

als gerade dieses Element in Folge der mitreissenden Eigenschaften seines Hyperoxyds einen glatten Gang der Analyse nur allzugern vereitelt. Hier nahmen wir als Ausgangsmaterial Manganammonsulfat und Quecksilberoxyd. Es wurden je 0.3—0.4 g Substanz mit 50 ccm Wasser und 10 ccm conc. Salpetersäure gelöst und diese Flüssigkeit in eine Mischung von 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 30 ccm conc. Ammoniak und 50 ccm Wasser eingetragen. Nachdem man jetzt  $\frac{1}{2}$  Stunde bedeckt auf dem Wasserbade erhitzt hat, filtrirt man den schön abgelagerten Niederschlag, was sehr leicht und rasch gelingt, und wäscht denselben zunächst mit einer Mischung von Wasser, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, am Ende nur mit erwärmtem Wasser aus. Bei strenger Befolgung der angegebenen Vorschriften und recht sorgfältiger Auswaschung reicht eine einmalige Abscheidung des Mangans vollkommen hin. Hält man noch eine zweite Fällung für nöthig, so löst man den Niederschlag zu diesem Zweck direct auf dem Filter wie bei 2) in einem Gemisch von verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd. Der Niederschlag kann feucht, resp. etwas vorgetrocknet im Porzellan- oder Platintiegel verascht werden. Man zerdrücke sorgfältig die gröbereren Theilchen und glühe bis zur Gewichtsconstanz.

Die Bestimmung des Quecksilbers im Manganfiltrat geschah wie bei 1). —

Analyse: 0.4028 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0.2947 g  $\text{HgO}$  gaben 0.0782 g  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  = 0.0727 g  $\text{MnO}$  = 0.4009 g  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.3155 g  $\text{HgS}$  = 0.2937 g  $\text{HgO}$ , welche Werthe, auf 0.7075 g angewandte Substanz berechnet = 99.74 pCt. Bi und 99.86 pCt.  $\text{HgO}$  ergeben.

Gegenwärtig beschäftigen uns die quantitativen Trennungen des Mangans, Aluminiums und Eisens von Chrom.

Heidelberg, Univ.-Laborat., April 1895.

## 206. E. Divers und T. Haga: Ueber Kaliumnitrososulfat (stickoxydschwefligsaures Kali).

(Eingegangen am 18. April.)

Hantzsch hat kürzlich in diesen Berichten die Ansicht ausgedrückt, dass zwei verschiedene Kaliumnitroxysulfite existiren, das eine sei das Nitrosulfat von Pelouze (das Nitrososulfat von Henry Watts und von uns), das andere Salz sei von Raschig und auch von ihm selbst erhalten worden. Wir können diese Ansicht aus Gründen, die wir hier auseinander setzen wollen, nicht theilen.

Vor allem ist Hantzsch im Irrthum, wenn er glaubt, dass Pelouze die Nitrososulfate durch Baryumsalze fällbar fand. Dieser

constatirt ausdrücklich das Gegentheil, um zu beweisen, dass diese Salze nicht als Sulfate aufgefasst werden können, mit Stickoxydul in einem ähnlichen Zustande wie das Krystallwasser in den gewöhnlichen Salzen.

Es befindet sich aber in seiner Abhandlung in der That ein Satz, welcher in dieser Beziehung zu Irrthum Veranlassung geben könnte. Er sagt nämlich: »vermischt man die Auflösung des neuen Salzes mit einem löslichen Barytsalze, sammelt und wäscht den gebildeten Niederschlag und übergiesst ihn mit Salpetersäure, so löst er sich vollkommen auf«. Jener Niederschlag ist aber offenbar nur durch Unreinigkeit hervorgerufen worden wie durch das im angewandten Aetzkali vorhanden gewesene Carbonat, und Pelouze wollte durch seine Löslichkeit in Säure nur die Abwesenheit von Sulfaten beweisen. Unsere Ansicht über diese Deutung des Satzes hatten schon andere Chemiker vor uns und deshalb ist die Eigenschaft, welche nach Hantzsch vor allem charakteristisch sein soll, in Wirklichkeit gar nicht vorhanden. Hantzsch sagt ferner, dass die grosse Zersetzlichkeit seines eigenen Kalisalzes im auffallenden Contrast stehe zu der verhältnissmässig grossen Beständigkeit des Pelouze'schen Salzes, welches man selbst aus kochendem Wasser umkrystallisiren kann, indem hierbei nur eine kleine Quantität zerlegt wird. Die grössere Zersetzlichkeit erkennt Hantzsch bei seinem Salze daran, dass, wenn die Lösung nicht stark gekühlt wird, bald Sulfatbildung und Entweichen von Stickoxydul bei gelindem Erwärmen der wässrigen Lösung zu beobachten ist.

