

Schenck für den Schwefelstickstoff ebenfalls die quadrimolekulare Grösse $(NS)_4$ gefunden hat¹⁾.

Diese Arbeit kann erst im nächsten Frühjahr fortgesetzt werden und es sollen dann vor Allem Reductionsversuche gemacht und die Einwirkung der Schwefelchloride auf Säureamidsalz, wie z. B. Natrium-succinimid, aufgenommen werden.

542. A. Hantzsch und William Semple: Ueber die sogen. Oxysulfazotinsäure oder Sticksoxyddisulfonsäure.

(Eingegangen am 19. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit hat sich der Eine von uns mit den Salzen der sogen. sticksoxydschwefligen Säure beschäftigt²⁾ und im Anschlusse hieran in Gemeinschaft mit Hrn. W. Semple auch noch einige andere Salze aus der Gruppe der sogen. Schwefelstickstoffsäuren von unaufgeklärter Constitution in den Kreis der Untersuchung gezogen. Vor allem gilt dies für ein Salz, welches wegen seiner höchst charakteristischen Eigenschaften zweifellos das merkwürdigste jener zahlreichen und vielfach untersuchten Salze darstellt, welche direct oder indirect durch die Reaction zwischen salpetriger Säure und schwefliger Säure, bezw. deren Salzen, entstehen.

Es ist dies das schon von Frémy beschriebene, sodann von Claus untersuchte und oxysulfazotinsaures Kali genannte Salz, mit welchem sich zuletzt Raschig in seiner wiederholt erwähnten grundlegenden Arbeit³⁾ beschäftigt hat; dasselbe besitzt die empirische Formel $ON(SO_3K)_2$, welche nach Raschig's Ansicht ebenso wie nach der ursprünglichen Ansicht von Claus, zu verdoppeln wäre.

Dieses Salz entsteht durch Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums $HO.N(SO_3K)_2$ und zeichnet sich im Gegensatze zu den übrigen schwefelstickstoffsäuren Salzen, welche stets farblose Ionen bilden, dadurch aus, dass es im festen Zustande orangegegelb, und in wässriger Lösung sogar tief violettblau, ähnlich dem Permanganat, erscheint. Gerade auch diese Eigenschaften mussten nach Entdeckung der stereoisomeren Diazosulfonate die Aufmerksamkeit auf sich ziehen, da ja in letzterem Falle aus der farbigen Natur beider Salzreihen auch in Lösungen ein wichtiger Beweis für ihre Stereoisomerie hatte abgeleitet werden können⁴⁾.

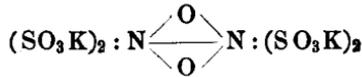
¹⁾ Der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a. S. Februar 1895 mitgetheilt, worauf wir durch die Güte des Hrn. Dr. Schenck aufmerksam gemacht wurden.

²⁾ Diese Berichte 27, 3264.

³⁾ Ann. d. Chem. 241, 223.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3542.

Dem oxysulfazotinsauren Kalium hat Raschig, nach Widerlegung früher aufgestellter Formeln, die Structurformel

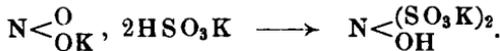


zuertheilt und seine farbige Natur auf die Anwesenheit der als Chromophor betrachteten Gruppe : $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{N}$: zurückgeführt.

Hierzu muss indess bemerkt werden, dass diese Atomgruppierung bisher noch nirgends beobachtet ist, dass somit ebenso ihre Existenz als wie ihre farbige Beschaffenheit zweifelhaft oder wenigstens unerwiesen ist; ja dass die Annahme zweier mit einander verbundenen sogen. fünfwertigen Stickstoffatome von nicht basischer Function überhaupt ein Unicum darstellen würde. Zu dem kommt noch, dass durch diese Formel der eigenthümliche Farbenunterschied zwischen dem festen gelben Salze und seiner tief violetten Lösung schwerlich erklärt werden könnte. Endlich sollte eine derartige Verbindung bei der Reduction Hydrazin, bezw. eine Hydrazinsulfonsäure liefern, wie denn auch nach Duden¹⁾ das sogen. stickoxydschweflige Salz hierbei wenigstens theilweise in Hydrazin übergeht. Allein hierauf hinzielende Versuche, welche bereits vor einigen Jahren von Hrn. Dr. Schatzmann im Züricher Laboratorium ausgeführt worden sind, ergaben keine Spur eines Hydrazinderivates, stellten aber fest, dass das sogen. oxysulfazotinsaure Kali hierbei stets wieder in hydroxylamindisulfonsaures Kali zurückverwandelt wird.

