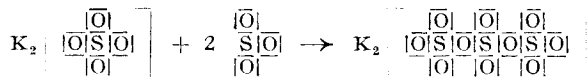


94. Paul Baumgarten und Carl Brandenburg: Über die Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Salzen sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
 (Eingegangen am 20. Februar 1939.)

Schwefeltrioxyd lagert sich bekanntlich an die verschiedensten Verbindungen an. So auch an Salze. Bisher sind in dieser Hinsicht vor allem Sulfate untersucht worden, ferner Fluoride und Chloride¹⁾ und schließlich noch einige Salze sauerstoffhaltiger Säuren¹⁾, wie Nitrite und Persulfate. Die Eigenschaft des Schwefeltrioxyds, sich an sauerstoffhaltige Salze anzulagern, ist aber allgemeiner Natur. Wie vor einiger Zeit²⁾ gezeigt werden konnte, reagieren Carbonat, Phosphat und Perchlorat mit dampfförmigem Schwefeltrioxyd, das in ihre wäßrigen Lösungen eingeleitet wird, ganz ähnlich wie eine in gleicher Weise behandelte wäßrige Sulfatlösung, d. h. unter Bildung von Schwefeltrioxyd-Anlagerungsprodukten, die sich wie Pyrosulfat verhalten. Die Umsetzung mit Schwefeltrioxyd ist jetzt an den wasserfreien Salzen, und zwar in erster Linie an Alkaliphosphaten, Ortho-, Pyro- und Metaphosphat, und Alkalicarbonaten eingehend untersucht worden. Auch andere Alkalisalze: Thiosulfat, Dithionat und Persulfat, sind in den Kreis der Untersuchungen einbezogen worden.

Als Ursache für die Reaktionsfähigkeit des Schwefeltrioxyds muß nach der Elektronentheorie der Valenz das Vorliegen einer Elektronenlücke an dessen Schwefel-Atom angesehen werden. Dieses weist nur ein Elektronensextett auf (vergl. die unten gebrachte Elektronenformel für Schwefeltrioxyd³⁾). Es besteht daher das Bestreben, die vorliegende Elektronenlücke unter Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar eines Atoms einer anderen Verbindung und Ausbildung des stabilen Elektronenoktetts zu schließen. Bei der Reaktion mit Kaliumsulfat z. B. wird sich Schwefeltrioxyd mit der Valenzlücke seines Schwefelatoms an ein einsames Elektronenpaar eines Sulfat-Sauerstoffatoms anlagern; dabei reagiert aber, wie kürzlich⁴⁾ gezeigt werden konnte, nicht nur ein, sondern gleich noch ein zweites Mol. Trioxyd, so daß statt des einfachen Pyrosulfates, wie früher angenommen, ein Anlagerungsprodukt von Kaliumsulfat mit 2 Mol. Schwefeltrioxyd, Kaliumdipyrosulfat⁵⁾, entsteht:



¹⁾ W. Traube, B. **46**, 2513 [1913]. ²⁾ P. Baumgarten, B. **67**, 1103 [1934].

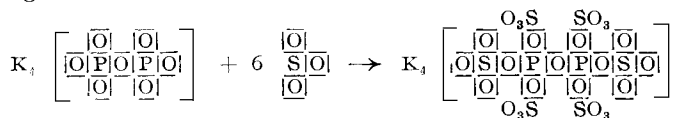
³⁾ In den benutzten Elektronenformeln bedeutet ein Strich ein Elektronenpaar; s. Baumgarten, B. **70**, 2500 [1937]; **71**, 2606 [1938]. — Um einem im Schrifttum sich festsetzenden Irrtum zu begegnen, sei bei dieser Gelegenheit betont, daß der die gleiche Lage des Lewisschen Elektronenpaares einnehmende Strich erstmalig von dem einen von uns vorgeschlagen worden ist, und nicht von Eistert, der — B. **71**, 237 [1938] — nur die an sich selbstverständliche Anwendung auf die kombinierten Lewisschen und Robinsonschen Elektronenformeln empfahl.

⁴⁾ P. Baumgarten u. E. Thilo, B. **71**, 2596 [1938].

⁵⁾ Die Bezeichnung Dipyrosulfat und nicht die auch naheliegende Trisulfat ist seinerzeit vorgeschlagen worden, um Verwechslungen mit der Verbindung $K_2H_4(SO_4)_3$ zu vermeiden. Eindeutig wäre es, die Verbindungen $K_2SO_4 \cdot SO_3$, $K_2SO_4 \cdot 2SO_3$ und ähnliche, die ja Schwefeltrioxyd-Anlagerungsverbindungen sind, als Kaliumsulfatmonoschwefeltrioxyd, -dischwefeltrioxyd usw. zu bezeichnen.