Wir finden jedoch, dass Beides für ein und dasselbe Präparat zutrifft. Das Salz, wie es nach der Vorschrift von Pelouze aus einer stark alkalischen Lösung erhalten wird, ist, wenn auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge so gut als möglich befreit, noch alkalisch gegen Lakmus, aber doch ohne den geringsten ätzenden Geschmack, und kann, wie Pelouze schon sagt, durch Lösen in der richtigen Quantität kochenden Wassers und schnelles Abkühlen der Lösung gereinigt werden. Zwar findet lebhaftes Aufbrausen statt, aber der grössere Theil des Salzes kann doch wieder erhalten werden und ist nach dem Trocknen auf einer Thonplatte frei von Sulfat. Dann ferner kann das reine Salz in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers, mit wenig Aufbrausen und nur geringem Verlust wieder gelöst werden, wenn ein paar Tropfen verdünnter Kalilauge zugesetzt und die heisse Lösung durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt wird. Die erhaltenen Krystalle können in ihrer Mutterlauge wieder gelöst, die Lösung auf einer directen Flamme zum Kochen gebracht und doch wieder ein grosser Theil des Salzes erhalten werden, vorausgesetzt dass man die Lösung rasch abkühlt. Das reine Salz kann ferner auch ohne Zusatz von Alkali

aus Wasser von 50° vier mal umkrystallisirt werden, wobei man jedesmal die Krystalle von der Flüssigkeit trennt und auf Reinheit prüft. Es findet hier aus dem einen oder anderen Grunde ein grosser Verlust statt, sodass man aus 10 g nach der vierten Operation nur einen Bruchtheil eines Grammes erhält. Ein solches Salz nun, das der Beschreibung von Pelouze vollkommen entspricht, braust in seiner Lösung bei 60° und darüber lebhaft auf und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in 1 oder 2 Tagen, wie es Hantzsch bei seinem Salze beschreibt.

Wir können noch hinzufügen, dass Pelouze schon fand, dass das weniger beständige Ammoniumnitrosulfat schon bei 0° sich langsam zersetzt und bei 40° oder darüber lebhaft Stickstoffoxydulgas entwickelt.

Ein weiterer Unterschied besteht nach Hantzsch in der Wirkung der Hitze auf das trockene Kaliumsalz; während das von ihm hergestellte Salz quantitativ in Stickoxydul und Kaliumsulfat bei Erwärmen bis auf 90° zerfällt, fand Pelouze sein Salz beständig bei einer Temperatur von 110—115°. Wir beobachteten bei dem von uns hergestellten Salz das von Hantzsch angegebene Verhalten und glauben uns zu dem Schluss berechtigt, dass die Angabe von Pelouze auf einem Irrthum beruht, da wir in der Beschreibung seiner Salze nicht die Genauigkeit antreffen, von der Hantzsch spricht. Unsere eigenen Beobachtungen sind folgende: Zwei Proben des reinen Salzes explodirten bei 91° beim Erhitzen in einem in Oel tauchenden Glasröhrchen, in einem Strom trockener Luft. In einem gewöhnlichen Luftbad erreichte die Temperatur 108°, bevor das in einem Uhrglase befindliche Salz explodirte, ebenso als ein langsamer Strom trockenen Wasserstoffs in eine Proberöhre geleitet wurde, welche in Oel tauchte. Die Zersetzung ist eine exothermische, und sind wir geneigt, diesen Unterschied von den mit Luft erfüllten Röhren dem bekannten kühlenden Effect des Wasserstoffs zuzuschreiben, welcher bei dem Röhrenversuch dasselbe leistete, wie die Benutzung eines geräumigen Luftbades und einer grösseren Oberfläche (Uhrglas).

