

und in beiden Fällen bestätigt die Hypothese die Erfahrung. Ich glaube, dass auch in dieser Beziehung keine Differenz zwischen Hrn. Lothar Meyer und mir besteht.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1871.

58. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Schwefelstickstoffsäuren (Sulfoxyazosäuren).

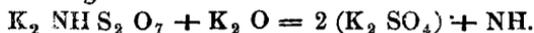
(Eingegangen am 25. Febr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nachdem von Ihrem Herrn Correspondenten über die Chemie auf der Innsbrucker Naturforscherversammlung in diesen Berichten II. S. 607 der erste Theil meiner Untersuchungen über die sogenannten Schwefelstickstoffkörper bereits kurz mitgetheilt ist, so scheint es mir nicht ungeeignet, daran anknüpfend, Ihnen ein gedrängtes Referat über meine weiteren Untersuchungen dieses interessanten Gegenstandes vorzulegen.

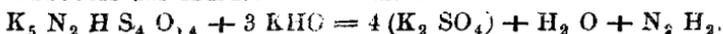
Zunächst unterscheide ich neben den Sulfammonsäuren, wie ich die Säuren der in meiner früheren Arbeit beschriebenen Schwefelstickstoffsalze bezeichnet habe, eine zweite Klasse von Säuren, die ich entsprechend ihrer Zusammensetzung Sulfoxyazosäuren nenne, da in ihnen entschieden der Stickstoff noch theilweise mit Sauerstoff direkt verbunden ist. Von hierher gehörigen Verbindungen habe ich bis jetzt die folgenden 4 Salze genauer untersucht:

1) Disulhydroxyazosäures Kali: $(\text{NOH})_2 (\text{SO}_3 \text{K}) + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Es bildet harte, durchsichtige, glänzende, farblose Krystalle von oft $\frac{1}{4}$ Zoll Länge, die als sehr stark verlängerte Octaëder, jedoch meist mit abgerundeten stumpfen Winkeln erscheinen, so dass ihre Form auf's Lebhafteste an die Form von Wetzsteinen erinnert. In kaltem Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich, im warmen Wasser dagegen löst es sich in ziemlicher Menge. Beim Erwärmen seiner Lösung über 60°C . erfolgt schnell Zersetzung, indem saures schwefelsaures Kali und ein neues Schwefelstickstoffsalz gebildet wird; demselben Zerfall ist die Verbindung auch im festen, krystallisirten Zustande ungemein ausgesetzt, und namentlich wenn die Krystalle ganz rein, besonders von jeder Spur anhaftenden Kali's frei sind, kann man sie in der Regel selbst im luftleeren Raum nicht länger als 2—3 Stunden aufbewahren, ohne dass sie zu einer undurchsichtigen, sauren Masse zerfallen. Interessant ist, dass durch Gegenwart von Kalihydrat ihre Beständigkeit erhöht wird, dass man z. B. nach Zusatz von Kali ihre wässrige Lösung längere Zeit ohne Zersetzung kochen kann. Zusatz von einem Tropfen freier Säure bewirkt dagegen, selbst in ganz verdünnten, kalten Lösungen, augenblicklich den Zer-

fall. Beim Erhitzen der lufttrocknen Krystalle erfolgt, besonders bei raschem Steigen der Temperatur, schon zwischen 80—90° C. in der Regel plötzliche Zersetzung, die unter Ausgabe saurer Dämpfe verpuffungsartig auftritt. Durch Glühen mit Basen wird nur $\frac{1}{2}$ des Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak erhalten, genau nach der Gleichung:



