

Pikrolonat: In alkohol. Lösung dargestellt, scheidet es sich nach längerem Stehen in Form gelber Kryställchen aus. Schmp. 238—239°.

Benzoylderivat: 5 g Amino-anabasin wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 8 ccm Benzoylchlorid und 20 ccm 10-proz. Natronlauge nach Schotten-Baumann benzoyleiert. Das Produkt scheidet sich direkt krystallinisch aus und wird aus heißem Benzol, worin es schwer löslich ist, in feder-artigen, voluminösen Krystallaggregaten vom Schmp. 170—171° erhalten.

0.1725 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{17}H_{19}N_3O$ . Ber. N 14.94. Gef. N 14.65.

Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g Benzoylderivat mit 25 g konz. Salzsäure in einer Lintnerschen Flasche auf den Wasserbade wird reines *d, l*-Amino-anabasin regeneriert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein fast farbloses Öl von Sdp.<sub>8</sub> 145—146°.

0.0724 g Sbst.: 15.1 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{10}H_{16}N_3$ . Ber. N 23.72. Gef. N 23.87.

Racemisierung des *l-N*-Amino-anabasins: Die reine krystallisierte *l*-Base mit dem  $[\alpha]_D = -103^\circ$  wurde unter gewöhnl. Druck mehrmals destilliert; sie geht dabei unter teilweiser Zersetzung gegen 280° über. Nach jeder Destillation wurde die Drehung in einem 0.2-dm-Rohr gemessen, wobei folgende Werte beobachtet wurden:

Nach der 1.—9. Destillation hat man  $[\alpha]_D = -80^\circ, -70^\circ, -60^\circ, -55^\circ, -50^\circ, -47.5^\circ, -44.5^\circ, -42^\circ, -37.5^\circ$ .

## 219. Heinz Gehlen: Über Reaktionen und Eigenschaften des Stickoxyds und seiner Verbindungen, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Kenntnis der Salze der stickoxyd-schwefligen Säure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 1. Juni 1932.)

Für die Darstellung der stickoxyd-schwefligsauren Salze stehen drei Methoden zur Verfügung. Das älteste und einfachste, schon von Pelouze<sup>2)</sup> verwendete Verfahren, der die Alkalisalze dieser Säure zuerst eingehender untersucht hat, ist die Absorption von Stickoxyd durch alkalische Lösungen der Alkalisulfite:  $K_2SO_3 + 2NO = K_2SO_4, N_2O$ <sup>3)</sup>. Raschig<sup>4)</sup> fand, daß stickoxyd-schwefligsaures Natrium bei der Oxydation von hydroxylamin-monosulfonsaurem Natrium in alkalischer Lösung gemäß der Gleichung:  $2HO.NH.SO_3Na + 2NaOH + O = Na_2SO_4, N_2O + Na_2SO_3 + 3H_2O$  entsteht. Die dritte Methode ist die Einwirkung von Stickoxyd auf alkalische Lösungen von Hydrosulfiten ( $Na_2S_2O_4$ ), die hauptsächlich nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: s. B. 64, 1267 [1931].

<sup>2)</sup> J. Pelouze, Ann. Chim. Phys. 60, 160 [1835].

<sup>3)</sup> Ich ziehe diese Formulierung der stickoxyd-schwefligsauren Salze einer anderen deshalb vor, weil sie den leichten Zerfall dieser Salze in wäßriger Lösung in Sulfat und Stickoxydul andeutet, während eine Zersetzung in Sulfit und Stickoxyd nur bei höherer Temperatur eintritt und in vielen Fällen auch dann nur teilweise.

<sup>4)</sup> F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [1924], S. 159.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 6 \text{NO} + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  verläuft<sup>5)</sup>.

Mit Hilfe dieser drei Verfahren sind bisher nur das Natrium-, das Kalium- und das Ammoniumsalz der stickoxyd-schwefligen Säure hergestellt worden. Für die Darstellung der anderen Salze, insbesondere der Schwermetallsalze, kommen diese Verfahren nicht in Frage, da einerseits die Sulfite der betreffenden Metalle zu schwer löslich sind, und andererseits auch wegen der Schwerlöslichkeit der Hydroxyde dieser Metalle eine Anwendung in alkalischer Lösung unmöglich ist. Es bleibt also nur die Umsetzung der Schwermetallsalze mit stickoxyd-schwefligsaurem Kalium übrig, das bequem und sehr rein hergestellt werden kann. Jedoch erfährt auch diese Methode insofern eine Einschränkung, als für die Umsetzung nur solche Schwermetallsalze geeignet sind, deren wäßrige Lösungen nicht stark sauer reagieren, da ja das stickoxyd-schwefligsaure Kalium schon durch sehr schwache Säuren fast momentan nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}$  zerfällt.

Die Versuche zur Herstellung der reinen Schwermetallsalze der stickoxyd-schwefligen Säure nach diesem Verfahren haben aber bisher nicht zum Ziele geführt. Entweder trat dabei Zersetzung ein, oder man erhielt Doppelsalze, von denen bisher nur das Barium-Kalium- und das Silber-Kaliumsalz mit den Formeln  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O})_2$  und  $\text{KAgSO}_4, \text{N}_2\text{O}$  dargestellt worden sind<sup>6)</sup>.