Bei einem anderen Versuche verlor das Salz im trockenen Wasserstoffstrom 10 pCt. bei 95° in 2¼ Stunden und die weiteren 10 pCt. erst nach 12 Stunden. Die Gewichtsabnahme geht also nur langsam vor sich und ein Irrthum in der Temperatur um 3° (107° für 110°) mag bei einer kurzdauernden Beobachtung wohl Pelouze getäuscht haben. Wenn das Salz sich plötzlich zersetzt, ist eine deutliche Temperaturerhöhung bemerklich und das kann auch Pelouze irreführt haben, als er 130° als die Zersetzungstemperatur bezeichnete. Falls unsere Versuche, die abweichenden Angaben von Pelouze richtig zu stellen, zurückgewiesen würden, so würde der Unterschied im Verhalten des trockenen Salzes beim Erhitzen den einzigen uner-

klärten Unterschied zwischen den Salzen von Pelouze und Hantzsch ausmachen. Aus den Angaben von Pelouze folgt, dass, während bei Gegenwart von Wasser und Säuren das Kaliumnitrososulfat in Stickstoffoxydul und Sulfat zerfällt, die Zersetzung bei trockenem Erhitzen nur Sulfit und Stickstoffoxyd liefert. Hantzsch hat aber gefunden, dass bei trockenem Erhitzen nicht mehr als 20—26 pCt. des Salzes in Sulfit und Stickstoffoxyd zerlegt werden, die Hauptmasse aber Sulfat und Stickstoffoxydul liefert. Nichts beweist uns aber, dass Pelouze die Zersetzung quantitativ verfolgte; ausserdem fand Hantzsch ja selbst, dass das Silberkaliumnitrososulfat quantitativ in Sulfit<sup>1)</sup> und Stickoxyd zerfällt, was dem Gewichte, welches man diesem Unterschiede vielleicht beilegen möchte, bedeutend Abbruch thut.

Als wir das Salz im trockenen Wasserstoff erhitzen, bis es bei 108° explodirte, erhielten wir Resultate, welche zeigten, dass in einem Falle 28.2 und in einem anderen 29 pCt. in Sulfit verwandelt waren. Unser Weg war jedoch nicht nur etwas verschieden von dem von Hantzsch eingeschlagenen, sondern wir mussten auch die Art der Veränderung in einer anderen Weise feststellen. Er bestimmte den Gewichtsverlust bei der Explosion und berechnete daraus die Menge von Stickstoffoxydul und Stickoxyd. Wir konnten nicht so verfahren, da viel von dem Rückstand immer aus der Röhre herausgeschleudert wurde. Wir bestimmten deshalb mit der Jodmethode die Menge des Sulfits in einer abgewogenen Menge des Rückstandes. Es fand sich darin auch stets eine kleine Menge Nitrit vor.

Wir haben nun alle auf den vermutheten Unterschied zwischen dem Nitrososulfat von Pelouze und der von Hantzsch als das Raschig'sche Salz bezeichneten Verbindung bezüglichen Punkte erörtert und glauben, dass es durch unsere Versuche hinreichend erwiesen ist, dass beide Salze identisch sind. Wir wollen nun zu dem anderen Salze Raschig's übergehen.

Dieses Salz, welches Raschig und Hantzsch für identisch mit Pelouze's Kaliumnitrososulfat gehalten haben, soll zwei spezifische Charaktere haben: es giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz und es liefert Dikaliumoximidisulfonat, wenn seine Lösung in schwacher

---

<sup>1)</sup> Die auffallende Beständigkeit des Silberkaliumsulfits veranlasste Hantzsch zur Annahme einer Constitution, welche der Eine von uns und Schmidzu längst dafür angegeben haben (*J. Chem. Soc.* 49, 581), was ihm offenbar unbekannt war. Er vergleicht es ferner mit den Quecksilbersulfiten, welche, wie er sagt, nach Barth Sulfonate sind. Wir stimmen mit dieser Ansicht von der Constitution dieser Salze nicht nur vollständig überein, sondern möchten auch darauf hinweisen, dass Barth in der von Hantzsch erwähnten Abhandlung Divers und Schmidzu vollen Credit für diese Ansicht giebt und sie dann mit Bestätigung adoptirt.

