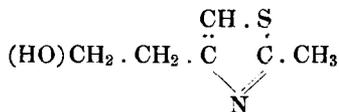


analog der Ladenburg'schen Alkine als Dimethylthiazolylalkin bezeichnen möchte. Ihre Constitution ist



Analyse des Platindoppelsalzes: Ber. für  $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_6\text{H}_9\text{NSOHC})$ .

Procente: C 21.70, H 3.00, Pt 27.98.

Gef. » » 21.40, » 2.90, » 27.94.

Das Platinsalz wurde nun durch Schwefelwasserstoff zerlegt und so das salzsaure Salz dargestellt. Dasselbe krystallisirt in langen farblosen, fächerförmig gruppirtten Nadeln. Da dieselben stark hygroskopisch sind, waren sie für eine Analyse ungeeignet.

Das Goldsalz des Alkins fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, erstarrt aber schon nach kurzer Zeit zu schönen, goldgelben Nadeln, die bei  $136^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem salzsäurehaltigen Wasser löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{NSO} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 14.93, H 2.07, Au 40.71.

Gef. » » 14.82, » 2.36, » 40.77.

In Kürze hoffe ich auf diesem Gebiete weitere Mittheilungen zu machen, bitte daher mir dasselbe für einige Zeit zu reserviren.

#### 194. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren IV<sup>1)</sup>.

##### Anorganische Halogenstickstoffe.

(Eingegangen am 13. März.)

##### Jodstickstoffe.

In den Lehrbüchern wird meist angegeben, dass bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak sich Jodammonium und Jodstickstoff bilden. In einer unlängst erschienenen Abhandlung bemüht sich Szuhay<sup>2)</sup> zu beweisen, dass diese beiden Körper auch die einzigen Einwirkungsproducte von Jod auf Ammoniak sind. Die Sachlage ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3617; 26, 423 und 985.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1933. Leider erwähnt Szuhay in seiner historischen Einleitung nicht die neuesten und wichtigsten Arbeiten über Jodstickstoff: von Mallet, Raschig, Guyard, Willgerodt. Meine früheren Abhandlungen scheinen dem Autor auch unbekannt geblieben zu sein.

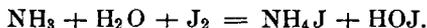
jedoch eine andere. Schon Schönbein<sup>1)</sup> vermuthete, dass in der ersten Phase der Reaction Jodammonium und unterjodigsäures Ammonium entstehen und dass letzteres alsdann Jodstickstoff liefere. Bis in die neueste Zeit war die unterjodige Säure jedoch weder in freiem Zustande noch auch in Form von Derivaten bekannt, und ihre Existenz konnte nur auf Grund verschiedener Ueberlegungen vermuthet werden; nunmehr ist es jedoch möglich geworden, das Verhalten der unterjodigen Säure zu studiren. Wie ich gezeigt habe<sup>2)</sup>, sind das von A. Bunge erhaltene Jodylsuccinimid,  $C_2H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NJ$ , und das von mir erhaltene Jodylacetamid sehr charakteristische Anhydride der unterjodigen Säure. Es hat sich erwiesen, dass eine neutrale Jodkaliumlösung ein treffliches Reagens auf unterjodige Säure ist, indem aus ersterer, wenn sie im Ueberschuss vorhanden, selbst in Gegenwart von Alkali freies Jod ausgeschieden wird.



Das überschüssige Jodkalium verzögert die Einwirkung des Alkalis auf das Jod (auf dieses Factum hat schon Schönbein hingewiesen).

Dieses Verhalten gegen Jodkalium ermöglichte mir, den Bildungsvorgang beim Jodstickstoff eingehender zu untersuchen.

Bei der Einwirkung einer starken Jodlösung (in Jodkaliumlösung oder in Alkohol) scheidet sich momentan Jodstickstoff aus. Giesst man jedoch eine verdünnte Jodlösung in Ammoniak, so verschwindet die braune Färbung und es resultirt eine durchsichtige Lösung, die Jodammonium und unterjodige Säure enthält. Diese erste Phase der Reaction verläuft nach der Gleichung:



Hat man wenig Jod zugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar, vergrössert man die Menge allmählich, so tritt ein Moment ein, wo die Flüssigkeit nach einigem Stehen sich trübt und Jodstickstoff sich als braunes Pulver ausscheidet. Die Ausscheidung erfolgt um so rascher, je mehr Jod zugesetzt wurde. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Flüssigkeit vor dem Ausscheiden von Jodstickstoff mehr unterjodige Säure enthält, als nach demselben. Die Differenz ist um so grösser, je mehr Jodstickstoff sich ausgeschieden hat; es folgt daraus, dass die Bildung des Jodstickstoffs auf Kosten der unterjodigen Säure vor sich geht. Man kann die Bildung von verschiedenen Jodstickstoffen durch folgende Gleichungen ausdrücken.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 84, 387 und 392.