Ich habe nun auf demselben Wege noch einige andere Doppelsalze des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums hergestellt, und zwar das Zink-, Cadmium-, Mangan- und Kobaltsalz. Gibt man bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu verdünnte Lösungen von stickoxyd-schwefligsaurem Kalium zu der Lösung eines Salzes der oben genannten Metalle, so fallen die Doppelsalze als krystalline Niederschläge aus. Die quantitative Untersuchung ergab für diese Salze folgende Formeln:  $\text{K}_4\text{Zn}(\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{Co}(\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SO}_4, \text{N}_2\text{O})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Diese Doppelsalze sind in mancherlei Hinsicht interessant. Sie sind im Gegensatz zu den bisher dargestellten Doppelsalzen wasserhaltig. Das Zink- und das Cadmiumsalz sind weiß, das Kobaltsalz ist rotlila gefärbt, und zwar ist der Unterschied gegenüber der Farbe des einfachen zweiwertigen Kobalt-Ions auch in der Lösung deutlich. Stellt man sich z. B. eine Lösung des Kobaltsalzes her, die etwa 0.2 g in 400 ccm Wasser enthält, so ist sie noch sehr deutlich gefärbt; gibt man aber nun etwas verd. Schwefelsäure zu der Lösung, so wird das Doppelsalz zersetzt und die Lösung dadurch fast farblos. Auch kann man umgekehrt aus einer verd. farblosen Kobaltsulfat-Lösung durch Zugabe einer Lösung von stickoxyd-schwefligsaurem Kalium eine sehr deutliche Farbe hervorrufen. Dieses Verhalten macht wahrscheinlich, daß es sich bei den Doppelsalzen um Komplexverbindungen handelt. Diese Farbänderung, die mit der Bildung der Doppelsalze verbunden ist, geht beim Mangansalz noch viel weiter. Das stickoxyd-schwefligsaure Mangan-Kalium ist nämlich hellgelb gefärbt. Das Auftreten der gelben Färbung bzw. bei etwas stärkeren Konzentrationen des gelben Niederschlages ist so charakteristisch, daß es zur Erkennung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums dienen kann.

<sup>5)</sup> H. Gehlen, loc. cit.

<sup>6)</sup> A. Hantzsch, B. 27, 3264 [1894]; E. Divers u. T. Haga, Journ. chem. Soc. London 47, 364 [1885].

Das Zink-, Mangan- und Kobaltsalz haben dieselbe Krystallgestalt, und zwar bestehen die bei der Darstellung gebildeten Niederschläge aus feinen Nadeln, die in charakteristischer Weise bündelartig angeordnet sind. Das Cadmiumsalz dagegen bildet viereckig bis unregelmäßig begrenzte Tafeln.

Sonst verhalten sich diese Salze ganz analog wie die schon früher hergestellten Doppelsalze bzw. wie die reinen stickoxyd-schwefligsauren Alkalisalze, d. h. sie sind in wäßriger Lösung unbeständig und zersetzen sich in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung von Sulfaten und Stickoxydul, und diese Zersetzung erfolgt durch Zugeben einer Säure momentan unter starkem Aufbrausen. Das Stickoxydul läßt sich dabei durch Entflammung eines glimmenden Spanes nachweisen. Beim trocknen Erhitzen erfolgt der Zerfall unter Bildung eines Gemisches von Stickoxyd und Stickoxydul. Führt man das Erhitzen im Reagensglas aus, so zeigt sich dabei der Wasser-Gehalt der Präparate durch Kondensation an den oberen Teilen des Glases. Ich habe diesen Zerfall etwas näher untersucht und dabei folgende Beobachtungen gemacht: Das bei der Zersetzung gebildete Gas bildet an der Luft braune Dämpfe, die also die Anwesenheit von Stickoxyd beweisen; ferner läßt sich in den Zersetzungsgasen Schwefeldioxyd feststellen. Der Erhitzungsrückstand ist in Wasser nur teilweise löslich. Die wäßrige Lösung gibt die Reaktionen von Kaliumsulfat. Eine vollkommene Lösung des Rückstandes tritt nur durch Zugeben von Säuren ein. Die Farbe des Rückstandes stimmt — wenigstens stellenweise — etwa überein mit der des betreffenden Schwermetalloxydes. In allen Fällen ließ sich im Erhitzungsrückstand durch Entfärbung von Jodlösung Sulfid nachweisen, beim Zink- und Kobaltsalz aber nur spurenweise. Die quantitative Bestimmung des bei der Zersetzung durch trocknes Erhitzen eintretenden Gewichtsverlustes und des Sulfid-Gehaltes des Zersetzungsrückstandes haben gezeigt, daß dieser Zerfall der Doppelsalze ziemlich kompliziert ist und sich nicht durch eine einfache Gleichung wiedergeben läßt. Obwohl die Zersetzung immer unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde, schwankten die Werte für den Erhitzungsverlust mitunter um mehrere Prozente, und ähnliches gilt für den Sulfid-Gehalt des Zersetzungsrückstandes. In der Hauptsache scheint der Zerfall so vor sich zu gehen, daß zuerst das Krystallwasser und dann ein Gemisch von Stickoxydul und Stickoxyd entweicht, wobei sich Kaliumsulfat und das Sulfid des betreffenden Schwermetalles bilden. Das letztere zerfällt dann teilweise weiter in Schwefeldioxyd und Metalloxyd. Wenigstens stimmen mit dieser Annahme die bisher beobachteten Erscheinungen überein. Es ist aber möglich, daß auch hier, wie beim stickoxyd-schwefligsauren Kalium selber, der Reaktionsverlauf des Zerfalls von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig ist. Das reine Kaliumsalz zerfällt nämlich beim langsamen Erhitzen quantitativ in Kaliumsulfat und Stickoxydul, während beim raschen Erhitzen beträchtliche Mengen Stickoxyd und Kaliumsulfid gebildet werden<sup>7)</sup>.

