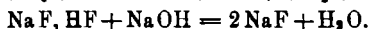
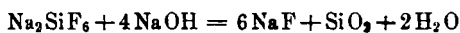


NaOH) unter Zusatz von Phenolphthalein heiß titriert; die Anzahl der verbrauchten ccm NaOH sei x . Man titriert auf diese Weise $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{NaF}, \text{HF}$.



Da alles Fluor dann in der neutralen Lösung als NaF enthalten ist, kann es nun nach der oben beschriebenen Arbeitsweise titriert werden.

Die Gesamtmenge des so gefundenen Fluornatriums sei ΣNaF . Zur Bestimmung des NaF, HF wägt man nochmals 0.5 g Substanz und die gleiche Menge Chlorkalium in eine Platinschale, löst in 25 ccm heißem Wasser, kühlt ab, gibt 20 ccm Alkohol zu und titriert dann unter Zusatz von Phenolphthalein kalt mit n -NaOH bezw. $\frac{1}{10}n$ -NaOH, bis die Rotfärbung einige Minuten bestehen bleibt. Da durch den Zusatz von KCl und Alkohol das lösliche Na_2SiF_6 in das unlösliche K_2SiF_6 überführt worden ist, so wird in diesem Falle nur NaF, HF titriert. Die verbrauchten ccm n -NaOH seien y ; dann sind $(x - y)$ ccm n -NaOH für die Verseifung von Na_2SiF_6 verbraucht. Zieht man dann die diesen beiden Salzen entsprechende Menge Fluornatrium von ΣNaF ab, so findet man die als neutrales NaF im angewandten Salzgemisch vorhandene Menge von Fluornatrium.

Daß auch auf solche Weise recht befriedigende Ergebnisse zu erhalten sind, lehren folgende mit bekannten Gemischen aus reinem NaF, NaF, HF und Na_2SiF_6 gewonnene Zahlen:

Ang.	NaF 0.600,	NaF, HF 0.200,	Na_2SiF_6 0.200.
Gef.	> 0.598,	>	> 0.200.
Ang.	> 0.200,	>	> 0.100.
Gef.	> 0.198,	>	> 0.099.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, dieses Verfahren auch auf in Wasser unlösliche Verbindungen auszudehnen. Über die Resultate gedenke ich später zu berichten.

Aussig a. Elbe, den 30. Juni 1913.

324. Wilhelm Traube: Über die Einwirkung des Schwefeltrioxyds auf Salze. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1913.)

Von H. Rose wurde zuerst die Beobachtung gemacht¹⁾, daß gepulvertes Kaliumchlorid die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids ohne jede Gasentwicklung absorbiert unter Bildung einer mit Wasser stürmisch Chlorwasserstoff entwickelnden Substanz. Diese Beobachtung wurde später von Schultz-Sellack bestätigt²⁾, der angab, daß

¹⁾ Poggendorffs Ann. 28, 120.

²⁾ B. 4, 109 [1871].

der entstehenden Verbindung die Zusammensetzung $\text{KCl}(\text{SO}_3)_2$ zukäme; das entsprechende Additionsprodukt aus Kochsalz und Schwefeltrioxyd sollte $\text{NaCl}(\text{SO}_3)_2$ zusammengesetzt sein. Schultz-Sellack berichtete ferner, daß Kaliumnitrit mit Schwefeltrioxyd die Verbindung KNOSO_3 bilde, sowie, daß Schwefeltrioxyd auch durch Fluoride, Cyanquecksilber und Salpeter absorbiert werde, in welchem letzterem Falle eine an Schwefelsäureanhydrid sehr reiche Verbindung entstehe.

Wie Schultz-Sellack zur Aufstellung der angeführten Formeln gelangte, ist aus der Publikation nicht zu ersehen. Es werden weder Angaben über die Gewichtszunahme der Salze bei der Einwirkung des Anhydrids gemacht, noch werden quantitative oder überhaupt analytische Versuche irgend welcher Art beschrieben. Gerade quantitative Untersuchungen aber sind natürlich erforderlich, wenn man die Zusammensetzung der aus Schwefeltrioxyd und Salzen entstehenden Verbindungen erschließen will. Es ist einerseits festzustellen, ob die Bestandteile des der Einwirkung des Anhydrids ausgesetzten Salzes im Reaktionsprodukt wirklich noch erhalten sind, oder ob nicht z. B. bei Salzen flüchtiger Säuren ein mehr oder weniger großer Teil dieser letzteren während der Versuche in irgend welcher Form entweicht. Andererseits muß man sicher sein, daß die zur Analyse gelangenden Substanzen frei sind von nur adsorbiertem Schwefelsäureanhydrid. Die von Schultz-Sellack beschriebene Versuchsanordnung berücksichtigt diese Gesichtspunkte nicht¹⁾; die von ihm aufgestellten Formeln können deshalb auch als Ausdruck von Tatsachen nicht wohl gewertet werden.