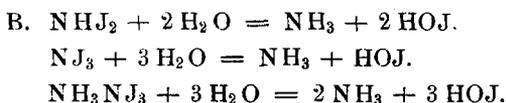
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 985.

- A. a)  $2 \text{NH}_3 + 3 \text{HOJ} = \text{NH}_3 \cdot \text{NJ}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .  
 b)  $\text{NH}_3 + 2 \text{HOJ} = \text{NHJ}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .  
 c)  $\text{NH}_3 + 3 \text{HOJ} = \text{NJ}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

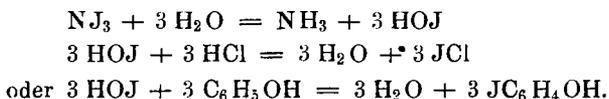
Oben ist gesagt worden, dass die Bildung von Jodstickstoff um so schneller erfolgt, je mehr Jod zur Reaction genommen wurde. Auf die Bildung dieses Körpers wirkt auch die Concentration der Lösung, sowie die Temperatur ein. Wenn die Lösung des Jods in Ammoniak mit Wasser verdünnt wird, so geht die Ausscheidung von Jodstickstoff in geringerem Maasse von statten und bei stärkerer Verdünnung bildet sich überhaupt kein Jodstickstoff mehr. Erwärmung verhindert dabei die Bildung dieses Körpers, während Abkühlung dieselbe beschleunigt. Wenn man ein Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit, in der eine geringe Menge Jodstickstoff enthalten ist, in warmem Wasser vorsichtig erwärmt, so wird der Jodstickstoff allmählich gelöst. Beim Abkühlen der Flüssigkeit in Schnee scheidet sich wieder Jodstickstoff aus. Diese Reaction führt zur Annahme, dass der Jodstickstoff unter Bildung von unterjodiger Säure in Lösung gehen kann.

Diese Voraussetzung erwies sich als vollkommen berechtigt: Jodstickstoff löst sich allmählich in einem grossen Ueberschuss von Ammoniak und die klare Flüssigkeit enthält unterjodige Säure.

Die Reaction A kann also auch in umgekehrter Richtung erfolgen:

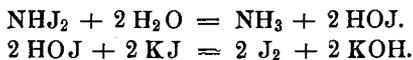


Für das Zerfallen der Jodstickstoffe unter dem Einfluss von Wasser in Ammoniak und unterjodige Säure spricht auch eine ganze Reihe schon längst bekannter Thatsachen. Einerseits ist es bekannt, dass der Jodstickstoff bei vielen Reactionen mit grosser Leichtigkeit in Ammoniak zerfällt, sogar z. B. bei der Einwirkung von Wasser und Alkalien. Andererseits zeigen diese Körper Reactionen, welche man der unterjodigen Säure zuschreiben muss. Zu diesen muss man rechnen ihre oxydirenden Wirkungen, das Ausscheiden von Sauerstoff aus Wasserstoffsperoxyd, die Bildung von Monochlorjod bei Einwirkung von Salzsäure, die Jodirung von aromatischen Verbindungen (der Phenole, Willgerodt) etc. Die letzten zwei Reactionen, an und für sich schwer erklärbar, werden vollkommen verständlich, wenn man annimmt, dass anfangs aus den Jodstickstoffen unterjodige Säure gebildet wird:



Ich führte noch zwei für die unterjodige Säure besonders charakteristische Reaction aus, und zwar: die Jodkalireaction und die Reaction des Zerfalls der unterjodigen Säure in Jod und Jodsäure.

Wenn die Reaction B richtig ist, so giebt die bei Einwirkung der Jodstickstoffe auf eine neutrale Jodkalilösung beim Zerfall gebildete unterjodige Säure mit Jodkali Jod und Aetzkali. Als Resultat erhält man Ammoniak, Jod und Aetzkali.



Eine solche Voraussetzung erwies sich als richtig. Die verschiedenen Jodstickstoffe lösen sich mehr oder weniger leicht in einer wässrigen neutralen Jodkalilösung unter Bildung von Ammoniak, Jod und Aetzkali.

In meiner früheren Abhandlung habe ich von der Unbeständigkeit der unterjodigen Säure und ihrem Zerfall in Jod und Jodsäure gemäss der Gleichung:



geredet.