Die oben erwähnte quantitative Ermittlung des Erhitzungsverlustes wurde durch Erwärmen im Aluminiumheizblock bestimmt, durch den ein trockner Kohlensäurestrom — um eine sekundäre Einwirkung des beim Erhitzen an der Luft entstehenden Stickstoffdioxydes auf den Zersetzungsrückstand nach Möglichkeit zu vermeiden — mit einer solchen Geschwindigkeit hindurchgeleitet wurde, daß die Blasen in einer gewöhnlichen Waschflasche

<sup>7)</sup> A. Hantzsch, l. c.

eben nicht mehr zählbar waren. Je 0.2—0.3 g der Präparate wurden in einem Wägegläschen in den Aluminiumheizblock, dessen Boden mit einer Asbestplatte bedeckt war, eingesetzt. Das Wägeglas und auch der Aluminiumblock wurden mit Uhrgläsern bedeckt, die mit einer Bohrung versehen waren, durch die ein von der Physikal.-techn. Reichsanstalt geeichtes Thermometer bis auf den Boden des Wägegläschens geführt wurde. Der Aluminiumblock wurde mit einem Mikro-brenner so erhitzt, daß eine Temperatur von 155° in etwa 35 Min. erreicht wurde (beobachtet an dem in der Wandung des Aluminiumheizblockes angebrachten Thermometer). Dabei zeigte sich, daß sich alle Doppelsalze bei einer bestimmten Temperatur momentan zersetzten. Der Zersetzungspunkt ist durch ein lebhaftes Aufzischen und durch die damit verbundene Farbänderung sehr gut charakterisiert und auch gut reproduzierbar. Die Zersetzungspunkte beim Erhitzen in Luft<sup>8)</sup>, wie auch im langsamen Kohlensäurestrom sind in der Tabelle I zusammengestellt. In der Spalte unter T<sub>1</sub> stehen die eigentlichen Zersetzungspunkte, d. h. diejenigen Temperaturen, die das in das Wägeglas reichende Thermometer anzeigte, und unter T<sub>2</sub> die Temperaturen, die an dem in der Wandung des Aluminiumblockes angebrachten Thermometer abgelesen wurden.

Tabelle I.

Substanz	Zersetzungspunkte			
	in Luft		in strömender Kohlensäure	
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
K <sub>2</sub> Cd(SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O .....	100	123	97	124
	100.5	125	98	127
K <sub>4</sub> Co(SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O .....	111	129	100 <sup>9)</sup>	122
	111	131	100	125
K <sub>4</sub> Zn(SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O .....	137	150	139	152
	137	150	137	153
K <sub>4</sub> Mn(SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O .....	144	155	143	156
	144	155	145	157

Während die Doppelsalze in wäßriger Lösung oder Suspension sehr unbeständig sind und sich unter Entwicklung von Stickoxydul rasch zersetzen, halten sie sich im Exsiccator über Kaliumhydroxyd mehrere Wochen unverändert. In mit Gummistopfen verschlossenen Flaschen sind sie zwar einige Zeit haltbar, doch geht die Zersetzung hier viel rascher vor sich als im Exsiccator, wie aus der Tabelle II ersichtlich. Diese gibt den Stickoxydulgehalt der Präparate in Molen an, und zwar wurde die Stickoxydulbestimmung etwa drei Monate nach der Herstellung der Präparate ausgeführt. Wäre keine Zersetzung eingetreten, so müßten auf ein Mol Kobalt-, Zink- und Mangansalz drei Mol Stickoxydul und auf ein Mol Cadmiumsalz zwei Mol Stickoxydul kommen.

<sup>8)</sup> Das Gaszuleitungsrohr des Aluminiumheizblocks war dabei verschlossen.

<sup>9)</sup> Der relativ große Unterschied der Zersetzungspunkte des Kobaltsalzes in Luft einerseits und in Kohlensäure andererseits ist auffällig, ich erhielt aber trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche kein anderes Resultat.

Tabelle II.

Substanz	im Exsiccator über KOH	in verschlossener Flasche
	Mole $N_2O$	Mole $N_2O$
$K_4Co(SO_4, N_2O)_3 + 2H_2O$ .....	2.92	2.1
$K_4Mn(SO_4, N_2O)_3 + 2H_2O$ .....	2.82	0.07
$K_4Zn(SO_4, N_2O)_3 + 2H_2O$ .....	2.6	0.07
$K_2Cd(SO_4, N_2O)_2 + 2H_2O$ .....	1.98	1.81

Es gelang übrigens nicht, das dem Kobaltsalz entsprechende Nickelsalz zu isolieren. Gibt man nämlich die Lösung eines Nickelsalzes zu einer Lösung von stickoxyd-schwefligsaurem Kalium, und zwar in denselben molaren Konzentrationen wie bei der Herstellung des Kobaltsalzes, so fällt kein Niederschlag aus, sondern nach kurzer Zeit zersetzt sich die Lösung unter langsamer Gasentwicklung. Die Veränderung und Vertiefung der Farbnuance beim Zusammengeben der Lösungen zeigt aber zweifellos die Bildung eines neuen Ions an<sup>10)</sup>. Es ist also anzunehmen, daß das Nickelsalz existiert, daß es aber viel leichter löslich ist als das Kobaltsalz. Wegen der Unbeständigkeit der Lösung habe ich eine Abscheidung des Nickelsalzes nicht versucht.

