

Ich habe nun Anilin in Diazobenzol verwandelt und dieses mit β -Naphtholdisulfosäure (G-Salz) gekuppelt. Der so gebildete Azofarbstoff wurde als Natronsalz wiederholt umkrystallisirt und dann durch Reduction gespalten. Das so gewonnene Anilin giebt die Chlorkalkreaction in voller Schärfe.

Die Ansicht, dass letztere trotzdem einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, wird aber durch die Thatsache hinfällig, dass alle diese Aniline in gleich concentrirten Lösungen die Reaction in ungefährr gleicher Intensität geben wie gewöhnliches Anilin des Handels.

Der Grund, warum die HH. Hantzsch und Freese die Reaction nicht erhielten, ist mir erst später bei nochmaligem Durchlesen der ersten Abhandlung klar geworden. Dort steht auf S. 2533 unten:

»1 bis 2 g dieses Anilins gaben in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Chlorkalklösung erst nach längerer Zeit eine schwache Färbung.«

Ich habe bei wörtlicher Befolgung dieser Angabe, selbst mit dem gewöhnlichen Anilin des Handels, keine Violetfärbung erhalten, diese trat aber stets mit grosser Intensität ein, sobald Chlorkalk bis zum Ueberschuss zugesetzt wurde. Es ist überhaupt stets besser, zu viel als zu wenig Chlorkalk anzuwenden, wenn auch ein grosser Ueberschuss des letzteren einen raschen Umschlag der Violetfärbung ins Braune bewirkt.

Hat man Anilinsalze in Lösung, so muss die Säure derselben vorher durch Alkalilauge abgestumpft werden. Ein Ueberschuss der Letzteren wirkt nicht störend, wohl aber scheint Natriumcarbonat die Schärfe der Reaction zu beeinträchtigen.

Basel, Universitätslaboratorium.

598. A. Hantzsch: Ueber die Salze der Stickoxydschwefligen Säure.

(Eingeg. am 17. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Fast gleichzeitig mit der Entwicklung über die Stereochemie der Diazoverbindungen und meiner Ansichten über die Constitution der Diazobenzolsäure habe ich eine erneute Untersuchung der schon von Davy entdeckten, und seitdem von Pelouze und Divers, neuerdings von Raschig bearbeiteten »stickoxydschwefligen Säure« begonnen. Diese rein anorganische Verbindung scheint zu den erst erwähnten Substanzen so wenig in Beziehung zu stehen, dass ich die Gesichtspunkte, welche mich zu dieser Arbeit leiteten, wenigstens vorher kurz andeuten möchte.

Die Frage nach der Constitution der stickoxydschwefligen Säure steht erstens in, allerdings indirectem, Zusammenhang mit meinen Anschauungen über die Natur der Diazobenzolsäure. Beide sind Repräsentanten zweier verwandter Körperklassen, welche von Traube in seiner inzwischen erschienenen interessanten Arbeit ¹⁾ als »Nitramine« und »Isonitramine« unterschieden worden sind. Mit Rücksicht auf diese Veröffentlichung beschränke ich mich auch an dieser Stelle auf den Hinweis, dass mich meine Anschauungen über die Natur der von Bamberger für Nitrosamine gehaltenen Isodiazohydrate unwillkürlich und gleichzeitig zu Betrachtungen darüber geführt haben, ob eine ähnliche Parallele, wie zwischen Diazo- und Isodiazokörpern (Körpern von der Formel $R \cdot N_2OH$), auch zwischen Nitraminen und Isonitraminen, bezw. Körpern von der Formel $R \cdot N_2O_2H$ vorhanden sein möchte.

Allein im Vordergrund meines speciellen Interesses für die Salze der stickoxydschwefligen Säure stand eine zweite, genauer definirbare Frage. Unter den Gründen, welche schon an sich gegen die Natur der Isodiazohydrate als Nitrosamine sprechen, habe ich hervorgehoben, dass eine Structurisomerie, wie sie durch die Formeln von Diazo- und Isodiazobenzolkalium (Phenylnitrosaminkalium):



zum Ausdruck gebracht wird, bisher ohne jede Analogie dastehen würde.