Einen ähnlichen Zerfall muss die unterjodige Säure, welche beim Zerfall der Jodstickstoffe erhalten wird, erleiden (Gleichung B.) Wenn der Zerfall in saurer Lösung vor sich geht, so wird das Ammoniak neutralisirt und man erhält in den Reactionsproducten auf 1 Mol. Jodsäure 4 Atome Jod. Dieses gilt für alle Jodstickstoffe.

Die Zersetzungsproducte des Jodstickstoffs in angesäuertem Wasser sind auch noch von Serullas qualitativ untersucht worden. Mir blieb es nur übrig, zu beweisen, dass in saurer Lösung auf 1 Molekül Jodsäure 4 Atome Jod kommen.

Diese Aufgabe erwies sich als eine äusserst schwierige, insofern besonders, als neben der Hydratation auch ein Zerfall des Jodstickstoffs in Jod und Stickstoff erfolgte. Die letztere Reaction lässt sich jedoch bei strenger Einhaltung folgender Bedingungen vermeiden: 1) Die Menge der zur Zersetzung in Anwendung kommenden Säure muss eine möglichst geringe sein; 2) die Menge des Wassers muss so bemessen werden, dass sämtliches freigewordene Jod sich lösen kann, und 3) der Jodstickstoff muss ein möglichst feines Pulver darstellen. Besonders wichtig ist die Beobachtung der letzteren Bedingung. Zur Zersetzung wurde Schwefelsäure genommen, mit Ausnahme von zwei Fällen, in welchen Essigsäure zur Anwendung kam, wobei eine vollkommen analoge Reaction eintrat. Die Menge des Jods und der Jodsäure wurde auf doppeltem Wege bestimmt. Einmal wurde das Jod in Jodkalilösung destillirt und darauf mit Natriumthiosulfat titrirt. Im Rückstande wurde die Jodsäure nach der Menge des aus der angesäuerten Jodkalilösung ausgeschiedenen Jods bestimmt. Im

andern Falle wurde das Jod direct in der Flüssigkeit bestimmt, nach Neutralisation der Schwefel- und Jodsäure durch kohlenaures Calcium. Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Berücksichtigt man, dass die Arbeit mit einer so unbeständigen Substanz wie Jodstickstoff vorgenommen wurde, und dass auf das Resultat der Bestimmungen viele ungünstige Umstände einwirken, so kann man von den ausgeführten Bestimmungen keine grosse Genauigkeit erwarten. Deshalb habe ich mich mit folgenden Resultaten begnügt.

Auf ein Molekül Jodsäure kommen in den Zersetzungsproducten des Jodstickstoffs:

bei der Bestimmung nach der ersten Methode:

4.15, 4.60, 4.31, 3.60, im Mittel 4.16 Atome Jod;

bei der Bestimmung nach der zweiten Methode:

4.57, 4.12, 3.71, 4.28, 3.80, im Mittel 4.09 Atome Jod.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass bei dieser Zersetzung das Verhältniss des freigewordenen Jods zur gebildeten Jodsäure dasselbe ist, wie bei der Zersetzung der unterjodigen Säure, d. i. auf 1 Molekül Jodsäure 4 Atome Jod.

Es ist also ersichtlich, dass die Jodstickstoffe aus Ammoniak und unterjodiger Säure gebildet werden und dass sie bei der Zersetzung wieder in diese Körper zerfallen. Diese Zersetzung und Bildung ist von Erscheinungen begleitet, welche denjenigen völlig analog sind, die wir bei der Bildung und dem Zerfall der zusammengesetzten Aether und Säureamide beobachten. Wie bei den letzteren, so wird auch bei den Jodylamiden eine gewisse Reactionsgrenze beobachtet, die von der Quantität der angewandten Körper, der Concentration der Lösungen, der Temperatur und andern Bedingungen abhängt. Alles dieses weist darauf hin, dass die Jodstickstoffe Amide der unterjodigen Säure sind und dass sie nach der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur folgende Benennungen erhalten sollten:

Sesquijodylamid ( $\text{NH}_3\text{NJ}_3$ ), Dijodylamid ( $\text{NHJ}_2$ ) und Trijodylamid ( $\text{NJ}_3$ ).

Die Mannigfaltigkeit der die Bildung und Zusammensetzung der Jodstickstoffe beeinflussenden Bedingungen macht es verständlich, warum die Untersuchungen verschiedener Forscher bei gleicher Methode in ihren Resultaten nicht übereinstimmen.