Auch diese Versuche zeigen also, daß die Umsetzung der Lösungen von Metallsalzen mit stickoxyd-schwefligsaurem Kalium nicht zu reinen Schwermetallsalzen der stickoxyd-schwefligen Säure führt. Selbst die Anwendung eines Überschusses des Schwermetallsalzes gibt kein anderes Resultat. Nur beim Silbersalz konnte ich beobachten, daß die Anwendung eines Überschusses von Silbernitrat zu anderen Produkten führt, als es der Formel  $KAgSO_4, N_2O$  entspricht. Wenigstens erhielt ich bei der Umsetzung von rund 2.14 bzw. 4.6 Mol. Silbernitrat mit 1 Mol. stickoxyd-schwefligsaurem Kalium Niederschläge, die zwar einen deutlich höheren Silbergehalt als das von Hantzsch dargestellte stickoxyd-schwefligsaure Silber-Kalium zeigten, nämlich 45.6 bzw. 44.6 %, aber den für ein reines stickoxyd-schwefligsaures Silber berechneten Wert von 60.63 % bei weitem nicht erreichten. Außerdem erwiesen sich beide Präparate noch als kaliumhaltig<sup>11)</sup>.

Dennoch ist es mir in einem Falle gelungen, ein reines Schwermetallsalz der stickoxyd-schwefligen Säure zu erhalten. Es ist das einwertige Thalliumsalz, das sich sowohl durch doppelte Umsetzung mit stickoxyd-schwefligsaurem Kalium wie auch durch Einwirkung von Stickoxyd auf alkalische Lösungen von Thalliumsulfid sehr leicht darstellen läßt. Es scheidet sich dabei als ein ziemlich schwer löslicher, schön krystalliner, intensiv gelber Niederschlag ab. Es ist in alkalischer Lösung ziemlich beständig, zersetzt sich aber langsam in neutraler und momentan in saurer Lösung. Die Löslichkeit in  $n/_{100}$ -Kalilauge bei 20.5° beträgt 0.4556 g in 100 g Lösung. Beim Zersetzen mit Säuren zerfällt das Salz in Thalliumsulfat und Stickoxydul, beim

<sup>10)</sup> Genau wie beim Kobaltsalz konnte ich auch hier beobachten, daß eine verd. farblose Nickelsalz-Lösung durch Zugabe einer Lösung von stickoxyd-schwefligsaurem Kalium sehr deutlich gelbgrün gefärbt wird.

<sup>11)</sup> Hantzsch (l. c.) gibt extra an, daß man zur Herstellung des Salzes von der Formel  $KAgSO_4, N_2O$  keinen Überschuß von Silbernitrat nehmen darf.

trocknen Erhitzen bildet sich aber auch viel Stickoxyd, wie die dabei auftretenden braunen Dämpfe zeigen. Beim Erhitzen im Aluminiumheizblock in der oben geschilderten Weise trat die Zersetzung bei Verwendung von 0.2 g nicht immer plötzlich ein, sondern ging mitunter ganz allmählich vor sich, wobei die gelbe Färbung langsam in Weiß überging. Bei Verwendung von 0.5—1 g Substanz konnte ich aber immer eine momentane Zersetzung beobachten, und zwar zeigte das ins Wägegglas reichende Thermometer bei zwei Versuchen 82 bzw. 84° als Zersetzungs-Temperatur an.

Untersuchungen darüber, ob bei den einzelnen Sulfiten ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Stickoxyd-Aufnahme vorhanden ist, sind meines Wissens bisher nicht ausgeführt worden. Ich habe daher die Geschwindigkeit der Stickoxyd-Absorption für die Sulfite des Lithiums, Natriums, Kaliums und Thalliums bestimmt und dabei immer  $\frac{1}{100}$  Mol. des betreffenden Sulfites (in 10 ccm Wasser gelöst) mit 100 ccm einer  $n_{10}$ -Lösung des dem Metall des Sulfites entsprechenden Hydroxydes vermischt, angewendet. Diese Lösung wurde in einer Schüttel-Ente mit Stickoxyd behandelt und die Stickoxyd-Aufnahme an der mit der Schüttel-Ente verbundenen Bürette verfolgt. Es zeigte sich, daß alle Sulfite unter den angegebenen Bedingungen das Stickoxyd mit derselben Geschwindigkeit aufnehmen, die Fig. I veranschaulicht<sup>12)</sup>.

Erwähnenswert ist, daß die homologen Verbindungen des Schwefels, die Selenite und Tellurite, Stickoxyd in alkalischer Lösung nicht zu absorbieren vermögen. Ich habe in derselben Weise, wie schon geschildert,  $\frac{1}{100}$  Mol. Natriumselenit bzw. Natriumtellurit, in 10 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer  $n_{10}$ -Natronlauge vermischt und mit Stickoxyd geschüttelt. Auch nach einer 2-stdg. Versuchsdauer konnte ich eine Stickoxyd-Aufnahme an der Bürette nicht feststellen. Aus diesen Beobachtungen folgt also, daß die Fähigkeit, in alkalischer Lösung Stickoxyd zu absorbieren, eine allgemeine und in bezug auf die sechste Gruppe des natürlichen Systems der Elemente spezifische Eigenschaft des Sulfit-Ions ist.