Ich habe darauf hingewiesen, dass bisher kein einziger sicherer Beweis für die Existenz solcher »structurisomerer Salze« erbracht ist, deren Isomerie durch die verschiedene Bindungsweise des ionisirbaren Metalls (wie in obigem Beispiel durch die Bindung von Kalium im ersten Falle an Sauerstoff, im zweiten Falle an Stickstoff) bedingt wäre. Dieser Einwand, welcher nach Bamberger in Folge eines mir unbegreiflichen Missverständnisses »ohne jede Bedeutung« sein soll, scheint mir allerdings die Bedeutung einer der wichtigsten Fragen allgemeiner Art zu besitzen. Es muss mindestens erst festgestellt werden, ob die Structurisomerie, deren Vorhandensein für die Chemie des Kohlenstoffs das wichtigste Characteristicum ist und die grösste Bedeutung besitzt, in gleicher Weise überhaupt bei anderen Elementen vorhanden ist, oder nicht.

Unsere bisherigen Kenntnisse sind keineswegs derartig, dass man diese Frage ohne weiteres bejahen könnte; sie scheinen mir von vornherein sogar eher für das Gegentheil zu sprechen. Wenigstens haben sich die bisher bekannten Isomerien anorganischer Verbindungen oder auch Isomerien solcher organischer Verbindungen, die den anorganischen Theil ihrer Molekel betreffen, bei eingehenderem Studium

¹⁾ Diese Berichte 27, 1509.

entweder als Stereoisomere erwiesen, oder sie haben sich wenigstens nicht durch Structurisomerie befriedigend erklären lassen.

Es finden sich nun in der Literatur Angaben über das Vorhandensein zweier isomerer Kaliumsalze der stickoxydschwefligen Säure $K_2SN_2O_5$; dieselben waren es danach in erster Linie, welche, schon fast gleichzeitig mit der Entdeckung der beiden stereoisomeren Salze der Benzoldiazosulfonsäure, den Anstoss zu dieser Untersuchung gegeben haben.

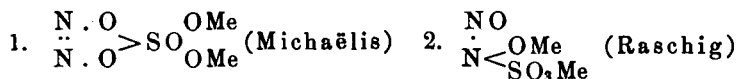
Es handelte sich also um zwei Fragen: erstens um die Constitution der stickoxydschwefligen Säure im Allgemeinen und sodann um die Existenz und die Natur dieser isomeren Salze im speciellen.

1. Constitution der stickoxydschwefligen Säure.

Die Säure ist nach Traube der zuerst bekannt gewordene Vertreter der von ihm »Isonitramine« genannten Körper; ihr Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumsulfid bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis:

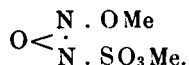


Analog sind ihr die »Dinitroalkylsäuren« Frankland's u. a., vor allem aber die von Traube entdeckten merkwürdigen Producte der Einwirkung von Stickoxyd auf Natracetessigäther u. a. m. Für die Salze der stickoxydschwefligen Säure sind bisher zwei Structurformeln aufgestellt worden:



von welchen die letztere dem Verhalten der Verbindungen allerdings besser entspricht. Indess ist auch die letztere nach meiner Ansicht durch die folgende Formel zu ersetzen, wonach die stickoxydschweflige Säure vielmehr bezeichnet werden sollte als

Stickoxydul-Oxysulfonsäure oder Azoxy-Oxysulfonsäure:



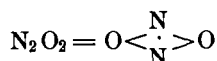
Diese Formel unterscheidet sich übrigens von derjenigen Raschig's nicht so sehr, als von derjenigen von Michaëlis. Nach Raschig und mir ist die Säure eine Sulfonsäure; nach meiner Ansicht besitzt sie ausserdem möglichst symmetrische Structur.

Mit dieser Auffassung dürfte sich zunächst die empirische Bildungsgleichung ihrer Salze am ungezwungensten interpretiren lassen, wenn man sich über die Reaction des Stickoxyds hier, wie in den analogen Fällen, folgende Vorstellung bildet.