Ich habe mich neuerdings mit der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Salze beschäftigt und habe mich zur Erzielung quantitativer Resultate der folgenden Versuchsanordnung bedient. (Vergl. die Zeichnung auf S. 2516.)

Die auf eine mattgeschliffene Glasplatte aufzusetzende Glasglocke *G* von etwa 1—2 l Rauminhalt ist mit einem Tubus versehen, welcher durch einen eingeschliffenen, von dem Glasrohr *R* durchbohrten Glasstopfen geschlossen ist. Das Glasrohr ist innerhalb der Glocke gebogen und endet an der Seite der Glocke dicht oberhalb

¹⁾ Schultz-Sellack brachte bei seinen Versuchen die zu prüfenden Salze in den einen Schenkel einer λ -förmigen Röhre, in den anderen wurde festes Schwefelsäureanhydrid geschoben und die Röhre dann zugeschmolzen. Wie später die Reaktionsprodukte von nur adsorbiertem Anhydrid befreit und aus dem von Anhydriddämpfen erfüllten Rohre herausgebracht wurden, ohne sich weiter zu verändern, ist ebenso wenig angegeben, als, wie schon erwähnt, irgend welche Analysenzahlen.

des Randes derselben, so daß beim Aufsetzen der Glocke auf die Glasplatte nur ein geringer Zwischenraum zwischen dieser letzteren und der Mündung des Glasrohrs besteht. Außerhalb der Glocke ist das Glasrohr durch einen Hahn verschließbar und endet nach doppelter Biegung mit einem Schliff, an welchen das dazu passende Rohr *P* angesetzt werden kann.

Für die Versuche wurde unter die Glocke ein Glasdreieck gesetzt, auf welchem das Gefäß *S* sich befand. Dieses letztere ist etwa 8 cm breit und 4 cm hoch und stellt ein großes Wägegglas mit aufgeschliffenem Deckel dar. In diesem letzteren sind zwei Öffnungen angebracht, an welche zwei schornsteinartige Ansätze *A* und *B* angeschmolzen sind. Sie bestehen aus zweifach gebogenen Glasrohren von etwa 8 mm lichter Weite und sind dazu bestimmt, die Kommunikation zwischen dem Innern des Gefäßes und den in der Glocke befindlichen Gasen herzustellen. Auf dem Boden dieses gewissermaßen als Schutzgefäß dienenden Gefäßes befindet sich schließlich auf einem Glasuntersatz ein gewöhnliches Wägegglas *W*, welches die zu untersuchende Substanz enthält, und dessen Deckel während der Versuche entfernt wird.

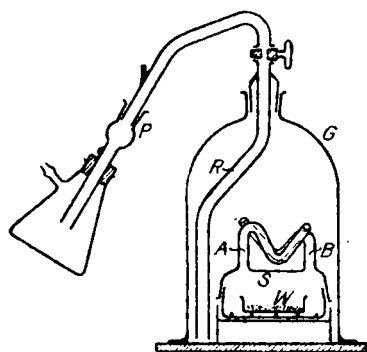
Für die Versuche wurde zunächst der Apparat bei *P* unter Zwischenschaltung einer Saugflasche mit einer Luftpumpe verbunden, der Druck im Apparat um einen gewissen Betrag vermindert und darauf nach Abnahme des Rohrs *P* von der Mündung des Rohres *R* aus etwa 20–30 ccm 98–99-prozentige Schwefelsäure eingesaugt, die sich auf der Glasplatte innerhalb der Glocke ausbreiteten. Der Apparat wurde nunmehr mit Hilfe einer gut wirkenden Ölpumpe leer gepumpt¹⁾ — der Druck im Apparat betrug dann etwa 1 mm — und etwa 24 Stdn. sich selbst überlassen. Dies war erforderlich zur möglichst vollkommenen Trocknung des Apparats, wie des bereits in ihm befindlichen Salzes.

Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde, nachdem der Druck im Apparat durch Zuströmenlassen getrockneter Luft etwas erhöht worden war, die Schwefelsäure fast vollständig wieder herausgesaugt, was bei Schrägstellen des Apparates sehr leicht bewerkstelligt werden konnte, dann wurde der Druck auf etwa 100 mm reguliert und etwa 30 ccm rauchende Schwefelsäure von ca. 70 % Anhydridgehalt sehr langsam in den Apparat gelassen. Sobald die Säure in den letzteren gelangte, erfüllte sich das Innere bei dem herrschenden Minderdruck

¹⁾ Damit hierbei nicht etwa die Schwefelsäure wieder aus dem Apparat gesaugt wurde, genügte es, diesen so schräg zu stellen, daß das Ende von *R* im Innern nicht mehr in die Säure eintauchte.

alsbald mit Dämpfen von Schwefeltrioxyd, die durch die oben geschilderten Ansatzrohre des Schutzgefäßes auch bis zur Substanz selbst gelangten.

Man mußte durch sehr langsames Einfließenlassen der Säure dafür Sorge tragen, daß die Vergasung des Schwefelsäureanhydrids ohne Blasenwerfen der rauchenden Schwefelsäure erfolgte, da sich sonst den Dämpfen des Anhydrids leicht Tröpfchen von Schwefelsäurehydrat beimischen und den Verlauf der zu untersuchenden Reaktion in unliebsamer Weise beeinflussen konnten. Um etwaige Nebel von Schwefelsäurehydrat nach Möglichkeit abzufangen, sind die doppelt gebogenen Rohre am Deckel des Schutzgefäßes angebracht, durch welche die Dämpfe passieren müssen, ehe sie zur Substanz gelangen.



Die Salze blieben meist etwa drei Tage den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids ausgesetzt. War die rauchende Schwefelsäure bis dahin flüssig geblieben, so wurde sie direkt aus dem Apparat wieder herausgesaugt, war sie, was öfters der Fall war, fest geworden, so wurde sie durch Einsaugen gewöhnlicher, konzentrierter, d. h. etwa 95-prozentiger Schwefelsäure erst verflüssigt. Der Apparat wurde dann

noch mehrere Male mit der 95-prozentigen Säure ausgespült, bis die herauskommende Schwefelsäure an der Luft nicht mehr rauchte. Schließlich wurde nochmals eine größere Menge der 95-prozentigen Schwefelsäure in den Apparat gebracht und der Druck in dem letzteren auf etwa 1 mm erniedrigt. Hierdurch wurde erreicht, daß auch die letzten Anteile des den Gefäßteilen und den Salzen anhaftenden Schwefeltrioxyds von der nicht ganz wasserfreien, gewöhnlichen Schwefelsäure gebunden wurden.

Öffnete man schließlich nach Herausaugen der letzten Schwefelsäure den Apparat, so war in keinem Teile mehr Schwefelsäureanhydrid vorhanden, das sich sofort durch Nebelbildung zu erkennen gegeben hätte.

Das die Substanz enthaltende Wägegläschen wurde am Schlusse des Versuches mit dem bereitgehaltenen Deckel schnell verschlossen und der Wägung und weiteren Untersuchung zugeführt.

Große Schwierigkeiten verursachte zuerst die Dichtung des Apparates, besonders diejenige zwischen Glasplatte und Glocke. Alle Stoffe organischer Natur waren von vornherein ausgeschlossen, da bei ihrer Anwendung sowohl die Substanzen wie Apparate verschmierten.

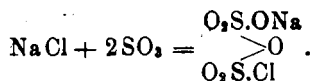
Schließlich wurde ein sehr geeignetes Dichtungsmittel in einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Aluminiumsulfat gefunden.

3 Tle. des letzteren wurden in 4 Tle. der Säure eingetragen, die Mischung bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und nach eventuellem Filtrieren so lange auf einer Temperatur von 100° gehalten, bis sie zu gelatinieren begann. Nach dem Erkalten nahm die Mischung salbenartige Konsistenz an und genügte auch bei der stärksten Evakuierung der Apparate zu deren völliger Abdichtung.

1. Schwefeltrioxyd und Chloride.

Wurde aus wäßriger Lösung durch Alkohol gefälltes und dann getrocknetes Chlornatrium¹⁾ in dem eben beschriebenen Apparate mit den Dämpfen des Schwefeltrioxyds behandelt, so nahm es sichtlich an Volumen zu und bildete nach dem Absaugen des nur adsorbierten Anhydrids eine harte Masse von krystallinischer Struktur, die an der Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoff schwach rauchte und mit Wasser aufs heftigste reagierte.

Die Gewichtszunahme des Salzes betrug in zahlreichen Versuchen nie mehr als zwei Molekulargewichte Schwefeltrioxyd auf ein Molekulargewicht Natriumchlorid, so daß das Reaktionsprodukt als das Natriumsalz der Chlorpyrosulfonsäure anzusehen ist.