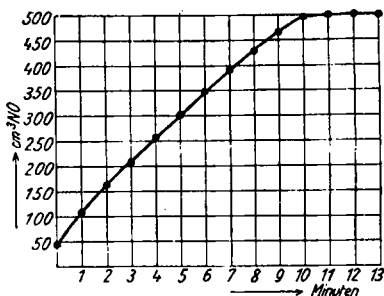


Fig. 1.

Der leichte und glatte Zerfall der stickoxyd-schwefligsauren Salze, insbesondere des bequem und sehr rein darzustellenden Kaliumsalzes, unter Bildung von Stickoxydul legt den Gedanken nahe, diese Reaktion zur Darstellung des Gases zu verwenden. Soweit mir bekannt, ist bisher in der Literatur auf diese Verwendungsmöglichkeit des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums nicht hingewiesen worden, wenigstens geschah die Darstellung des für physikalische und chemische Untersuchungen gebrauchten Stickoxyduls auf anderen Wegen. Die gebräuchlichste Methode, die thermische Zersetzung des Ammoniumnitrats, hat aber gewisse Nachteile: 1) enthält das nach diesem Verfahren hergestellte Gas eine Reihe von Verunreinigungen, die nicht immer leicht zu entfernen sind, und 2) dauert die Darstellung etwas

<sup>12)</sup> Die Kubikzentimeter NO sind die während des Versuchs an der Bürette abgelesenen Zahlen, also nicht auf Atmosphärendruck reduziert.

größerer Mengen ziemlich lange, viel länger z. B. als die Zersetzung von stickoxyd-schwefligsaurem Kalium, dessen Zerfall durch Zusatz von Säuren in beliebigem Maße gesteigert werden kann. Die Darstellung von mehreren Litern Stickoxydul aus Ammoniumnitrat dauert einige Stunden, während dieselbe Menge bei der Herstellung aus stickoxyd-schwefligsaurem Kalium in wenigen Minuten gewonnen werden kann. Die Vorbereitungen zur Herstellung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums bedeuten dabei keinen Zeitverlust, denn auch das käufliche Ammoniumnitrat muß ja, bevor es zur Herstellung von einigermaßen reinem Stickoxydul verwendet werden kann, einer gründlichen Reinigung unterworfen werden, die mindestens ebenso lange dauert wie die Darstellung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums. Da nun, wie die folgende Untersuchung zeigt, das aus diesem Salz hergestellte Stickoxydul vollkommen rein ist, während das aus Ammoniumnitrat hergestellte Gas nach der chemischen Reinigung einen Gehalt von höchstens 99.4 % hat, so ist auch in dieser Beziehung das stickoxyd-schwefligsaure Kalium vorzuziehen.

Bei der Darstellung und Analyse des Stickoxyduls aus diesem Salz bin ich folgendermaßen vorgegangen: 15 g des Salzes wurden in einem 250-ccm-Kolben in 125 ccm Wasser, dem zur Verhinderung einer vorzeitigen Zersetzung eine Spur Alkalilauge zugefügt sein kann, gelöst bzw. suspendiert und durch allmähliches Zutropfen von verd. Schwefelsäure zersetzt. Das entweichende Gas wurde durch eine Waschflasche mit Glasfilterplatte (G 3), die 4-n. Kalilauge enthielt, und durch eine gewöhnliche Waschflasche mit Wasser geleitet und gelangte dann zu einer mit Quecksilber gefüllten Drehschmidtschen Pipette, deren Dreiweghahn so gestellt war, daß das Gas — zur Austreibung der in der Apparatur befindlichen Luft — sich in einem Zylinder, der in einer pneumatischen Wanne stand, sammeln konnte. Erst nachdem etwa 1 l Gas so entwickelt worden war, wurde der Dreiweghahn umgestellt und nun das Gas in der Drehschmidtschen Pipette aufgefangen. Von hier wurde es dann in eine Apparatur zur exakten Gasanalyse nach Hempel überführt und, nach dem Mischen mit Wasserstoff, durch Explosion bestimmt. Diese Methode der Stickoxydul-Bestimmung ist, wie auch die kürzlich erschienene Arbeit von Menzel und Kretzschmar<sup>13)</sup> zeigt, einwandfrei. Das Korrektionsrohr der Bürette war so eingestellt worden, daß sie direkt das Gas, auf 0° und 760 mm Druck reduziert, abzulesen gestattete. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Tabelle III.

Nr. des Versuchs	I	II	III
	ccm	ccm	ccm
Angewandte Gasmenge .....	28.00	29.65	30.65
plus Wasserstoff .....	90.35	94.00	95.45
Volumen nach der Explosion ....	62.35	64.35	64.75
Kontraktion .....	28.00	29.65	30.70
Prozent N <sub>2</sub> O .....	100.00	100.00	100.16

Gemäß der Reaktionsgleichung bei der Verbrennung von Stickoxydul mit Wasserstoff ist die gefundene Kontraktion gleich der Ausgangsmenge Stickoxydul. Das aus stickoxyd-schwefligsaurem Kalium und Schwefelsäure hergestellte und mit 4-n. Kalilauge und Wasser gewaschene Gas ist also außerordentlich rein, und diese Methode der Stickoxydul-Herstellung

<sup>13)</sup> H. Menzel u. W. Kretzschmar, Ztschr. angew. Chem. **42**, 148—156 [1929].

ist — auch in bezug auf Einfachheit und Schnelligkeit — den bisher üblichen Verfahren vorzuziehen. Bei der Zersetzung des stickoxydschwefligsauren Kaliums durch Säuren erwärmt sich die Lösung etwas, und es wird bei der Darstellung größerer Mengen von Stickoxydul sich empfehlen, den Zersetzungskolben zu kühlen.