Ganz ähnlich wird die Anlagerung von Schwefeltrioxyd an andere sauerstoffhaltige Salze vor sich gehen. Auch hier wird die Bindung durch ein einsames Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms bewerkstelligt werden. Die Untersuchungen hierüber wurden nun, um klare Verhältnisse zu gewinnen, so durchgeführt, daß gleich Anlagerungsverbindungen mit maximalem Schwefeltrioxyd-Gehalt entstehen mußten. Es wurde also mit überschüssigem Schwefeltrioxyd gearbeitet. Unter diesen Bedingungen sind die sich bildenden Verbindungen aber weiteren Umsetzungen unterworfen, von denen im folgenden die Rede sein soll.

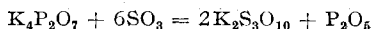
Läßt man dampfförmiges Schwefeltrioxyd in der kürzlich beschriebenen Apparatur⁴⁾ auf Kaliumpyrophosphat einwirken, so ergibt sich nach Abtreiben eines Schwefeltrioxyd-Überschusses bei 80° im Vakuum eine Aufnahme von 6 Mol. Schwefeltrioxyd auf 1 Mol. zur Umsetzung gebrachtes Pyrophosphat. Nach den oben entwickelten Anschauungen sollte man erwarten, daß die 6 Mol. Trioxyd an 6 einsame Elektronenpaare der gleichen Anzahl Pyrophosphat-Sauerstoffatome unter Bildung einer einheitlichen Verbindung addiert werden:



Der Einfachheit halber sind nicht sämtliche angelagerten SO₃-Mol. in ihrer Elektronenkonfiguration wiedergegeben.

Eine solche Additionsverbindung konnte aber nicht gefaßt werden. Die Röntgenanalyse des erhaltenen Produktes nach Debye-Scherrer lieferte vielmehr Diagramme, die sich eindeutig als dem bereits erwähnten Kaliumdipyrosulfat zugehörig erwiesen.

Dieses überraschende Ergebnis läßt sich folgendermaßen deuten. In dem oben angenommenen Anlagerungsprodukt von 6 Mol. Schwefeltrioxyd an Kaliumpyrophosphat sind Schwefel und Phosphor tetraedrisch von je 4 Sauerstoff-Atomen umgeben. Da das Pyrophosphat-Ion 4 Ladungen besitzt, können sich 2 Sulfat-Ionen (als Kaliumsulfat) abspalten, die dann weiteres Schwefeltrioxyd aufnehmen und nach dem Abtreiben des überschüssigen Schwefeltrioxyds bei 80° Kaliumdipyrosulfat bilden werden. Die nach der Abspaltung der beiden Sulfat-Ionen zurückbleibende Additionsverbindung von Schwefeltrioxyd an Phosphorpentoxyd, die auch noch weiteres Schwefeltrioxyd aufnehmen kann, verliert aber schon bei 60° ihr gesamtes Schwefeltrioxyd und hinterläßt daher nach dem Ausheizen bei 80° nur Phosphorpentoxyd. Somit müßte das schließlich erhaltene Reaktionsprodukt ein nach der Gleichung:



sich bildendes Gemisch von Kaliumdipyrosulfat und Phosphorpentoxyd darstellen. Das Kaliumdipyrosulfat konnte darin, wie gesagt, röntgenographisch nachgewiesen werden. Aber auch auf die Anwesenheit von Phosphorpentoxyd muß aus den Reaktionen des Gemisches geschlossen werden. Alle Eigenschaften des bei der Umsetzung von Kaliumpyrophosphat mit Schwefeltrioxyd nach dem Vertreiben eines Trioxyd-Überschusses erhaltenen Produktes sprechen eindeutig für ein Gemisch der Zusammensetzung $2K_2S_3O_{10} + P_2O_5$.

Daß die Sulfatabspaltung erst nach voller Ausbildung der Additionsverbindung mit 6 Mol. Schwefeltrioxyd eintritt, wie angenommen wurde, erscheint fraglich. An sich besteht durchaus die Möglichkeit, daß schon nach Anlagerung des ersten Mol. Schwefeltrioxyds dieses als Sulfat abgespalten werden kann. Doch geht man auf Grund der bereits früher gemachten Feststellung⁶⁾, daß beim Einleiten von dampfförmigem Schwefeltrioxyd in eine wäßrige Phosphatlösung ein wie Pyrosulfat sulfonierend wirkendes Anlagerungsprodukt entsteht, wohl kaum fehl in der Annahme, daß sich zunächst beständige Additionsverbindungen mit 1, vielleicht auch 2 Mol. Schwefeltrioxyd bilden können. Erst diese Verbindungen zerfallen dann wegen der in ihnen sicherlich gelockerten ursprünglichen Bindungen bei weiterer Schwefeltrioxyd-Anlagerung, wobei diese auch am Sauerstoff schon addierten Schwefeltrioxyds erfolgen könnte, unter Sulfat-Abspaltung.