Kalilauge entweder durch Abkühlen oder durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht wird. Wir können binzufügen, dass es uns niemals gelungen ist, Oximidosulfonat aus reinem Kaliumnitrososulfat zu erhalten. Um sein Salz darzustellen, hatte Raschig die Lösung, welche durch Einleiten von Stickstoffoxyd in eine Lösung von Kaliumsulfit gewonnen wurde, über Schwefelsäure verdunstet, bis bis Krystallkrusten erzielt wurden.

Andere Chemiker haben ihr Product immer während der Absorption des Gases erhalten. Hantzsch hat trotz aller Bemühungen und Abänderungen der Versuchsbedingungen immer nur ein einziges Salz erhalten können. Was uns betrifft, so haben wir immer nur Pelouze's Nitrososulfat und kein anderes nebenbei beobachtet, obgleich wir eine Kältemischung von Eis und Salz anwendeten, mochten wir ferner bei 0° oder bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwesenheit von viel Aetzkali oder bei gänzlicher Abwesenheit desselben operiren, mochten wir auf eine reichliche Ausbeute an Salz von Anfang an hinarbeiten, oder die Operation vor der Ausscheidung von Krystallen unterbrechen und dann die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, oder endlich die Mutterlauge von der erhaltenen Krystallisation concentriren. Kaliumnitrososulfat ist, wie wir hier anführen wollen, löslich in etwas mehr als 8 Theilen Wasser von 14<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°, nach unserer Bestimmung, aber es ist weniger löslich in Gegenwart von Aetzkali. Es kann leicht umkrystallisirt werden durch Verdampfen seiner Lösung über Schwefelsäure, wenn auch in Abwesenheit von Aetzkali mit einigem Verlust.

In seiner Zusammensetzung, wenigstens was Kalium und Schwefel betrifft, welche allein von Raschig bestimmt wurden, stimmt dieses Nitroxysulfit sehr nahe mit seinem basisch dihydroxylaminsulfonsauren Kali im feuchten Zustande überein, von welchem es durch keinerlei Eigenschaften unterschieden werden kann, eine inconstante angenommen. Raschig sagt nämlich, dass er mehrmals bemerkte, dass dieses Nitroxysulfit etwas Stickstoffoxydul entwickelte, als er es in heisser, schwacher Kalilauge löste. Da auch das Salz von Pelouze sich so verhält, so mögen wohl jene Krystallkrusten dasselbe gelegentlich beigemischt enthalten haben. Andererseits geben jene beiden Salze, das dihydroxylaminsulfonsaure und dieses Nitroxysulfit, einen Niedersehlag mit Baryumsalzen, welcher löslich in Säuren ist und dann bald Baryumsulfat ausscheidet. Beide Salze liefern offenbar bei Behandlung mit Säuren Stickstoffoxydul, und beide werden schon durch Wasser zersetzt, wobei sie Dikaliumoximidosulfonat liefern.

Indem wir alle Details für eine spätere Mittheilung uns vorbehalten, wollen wir hier nur constatiren, dass Oximidosulfonate und ähnliche Salze, wie das wenig bekannte Dihydroxylaminsulfonat, sehr leicht erhalten werden können aus Kaliumsulfit und salpextrigen (rothen)