Ich möchte zum Schluß noch einige Beobachtungen mitteilen, die ich bei der zum Vergleich ausgeführten Herstellung von Stickoxydul aus Ammoniumnitrat und der Analyse des nach dieser Methode dargestellten Gases gemacht habe. Das Ammoniumnitrat, das nach den Angaben von Moser<sup>14)</sup> mit Salpetersäure gereinigt und umkrystallisiert worden war, wurde in einer kleinen Retorte zersetzt und das entweichende Gas durch 3 gewöhnliche Waschflaschen geleitet, von denen die erste reines Wasser, die zweite 4-n. Kalilauge und die dritte wiederum reines Wasser enthielt. Bevor das Gas in die Drehschmidtsche Pipette geleitet wurde, wurden etwa 1700 ccm in einem Zylinder in der pneumatischen Wanne aufgefangen. Die Temperatur während der Füllung der Pipette betrug 229—231°. Nach der Analyse dieses Gases wurde die Temperatur des Ammoniumnitrats auf 247° gesteigert und, nachdem wiederum 1700 ccm in die pneumatische Wanne geleitet worden waren, die Drehschmidtsche Pipette ein zweites Mal gefüllt. Während dieser zweiten Füllung stieg die Temperatur von 247° auf 249°. Die Analyse dieser beiden Fraktionen ergab folgendes Resultat:

Tabelle IV.

Temperatur des Ammoniumnitrats	229—231°			247—249°		
Nr. des Versuchs	I	II	III	I	II	III
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
Angewandte Gasmenge	29.40	28.95	32.55	29.80	31.00	31.80
plus Wasserstoff . . . .	96.00	93.35	95.80	92.60	96.00	96.00
Vol. nach d. Explosion	66.95	64.70	63.55	63.00	65.25	64.40
Kontraktion . . . . .	29.05	28.65	32.25	29.60	30.75	31.60
Prozent N <sub>2</sub> O . . . . .	98.81	98.96	99.08	99.33	99.20	99.37

Der Versuch zeigt also, daß das Gas, welches bei höherer Temperatur hergestellt wurde, reiner ist als das bei etwas tieferer Temperatur gewonnene<sup>15)</sup> und daß die angegebenen Waschmittel in bezug auf Art und Reihenfolge zur Reinigung des Gases vollkommen genügen. Denn auch bei Anwendung der sonst immer empfohlenen anderen Waschflüssigkeiten, wie z. B. Ferrosulfat, auf dessen Fragwürdigkeit zur Entfernung von Stickoxyd in der Literatur schon hingewiesen worden ist<sup>16)</sup>, wird kein Gas erhalten, dessen Reinheit 99.4 % übersteigt. Um ein noch reineres Gas zu gewinnen, mußte man bisher immer die Fraktionierung mittels flüssiger Luft anwenden.

<sup>14)</sup> L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen [1920], S. 84.

<sup>15)</sup> Das steht übrigens im Einklang mit einer Beobachtung von Hempel, B. 15, 907 [1882], der trotz zahlreicher Versuche durch Erhitzen von Ammoniumnitrat auf 225—235° kein Gas erhalten konnte, das mehr als 98.8 % Stickoxydul enthielt.

<sup>16)</sup> W. Manchot, M. Jahrestorfer u. H. Zepter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 141, 48 [1924].



### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums.

Die Darstellung dieses Salzes geschah durch Einwirkung von Stickoxyd auf alkalische Lösungen von Kaliumsulfid. Das Stickoxyd wurde nach den Angaben von Raschig<sup>17)</sup> aus festem Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure im Kippschen Apparat hergestellt. Die Kaliumsulfid-Lösung wurde durch Sättigen von 400 ccm Wasser, die mit 40 ccm 4-n. Kalilauge versetzt worden waren, mit käuflichem Kaliumsulfid erhalten. Auf diese Lösung, die sich in einem Literkolben mit kurzem weitem Hals befand, wurde das Stickoxyd unter dem Druck des Kippschen Apparates einwirken gelassen, nachdem vorher die Luft durch Stickstoff oder Wasserstoff verdrängt worden war. Man kann dabei den ganzen Apparat sich selbst überlassen und braucht nur gelegentlich einmal den Kolben umzuschütteln. Nach Einwirkung von etwa 21 Stdn. erhält man rund 76 g stickoxyd-schwefligsaures Kalium. Durch eine Vergrößerung der Oberfläche der Kaliumsulfid-Lösung kann man natürlich dieselbe Menge in viel kürzerer Zeit darstellen. Ich verweise hier besonders auf die Arbeiten von E. Divers und T. Haga und von F. Raschig<sup>18)</sup>.