#### Chlorstickstoff<sup>1)</sup>.

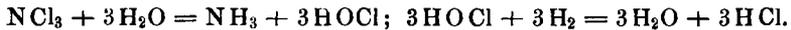
Die jüngsten Untersuchungen über den Chlorstickstoff sind im Göttinger Laboratorium von meinem hochverehrten Lehrer, Hr. Prof.

<sup>1)</sup> Die Untersuchung dieses Körpers wurde von mir im Laboratorium für Sprengstoffe vorgenommen. Hr. Prof. D. J. Mendelejew und Hr.

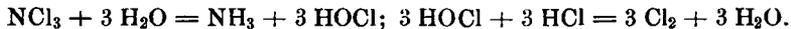
V. Meyer, und sodann von H. Gattermann<sup>1)</sup> angestellt worden. Hr. Gattermann war der erste, welcher gewogene Mengen von Chlorstickstoff zur Analyse benutzte. Seine Untersuchung lieferte das wichtige Ergebniss, dass es Chlorstickstoffe giebt, die einen geringeren Gehalt an Chlor besitzen als  $\text{NCl}_3$ .

Was die chemische Natur des Chlorstickstoffs anlangt, so ist, nach Analogie der Jodstickstoffe und Chlorylamide der organischen Reihe, dieser Körper zu den Amiden der unterchlorigen Säure zu rechnen.

In Uebereinstimmung damit stehen die Reactionen des Chlorstickstoffs: die leichte Reducirbarkeit zu Ammoniak selbst durch so schwache Reducionsmittel, wie arsenige Säure und die Bildung von Ammoniak und Chlor bei Wirkung von Chlorwasserstoffsäure. Aus den Thatsachen, welche Bineau<sup>2)</sup> erhalten hat, ist leicht zu ersehen, dass die Wirkung des Chlorstickstoffs,  $\text{NCl}_3$ , auf die arsenige Säure der Wirkung dreier Moleküle unterchloriger Säure äquivalent ist. Folglich kann man die Reaction sich als in zwei Phasen verlaufend vorstellen:



Die Reaction des Chlorwasserstoffs stellt sich in solchem Falle folgendermaassen dar:



Darauf weist auch die Methode der Gewinnung von Chlorstickstoff durch unterchlorige Säure hin.

Balard<sup>3)</sup> gelang es, den Chlorstickstoff durch directe Einwirkung von unterchloriger Säure auf Ammoniak zu gewinnen. Die Reaction wird jedoch von einer Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff begleitet. Um die Reaction zu verzögern, nimmt man nicht Ammoniak, sondern seine Salze. Wie bekannt, oxydirt die unterchlorige Säure in alkalischer Lösung stärker als in neutraler oder saurer.

Die Bildung des Chlorstickstoffs aus unterchloriger Säure und den Lösungen eines Ammoniumsalzes erreicht einen Grenzwert, welcher von der Quantität der angewandten Körper, ihrer Concentration, der Temperatur etc. abhängig ist. Der Zusatz von Wasser setzt

---

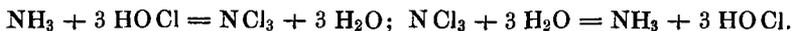
Tscheljzow, welche mir die Möglichkeit verschafften, in diesem Laboratorium zu arbeiten, sage ich auch bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank.

<sup>1)</sup> Gerade damals arbeitete ich in Göttingen und wurde Zeuge sowohl der einen wie der andern Untersuchungen.

<sup>2)</sup> Ann. de Chimie et de Phys. [3] 15, 83—87.

<sup>3)</sup> Ann. de Chimie et de Phys. [2] 87, 258—260.

diesen Grenzwert bedeutend herab. Die Existenz des Grenzwertes und seine bedeutende Herabsetzung durch Wasserzusatz weist darauf hin, dass die Reaction der Chlorstickstoffbildung umkehrbar ist, d. h. dass zwei Reactionen Hand in Hand gehen.