Dasselbe tritt überall, wo es sich in alkalischer Lösung oder auch ohnedem in glatter Weise zu einer Verbindung scheinbar hinzu

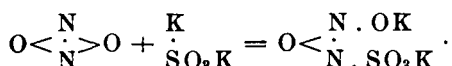
addirt, mit zwei Molekülen zu dem Additionsproduct zusammen; man wird also das in freiem Zustande nicht beständige Molekül N_2O_2 doch unter diesen Umständen vorübergehend annehmen dürfen.

Dasselbe würde nun, gemäss dem gleichmässigsten Affinitätsaustausch, der symmetrischsten Structurformel:



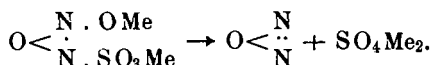
entsprechen; wozu beiläufig bemerkt werde, dass die Nichtexistenz dieses Doppelmoleküls nach meiner Meinung dadurch erklärt werden könnte, dass dieser structurchemisch mögliche bezw. erstrebte Zustand aus stereochemischen Gründen (wohl wegen der eigenthümlichen Configuration des Stickstoffatoms und vielleicht auch des Sauerstoffatoms) nicht dauernd hergestellt werden kann¹⁾.

Die Bildung des stickoxydschwefligsauren Kaliums lässt sich alsdann folgendermaassen sehr einfach structurchemisch veranschaulichen:



Mit dieser, vorläufig nur structurchemisch betrachteten Formel lassen sich weiterhin auch alle Eigenschaften und Umsetzungen der stickoxydschwefligsauren Salze viel ungezwungener darstellen, als mit irgend einer anderen.

Abgesehen von der Indifferenz gegen Kaliumpermanganat²⁾ gilt dies namentlich für den Zerfall der stickoxydschwefligsauren Salze unter dem Einflusse von Säuren bezw. beim Erhitzen in Stickoxyd und Sulfat:



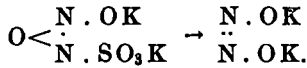
Ebenso gilt dies von einer zweiten, bisweilen untergeordnet, bisweilen vorherrschend verlaufenden Zersetzung dieser Salze, welche ihrer Bildung umgekehrt gleich, zu Stickoxyd und Sulfit führt:



¹⁾ Man vergleiche hiermit den interessanten Nachweis G. Lunge's, dass N_2O_3 nur bei -21° besteht, sich bei höherer Temperatur in NO und NO_2 dissociirt, und in Dampfform völlig gespalten ist, trotzdem aber in Bezug auf eine dritte Substanz wie N_2O_3 reagirt. (Zeitschr. anorgan. Chem. 7, 209).

²⁾ Pelouze, welcher dies zuerst beobachtet hat, schreibt jedenfalls aus Versehen »Sulfate rouge de manganese« (Ann. Chim. Phys. LX, 155); auch in Dammers Handbuch der anorgan. Chemie, 77, ist dieser Irrthum als »Mangansulfat« übergegangen.

Endlich wird danach auch die von Divers ausgeführte Reduc-tion des stickoxydschwefligsauren Kaliums zu Kaliumhyponitrit sehr anschaulich dargestellt:



2. Die Angaben über zwei isomere Kaliumsalze der stickoxydschwefligen Säure sind folgende:

Das von Pelouze analysirte und genau beschriebene Salz soll sich durch verhältnissmässig grosse Beständigkeit auszeichnen, z. B. aus heissem Wasser fast unverändert krystallisiren, vor allem aber durch das Verhalten des durch Chlorbaryum ausfallenden unlöslichen Barytsalzes charakterisirt sein.

Raschig schreibt¹⁾ weiterhin über diese Reaction, die Angaben von Pelouze bestätigend: »fügt man alsdann sofort Salzsäure hinzu, so wird dieser Niederschlag gelöst; es entsteht für einige Augenblicke eine vollkommen klare Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die freie stickoxydschweflige Säure enthält; aber nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung wieder unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt; es ist alsdann ein Zerfall der Säure in Stickoxydul und Schwefelsäure eingetreten«. Dem ist in einer Anmerkung beigefügt: »Es muss jedoch erwähnt werden, dass einmal ein stickoxydschwefligsaures Kali erhalten wurde, welches genau das entgegengesetzte Verhalten zeigte. Es schied sich schon beim Stehen in der Winterkälte eine krystallinische Masse ab, welche genau die Zusammensetzung des stickoxydschwefligsauren Kalis zeigte, deren wässrige Lösung sich auf Zusatz von Chlorbaryum nur ganz unbedeutend trübte, aber momentan einen dicken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt lieferte, als noch Salzsäure hinzugefügt wurde. Es scheint hier ein Isomeres der oben beschriebenen Substanz vorzuliegen«.