Als Zwischenprodukt entsteht wohl ohne Zweifel Chlorsulfonsaures Natrium, ClSO_2Na , welches dann noch ein Molekül Schwefelsäureanhydrid bindet; eine Reaktion, die dem Übergange des Natriumsulfats in Natriumpyrosulfat bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid entspricht.

Die Bildung eines Produktes von der Zusammensetzung $\text{NaCl}(\text{SO}_3)_2$, wie Schultz-Sellack sie angibt, habe ich nie beobachten können.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser zersetzt und zwar in einem Apparate, der verhinderte, daß bei der heftigen Reaktion Chlorwasserstoff sich verflüchtigte. Die erhaltene Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen die Salzsäure und Schwefelsäure bestimmt.

Versuch 1. 0.7262 g NaCl erfuhren beim Verweilen im SO_2 -Dampf eine Gewichtszunahme von 2.0216 g (ber. für 3 Mol. SO_2 1.9862 g). Der

¹⁾ Das so dargestellte Natriumchlorid ist ein sehr zartes Pulver, welches von den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids besser angegriffen wird als ein aus Wasser krystallisiertes und dann gepulvertes Präparat. Die meisten der mit dem Anhydrid zur Reaktion gebrachten Salze waren ebenfalls vorher aus wäßriger Lösung durch Alkohol gefällt worden.

15. Teil der Lösung des Reaktionsproduktes verbrauchte bei der Titration 7.8 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung und lieferte eine Fällung von 0.3950 g BaSO₄.

Hieraus ergibt sich, daß in der gesamten, 2.7478 g wiegenden Substanz die Elemente von 0.6999 g NaCl und 2.0321 g SO₃ enthalten waren. Es waren also 0.0263 g NaCl während des Versuches unter Abgabe von Chlorwasserstoff zersetzt worden, während dementsprechend andererseits die Menge des SO₃ um 0.0104 g größer gefunden wurde, als der beobachteten Gewichtszunahme entsprach.

Versuch 2. Angewandt: 0.4769 g NaCl; Gewichtszunahme 1.2806 g (ber. für 2 Mol. SO₃ 1.3042). Der 10. Teil der Lösung verbrauchte 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung und ergab 0.3871 g BaSO₄.

In dem 1.7575 g wiegenden Reaktionsprodukt waren demnach die Bestandteile von 0.4220 g NaCl und 1.3286 g SO₃ enthalten. Differenz 0.0549 g NaCl zu wenig, 0.0444 g SO₃ mehr als der Gewichtszunahme entsprach.

Das Entweichen eines gewissen Prozentsatzes der Säure der angewendeten Salze findet sich, wie bei den Chloriden, auch bei den Salzen anderer flüchtiger Säuren stets wieder. Es ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß es nicht gelingt, das Innere der Apparatur bis auf die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu befreien und dadurch die Bildung von Schwefelsäurehydrat in den die Gefäße erfüllenden Anhydriddämpfen völlig zu verhindern. Etwa gebildetes Schwefelsäurehydrat zersetzt natürlich die Chloride unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Möglicherweise entsteht, wie oben angedeutet wurde, Schwefelsäurehydrat aber auch als Nebel dadurch, daß es beim Absieden des Anhydrids aus der Schwefelsäure mechanisch von jenem mitgerissen wird.

Berechnet man obige Analysen für ClS₂O₆Na, so ergibt sich:

ClS ₂ O ₆ Na.	Ber. Cl 16.23,	SO ₃ 73.22,	Na 10.52.
	Gef. » 15.12, 14.56,	» 73.94, 75.59,	» 10.31, 10.46 ¹⁾ .

Trotz der immerhin erheblichen Abweichungen der gefundenen Zahlen von den berechneten Werten wird man doch an der Natur des Salzes als eines Chlorpyrosulfonates nicht wohl zweifeln können, in Anbetracht dessen, daß das analysierte Präparat keiner Reinigung unterworfen wurde und seiner Natur nach auch nicht unterworfen werden konnte.

Wie von Wasser wird das Natriumchlorpyrosulfonat auch von Alkohol zersetzt, jedoch erheblich langsamer. Trägt man es in Chloroform ein, in welchem Diamylamin gelöst ist, so reagiert es mit diesem

¹⁾ Der Natriumgehalt wurde nicht besonders bestimmt; er ergab sich aus der Menge des in den Versuch eingeführten Kochsalzes.

unter Bildung von Diamylamin-sulfaminsäure, was mit der Auffassung des Salzes als eines Chlorpyrosulfonates im Einklang steht.