Ähnliche Ergebnisse wie bei der Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Pyrophosphat wurden bei der entsprechenden Umsetzung mit (polymerem) Kaliummetaphosphat erhalten. Nach dem Vertreiben überschüssigen Schwefeltrioxyds (ebenfalls bei 80°) ergibt sich ein Produkt, daß auf 2 Mol. des angewandten Metaphosphats 3 Mol. Schwefeltrioxyd aufgenommen hat. Die Röntgenanalyse zeigt das Vorliegen von Dipyrosulfat an; die chemischen Eigenschaften sprechen außerdem für die Anwesenheit von Phosphor-pentoxyd. In diesem Falle entsteht also gleichfalls ein Gemisch von Kaliumdipyrosulfat und Phosphor-pentoxyd, und zwar in dem durch die Bruttogleichung:



— KPO_3 steht hier für $(\text{KPO}_3)_n$ — gegebenes Verhältnis.

Auch die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf tertiäres Kalium-orthophosphat führt zu einem derartigen Gemisch, wie in entsprechender Weise ermittelt wurde. Dieses enthält, da auf 2 Mol. Orthophosphat 9 Mol. Schwefeltrioxyd aufgenommen werden, die Umsetzung also nach dem Schema:



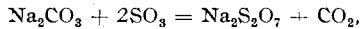
verläuft, 3 Mol. Dipyrosulfat und 1 Mol. Pentoxyd. Der Ablauf der Reaktion wird hier so vor sich gehen, daß intermediär das Ion PO_3^- entsteht, das dann erst zur Bildung von Phosphor-pentoxyd Veranlassung gibt.

Die eben geschilderten Umsetzungen zeigen übereinstimmend die Leichtigkeit, mit der Schwefeltrioxyd aus Phosphaten, sicherlich nach vorübergehender Anlagerung, unter Abspaltung eines Sauerstoff-Ions und Bildung von Sulfat letzten Endes Phosphor-pentoxyd zu verdrängen vermag. Voraussetzung hierfür sind Anwesenheit von genügend Schwefeltrioxyd und nicht zu hohe Temperaturen. Bei Temperaturen von etwa 400° ab reagieren nämlich, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll, Pyrosulfat oder auch Sulfat und Phosphor-pentoxyd miteinander.

Die Reaktion von Schwefeltrioxyd mit sauerstoffhaltigen Salzen unter Herausspaltung von Sulfat konnte noch in anderen Fällen, z. B. bei Natrium- und Kaliumcarbonat nachgewiesen werden. Auch hier wird Schwefeltrioxyd wohl zunächst durch ein einsames Elektronenpaar eines Carbonat-Sauerstoffatoms unter Bildung eines Additionsproduktes gebunden werden, wie das Verhalten wäßriger Carbonat-Lösungen gegenüber dampfförmigem

⁶⁾ Baumgarten, a. a. O.

Schwefeltrioxyd erkennen läßt. Bei Aufnahme eines weiteren Mol. Schwefeltrioxyds tritt dann in der bei den Phosphaten besprochenen Weise Abspaltung von Sulfat, möglicherweise auch gleich von Pyrosulfat, ein, und Kohlendioxyd wird frei. In dieser Weise gibt Natriumcarbonat bei einer Reaktionstemperatur von 40° (Wegbringen überschüssigen Schwefeltrioxyds bei 80°) glatt Natriumpyrosulfat, entsprechend der Gleichung:



während bei der unter den gleichen Bedingungen vorgenommenen Umsetzung von Natriumsulfat dieses nur unvollkommen (zu etwa $\frac{1}{3}$) in Pyrosulfat übergeht. Bei der Umsetzung von Kaliumcarbonat entsteht wie auch bei anderen sauerstoffhaltigen Kaliumsalzen Dipyrosulfat:



Bei diesen Reaktionen könnten nun unter Umständen Spuren von Schwefelsäure, die beim Abdestillieren von Trioxyd aus Oleum in Form von Nebeltröpfchen mit in das Reaktionsrohr hineinkommen, eine Rolle spielen. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbonat entsteht neben Kohlendioxyd ja Wasser, das mit Schwefeltrioxyd wieder Schwefelsäure liefert; die von neuem Kohlendioxyd und Wasser in Freiheit setzt usw., so daß also unter den gegebenen Verhältnissen eine Spur Schwefelsäure ausreichen würde, um das gesamte Carbonat in Sulfat umzuwandeln, das schließlich in Pyro- oder Dipyrosulfat übergeführt wird. Um das Auftreten von Schwefelsäurenebeln möglichst auszuschließen, wurde das zur Reaktion kommende Schwefeltrioxyd nicht unmittelbar aus Oleum abdestilliert, sondern aus Schwefeltrioxyd selber. Aber auch in diesem Falle lieferten die Versuche mit Natriumcarbonat kein anderes Ergebnis als Bildung von Pyrosulfat.

Außer den genannten Carbonaten wurden noch Kaliumdithionat und Kaliumthiosulfat mit Schwefeltrioxyd umgesetzt. Auch in diesen beiden Fällen kommt es zur Bildung von Kaliumdipyrosulfat, bei Dithionat unter Freiwerden von Schwefeldioxyd, während bei Thiosulfat daneben noch Schwefel entsteht, der aber mit Schwefeltrioxyd Sesquioxyd und schließlich Dioxyd ergibt. Die Reaktionen verlaufen somit nach folgenden Bruttogleichungen:



Als letztes Salz wurde Kaliumpersulfat in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Von diesem Salz konnte W. Traube¹⁾ zeigen, daß es bei gelinder Einwirkung 2 Mol. Schwefeltrioxyd anlagert, anscheinend ohne einen Zerfall zu erleiden. Führt man aber die Umsetzung unter Bedingungen durch, wie sie in vorliegender Arbeit auch sonst angewandt wurden, so erhält man wieder Kaliumdipyrosulfat, das aus dem Persulfat nur unter Sauerstoff-Entwicklung entstanden sein kann. Auch wenn man das Hineindestillieren von Schwefeltrioxyd (aus Schwefeltrioxyd selber abgetrieben) unter Wasserkühlung und weiterhin die Reaktion in der gesättigten Schwefeltrioxyd-Atmosphäre und selbst das Wegschaffen überschüssigen Schwefeltrioxyds bei Raumtemperatur vornimmt, entsteht unter Freiwerden von Sauerstoff nur Dipyrosulfat, das zum Teil noch weiteres Schwefeltrioxyd (Kaliumsulfat kann ja bei niedriger Temperatur bis zu 7 Mol. Schwefeltrioxyd binden²⁾) festhält.

¹⁾ Weber, B. 17, 2498 [1884].

Den hier gemachten, den Ergebnissen Traubes widersprechenden Befund kann man wohl in folgender Weise deuten. Bei Traubes Versuchen stand das reagierende Schwefeltrioxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Oleum im Gleichgewicht, während sich bei den in vorliegender Arbeit geschilderten Versuchen im Reaktionsrohr reines Schwefeltrioxyd in großem Überschuß befand. Daher erfolgt hier über die Bildung eines Anlagerungsproduktes hinaus gleich weitere Umsetzung mit Schwefeltrioxyd, die unter Zerfall von Persulfat zur Abspaltung von Sulfat und Bildung von Dipyrosulfat führt.

Auch in der in vorliegenden Versuchen benutzten Apparatur konnte übrigens, wenn ein Hineindestillieren von Schwefeltrioxyd aus Oleum in das Reaktionsrohr unterblieb und das Persulfat im Vakuum ähnlich wie bei Traube über längere Zeit nur mit dem mit Oleum im Gleichgewicht stehenden Schwefeltrioxyd reagierte, nach Absorbierenlassen locker gebundenen Schwefeltrioxyds durch konz. Schwefelsäure eine Aufnahme von etwa 2 Mol. Schwefeltrioxyd auf 1 Mol. Persulfat erreicht werden, ohne daß dabei eine erhebliche Zersetzung des Persulfats unter Sauerstoff-Entwicklung eintrat. Ob es sich hierbei um die Bildung eines einfachen Anlagerungsproduktes (Schwefeltrioxyd an Elektronenpaare von Persulfat-Sauerstoff gebunden) handelt, oder ob schon gewisse Umlagerungen eingetreten sind, müßte erst noch durch weitere Versuche entschieden werden.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Kaliumpyrophosphat mit Schwefeltrioxyd.

Die für die vorliegenden Versuche benutzte Glasapparatur ist ebenso wie deren allgemeine Handhabung erst kürzlich⁴⁾ eingehend beschrieben worden.