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche hat sich nun etwas ganz Eigenthümliches ergeben:

Trotz aller Bemühungen und Abänderungen der Versuchsbedingungen konnten nie die beiden isomeren Salze, sondern immer nur ein einziges erhalten werden. Merkwürdiger Weise war dies ferner nicht das von Pelouze beschriebene Salz, sondern das von Raschig aufgefundene »Isomere«.

Ich würde danach sogar versucht sein, das Salz von Pelouze für ein mit Kaliumsulfid verunreinigtes Raschig'sches Salz zu halten, wenn dem nicht die bestimmten Angaben Raschig's entgegenständen, welcher mir auf briefliche Anfrage hin auch seine nicht veröffentlichten Notizen freundlichst zur Verfügung gestellt hat, und danach an der Verschiedenheit beider Salze nicht zweifelt. Es muss indess wenigstens

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 230.

so viel gesagt werden, dass die Bedingungen, unter denen das Raschig'sche Salz erhalten wird, nach meinen Versuchen genau präcisirt werden können, während dies für das Salz von Pelouze zur Zeit nicht möglich ist, und auch einige Angaben dieses letzteren Forschers mindestens erheblich modificirt werden müssten.

Sollte sich übrigens die Existenz der beiden Formen des stickoxydschwefligsauren Kaliums doch noch bestätigen, so läge es mindestens ebenso nahe, sie als Stereoisomere aufzufassen, als die Annahme ihrer Structurverschiedenheit.

Gegenwärtig sollen diese Entwicklungen, da sie nur theoretischen Werth hätten, unterbleiben.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des stickoxydschwefligsauren Kaliums — Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkalische Lösung von Kaliumsulfit — lässt sich durch einige Verbesserungen der Pelouze'schen Angaben so leiten, dass man das Salz, d. i. das von Raschig einmal erhaltene, dem Pelouze'schen isomere Salz, stets sicher, rasch und in guter Ausbente erhält: von einer abgewogenen Menge Aetzkali wird ein Viertel in einem geräumigen Rundkolben in wenig Wasser gelöst und durch Uebersättigen mit Schwefeldioxyd in Kaliumbisulfid verwandelt. Alsdann wird die übrige Menge Kali hinzugegeben, mit Wasser eben in Lösung gebracht und alsdann noch etwa das gleiche Volum Wasser zugesetzt. Hierauf verdrängt man die Luft aus dem Kolben durch einen kräftigen Strom des in einen Gasometer angesammelten Stickoxyds, schliesst die Luft durch Aufsetzen eines im Zuleitungsrohre steckenden Gummipropfens ab und presst auf diese Weise das Stickoxyd unter dem Drucke des Gasometers in die durch das Gasometerwasser gekühlte alkalische Sulfidlösung. Auf diese Weise sättigt man nach kurzer Zeit, auch ohne Beaufsichtigung des Vorganges, rascher bei wiederholtem Schütteln, die Flüssigkeit mit Stickoxyd und erhält in derselben direct durch die aussalzende Wirkung des im Ueberschuss angewandten Aetzkalis, schöne, glänzende Krystalle von stickoxydschwefligsaurem Kali, die gross genug sind, um von der Mutterlauge abgegossen und ohne erheblichen Verlust auf der Thonplatte mit Eiswasser zweimal gewaschen werden zu können. Beim Filtriren ist der Verlust grösser. Die wasserhellen Nadeln sind alsdann vollständig rein, und insbesondere frei von jeder Spur von Sulfid oder Sulfat. Sie halten sich, rasch getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt, beliebig lange. In feuchter Atmosphäre wird das Salz dagegen langsam zersetzt und hinterlässt endlich Kaliumsulfat. In reinem Wasser löst es sich leicht und mit völlig neutraler Reaction. Die Lösung zersetzt sich jedoch ziemlich rasch, wenn sie nicht stark gekühlt wird, in Stickoxydul und Sulfat. Ersteres entweicht schon