Das Chloroform wurde mit dem darin befindlichen Niederschlage auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Ammoniak aufgenommen, die Lösung zur Entfernung nicht angegriffenen Amins mit Äther ausgeschüttelt und darauf die Sulfaminsäure mit verdünnter Salzsäure gefällt. Zur Reinigung wurde sie nochmals aus ammoniakalischer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschieden. Ausbeute 3.3 g aus 3.7 g Natriumchlorpyrosulfonat. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 123°.

0.1198 g Sbst.: 0.2219 g CO₂, 0.1033 g H₂O. — 0.2014 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₀H₂₃NO₂S. Ber. C 50.63, H 9.70, N 5.90.

Gef. » 50.52, » 9.65, » 6.19.

Behandelt man Salmiak im obigen Apparat mit Schwefeltrioxyd, so verflüssigt er sich zunächst, indem er große Mengen des Anhydrids aufnimmt. Beim Verweilen im hohen Vakuum über 95-prozentiger Schwefelsäure geht jedoch wieder Schwefeltrioxyd aus dem flüssigen Additionsprodukt fort, und man erhält einen schön kristallisierten Rückstand, der an der Luft, wie das entsprechende Produkt aus Kochsalz, schwache Dämpfe von Chlorwasserstoff aushaucht und von Wasser unter Zischen zersetzt wird¹⁾.

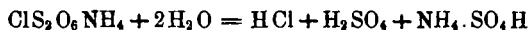
Die Gewichtszunahme betrug auch hier nie wesentlich mehr als zwei Molekulargewichte Schwefeltrioxyd auf ein Molekulargewicht Salmiak.

Versuch 3. Angewandt: 0.4923 g NH₄Cl; Gewichtszunahme 1.4147 g (berechnet für 2 Mol. SO₃ 1.4712 g).

Der 10. Teil der Lösung verbrauchte 8.3 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃-Lösung und gab 0.4240 g BaSO₄. Der 10. Teil verbrauchte ferner 34.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlange zur Neutralisation. In dem 1.9079 g wiegenden Reaktionsprodukt waren demnach enthalten die Bestandteile von 0.4440 g NH₄Cl und 1.4556 g SO₃. Differenz 0.0490 g NH₄Cl zu wenig und 0.0419 g SO₃ mehr als der Gewichtszunahme entsprach.

Zur Neutralisation der Lösung des gesamten Reaktionsproduktes waren erforderlich 1.3020 g NaOH.

Nach der Zersetzungsgleichung



berechnen sich 1.4295 g.

ClS₂O₆NH₄. Ber. Cl 16.62, SO₃ 74.94, NH₄ 8.44.

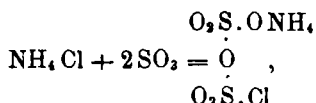
Gef. » 15.44, » 76.28, » 8.68.

¹⁾ Daß Salmiak die Dämpfe des Schwefeltrioxyds absorbiert, ist bereits von H. Rose beobachtet worden. Pogg. Ann. 38, 117 [1836].

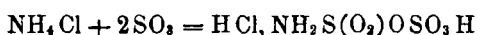
Bei einigen weiteren Versuchen wurden folgende Gewichtszunahmen beobachtet:

Angewandt 0.4536 g NH_4Cl ; Gewichtszunahme 1.3304 g (berechnet für 3 Mol. SO_3 , 1.3566 g). Angewandt 0.2831 g NH_4Cl ; Gewichtszunahme 0.9213 g (berechnet für 3 Mol. SO_3 , 0.8465 g).

Man konnte bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Salmiak von vornherein zweifelhaft sein, ob sie unter Bildung des Ammoniumsalzes der Chlorsulfonsäure bezw. Chlorpyrosulfonsäure



oder aber unter Bildung des Chlorhydrates der Aminosulfonsäure bezw. Aminopyrosulfonsäure



vor sich gehen würde.

Da Sulfaminsäuren in alkalischer Lösung beständig sind, so mußte, wenn dem obigen Salze eine Sulfaminsäure zu Grunde lag, bei seiner Zersetzung durch Alkalien die Sulfaminsäure neben Schwefelsäure in der alkalischen Lösung nachzuweisen sein. Dies war aber nicht der Fall, auch wenn die Zersetzung mit aller Vorsicht vorgenommen wurde. In dem Reaktionsprodukt des Salmiaks mit Schwefelsäureanhydrid liegt also jedenfalls das Ammoniumsalz der chlorsubstituierten Pyroschwefelsäure vor, welches nach der ersten der beiden Gleichungen entstanden ist.

Eine weitere Stütze gewinnt diese Auffassung noch dadurch, daß Schwefeltrioxyd mit Ammoniumfluorid unter Bildung eines Salzes reagiert, dessen Natur als Ammoniumsalz einer halogensubstituierten Schwefelsäure sicher bewiesen werden konnte¹⁾.