Dämpfen. Auch mit Stickstoffoxyd werden, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln der Reinigung getroffen werden, sehr kleine Quantitäten von Dikaliumoximidosulfonat gebildet, welches bei vorsichtigem Abdampfen der Mutterlauge vom Kaliumnitrososulfat unter zeitweiligem Zusatz von Alkohol gewonnen werden kann. Wenn man jedoch gar keine Vorsichtsmaassregeln trifft, um alle Luft auszuschliessen und das Stickoxyd farblos zu haben, so bildet sich dieses Salz schnell in bemerkenswerther Menge. Befolgte nun Raschig die nöthige Vorsicht? Vielleicht, aber es findet sich in seiner Abhandlung kein Wort, welches andeuten könnte, dass er sich der Möglichkeit der Entstehung von Irrthümern bewusst war, oder dass er solche Vorsicht brauchte, wie z. B. Hantzsch, um das Stickoxyd rein zu haben. So lange, als der Weg nicht ganz genau beschrieben werden kann, auf welchem man zu dem von Raschig beschriebenen Isomeren des Kaliumnitrososulfats von Pelouze gelangt, bleibt seine Existenz unbewiesen, denn sein Präparat könnte auch lediglich nur ein Gemisch des Pelouze'schen Salzes mit irgend einem anderen Salz, wie z. B. seinem eigenen Kaliumdihydroxylaminsulfonat, gewesen sein.

In einer kurzen Notiz im Journ. Chem. Soc. 47, 364, theilten wir die Thatsache mit, dass, obgleich die Nitrososulfate der Alkalien bis dahin unfähig erschienen, gewöhnliche Umsetzungen mit anderen Salzen einzugehen, wir doch einige solche Fälle beobachteten, indem concentrirte Lösungen derselben durch Baryum- und Bleisalze gefällt werden. Eine quantitative Analyse wurde jedoch nicht mitgetheilt. Es wurde dort auch von uns erwähnt, dass Silbernitrat abweichend vom Kupfersulfat nicht sofort Zersetzung der Alkalinitrososulfate veranlasst. Der Titel unserer Notiz ist: »The Existence of Barium and Lead Nitrososulphates.« Auf diese Notiz hat sich nun Hantzsch bei der Beschreibung der Darstellung des Baryum-Kalium- und des Silber-Kaliumnitrososulfats bezogen, aber nur um zu sagen: »Obgleich sich nach Divers Salze der Schwermetalle nicht darstellen lassen, gelingt es doch . . .« und hat daher unsere Beobachtung gerade in das Gegentheil verwandelt.

Eine neue Beobachtung über Nitrososulfate mag, obwohl geringfügig, doch von einiger Bedeutung für die Structurfrage sein, nämlich die wässrige Lösung nimmt bald eine stark alkalische Reaction auf Lakmus, Phenolphthaleïn oder Rosolsäure an, nachdem Alkohol zugefügt ist. Hierbei bemerkt man die sonst so bezeichnende Gasentwicklung nicht und die Zerstörung des Salzes wird sehr verlangsam, entweder in Folge der eintretenden alkalischen Reaction oder möglicherweise in Folge der Gegenwart des Alkohols selbst. Weder Sulfit noch Nitrit noch Oximidosulfonat wird hierbei gebildet.

Sowohl Pelouze als auch Hantzsch geben an, dass das Kaliumnitrososulfat vollkommen neutral auf Lakmus reagire, womit

wir nicht übereinstimmen. Es ist zwar neutral auf Phenolphthaleïn und auf Rosolsäure, aber auf Lakmus reagirt es fast augenblicklich alkalisch, ebenso seine verdünnte Lösung in einigen Stunden. Das von uns geprüfte Salz war in einem Falle viermal aus reinem Wasser umkrystallisirt worden. Ausserdem gab das Salz, welches alkalische Reaction zeigte, sowohl bei der Zersetzung in der Kälte mit oder ohne Anwesenheit von Platinmohr in der wässrigen Lösung, als auch bei der raschen Zersetzung in der Hitze vollkommen neutrales Kaliumsulfat, was die Abwesenheit einer alkalisch reagirenden Verunreinigung in dem ursprünglichen Salze beweist.

Die Kenntniss der Constitution der Nitrososulfate scheint jetzt noch ebenso da zu stehen, wo sie vor 10 Jahren stand, als wir die Gegenwart der Gruppe  $\text{SO}_2\text{OK}$  annahmen, eine Ansicht, welche allgemeine Zustimmung fand, einige Bedenken von Seiten Michaelis' ausgenommen (Graham-Otto's Anorgan. Chem. 4, 1515).