bei gelindem Erwärmen unter Brausen, ohne dass eine Beimengung von Stickoxyd nachzuweisen wäre. Chlorbaryum erzeugt zuerst keine Fällung, und trübt die Lösung erst allmählich durch abgedehntes Baryumsulfat. Augenblicklich fällt jedoch letzteres beim Ansäuern, sogar mit Essigsäure, aus, wobei ebenfalls nur Stickoxydul zu beobachten ist. Nur in alkalischer oder auch ammoniakalischer Lösung ist das Salz beständig; alsdann kann es ohne Zersetzung erwärmt, ja sogar kurze Zeit gekocht werden. Durch alle diese Reactionen ist das Salz als das von Raschig aufgefundene neue Isomere erwiesen,

welchem die Formel $O \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OK} \\ \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K} \end{matrix}$ zuzuertheilen ist. Der Zerfall in

Stickoxydul und Kaliumsulfat, gemäss dieser Formel, erfolgt vollständig quantitativ sowohl beim Erwärmen der wässrigen Lösung als auch des trocknen Salzes bis auf etwa 90° (Gewichtsconstanz).

Analyse: Ber. für $\text{K}_2\text{N}_2\text{SO}_5$.

N_2O als Verlust: Procente 20.18.

Gef. » 20.15 20.20.

Die grosse Zersetzlichkeit dieses stickoxydschwefligsauren Kalis steht in auffallendem Contrast zu der nach Pelouze's Angaben verhältnissmässig grossen Beständigkeit seines Salzes, welches sich nach ihm aus Wasser fast vollkommen unzersetzt umkrystallisiren liess und auch beim Erhitzen bis auf 110° nichts an Gewicht verlor.

Leider ist es nur eben bisher nicht gelungen, dieses Salz zu isoliren, welches durch die Bildung eines in Wasser unlöslichen, aber in Salzsäure löslichen Barytsalzes charakterisirt sein soll. So sehr die Concentration der Kalilauge oder die Einwirkungstemperatur verändert, auch in der Mutterlauge nach dem Pelouze'schen Salze gefahndet wurde, so wurde doch stets nur das Raschig'sche Salz, welches Barytlösung von der üblichen Concentration nicht fällt, erhalten. Die einzige Möglichkeit, dass das Pelouze'sche Salz aus einer stark alkalischen Lösung beim Eindunsten unter 0°, vielleicht durch Umlagerung aus dem primär gebildeten Raschig'schen Salz gebildet werde, konnten wir leider während des Sommers nicht prüfen; diese Versuche sollen bei Winterkälte ausgeführt werden.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten des Raschig'schen Salzes bei möglichst raschem Erhitzen.

Pelouze führt an, dass sein bis 110° unveränderliches Salz sich bei 135—140° unter Bildung von Stickoxyd zersetze. Auch beim Raschig'schen Salze ist die letztere Zersetzung zu beobachten; jedoch gegenüber der bei niederer Temperatur glatt verlaufenden und auch bei möglichst raschem Erhitzen nicht zu vermeidenden Stickoxydulspaltung immer untergeordnet.

So betrug der Gewichtsverlust beim raschen Erhitzen 21.71 pCt. und 21.70 pCt. — bei möglichst plötzlichem Erhitzen zum Glühen 22.07 pCt.

Nach der Gleichung $K_2N_2SO_5 = K_2SO_4 + N_2O$ ber. für $N_2O = 20.18$ pCt.

» » » $K_2N_2SO_5 = K_2SO_3 + 2NO$ » » $2NO = 27.52$ »

Danach waren also von der Gesamtmenge der Salze unter Abspaltung von Stickoxyd bei raschem Erhitzen rund 20 pCt. (bei möglichst plötzlichem Erhitzen ca. 26 pCt.), aber der Rest von rund 80 pCt. im Sinne des ursprünglichen Zerfalls unter Abspaltung von Stickoxydul zersetzt worden.