Das zur Umsetzung kommende Kaliumpyrophosphat wurde aus sekundärem Kaliumphosphat durch Erhitzen auf 500° hergestellt (ber. P 18.78, gef. P 18.6), unter Ausschluß von Feuchtigkeit in dem von Menzel⁸⁾ angegebenen Apparat gepulvert und eine eingewogene Menge in einem Platinschiffchen (bei allen Wägungen befanden sich die Schiffchen in einem Schliff-Wägegölchen) in dem Reaktionsrohr B — vergl. die Abbildung in B. 71, 2599 [1938] — zur Reaktion gebracht. Hierzu wurde so lange Schwefeltrioxyd hineindestilliert, bis das Schiffchen rings von Flüssigkeit umgeben war. Die Reaktion trat sofort unter starker Erwärmung⁹⁾ und teilweisem Zusammenschmelzen der Substanz ein. Sie wurde im abgeschlossenen Reaktionsrohr durch 2-stdg. Erwärmen des Heizmantels auf 40° zu Ende geführt, wobei der Schiffcheninhalt in eine klare, farblose Schmelze überging. Das Abtreiben des Schwefeltrioxyd-Überschusses in die eisgekühlte Schwefelsäure der Vorlage D geschah zunächst, um ein Verspritzen des flüssigen Reaktionsgutes zu vermeiden, bei Zimmertemperatur und schließlich noch 2 Stdn. lang bei 80°.

Es wurden folgende Aufnahmen von Schwefeltrioxyd festgestellt:

0.3239 g $K_4P_2O_7$: 0.4664 g (5.95 Mol.) SO_3 . — 0.1463 g $K_4P_2O_7$: 0.2134 g (6.02 Mol.) SO_3 . — 0.1646 g $K_4P_2O_7$: 0.2419 g (6.07 Mol.) SO_3 . — 0.2576 g $K_4P_2O_7$: 0.3696 g (5.92 Mol.) SO_3 .

⁸⁾ Menzel, Schulz u. Deckert, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **220**, 55 [1934].

⁹⁾ Wegen der Leichtigkeit, mit der Kaliumpyrophosphat Schwefeltrioxyd aufnimmt, kann es statt Schwefelsäure als (festes) Absorptionsmittel für Schwefeltrioxyd benutzt werden.

Zur Analyse wurden 0.7903 g Sbst. (0.3239 g $K_4P_2O_7$, 0.4664 g SO_3) auf 100 ccm aufgefüllt und Schwefel in 20 ccm (0.2725 g $BaSO_4$), Phosphor in 20 ccm (0.6908 g P_2O_5 , 24 MoO_3) und Kalium in 50 ccm (0.1660 g K_2SO_4) bestimmt. Zur Phosphor-Bestimmung mußte zuvor die Metaphosphorsäure (aus Phosphorpentoxyd) durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert werden. Ebenso bei der Kalium-Bestimmung; in diesem Falle mußte die entstandene Phosphorsäure noch als Ferriphosphat ausgefällt werden. $2K_2S_3O_{10} + P_2O_5$. Ber. S 23.73, P 7.65, K 19.29. Gef. S 23.68, P 7.54, K 18.85.

Das erhaltene Produkt stellt eine weiße, kristalline, an der Luft nicht rauchende, aber allmählich zerfließende Masse dar, die sich in Wasser unter Erwärmung leicht löst. Silbernitrat fällt aus seiner wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag. Beim Schütteln mit eiskaltem wäßrigem Pyridin gibt es *N*-Pyridinium-sulfonsäure¹⁰⁾, $C_5H_5N^+ \cdot SO_3 \cdot O^-$, die durch ihre Reaktion mit Natronlauge und weiterhin mit Anilin und Salzsäure (Bildung des in roten Nadelchen ausfallenden Glutaconaldehyd-dianil-hydrochlorids) leicht zu erkennen ist. Für die Röntgenanalyse wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit in dem Menzelschen Apparat gepulvert und schnell in ein Mark-Röhrchen gebracht, das zugeschmolzen wurde. Das erhaltene Diagramm zeigte die charakteristischen Linien von Kaliumdipyrosulfat; andere Linien wurden nicht beobachtet.

Umsetzung von Kaliummetaphosphat mit Schwefeltrioxyd.