Als Raschig 2 Jahre später diese Ansicht adoptirte, constatirte er ausdrücklich, dass sie die unserige war, aber Hantzsch, indem er sich auf Raschig's Ansicht bezieht und nur den diesbezüglichen Theil seiner Formel annimmt, hat diese Thatsache übersehen.

Als wir zu jener Zeit eine neue Formel für diese Salze aufstellten, unternahmen wir es nicht, das Nitroxylradical aufzulösen und schrieben  $\text{K}(\text{N}_2\text{O}_2)\text{SO}_3\text{K}$ , ebenso wie das Traube jetzt vorläufig thut bei seinen Isonitraminen; gegenwärtig sind wir geneigt in Folge der Beobachtung, dass diese Salze durch Reduction in Hyponitrite und Sulfite übergehen, die aufgelöste Formel  $\text{K} \cdot \text{ON} : \text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , anzunehmen, nach welcher die Nitrososulfate lediglich als Sulfate des Radicals  $\text{M} \cdot \text{ON}_2$ — erscheinen (wobei M ein einwerthiges Metall oder Ammonium bedeutet).

Gegen diese Auffassung können drei Einwürfe erhoben werden. Einer, von Pelouze vor 60 Jahren gemacht, mag fast wörtlich angeführt werden: »Ist es nun wahrscheinlich, dass das Stickstoffoxydul als solches, wenn es in diesen Salzen enthalten ist, bei einer höheren Temperatur, indem es zu Stickstoffoxyd wird, einer Säure, der Schwefelsäure, Sauerstoff entziehen kann, welche wir als eine der stärksten Säuren kennen?« Wir erwidern hierauf, dass bei der Bildung von Sulfat der verwendete Sauerstoff ja den Stickstoff des Stickstoffoxyds nicht ganz verlassen hat, und es kann deshalb wohl erwartet werden, dass der Stickstoff den Sauerstoff wieder ganz an sich reissen kann, wenn bei höherer Temperatur der Complex zerfällt, obgleich selbst da, wie bei niedriger Temperatur, ein Theil des Sauerstoffes den Stickstoff verlässt und im Sulfat bleibt. Der zweite Einwurf, welcher sich auch Pelouze schon aufdrängte, ist, dass diese Salze nicht wie Sulfate einen Niederschlag von Baryumsulfat mit Chlorbaryum liefern. Aber dies zeigt blos, dass sie den ätherschwefel-

sauren Salzen zu vergleichen sind; alle bekannten schwefelstickstoffsauren Salze von Sulfostructur brauchen eine gewisse Zeit bei der Hydrolyse, bis sie Baryumsulfat liefern, obgleich diese Zeit für nitriltrisulfonsaure Salze nur sehr kurz ist. Andererseits spricht die sofortige Bildung von Baryumsulfat bei Zugabe einer Säure für die Sulfatnatur. Ein dritter und scheinbar berechtigter Einwurf gegen die Ansicht der Sulfatnatur ist, dass sie der Einwirkung der Alkalien widerstehen. Wir geben gern zu, dass eine Constitution, bei welcher der Stickstoff in directer Bindung mit dem Schwefel steht, prima facie diese Stabilität besser erklären würde, als eine, in welcher er bloß in Sauerstoffbindung zu dem Schwefel tritt; jedoch sollte man in Betracht ziehen, dass auch ätherschwefelsaure Salze etwas von dieser Stabilität zeigen, obgleich auch hier das Alkyl nicht direct an den Schwefel gebunden ist. Es kommt hier speciell in Betracht, dass die Structurformeln, wie in so vielen andern Fällen, nicht Alles erklären können. Um das gewöhnlichste und einfachste Beispiel anzuführen können Structurformeln die Thatsache nicht erklären, dass der Wasserstoff von  $H.O.K$  so verschieden in seinen chemischen Beziehungen ist von dem von  $HO.NO_2$ . Der wesentliche Punkt ist, dass der Schwefel, weil er die zweibasischen Sulfite und Sulfate liefert, auch im Kaliumnitrososulfat ein Salz giebt, welches vollkommen beständig gegen Kaliumhydroxyd ist, obgleich von grosser Unbeständigkeit gegen Säuren. Der Schwefel wirkt sozusagen durch oder über das Dinitrosyl hinweg auf das Kalium, ebenso wie er in den Sulfaten über den dazwischen stehenden Sauerstoff oder wie Chlor in den Chloraten als ein einwerthiges Radical oder Phosphor in den Phosphaten als ein dreiverthiges über den Sauerstoff noch hinweg seinen Einfluss äussert.