2. Schwefeltrioxyd und Fluoride.

Natriumfluorid nahm, im obigen Apparat den Schwefeltrioxyddämpfen ausgesetzt, ebenfalls an Gewicht zu. In seinen Eigenschaften wich das so entstehende Additionsprodukt aber in ganz unerwarteter Weise von den aus den Chloriden erhaltenen ab. Es löste sich ohne Erwärmung in Wasser, die wäßrige Lösung reagierte fast neutral und zeigte weder Reaktion auf Flußsäure noch auf Schwefelsäure.

¹⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

In der nachfolgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß in diesem neuen Salze das Natriumsalz der von Thorpe¹⁾ und Kirman aus wasserfreiem Fluorwasserstoff und Schwefeltrioxyd in freiem Zustande bereits dargestellten Fluorsulfonsäure vorliegt und daß dieser Säure und ihren bisher noch nicht dargestellten Salzen eine im Vergleich zur analogen Chlorsulfonsäure überraschend große und bis jetzt nicht erkannte Beständigkeit eigen ist.

3. Schwefeltrioxyd und Nitrite.

Natriumnitrit schwillt beim Verweilen im Dampf des Schwefelsäureanhydrids innerhalb einiger Tage bedeutend auf, und nach dem Abdampfen des nur adhätierenden Anhydrids verbleibt eine farblose, harte, krystallinische Masse, die sich an der Luft nicht allzu rasch verändert, von Wasser aber unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffoxyden sogleich völlig zersetzt wird.

Die Gewichtsmenge des aufgenommenen Anhydrids betrug bei zahlreichen Versuchen nie wesentlich mehr, als drei Molekulargewichten auf ein Molekulargewicht Nitrit entspricht, so daß auf das Vorliegen eines Salzes der Nitroso-trisulfonsäure, $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_3\text{Na}$, geschlossen werden darf.

Daß ein kleiner Teil des Nitrits während des Versuchs unter Entweichen von salpetriger Säure zersetzt wurde, war bisher nicht zu vermeiden und ist auf die oben besprochenen Ursachen zurückzuführen.

Für die Analyse des Natrium-nitrososulfonats wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die Substanz wurde direkt in dem Wägegläschen, in welchem sie entstanden war, auf den Boden eines mit einem eingeschliffenen Deckel versehenen zylindrischen Gefäßes von etwa $\frac{1}{2}$ l Inhalt gebracht. In dem Deckel war einerseits ein mit einem Hahn versehenes Ansatzrohr, andererseits ein Hahntrichter eingeschmolzen.

Der Druck im Apparat wurde zuerst um einen geringen Betrag vermindert und darauf eine nicht zu große Menge Wasser in den Apparat gesaugt. Das Nitrososulfonat zersetzte sich sofort unter Entwicklung roter Dämpfe, die allmählich verschwanden, als man das Gefäß einige Zeit lang gut umschüttelte. Schließlich ließ man, um die in der Flüssigkeit gelöste salpetrige Säure zu Salpetersäure zu oxydieren, Permanganat bis zur dauernden Rötung der Lösung in den Apparat fließen. Die Lösung wurde dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen die Salpetersäure mit Nitron und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Die Auflösung des Nitrososulfonats für die Analyse mußte im geschlossenen Apparat vorgenommen werden, da sich das Salz selbst in Alkalien unter Entweichen nitroser Gase zersetzte.

¹⁾ Z. a. Ch. 3, 63 [1893].

Versuch 4. Angewandt 0.5666 g NaNO_2 ; Gewichtszunahme 1.9120 g (berechnet für 3 Mol. SO_2 1.9600 g).

Der zehnte Teil der Lösung des Produktes lieferte 0.5664 g BaSO_4 , der zwanzigste Teil 0.5574 g Nitronnitrat. Daraus ergibt sich, daß in der gesamten, 2.4786 g wiegenden Substanz die Elemente von 0.5130 g NaNO_2 und 1.9444 g SO_2 enthalten waren; Differenz: 0.0536 g NaNO_2 zu wenig, 0.0320 g SO_2 mehr als der beobachteten Gewichtszunahme entsprach.

Versuch 5. Angewandt 0.4141 g NaNO_2 ; Gewichtszunahme 1.5991 g (berechnet für 3 Mol. SO_2 1.4411 g).

Der 10. Teil der Lösung des Produkts lieferte 0.4719 g BaSO_4 , der 5. Teil 0.4168 g Nitronnitrat.