Angewandt wurde ein durch Glühen von primärem Kaliumphosphat gewonnenes Metaphosphat (ber. P 26.3; gef. P 26.6). Das Hineindestillieren von Schwefeltrioxyd in das zunächst nicht erwärmte Reaktionsrohr wurde in gleicher Weise, wie beim Pyrophosphat beschrieben, vorgenommen. Auch hier ging die Reaktion unter Erwärmung vor sich. Die Substanz erschien zuerst feucht und schmolz bei dem anschließenden 2- bis 3-stdg. Erwärmen auf 40° klar zusammen. Das Abtreiben des überschüss. Schwefeltrioxyds mußte zur Vermeidung von Verspritzen auch in diesem Falle besonders vorsichtig vorgenommen werden. Nachdem man etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur in Verbindung mit der Schwefelsäure-Vorlage belassen hatte, wärmte man im Verlauf von 3 Stdn. langsam auf 80° an.

Es wurden folgende Schwefeltrioxyd-Mengen aufgenommen:

0.1278 g KPO_3 ; 0.1269 g (1.47 Mol.) SO_3 . — 0.1012 g KPO_3 ; 0.0995 g (1.45 Mol.) SO_3 . — 0.1422 g KPO_3 ; 0.1455 g (1.51 Mol.) SO_3 .

0.2547 g Sbst. (0.1278 g KPO_3 , 0.1269 g SO_3) auf 50 ccm aufgefüllt; 20 ccm zur Sulfat-Bestimmung (0.1465 g $BaSO_4$), 20 ccm zur Phosphat-Bestimmung (0.7557 g P_2O_5 , 24 MoO_3).

$K_2S_3O_{10} + P_2O_5$. Ber. S 20.21, P 13.03. Gef. S 19.75, P 12.79.

Das Produkt gleicht in seinen Eigenschaften dem aus Pyrophosphat erhaltenen Gemisch und zeigt im Röntgendiagramm die typischen Kaliumdipyrosulfat-Linien.

Umsetzung von tertiärem Kaliumphosphat mit Schwefeltrioxyd.

Zur Umsetzung kam reinstes Trikaliumphosphat, das zuvor ausgeglüht und unter Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme gepulvert worden war (ber. P 14.6; gef. P 14.3). Die Umsetzung wurde wie beim Metaphosphat

¹⁰⁾ P. Baumgarten, B. 64, 1503 [1931].

durchgeführt; sie zeigte die gleichen Erscheinungen. Nach 2-stdg. Verweilen bei 40° war eine klare Schmelze entstanden, aus der das überschüss. Schwefeltrioxyd wie in den anderen Fällen entfernt wurde.

Aufgenommenes Schwefeltrioxyd:

0.1102 g K_3PO_4 : 0.1854 g (4.47 Mol.) SO_3 . — 0.1196 g K_3PO_4 : 0.1987 g (4.41 Mol.) SO_3 . — 0.0557 g K_3PO_4 : 0.0948 g (4.52 Mol.) SO_3 .

0.2214 g Sbst. (0.0825 g K_3PO_4 , 0.1389 g SO_3) auf 50 ccm aufgefüllt; 20 ccm zur Sulfat-Bestimmung (0.1632 g $BaSO_4$), 20 ccm zur Phosphat-Bestimmung (0.2676 g $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$).

$3K_2S_3O_{10} + P_2O_5$. Ber. S 25.23, P 5.42. Gef. S 25.31, P 5.21.

Auch hier gleicht das erhaltene Produkt hinsichtlich der betreffenden Eigenschaften den oben beschriebenen Mischungen aus Dipyrosulfat und Phosphorpenoxyd und gibt z. B. mit Silbernitrat wie diese einen weißen Niederschlag. Das Röntgendiagramm weist gleichfalls die charakteristischen Linien von Kaliumdipyrosulfat auf.

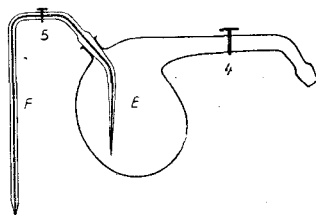
Umsetzung von Natrium- und Kaliumcarbonat mit Schwefeltrioxyd.

Natriumcarbonat wurde bei 300° getrocknet und, fein gepulvert, im Platinschiffchen ins Reaktionsrohr gebracht, worin es vor Beginn der Reaktion nochmals 1 Stde. bei 120° im Vak. in Verbindung mit der Schwefelsäure-Vorlage getrocknet wurde. Beim Hineindestillieren des Schwefeltrioxyds trat außer Erwärmung keine andere sichtbare Reaktion ein. Es wurde 4 Stdn. auf 40° erwärmt und noch über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Das überschüss. Schwefeltrioxyd wurde durch 3-stdg. Erhitzen auf 80° entfernt. Das erhaltene Produkt gab beim Lösen in Wasser keine Kohlendioxyd-Entwicklung, zeigte aber die Reaktionen von Natriumpyrosulfat.

