

Saccharin (Fahlberg) entzündet sich beim Verreiben mit Natrium unter Abscheidung von Kohle und der Rückstand enthält Natriumthiosulfat und Natriumcyanid.

Der Stickstoff der Amidoverbindungen zeigt also auch bei dieser Reaction einen anderen chemischen Charakter, als der Stickstoff der Pyridin- und Chinolinderivate.

Wie ersichtlich, sind die Erscheinungen, welche beim Verreiben des Natriums mit anderen Körpern auftreten, interessant genug, um zu weiteren, eingehenderen Studien in dieser Richtung aufzumuntern, und ich behalte mir daher weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor, bis ich in der Lage sein werde, ein vollständiges Versuchsmaterial sammeln zu können.

Teschen, im October 1890.

517. A. Fock und K. Klüss: Pyroschwefligsaures Ammonium.

(Eingegangen am 30. October.)

Bekanntlich sind fast alle Ammoniumsalze mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph. Einige bemerkenswerthe Ausnahmen scheinen indessen bei den Säuren des Schwefels vorzukommen. Zwischen den neutralen schwefelsauren Salzen des Kaliums und des Ammoniums besteht freilich noch eine recht vollkommene Isomorphie, aber bei den sauren Salzen tritt dieselbe wenigstens in dem äusseren Habitus der Krystalle nicht mehr scharf zu Tage.

Von den übrigen Säuren des Schwefels steht der Schwefelsäure wohl am nächsten die Thioschwefelsäure. In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir nun gezeigt, dass zwischen der Kalium- und der Ammoniumverbindung dieser Säure gleichfalls von keiner Isomorphie im engeren Sinne mehr die Rede sein kann, und ebenso wurde schon vordem²⁾ von uns dargethan, dass zwischen den unterschwefelsauren Salzen der genannten Alkalien keinerlei krystallographische Beziehungen existiren.

Auch bei den schwefligsauren Verbindungen des Kaliums und des Ammoniums scheint nach den Untersuchungen von Marignac³⁾ und Rammelsberg eine Aehnlichkeit in der Krystallform nicht zu

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3096.

²⁾ Zeitschr. für Kryst. 14, 340.

³⁾ Rammelsberg, Handbuch der kryst. Chemie I.

bestehen, doch konnten in dieser Beziehung noch Zweifel aufkommen, namentlich, da das pyroschweflige Ammonium bisher nur recht unvollkommen bekannt war. Es ist uns nun gelungen, das letztere Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ von Neuem in messbaren Krystallen darzustellen und daran nachzuweisen, dass es mit dem gleich zusammengesetzten Kaliumsalz, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, der Form nach keinerlei Aehnlichkeit besitzt.

Man erhält das pyroschweflige Ammonium, wenn man in eine concentrirte Ammoniakflüssigkeit bei gleichzeitigem Abkühlen so lange schweflige Säure leitet, bis die den pyroschwefligsauren Salzen eigenthümliche Gelbfärbung eintritt. Durch Verdunsten einer solchen Lösung im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure wurden grosse leicht zerfliessliche Krystalle erzielt, deren chemische Analyse die nachstehenden Zahlen lieferte:

	Ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$		Gefunden
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	28.89	28.54 pCt.
2S O_2	128	71.11	69.79 »
	180	100.00	

Die starke Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Gehalt an schwefliger Säure ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die Krystalle an der Luft sofort schweflige Säure abgeben.

Die krystallographische Untersuchung des Salzes ergab folgendes:

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0.3939 : 1 : 0.4770.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty, \quad m = \{110\} \infty P \quad \text{und} \quad q = \{011\} \check{P} \infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 10 mm lang und 4 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrscht vielfach das Brachypinakoid stark vor, so dass einzelne Individuen besser als dick tafelförmig zu charakterisiren sind. Sämmtliche Krystallflächen werden in wenigen Minuten durch Zersetzung matt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 44^\circ 20'$	—	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 51^\circ 0'$	—	—
$q : m = (011) : (110) = 81^\circ 12'$	—	80° 51'

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a.

$$2E = 57^\circ \text{ in Glas für Natriumlicht.}$$

Dispersion der Axen stark und zwar $\rho > \nu$.

Das pyroschwefligsaure Kalium ($K_2S_2O_5$) gehört nach den Untersuchungen von Marignac dem monosymmetrischen Systeme an und hat die Constanten $a:b:c = 1.4628:1:1.2227$; $\beta = 48^\circ 15'$. Falls nicht eine Dimorphie vorliegt, können somit krystallographische Beziehungen zwischen diesem Salze und der gleich zusammengesetzten Ammoniumverbindung nicht bestehen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

518. C. Stoehr: Ueber das β -Methylpyridin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Einklang mit unseren theoretischen Anschauungen, welche in der Körner'schen Formel ihren bildlichen Ausdruck finden, hatten wir es bislang in der Pyridinreihe mit drei isomeren Monosubstitutionsderivaten zu thun, entsprechend der Anzahl von Biderivaten des Benzols. Nun will Ladenburg¹⁾ Thatsachen gefunden haben, welche diese unsere seitherigen Anschauungen wesentlich zu modificiren geeignet wären, welche ihn bestimmt haben zur Annahme eines vierten isomeren Methylpyridins, eines von dem synthetischen β -Picolin verschiedenen β' -Picolins (aus Strychnin). Diese Thatsachen, auf welche Ladenburg sich stützt, sind aber nichts Neues, sind nichts Anderes, als was ich bereits vor längerer Zeit an dieser Stelle mitgetheilt habe²⁾, ohne freilich gleich so gewagte Schlüsse daraus zu ziehen. Neben einigen anderen Differenzen war mir namentlich und in erster Linie auffällig der nicht unbeträchtliche Siedepunktunterschied zwischen meinem aus Strychnin erhaltenen β -Picolin und der nach Zanoni's Methode aus Glycerin, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid erhaltenen synthetischen Base. Ich dachte gerade nicht ängstlich, doch conservativ genug, diese meine Beobachtungen erst noch einmal einer gründlichen Prüfung zu unterziehen, bevor ich theoretische Speculationen daran knüpfen mochte. Die Untersuchungen waren vielfach langwierig und zeitraubend, namentlich auch hinsichtlich der Beschaffung des Materiales. Wenn nun inzwischen Ladenburg bei Wiederholung meiner Arbeit meine früheren Resultate bestätigt fand, so muss ich dennoch dieselben heute berichtigen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2688.

²⁾ Diese Berichte XX, 810 und 2727.