Raschig's Formel  $ON.N \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{matrix}$  ist fast ebenso gut wie die von Hantzsch, aber da sie beabsichtigt, eine mögliche Zersetzung in Oximidosulfonat und Stickstoffoxydul zu erklären, muss sie zurückgewiesen werden. Die Formel von Hantzsch  $KON.N.SO_3K$  ist vielleicht der unseren vorzuziehen, insofern sie die Stabilität dieser Salze gegen Alkalien besser erklärt. Andererseits giebt sie keine Erklärung für die sofortige Zersetzung durch Säuren, während auch die Reduction durch Natron als ein sehr complicirter Vorgang erscheint.

Traube glaubt, dass eine Analogie existirt zwischen seinen Isonitraminen und den Nitrososulfaten, aber wir bezweifeln, dass eine wohlbegründete Analogie nachgewiesen werden wird. Es ist richtig, dass beide Klassen von Verbindungen Metallsalze darstellen, welche mit Hilfe von Stickoxyd gebildet werden, aber wie Traube schon

gezeigt hat, ist eines der Stickstoffatome an das Alkyl der Isonitramine gebunden, während nach unserer Darlegung die, wenn auch geringe Evidenz zeigt, dass eines der Sauerstoffatome, nicht aber der Stickstoff, direct mit dem Sulfuryl verbunden ist. Ferner verbindet sich bei der Bildung der Nitrososulfate Stickstoffoxyd direct mit dem Salz, während bei den Isonitraminen es ein Salz mit mehr Metall vereinigt. Bei der Bildung von Nitrososulfaten mag die Gegenwart von Alkali, so wesentlich bei den Isonitraminen, auch unterbleiben, was Pelouze schon für das Ammoniumsals feststellte und wir noch überzeugender für das Kaliumsals dargethan haben.

Japan, Kaiserl. Universität, März 1895.

## 207. W. v. Miller und J. Plöchl: Zur Nicht-Existenz stereoisomerer Carbodiphenylimide.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 16. April)

Schall und Paschkowetzky<sup>1)</sup> haben sich vor mehreren Jahren mit dem Studium der schon von Weith<sup>2)</sup> dargestellten, später von Laubenheimer<sup>3)</sup> untersuchten Carbodiphenylimidverbindungen beschäftigt und kamen dabei zur Ansicht, dass diese Körper stickstoffisomer im Sinne der Werner-Hantzsch'schen Theorie seien. Diese Beobachtung war geeignet, Aufsehen zu erregen, da mit der Auffindung zweier stickstoffstereomeren Anilverbindungen die Ansichten V. Meyer's<sup>4)</sup> über Stickstoffisomerien hinfällig werden mussten. Den Ausführungen der genannten Forscher konnten wir indess bald nachher entgegentreten<sup>5)</sup> und durch Moleculargewichtsbestimmungen zeigen, dass die hochschmelzende Carbodiphenylimidmodification nicht stereoisomer, sondern, wie schon Laubenheimer (l. c.) vermuthete, polymer mit der anderen Modification sei.

Nach diesen Mittheilungen und einigen privaten Correspondenzen mit Hrn. Schall hielten wir den Gegenstand für erledigt. Schall konnte sich indess von den ihm lieb gewordenen Anschauungen nicht mehr trennen und hat dieselben in weiteren Abhandlungen auf Grund unzureichender Experimente und unzutreffender Annahmen in ihrem vollen Umfange aufrecht zu erhalten gesucht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2880.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 10 u. 1306.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 13, 2156.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 2403.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1283.