Aufgenommenes Schwefeltrioxyd:

0.2132 g Na_2CO_3 : 0.2401 g Gewichtszunahme und 0.0885 g CO_2 -Verlust, also 0.3286 g (2.04 Mol.) SO_3 .

Bei einem zweiten Versuch wurde die bisher benutzte Apparatur ergänzt, und zwar um ein Mitreißen von Schwefelsäure-Nebeln aus Oleum beim Abdestillieren von Trioxyd möglichst auszuschließen. Das abgebildete Zusatzstück wurde mittels Glasschliffs dem Tubus der Retorte A (s. Abbild., B. 71, 2599) aufgesetzt. Nachdem die Substanz in das Reaktionsrohr B eingeführt und die ganze Apparatur noch durch Stehlassen unter Vakuum in Verbindung mit dem Schwefelsäurekolben D nachgetrocknet worden war, wurde nach Schließen sämtlicher Hähne durch die Capillare F bei geöffnetem Hahn 5 70-proz. Oleum in die Retorte E eingesaugt und aus ihr (Öffnen von Hahn 4) durch Erhitzen im Schwefelsäure-Bad Schwefeltrioxyd zunächst in die gekühlte Retorte A destilliert. Erst von diesem Schwefeltrioxyd destillierte man nach Schließen von Hahn 4 und Öffnen von 1 einen genügenden Teil in das Reaktionsrohr B und verfuhr weiter wie üblich. Aber auch dieser Versuch führte zum gleichen Ergebnis, zur Bildung von Natriumpyrosulfat.



0.1708 g Na_2CO_3 : 0.1893 g Gewichtszunahme und 0.0709 g CO_2 -Verlust, also 0.2602 g (2.02 Mol.) SO_3 .

0.4533 g Subst., auf 50 ccm aufgefüllt: 0.3766 g BaSO_4 (aus 20 ccm), 0.1142 g Na_2SO_4 (aus 20 ccm).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Ber. S 28.88, Na 20.71. Gef. S 28.53, Na 20.38.

Behandelte man ausgeglühtes, fein gepulvertes Natriumsulfat unter den gleichen Bedingungen mit Schwefeltrioxyd, so wurde nur eine Aufnahme von 0.34 Mol. SO_3 auf 1 Mol. Na_2SO_4 festgestellt. 0.1273 g Na_2SO_4 : 0.0241 g SO_3 .

Kaliumcarbonat wurde bei 300° getrocknet, im Menzelschen Apparat gepulvert und in der gleichen Weise wie Natriumcarbonat mit Schwefeltrioxyd umgesetzt. Auch hier trat Reaktion unter Erwärmung ein. Nach 1-stdg. Reaktionsdauer bei 55° war die Substanz zusammengesintert. Man beließ noch 3 Stdn. bei 55°, dann über Nacht bei Zimmertemperatur und trieb schließlich den Schwefeltrioxyd-Überschuß durch 3-stdg. Erhitzen auf 80° aus. Die entstandene Substanz gab beim Lösen in Wasser keine Kohlendioxyd-Entwicklung; sie zeigte die typischen Reaktionen von Kaliumdipyrosulfat und auch dessen Röntgendiagramm.

0.1007 g K_2CO_3 : 0.1506 g Gewichtszunahme und 0.0321 g CO_2 -Verlust, also 0.1827 g (3.13 Mol.) SO_3 . — 0.1581 g K_2CO_3 : 0.2316 g Gewichtszunahme und 0.0503 g CO_2 -Verlust, also 0.2819 g (3.08 Mol.) SO_3 .

0.1005 g Subst.: 0.2099 g BaSO_4 .

$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. Ber. S 28.76. Gef. S 28.68.

Umsetzung von Kaliumdithionat und Kaliumthiosulfat mit Schwefeltrioxyd.

Bei Kaliumdithionat betrug die Reaktionsdauer 5 Stdn. bei 35°; der Schwefeltrioxyd-Überschuß wurde durch 3-stdg. Ausheizen bei 60° entfernt. Dithionat war im Reaktionsprodukt nicht mehr nachzuweisen. Schwefeltrioxyd-Aufnahme (unter Berücksichtigung des freigewordenen Schwefeldioxyds) und chemisches Verhalten sprechen eindeutig für das Vorliegen von Kaliumdipyrosulfat.

0.1029 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 0.0450 g Gewichtszunahme und 0.0277 g SO_2 -Verlust, also 0.0727 g (2.1 Mol.) SO_3 .