#### Herstellung der Doppelsalze der stickoxyd-schwefligen Säure.

Stickoxyd-schwefligsaures Zink-Kalium: 10 g stickoxyd-schwefligsaures Kalium wurden in 150 ccm Wasser gelöst und zu einer Lösung von 13 g Zinksulfat in 100 ccm Wasser gegossen (nicht umgekehrt, da sonst der Niederschlag sehr schwer filtrierbar ist). Schon während des Zusammen gießens der Lösungen begann das Salz auszufallen, und nach einigen Sekunden war der Inhalt des Becherglases zu einem Brei erstarrt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, 4-mal mit Wasser gewaschen und nach dem Aufstreichen auf Ton, im Vakuum-Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Stickoxyd-schwefligsaures Cadmium-Kalium: 20 g stickoxyd-schwefligsaures Kalium wurden, in 300 ccm Wasser gelöst, mit 12 g Cadmiumsulfat, die in 100 ccm Wasser gelöst worden waren, umgesetzt. Nach einigen Sekunden bis Minuten begann ein Niederschlag auszufallen, der aber viel dichter war als der bei den anderen Salzen. Die weitere Behandlung war dieselbe wie beim Zinksalz.

Stickoxyd-schwefligsaures Mangan-Kalium: Eine Lösung von 20 g stickoxyd-schwefligsaurem Kalium in 300 ccm Wasser wurde mit 11 g Mangansulfat, in 100 ccm Wasser gelöst, umgesetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt, 4-mal mit Wasser gewaschen, 2-mal mit gewöhnl. Alkohol, 1-mal mit gewöhnl. Äther und 1-mal mit absol. Äther gewaschen, trocken gesaugt und im Vakuum-Exsiccator über Kaliumhydroxyd aufgehoben. Das Trocknen mit Alkohol und Äther ist hier nötig, da sich das feuchte Salz beim Trocknen im Exsiccator merkbar zersetzt.

Stickoxyd-schwefligsaures Kobalt-Kalium: Es wurden 15 g in 225 ccm Wasser gelöstes stickoxyd-schwefligsaures Kalium mit

<sup>17)</sup> F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien [1924], S. 110.

<sup>18)</sup> E. Divers u. T. Haga, Journ. chem. Soc. London **69**, 1611 [1896]; F. Raschig, loc. cit.

10 g Kobaltsulfat, die in 100 ccm Wasser gelöst worden waren, umgesetzt. Der Niederschlag war hier nicht so stark wie bei den anderen Salzen, auch setzte schon beim Zusammengeben der Lösungen eine deutliche Gasentwicklung ein. Der Niederschlag wurde möglichst rasch abgesaugt und weiter wie das Mangansalz behandelt.

### Analyse der Doppelsalze.

Die Analyse aller beschriebenen Doppelsalze wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Ermittlung des Stickoxydul-Gehaltes geschah durch Zersetzen des Salzes mit verd. Schwefelsäure und Messung des entwickelten Gases in der Hempelschen Apparatur zur exakten Gasanalyse<sup>19)</sup>. Dabei wurde die Einwaage von etwa 0.5 g im Zersetzungsgefäß mit Wasser angefeuchtet (1–2 ccm) und mit 0.2–1 ccm verd. Schwefelsäure versetzt. Das Anfeuchten soll die Reaktion mildern und verhindern, daß durch die mit der Zersetzung verbundene Temperatur-Erhöhung etwa eine Bildung von Stickoxyd eintritt. Die Sulfat-Bestimmung wurde, nach dem Zersetzen der Salze mit Salzsäure, in der üblichen Weise durch Fällern mit Bariumchlorid ausgeführt. Das Schwermetall wurde durch Fällern mit *o*-Oxy-chinolin nach der Methode von Berg<sup>20)</sup> titrimetrisch ermittelt und im Filtrat des Oxy-chinolin-Niederschlags nach dem Eindampfen und Abrauchen mit konz. Schwefelsäure das Kalium als Sulfat bestimmt. Der Wasser-Gehalt ergab sich indirekt aus der Differenz der so ermittelten Zahlen zu 100.

$K_4Zn(SO_4, N_2O)_3 + 2H_2O$	Ber. K 23.07, Zn 9.64, $SO_4$ 42.50, $N_2O$ 19.48, $H_2O$ 5.31.
	Gef. „ 23.53, „ 9.66, „ 42.39, „ 18.51, „ 5.91.
	„ 23.79, „ 9.59, „ 42.69, „ 19.24, „ 4.69.
$K_4Mn(SO_4, N_2O)_3 + 2H_2O$	Ber. K 23.43, Mn 8.23, $SO_4$ 43.17, $N_2O$ 19.78, $H_2O$ 5.39.
	Gef. „ 24.04, „ 8.06, „ 43.14, „ 19.66, „ 5.10.
	„ 24.19, „ 8.03, „ 42.95, „ 19.43, „ 5.40.
$K_4Co(SO_4, N_2O)_3 + 2H_2O$	Ber. K 23.29, Co 8.78, $SO_4$ 42.91, $N_2O$ 19.66, $H_2O$ 5.37.
	Gef. „ 23.83, „ 9.15, „ 42.78, „ 19.38, „ 4.86.
	„ 23.9, „ 9.00, „ 42.63, „ 19.22, „ 5.25.
$K_2Cd(SO_4, N_2O)_2 + 2H_2O$	Ber. K 15.43, Cd 22.18, $SO_4$ 37.91, $N_2O$ 17.37, $H_2O$ 7.11.
	Gef. „ 15.82, „ 21.76, „ 37.45, „ 17.32, „ 7.65.
	„ 15.74, „ 21.92, „ 37.46, „ 17.3, „ 7.58.