Wenn der Chlorstickstoff mit Wasser andere Verbindungen geben würde, so könnte ein Gleichgewicht nicht eintreten. Von ähnlichen Erscheinungen wird auch die Wirkung des Wassers auf Chlorstickstoff begleitet. Dabei zeigt sich ein grosser Unterschied, je nachdem man die Lösung mit Salz- oder mit Schwefelsäure ansäuert. Die Salzsäure wirkt auf die sich bildende unterchlorige Säure ein und treibt, indem sie Chlor bildet, dieselbe aus der Reactionssphäre. In Anbetracht dieses Umstandes vollzieht sich die Reaction bis zu Ende. Das Gleiche zeigt sich auch bei der Einwirkung anderer, die unterchlorige Säure zersetzender Körper. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure geht der Chlorstickstoff nur in sehr geringer Menge in Lösung. Die Lösung reagirt hierbei ebenso, wie die unterchlorige Säure. Die Schwierigkeit der Zersetzung erklärt sich dadurch, dass die unterchlorige Säure, welche bei der Lösung erhalten wird, sich nicht verändert und bald die Reactions-grenze eintritt. Die Zersetzung schreitet jedoch bis zu Ende fort, wenn sich die unterchlorige Säure beständig mit irgend einem Körper verbindet, der sich in der Reactionsflüssigkeit befindet. Versetzt man den unter mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser befindlichen Chlorstickstoff mit einer concentrirten Succinimidlösung, so tritt eine vollständige Lösung des Chlorstickstoffs ein. Bei dieser Reaction, die man in der Kälte oder selbst unter Abkühlung vornehmen muss, verbindet sich die unterchlorige Säure mit dem Succinimid und bei richtigem Verhältniss der angewandten Körper erhält man das gemischte Anhydrid der unterchlorigen Säure, nämlich Chlorylsuccinimid,  $\text{C}_2\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NCl}^1$ ). Unter anderen Chlorstickstoffreactionen, welche noch nicht beschrieben sind, weise ich auf folgende hin: Jod in fester Form bewirkt eine Explosion des Chlorstickstoffs. Jod in wässriger Lösung oxydirt sich zu Jodsäure.  $\text{NCl}_3$  reagirt mit einer Jodkalilösung sehr energisch unter Bildung von Jod. Die geschilderten Reactionen bestätigen die Richtigkeit der Charakterisirung des Chlorstickstoffs als Amid der unterchlorigen Säure.

Zum Schlusse muss ich bemerken, dass der Bildung von Chlorstickstoff durch Einwirkung von Chlor auf eine Ammoniumsalzlösung

---

<sup>1)</sup> Dieselbe Umsetzung ist mir auch mit einigen organischen Chlorstickstoffen,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}]$  und  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl}]$  gelungen.

wahrscheinlich die Bildung von unterchloriger Säure vorangeht. Die Bildung des Chlorstickstoffs im gegebenen Falle ist gleichfalls von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und anderen Bedingungen abhängig.

St. Petersburg, Universitäts-Laboratorium.

**195. C. Reichard: Ueber die Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze.**

[Auszug.]

(Eingegangen am 9. April.)

Salze der arsenigen Säure sind bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts beschrieben worden, und zwar verdankt man ihre nähere Kenntniss hauptsächlich den Untersuchungen, welche Pasteur<sup>1)</sup>, Filhol<sup>2)</sup>, Girard<sup>3)</sup>, Kühn<sup>4)</sup>, Bloxam<sup>5)</sup>, Stein<sup>6)</sup> und Simon<sup>7)</sup> angestellt haben. Diese Angaben sind aber zum grossen Theil lückenhaft und widersprechen sich häufig derart, dass eine systematische Gruppierung der Arsenite, wie sie Bloxam auf Grund des damaligen analytischen Materials versucht hat, nur geringe Beachtung verdient.

Gewöhnlich stellte man die arsenigsauren Salze dar durch Fällung der betreffenden Metallsalze mit wässriger arseniger Säure; wenn dieses Verfahren ohne Erfolg blieb, bediente man sich der doppelten Umsetzung zwischen Metallsalzen und arsenigsauren Alkalien. Pasteur, von dem überhaupt die ersten Angaben über die Arsenite herrühren, machte die Beobachtung, dass bei der Fällung von Silbernitrat mit sogenanntem saurem arsenigsauren Kalium:  $K_2O \cdot 2As_2O_3 + H_2O$  Salpetersäure in freiem Zustande entsteht. Von Bloxam wurde die Bildung von freier Schwefelsäure bei der Darstellung des arsenigsauren Kupfers aus schwefelsaurem Kupfer und saurem arsenigsauren Kalium nachgewiesen.

Diese Thatsachen veranlassten mich, die bei der Einwirkung des sauren arsenigsauren Kaliums auf Metallsalze stattfindenden Zersetzungerscheinungen genauer zu verfolgen, sowie die Zusammensetzung der entstehenden Arsenite festzustellen. — Zur Darstellung

1) Pasteur, Journ. pharm. [3] 13, 395.

2) Filhol, ibid. 14, 331, 401.

3) Girard, Compt. rend. 34, 918; 36, 793.

4) Kühn, Arch. Pharm. [2] 69, 267.

5) Bloxam, Chem. Soc. Journ. 15, 281.

6) Stein, Ann. d. Chem. 74, 218. 7) Simon, Poggend. Annal. 40, 411.