Nach dem Kaliumsalze wurden noch andere Salze der stickoxydschwefligen Säure untersucht. Obgleich sich nach Divers¹⁾ Salze der Schwermetalle nicht darstellen lassen, gelingt es doch bei einiger Vorsicht, wenigstens Doppelsalze von der Formel $(N_2O) \left\langle \begin{smallmatrix} OK \\ SO_3 \end{smallmatrix} Me \right.$ oder $(N_2O) \left\langle \begin{smallmatrix} OMe \\ SO_3 K \end{smallmatrix} \right.$ zu isoliren. Das Verhalten gegen Chlorbaryum genauer festzustellen, bot deshalb ein besonderes Interesse dar, weil nach obigen Citaten das Pelouze'sche Kaliumsalz ein schwer lösliches, aber in Säuren anfangs klar lösliches Barytsalz erzeugt, während Raschig's Salz durch Chlorbaryum nicht gefällt wurde, aber in saurer Lösung momentan Baryumsulfat lieferte.

Die Angaben Raschig's fanden sich auch bei dem vorliegenden Salze in sofern bestätigt, als die verdünnte wässrige Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt und erst allmählich durch Abscheidung von Baryumsulfat getrübt wird. Allein concentrirtere, bei 0° bereitete und zweckmässig, obgleich nicht nothwendig, durch etwas Ammoniak alkalisirte Lösungen erzeugen doch eine Fällung von

Baryum-Kaliumsalz, $KbaSN_2O_5$. Dasselbe fällt anfangs flockig aus, bildet aber nach dem Abfiltriren und Trocknen ein sandiges Pulver. In viel Wasser ist es klar löslich; allmählich scheidet die Lösung Baryumsulfat ab. Beim Erhitzen für sich und mit Wasser verhält es sich wie das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für $KbaSN_2O_5$.

Procenle: K 15.75, Ba 27.67, N_2O 17.77.

Gef. » » 15.56, » 27.51, » 17.66.

Auch Zink- und Bleisalze geben bei 0° weisse Fällungen. Dagegen bewirken Mercuronitrat und Kupferacetat, noch heftiger Kupfersulfat schon in der Kälte Zersetzung und Entwicklung von Stickoxydul. Merkwürdiger durch seine relative Beständigkeit und sein abweichendes Verhalten beim Erwärmen ist das

Silber-Kaliumsalz, $KAgSN_2O_5$,

welches durch Zusatz der berechneten (nicht überschüssigen) Menge von Silbernitratlösung zu einer unter 0° abgekühlten Lösung des

¹⁾ Journ. chem. Soc. 47, 364.

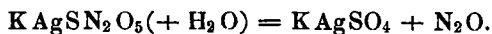
Kaliumsalzes als weisser Niederschlag entsteht, der rasch abzusaugen, mit Eiswasser auszuwaschen und im Exsiccator zu trocknen ist.

Analyse: Ber. für KAgSN_2O_5 .

Procente: Ag 37.63, K 13.59.

Gef. » » 37.41, » 13.64.

In viel Wasser ist das Salz löslich, wird aber sehr leicht, und alsdann genau wie das Kaliumsalz, in Sulfat verwandelt. Dem entweichenden Stickoxydul ist, wie besonders geprüft wurde, ebenso wenig Stickoxyd beigemischt, als dass solches, bezw. allfällig gebildete salpetrige Säure, in der Lösung nachzuweisen war:



Die Zersetzung in Stickoxydul und Sulfat erfolgt also vollständig in wässriger Lösung; dagegen lässt sich, was beim Kaliumsalz nur unvollständig gelingt, hier quantitativ durchführen: die Zersetzung in Stickoxyd und Sulfit bei Ausschluss von Wasser, analog der Gleichung:



Das Doppelsalz zeigt eine sehr charakteristische Eigenthümlichkeit: berührt man es an einer Stelle mit einem warmen Glasstabe oder Platinspatel, so zersetzt es sich unter oberflächlicher Bräunung binnen kaum einer Secunde durch die ganze Masse hindurch, indem dicke rothe Dämpfe, von dem entwickelten Stickoxyd herrührend, ausgestossen werden.