### Herstellung von stickoxyd-schwefligsaurem Thallium.

42 g Thalliumnitrat wurden in 500 ccm Wasser, dem 4 ccm 4-n. Kalilauge zugesetzt worden waren, gelöst und zu einer Lösung von 25 g stickoxyd-schwefligsaurem Kalium in 300 ccm Wasser, die ebenfalls in derselben Weise wie das Thalliumsalz alkalisch gemacht worden war, gegossen. Es schied sich sofort ein intensiv gelber Niederschlag ab, der sich sehr rasch zu Boden setzte und aus etwa 2 l 80° warmem, mit etwas Kalilauge versetztem Wasser umkrystallisiert wurde<sup>21)</sup>. Nach dem Absaugen und 4-maligem Waschen mit kaltem Wasser wurde das Präparat im Vakuum-Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

<sup>19)</sup> W. Hempel, Gasanalytische Methoden [1913], S. 53.

<sup>20)</sup> R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 171, 321 [1927], **76**, 191 [1929].

<sup>21)</sup> Es empfiehlt sich dabei, das Salz in dem schon vorher erwärmten Wasser zu lösen, da sonst durch zu langes Erwärmen des Salzes mit dem Wasser beträchtliche Verluste entstehen können.

Bei der Analyse wurde der Stickoxydul-Gehalt in derselben Weise wie bei den Doppelsalzen bestimmt, wobei die Einwaage etwa 1.3 g betrug. Der Thallium-Gehalt wurde nach der Methode von Kolthoff<sup>22)</sup> durch Titration mit Kaliumbromat, der Schwefel-Gehalt, nach dem Zersetzen mit Salzsäure, durch Fällung mit Bariumchlorid ermittelt.

$\text{Ti}_2\text{SO}_4\cdot\text{N}_2\text{O}$ . Ber. Ti 74.48,  $\text{SO}_4$  17.5,  $\text{N}_2\text{O}$  8.02.  
Gef. „ 74.01, 74.1, „ 17.49, 17.58, „ 7.93, 7.89.

Auch das aus Thalliumsulfid und Stickoxyd hergestellte Präparat ergab einen Thallium-Gehalt von 74.6%.

## 220. Lothar Birckenbach und Joseph Goubeau: Der Raman-Effekt als Grundlage einer organischen Spektralanalyse (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 9. Juni 1932.)

Die Tatsachen, daß jeder organischen Substanz ein bestimmtes, charakteristisches Raman-Spektrum zukommt, und daß das Spektrum eines Gemisches sich in den allermeisten Fällen durch Übereinanderlagerung der Spektren der Bestandteile bildet, geben die Möglichkeit, den Raman-Effekt für analytische Aussagen zu verwerten, worauf von verschiedener Seite hingewiesen wurde. Manchmal auftretenden Abweichungen von der reinen Superposition der Spektren, die das Prinzip nicht berühren, — sei es durch Erscheinen neuer, im Spektrum der Rein-Substanzen nicht enthaltener Linien<sup>1)</sup>, sei es durch Verschiebungen oder durch Intensitäts-Änderungen an sich vorhandener Linien<sup>2)</sup> — muß indessen Rechnung getragen werden, bevor aus dem Spektrum eines noch nicht untersuchten Gemisches analytische Folgerungen gezogen werden. Das Raman-Spektrum wurde auch schon zum analytischen Nachweis verwertet, z. B. von R. Lespieau, M. Bourguet und R. L. Wakeman<sup>3)</sup> zur Auffindung von Äthylen-Verbindungen bis herab zu einem Gehalt von 2.4 % in Cyclopropanen, mit Hilfe eines Mikro-photometers herab bis zu 1.3 %, und zur Bestimmung der verschiedenen Terpene<sup>4)</sup>.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, ein praktisches, allgemein anwendbares, qualitatives und quantitatives Verfahren zur Analyse organischer Flüssigkeits-Gemische und Lösungen und zur Bestimmung des Reinheits-Grades von Einzelstoffen mit Hilfe des Raman-Effektes auszubilden. Die Quantität ist faßbar durch die Intensität der Linien. Hierüber liegt bis jetzt nur die Feststellung von E. A. Crigler<sup>5)</sup> vor, daß mit

<sup>22)</sup> J. M. Kolthoff, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **41**, 189 [1922].

<sup>1)</sup> B. Trumphy, *Ztschr. Physik* **68**, 675 [1931]; P. Krishnamurti, *Indian Journ. Physics* **6**, 401 [1931].

<sup>2)</sup> K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*, S. 136 u. ff. Auch wir konnten an Lösungen von Perchloraten in verschiedenen Mitteln beträchtliche Verschiebungen der Linien feststellen, worauf wir, da nicht zum vorliegenden Thema gehörig, an anderer Stelle zurückkommen.

<sup>3)</sup> *Compt. rend. Acad. Sciences* **193**, 238 [1931].

<sup>4)</sup> G. Dupont, P. Daure u. J. Allard, *Bull. Soc. chim. France* [4] **49**, 1401 [1931]; Dupont, Daure, Allard u. J. Levy, *Bull. Inst. Pin.* [3] 271 [1931] und *Chim. et Ind.* **27**, 630 [1932].

<sup>5)</sup> *Physical Rev.* **38**, 1387 [1931].