Daraus ergibt sich, daß in der gesamten 2.0132 g wiegenden Substanz die Bestandteile von 0.3882 g NaNO_2 und 1.6190 g SO_2 enthalten waren. Differenz: 0.0259 g NaNO_2 zu wenig, 0.0199 g SO_2 mehr als der Gewichtszunahme entsprach.

Versuch 6. Angewandt 0.4851 g NaNO_2 ; Gewichtszunahme 1.7515 g SO_2 (berechnet für 3 Mol. SO_2 1.6881 g).

Der 12. Teil des Reaktionsproduktes lieferte 0.4295 g BaSO_4 , der 6. Teil 0.4000 g Nitronnitrat.

Daraus ergibt sich, daß in der gesamten 2.2366 g wiegenden Substanz die Bestandteile von 0.4411 g NaNO_2 und 1.7680 g SO_2 enthalten waren. Differenz: 0.0440 g NaNO_2 zu wenig, 0.0165 g SO_2 mehr als der Gewichtszunahme entsprach.

Berechnet man die erhaltenen Analysenzahlen für $\text{NO}_2(\text{SO}_2)_3\text{Na}$, so ergibt sich

$\text{NO}_2(\text{SO}_2)_3\text{Na}$.

Ber. NO_2 14.88,	SO_2 77.67,	Na 7.44,
Gef. 13.84, 12.87, 13.13,	78.44, 80.41, 79.04,	7.62, 6.46, 7.23.

4. Schwefeltrioxyd und Persulfate.

Auch Persulfate absorbieren Schwefeltrioxyd, verlieren dabei aber — vielleicht infolge der bei der Reaktion entwickelten Wärme — einen nicht unerheblichen Teil ihres aktiven Sauerstoffs. Dieser Verlust ist indessen nicht so groß, daß man annehmen müßte, das sich bildende Produkt bestehe etwa aus einem Gemisch von unverändertem Persulfat und durch Zersetzung dieses letzteren entstandenen Pyrosulfats, welches seinerseits Schwefeltrioxyd gebunden hätte unter Bildung an Trioxyd noch reicherer Sulfate. Man muß vielmehr schließen, daß es bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Persulfate zur Bildung von Perpyrosulfaten kommt etwa nach der Gleichung $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{SO}_2 = \text{KS}_2\text{O}_6 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_6\text{K}$.

Das aus Kaliumpersulfat, ebenso wie das aus dem Ammoniumpersulfat entstehende Salz bildet an der Luft Nebel, die aber, wie be-

sonders festgestellt wurde, nicht etwa von entweichendem Schwefelsäureanhydrid herrühren, und zerfließt allmählich.

Bringt man das Salz in Wasser, so löst es sich unter heftigem Zischen, indem ozonhaltiger Sauerstoff entweicht. Hierbei wird fast sämtlicher aktiver Sauerstoff des Salzes gasförmig entwickelt und die Lösung enthält nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd und Perschwefelsäure.

Läßt man das Salz aber in einer feuchten Atmosphäre allmählich zerfließen, so wird fast gar kein Sauerstoff gasförmig abgegeben; es entsteht vielmehr eine Lösung, die reichliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd und Überschwefelsäure enthält und zwar in wechselnden Mengenverhältnissen.

Zur Analyse wurde das Salz in dem Gläschen, in dem es entstanden war, in ein mit eingeschliffenem Deckel versehenes Gefäß von etwa 100 ccm Rauminhalt gebracht.

Der Deckel dieses Gefäßes war mit zwei durch Glashähne verschließbaren Ansatzrohren versehen. Der Apparat wurde auf etwa 1 mm Druck evakuiert und eine kleine Menge Wasser so eingesaugt, daß es nicht direkt mit der Analysensubstanz in Berührung kam. In dem hohen Vakuum verdampfte es sehr rasch, und das Salz verflüssigte sich alsbald. War dies erfolgt, so wurde ein Hahn des unter Wasser gesetzten Gefäßes geöffnet, wodurch sich dieses soweit mit Wasser füllte, als es die in ihm befindlichen Gase gestatteten. Diese Gase wurden darauf, indem man von dem zweiten Hahn aus Wasser in den Apparat gelangen ließ, in ein Meßrohr gedrückt und ihr Volumen festgestellt¹⁾.

In der Lösung ermittelte man darauf den Gehalt an Wassertoffhyperoxyd und Überschwefelsäure durch Titration mit Permanganat bezw. Ferrosulfat.

Die Menge der bei der Zersetzung entstandenen Schwefelsäure wurde entweder durch Fällen mit Bariumchlorid festgestellt, oder es wurde nach Zerstören der Perschwefelsäure die freie Schwefelsäure acidimetrisch bestimmt und daraus die Gesamtmenge der Schwefelsäure berechnet.