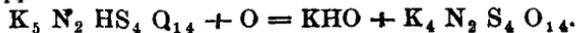
2) Sulfazotinsaures Kali: $(NH \cdot NO_2 \cdot K) \cdot 4 (SO_3 \cdot K) = K_5 N_2 H S_4 O_{14}$ krystallisirt in farblosen, durchsichtigen rhombischen Tafeln, die sich beim Erkalten concentrirter, heisser Lösungen geru zu treppenartigen Aggregaten aneinander lagern. Sie enthalten kein Krystallwasser und können bis über 120° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim längeren Aufbewahren (nach 5—6 Wochen) verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und zerfallen dann allmählig unter Annahme saurer Reaction. In kochendem Wasser unzersetzt löslich mit stark alkalischer Reaction, können sie sieben bis achtmal umkrystallisirt werden, ohne sich zu zersetzen. Nur nimmt beim längeren Behandeln mit heissem Wasser ihr Kaligehalt etwas (1—1.5%) ab. Beim Erhitzen über 150° C. und ebenso beim Zusammenkommen mit concentrirten Säuren entwickeln sie Stickoxyd. — Durch Destillation mit Natronkalk wird nur $\frac{1}{2}$ des Stickstoffs als Ammoniak erhalten!



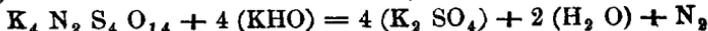
Verdünnte Säuren zersetzen die Krystalle und ihre wässrige Lösung schnell unter Bildung von Schwefelsäure.

Behandelt man die wässrige Lösung des sulfazotinsauren Kali's mit Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd oder Silberoxyd, bei mässiger Wärme (40—50° C), so färbt sie sich intensiv blau, indem eine neue Sulfoxyazosäure entstanden ist, nämlich:

3) Oxydsulfazotinsaures Kali: $(N_2 \cdot O_2) \cdot 4 (SO_3 \cdot K) = K_4 N_2 S_4 O_{14}$.

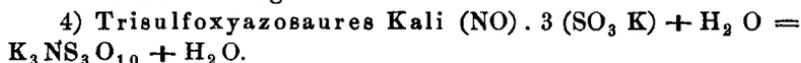


Aus der violett-blauen Lösung krystallisirt das Salz wasserfrei in intensiv gelbgefärbten Krystallnadeln. Dieses Salz ist ungemein unbeständig. Beim Erwärmen, auf Zusatz eines Tropfens freier Säure, beim Hineinfallen von Staub etc. verliert die blaue Lösung ihre Färbung; ebenso zersetzen sich die gelben Krystalle sehr leicht, oft ohne dass sich ein specieller Grund dafür auffinden lässt; dabei entwickeln sich Gase, unter denen jedenfalls Stickoxyd sich befindet. Natürlich erfolgt die gleiche Zersetzung beim Erhitzen der Krystalle. Mit Natronkalk entwickeln die Krystalle beim Glühen stets Ammoniak, obgleich man das nicht erwarten sollte, denn:



und zwar wird gerade $\frac{1}{2}$ des Stickstoffgehaltes als Ammoniak

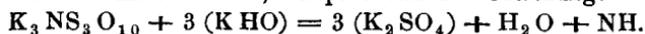
entbunden. Bei allen diesen Zersetzungen entsteht zunächst aus dem oxysulfazotinsaurem Kali ein neues Schwefelstickstoffsalz, wobei $\frac{1}{4}$ des Schwefelgehaltes als schwefelsaures Kali und die Hälfte des Stickstoffs, je nach der Natur der Reaction, wie es scheint, in verschiedener Form austritt. Und damit erklärt sich denn nun auch diese scheinbare Anomalie der Ammoniakentwicklung beim Glühen mit Kali. Das so entstehende Salz nenne ich entsprechend seiner Zusammensetzung:



Seine Bildung erfolgt, von genauerer Angabe der entstehenden Stickstoffverbindungen abgesehen, nach der Gleichung:

$$2 (\text{K}_4 \text{ N}_2 \text{ S}_4 \text{ O}_{14}) + \text{H}_2 \text{ O} = 2 (\text{KHSO}_4) + 2 (\text{K}_3 \text{ NS}_3 \text{ O}_{10}) + \text{N}_2 \text{ O.}$$

