyl-hydroxylamin, H_2NOCH_3 , also einen Abkömmling des Hydroxylamins, der sich nur von seiner Oxy-Form ableiten kann. Eine solche Verbindung sollte, wenn die Oxydationsfähigkeit des Hydroxylamins mit seiner Oxyd-Form in ursächlichem Zusammenhang steht, nicht mehr zur Oxydation von Ferrohydroxyd befähigt sein. Tatsächlich vermag sie diese Oxydation aber zu bewirken. Versetzt man unter sonst völlig gleichen Bedingungen eine Suspension von Ferrohydroxyd

¹⁾ B. **29**, 2444 [1896]; Journ. prakt. Chem. **79**, 173 [1909].

²⁾ Ein Strich gleich einem Elektronenpaar; s. P. Baumgarten, B. **70**, 2500 [1937], u. dieses Heft, S. 2606.