Die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf wasserfreies Kaliumthiosulfat erfolgte 2 Stdn. lang bei 40°. Es schied sich Schwefel aus, der vom Schwefeltrioxyd zuerst unter Blaufärbung gelöst, dann zu Schwefeldioxyd oxydiert wurde. Der Überschuß an Trioxyd wurde durch 2-stdg. Ausheizen bei 80° entfernt. Auch hier weisen Schwefeltrioxyd-Aufnahme und chemisches Verhalten des erhaltenen Produktes auf seine Identität mit Kaliumdipyrosulfat hin.

0.2728 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: Gewichtszunahme 0.2207 g und 0.1378 g (S + SO_2)-Verlust, also 0.3585 g (3.12 Mol.) SO_3 .

Umsetzung von Kaliumpersulfat mit Schwefeltrioxyd.

Die Umsetzung mit dem sorgfältig getrockneten Kaliumpersulfat wurde zunächst bei 40° vorgenommen. Unter lebhafter Gasentwicklung zerfloß der Schiffcheninhalt im Verlaufe von 1 Stde. zu einer klaren Schmelze, die aber wieder langsam erstarrte. Man entfernte das überschüssige Schwefeltrioxyd durch 10-stdg. Ausheizen bei 40°. Das erhaltene Produkt gab keine

Persäure-Reaktionen; in seinen Eigenschaften stimmte es mit Dipyrosulfat überein.

0.1735 g $K_2S_2O_8$: 0.0500 g Gewichtszunahme und 0.0103 g O-Verlust, also 0.0603 g (1.17 Mol.) SO_3 .

Bei einem zweiten Versuch wurde das für die Reaktion verwandte Schwefeltrioxyd nicht unmittelbar aus Oleum abdestilliert, sondern, wie oben beschrieben, aus zuvor in der Retorte A kondensiertem Schwefeltrioxyd. Außerdem wurde das Reaktionsrohr an der Stelle, wo sich das Schiffchen mit der Substanz befand, von außen durch Berieselung mit Wasser von 16° gekühlt. Trotzdem trat auch jetzt allmählich stärker werdende Gasentwicklung auf, und die Substanz schmolz im Verlauf von 1 Stde. klar zusammen. Nach einer weiteren Stunde war die Gasentwicklung beendet, die Schmelze größtenteils erstarrt. Darauf wurde überschüss. Schwefeltrioxyd bei Raumtemperatur (19°) durch 30-stdg. Stehenlassen unter Vakuum in die vorgelegte, einmal erneuerte Schwefelsäure getrieben.

0.2301 g $K_2S_2O_8$: 0.1592 g Gewichtszunahme und 0.0136 g O-Verlust, 0.1728 g (2.53 Mol.) SO_3 .

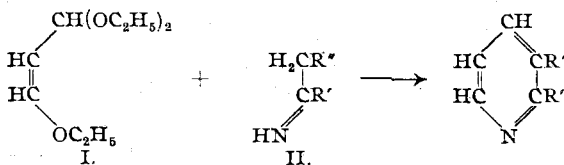
Die an der Luft rauchende Substanz gab keine Persäure-Reaktionen; ihr Röntgendiagramm zeigte die charakteristischen Linien von Kaliumdipyrosulfat.

95. Paul Baumgarten und Alfred Dornow: Über eine Synthese von 2.3-Derivaten des Pyridins.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1939.)

Für eine in einer späteren Arbeit zu beschreibende Synthese wurde ein in der benachbarten β -Stellung substituiertes Picolin benötigt. Stoffe dieser Art sind bisher nicht bekannt, und es mußte daher nach einer geeigneten Darstellungsmethode gesucht werden. Als eine solche erschien die Kondensation von Malondialdehyd, OCH_2CH_2CHO , mit Ketimin-Verbindungen vom Typus $HN:CR'.CH_2R'' \rightleftharpoons H_2N.CR':CHR''$, worin R' Methyl oder ein anderer Rest, R'' aber eine aktivierende Gruppe: Carboxyl, Cyan oder dergl. ist. Ähnliche Synthesen sind bereits unter Verwendung von 1.3-Keto-aldehyden¹⁾ bzw. 1.3-Diketonen²⁾ als der einen Komponente durchgeführt worden; ihre Produkte sind aber Pyridin-Abkömmlinge, die außer in 2.3-Stellung noch in 6-, bzw. 4.6-Stellung substituiert sind.



Der Malondialdehyd selbst konnte für die Synthese nicht verwendet werden, da er in freier Form bisher nicht zu erhalten war; doch eignen sich

¹⁾ Rabe, *B.* **45**, 2170 [1912]; Späth, *Monatsh. Chem.* **49**, 265 [1928].

²⁾ Basu, *Journ. Indian chem. Soc.* **12**, 289, 665 [1935].