Versuch 7. Angewandt 0.4884 g $K_2S_2O_8$. Gewichtszunahme 0.2920 g. Beim Lösen des Reaktionsproduktes entwichen 3 ccm = 0.0040 g O²⁾.

Der fünfte Teil der entstandenen Lösung entfärbte 2.1 ccm $\frac{n}{32}$ -Permanganat (entsprechend 0.0071 g H_2O_2 bezw. 0.0034 g aktivem O in der Gesamtlösung) und oxydierte darauf noch 0.06389 g $FeSO_4$ (entsprechend 0.0168 g aktivem O in der Gesamtlösung).

¹⁾ Durch einen blinden Versuch war vorher festgestellt worden, welches Luftvolumen im Apparat beim Evakuieren auf denselben geringen Druck zurückblieb.

²⁾ Bei diesem und den Versuchen 8 und 9 hatte man die Analysensubstanz zuerst im Wasserdampf zerfließen lassen.

Der fünfte Teil der Lösung verbrauchte ferner 20.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß in dem 0.7804 g wiegenden Reaktionsprodukte noch 0.0242 g aktiver Sauerstoff enthalten waren von 0.0288 g, die das angewandte Persulfat enthalten hatte. Es ergibt sich ferner, daß das Reaktionsprodukt die Elemente von 0.5488 g SO_3 enthielt, während sich aus der Menge des angewandten Persulfats und der beobachteten Gewichtszunahme 0.5800 g berechnen.

Versuch 8. Angewandt 0.4778 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Gewichtszunahme 0.3610 g. Beim Lösen entstanden 3 ccm = 0.0039 g O. Der zehnte Teil der Lösung entfärbte 6.4 ccm $\frac{1}{25}$ -Permanganat (entsprechend 0.0436 g H_2O_2 bzw. 0.0207 g aktivem O in der Gesamtlösung) oxydierte darauf aber kein Ferrosulfat mehr.

Das Reaktionsprodukt enthielt hiernach im ganzen 0.0246 g aktiven Sauerstoff, während das angewandte Persulfat 0.0288 g enthalten hatte.

Versuch 9. Angewandt 0.4870 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Gewichtszunahme 0.3231 g. Entwickelt wurden beim Lösen 1.6 ccm = 0.0020 g O. Der fünfte Teil der Lösung verbrauchte 1.5 ccm $\frac{1}{25}$ -Permanganat (entsprechend 0.0051 g H_2O_2 bzw. 0.0024 g aktivem Sauerstoff in der Gesamtsubstanz) und oxydierte darauf noch 0.0638 g FeSO_4 (entsprechend 0.0166 g aktivem Sauerstoff in der Gesamtsubstanz). Der fünfte Teil gab ferner 0.3351 g BaSO_4 .

Das Reaktionsprodukt enthielt hiernach noch 0.0210 g aktiven Sauerstoff, während das angewandte Persulfat 0.0287 g enthalten hatte. Es enthielt ferner die Elemente von 0.5733 g SO_3 , während sich aus dem Gehalt des angewandten Persulfats und der Gewichtszunahme 0.6114 g berechnen.

Versuch 10. Angewandt 0.6795 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Gewichtszunahme 0.6329 g. Beim Übergießen mit einer größeren Menge Wasser entwickelten sich ca. 30 ccm feuchter Sauerstoff (28°, 762 mm), die etwa 0.6550 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entsprachen. Die Lösung enthielt nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd und Perschwefelsäure.

Der fünfte Teil der entstandenen Lösung verbrauchte zur Neutralisation 42.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, woraus sich ergibt, daß in dem 1.3124 g wiegenden Reaktionsprodukte die Elemente von 1.0452 g SO_3 enthalten waren. Aus der Menge des angewandten Persulfats und der beobachteten Gewichtszunahme berechnen sich 1.0354 g.

Die Versuche über die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Persulfate, welche, wie aus den hier mitgeteilten Analysendaten hervorgeht, noch keine eindeutigen Resultate lieferten, sollen wiederholt werden. Vielleicht gelingt es durch Verlangsamung der Reaktion, die Abspaltung des aktiven Sauerstoffs aus den Persulfaten hintanzuhalten.

Über das Verhalten anderer Salze zu Schwefeltrioxyd wird später berichtet werden.

Hrn. Dr. Friedrich Hahn, welcher mich bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche aufs wirksamste und eifrigste unterstützt hat, sage ich hierfür auch an dieser Stelle meinen besten Dank.