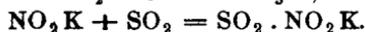
Dieses Salz krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, farblosen, meist sehr regelmässig ausgebildeten rhombischen Tafeln, die 1 Molecül Krystallwasser, das bei 100° C. leicht entweicht, enthalten. Das Salz gehört zu den beständigeren Schwefelstickstoffverbindungen, löst sich in kochendem Wasser unverändert und kann daraus öfters umkrystallisirt werden. Beim Glühen mit Kali tritt genau $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak auf, entsprechend der Gleichung:



Das Speciellere über die Darstellungsweise, namentlich der beiden ersteren Sulfoxyazosalze anzugeben, würde mich hier zu viel zu langen Auslassungen führen, und ich muss dafür auf meine ausführliche Abhandlung, die im Märzheft der Ann. Ch. Pharm. erscheinen wird, verweisen. Nur das Eine möchte ich hervorheben, dass diese Sulfoxyazoverbindungen sicher nicht direkt bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf salpetrigsaures Kali sich bilden, sondern dass ihnen ganz gewiss eine ganze Reihe von andern Salzen vorausgeht. Derartige primäre Produkte habe ich bis jetzt leider noch nicht genauer studiren können, weil immer nur Gemenge derselben entstehen und aus diesen Gemengen die einzelnen Salze zu isoliren nicht gelingt, da sie sich schon beim Behandeln mit kaltem Wasser verändern. Uebrigens ist es mir wenigstens gelungen, für 2 derartige Gemenge primärer Produkte die Bildungsbedingungen genau zu fixiren, und aus diesen eben sind die oben beschriebenen Salze dargestellt.

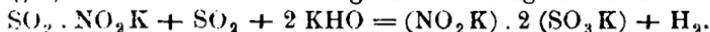
Im Allgemeinen ferner glaube ich, dass nach den vorliegenden Thatsachen die Erklärung für die gegenseitige Einwirkung der schwefeligen Säure auf salpetrigsaures Kali keine Schwierigkeiten mehr bieten kann. Es ist eben ein einfacher Reduktionsprocess der salpetrigen Säure, nur dass dabei nicht Ammoniak gebildet wird, sondern ehe die Reduktion so weit gegangen ist, das mehr oder weniger reducirte Produkt aus der salpetrigen Säure mit den durch Oxy-

dation aus der schwefligen Säure entstandenen Gruppen ($\text{SO}_3 \text{K}$) in Verbindung tritt. So sind also die Sulfoxyazosäuren Vorstufen der Sulfammonsäure und man kann sie in der That, wie ich nachgewiesen habe, durch weitere Reduktion mit schwefliger Säure (wahrscheinlich auch noch auf anderen Wegen) in die letztere überführen. Die zuerst entstehenden Verbindungen, die ich noch nicht isoliren konnte, sind dann nach diesem Gedankengang Vorstufen der Sulfoxyazosäuren, in welchen die Stickstoffgruppe gewissermassen noch der salpetrigen Säure näher steht, als in den letzteren. Allein ich glaube, dass für diese interessanten Reactionen zwischen salpetriger und schwefliger Säure doch nicht allein der Reducationsvorgang in Betracht zu ziehen ist, sondern dass auch, wie ich schon früher hervorhob, die Valenzbeziehungen resp. der Valenzwechsel wenigstens des Stickstoffs in Betracht gezogen werden muss. Damit allerdings gelangen wir zu einem heiklen Punkt, zu der Valenzfrage des Stickstoffs selbst, die in neuerer Zeit, wie es scheint, als eine Art *noli me tangere* mehr und mehr umgangen zu werden pflegt. Ich will gestehen, dass ich mich mit der Ansicht von der wechselnden Valenz des Stickstoffs selbst erst seit meinen genaueren Studien über die Schwefelstickstoffkörper befreundet habe, für deren Auffassung mir die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff geradezu absolut nothwendig erscheint. Wenn ich mich also für den Stickstoff als einen Anhänger der Lehre von der wechselnden Valenz bekenne, so muss ich jedoch ausdrücklich hinzufügen, dass ich damit durchaus nicht die Berechtigung, diese Annahme der wechselnden Valenz auf alle Elemente auszu dehnen, anerkenne, dass ich für den Kohlenstoff z. B. die Annahme der Zweiwerthigkeit seines Atomes als ebenso unbewiesen wie unnöthig entschieden verwerfe. Jedoch ich verliere mich beinahe in meinem eigentlichen Thema fern liegende Erörterungen. Meine Absicht war nur, zu zeigen, wie ich mir die Introduction, wenn ich so sagen darf, zu dem Process zwischen salpetriger und schwefliger Säure, also zur Bildung der verschiedenen Klassen von Schwefelstickstoffkörpern denke. Wie die salpetrigsauren Salze bekanntlich grosse Neigung haben, durch Sauerstoffaufnahme in salpetersaure überzugehen, also ihren dreiwertigen Stickstoff in fünfwerthigen umsetzen, so kann demselben Streben beim Einleiten von schwefliger Säure in Lösungen salpetrigsaurer Salze Genüge geleistet werden, zunächst durch Addition der Gruppe (SO_2). So erscheinen mir die in den folgenden Gleichungen ausgedrückten Vorgänge in vieler Hinsicht als analog:



Und ich halte es sicher für keine gewagte Hypothese, eine solche

Schwefelstickstoffverbindung unter den zuerst sich bildenden Producten der Reaction von schwefliger Säure auf salpétrigsaures Kali zu vermuthen. Unter günstigen Bedingungen lässt sich dieses Salz vielleicht ganz leicht isoliren. In den Versuchen, wie ich sie bis jetzt ausgeführt habe, nämlich bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat, wird ein solcher Körper natürlich nicht lange bestehen können, sondern es wird das freie Kali einwirken, und da gleichzeitig neue Mengen schwefliger Säure eingeleitet werden, so wird sich auch von dieser vielleicht zunächst ein weiteres Molecül theiligen, dann könnte sich die folgende Gleichung realisiren:



Mit dieser intermediären Wasserstoffentwicklung wäre nun in der That die directe Einleitung zum Reductionsprocess gegeben; den Wasserstoff selbst kann man sich dann weiter in den verschiedensten Weisen, entweder auf das neugebildete Salz, oder auf die ihm vorhergehende Verbindung ($\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2\text{K}$), oder endlich auf salpétrigsaures Kali, mit oder ohne gleichzeitige Mitwirkung neuer schwefliger Säure, wirkend denken. Man wird sich wahrscheinlich mit den combinirtesten Annahmen nicht leicht ein complicirteres Bild von diesen Vorgängen machen, als es in der Wirklichkeit denselben entspricht.

Trotz der Mühe, die ich mir gegeben habe, die vorstehende Mittheilung möglichst kurz zusammenzudrängen, fürchte ich fast, die Grenze des den einzelnen Mittheilungen in diesen Berichten gestatteten Raumes beinahe überschritten zu haben. Ich ziehe es daher vor, meinen weiteren Bericht über eine dritte Klasse von Schwefelstickstoffkörpern für eine spätere Sitzung unserer Gesellschaft zu verschieben.

Freiburg i. B., 23. Februar 1871.

59. A. Fleischer: Ueber die isomere Modification des Schwefelcyankaliums.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 1. März.)

Wenn schon durch die Theorie eine isomere Modification des Sulfocyankaliums prognosticirt wurde, so konnte die Existenz dieser Verbindung durch die classischen Untersuchungen Prof. Hofmann's „über die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäure“ geradezu als sicher betrachtet werden.

Trotzdem gelang es bekanntlich bis jetzt nicht, diese Verbindung darzustellen. Ich bin nun in der angenehmen Lage, diese Lücke ausfüllen zu können, indem ich in Folgendem in kurzen Zügen die Haupt-eigenschaften dieses interessanten Körpers mittheile.