Diese Zersetzung erfolgt quantitativ nach der obigen Gleichung.

Verlust: Ber. Procente: 2NO 20.91 (für $\text{N}_2\text{O} = 15.33$).

Gef. » » 20.88.

Derselbe Zerfall erfolgt auch durch vorsichtiges Erwärmen des trocknen Salzes im Thermostaten bis schliesslich auf 85° , wo wiederum Gewichtsconstanz eintritt:

Verlust: Ber. Procente: 2NO 20.91.

Gef. » » 21.07, 21.34.

Der hinterbleibende Rückstand ist in beiden Fällen trotz seiner bräunlichen Farbe im Wesentlichen Silberkaliumsulfid, welches nur durch sehr geringe, analytisch nicht zu berücksichtigende Mengen von Silber oberflächlich gefärbt ist. Denn die Masse löst sich erstens nahezu völlig in Salpetersäure; zweitens schmilzt sie bei beginnender Rothgluth — wobei ein geringer Gewichtsverlust von kaum 1 pCt. beobachtet wird — zu einer weissgrauen Masse.

Diese Beständigkeit des Doppelsalzes scheint mit der Zersetzlichkeit des Silbersulfites beim Erhitzen in Widerspruch zu stehen. Allein das sogen. Kaliumsilbersulfid ist eben, wie das sogen. Kaliumquecksilbersulfid, überhaupt kein echtes Doppelsalz; dies zeigt sich auch dadurch, dass sich Silbersulfid in einer Lösung von Kaliumsulfid und überschüssigem Kaliumcarbonat löst und alsdann auch nicht mehr

durch Kali gefällt wird. Diese alkalistabilen Lösungen enthalten also jedenfalls Salze der Silbersulfonsäure, $(\text{Ag} \cdot \text{SO}_3)\text{Me}$, genau wie nach Barth ¹⁾ die sogen. quecksilberschwefligsauren Salze in Wirklichkeit quecksilbersulfonsaure Salze, $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{Me})_2$, sind. Auf diese sehr wichtige Arbeit werde ich bei Widerlegung der soeben erschienenen Bemerkungen Bamberger's über die isomeren benzoldiazosulfonsauren Salze ²⁾ ausführlich Bezug nehmen.

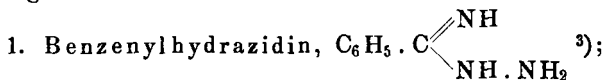
Hrn. Dr. H. Wislicenus, dessen vortrefflicher Mitwirkung ich mich bei den obigen Versuchen erfreuen konnte, stattete ich auch hierdurch meinen besten Dank ab; desgleichen Hrn. Dr. C. Philipp für die von ihm ausgeführte Untersuchung des Barytsalzes.

Würzburg, im November 1894.

599. A. Pinner und N. Caro: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

(III. Mittheilung; vorgetragen von Hrn. A. Pinner.)

In zwei früheren Mittheilungen (diese Berichte 26, 2126; 27, 984) sind die mannigfachen und zum Theil unerwarteten Producte beschrieben worden, welche bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther entstehen. Es ist dort gezeigt worden, dass je nach den Mengenverhältnissen und der Dauer der bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Reaction der beiden Stoffe die drei Verbindungen entstehen:



¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 9, 176.

²⁾ Diese Berichte 27, 2930.

³⁾ Ich möchte mir an dieser Stelle die Bemerkung gestatten, dass ich bereits vor 10 Jahren Glieder der beiden Körperklassen: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$

bzw. $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ und $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ dargestellt und den

Vorschlag gemacht habe, dieselben als Azidine zu bezeichnen (vergl. diese Berichte 17, 183, 2002). Dann habe ich in meiner Monographie über Imidoäther (S. 205) diese Verbindungen als Hydrazidine und die aus den letzteren durch Oxydation sehr leicht entstehenden Verbindungen $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{=N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ als Azidine zu bezeichnen vorgeschlagen.

Später haben H. v. Pechmann und E. Bamberger unabhängig von einander auf verschiedenen Wegen eine grosse Anzahl von »Azidinen« bereitet und unter dem Namen »Formazyilverbindungen« beschrieben. Da ich die »Azidine«