Auf Grund der folgenden Ueberlegungen und Versuche gelangt man zu einer anderen, ebenso einfachen als einleuchtenden Ansicht über die Natur dieses sonderbaren farbigen Salzes.

Die Muttersubstanz desselben, das hydroxylamindisulfonsaure Salz, ist bekanntlich seiner Entstehung und Formel nach ein Derivat der salpetrigen Säure, in welchem ein Sauerstoffatom durch die zwei einwerthigen Sulfonsäuregruppen ersetzt ist:



Salpetrige Säure wird nun bekanntlich durch Permanganat und gewisse Superoxyde leicht oxydirt, und zwar primär wohl zunächst zu Stickstoffperoxyd. Hydroxylamindisulfonsäure oxydirt sich ganz ähnlich (in alkalischer Lösung durch Bleisuperoxyd) und zwar zu sogen. oxysulfazotinsaurem Salz. Ferner, die Salze der salpetrigen Säure und der Hydroxylamindisulfonsäure sind farblos; dagegen sind deren Oxydationsproducte: Stickperoxyd und sogen. oxysulfazotinsaures Salz,

¹⁾ Diese Berichte 27, 3498.

wenigstens unter gewissen Bedingungen intensiv farbig. Danach wird man zu der Annahme geführt, die sogen. Oxysulfazotinsäure stehe zum Stickstoffperoxyd in derselben Beziehung, wie die Hydroxylamindisulfonsäure zur salpetrigen Säure: ihr Kaliumsalz erscheint als NO_2 , in welchem ebenfalls ein Atom Sauerstoff durch 2 Gruppen SO_3K ersetzt ist. Am frappantesten erscheint die Analogie aber darin ausgesprochen, dass, wie das Stickperoxyd in den beiden durch ihr verschiedenes Lichtabsorptionsvermögen scharf unterschiedenen Molekeln NO_2 und N_2O_4 besteht, auch das sogen. oxysulfazotinsaure Kali in zwei ganz ähnlich verschiedenen Modificationen auftritt. Dieselben sind dadurch bereits angezeigt, dass das feste Salz orangegelb, die Lösung aber dunkel blauviolett gefärbt ist. Diese Erscheinungen, in noch höherem Grade aber die nachher mitzutheilenden Thatsachen, führen zu der Annahme:

Das sogen. oxysulfazotinsaure Salz ist stickoxyddisulfonsaures Salz und besteht wie das Stickperoxyd selbst in zwei Modificationen von verschiedenem Molekulargewicht:



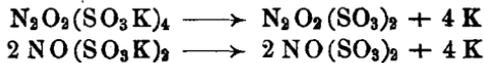
Danach wird die dunkelviolette Lösung das monomolekulare Salz enthalten, also dem Molekül NO_2 mit seinem starken Absorptionsspectrum entsprechen; das feste orangegelbe Salz erscheint als Doppelmolekül analog dem festen Peroxyd, welches bei sehr niedriger Temperatur zwar farblos ist und ausschliesslich der Formel N_2O_4 entspricht, aber bei steigender Temperatur in Folge partieller Dissociation ebenfalls gelb wird. Wie also das Molekül N_2O_4 beim Vergasen (mehr oder minder vollständig) in 2 Mol. NO_2 dissociirt, so dissociirt beim Auflösen in Wasser das farbige Molekül $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ (mehr oder minder vollständig) in 2 Mol. $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ¹⁾.

Der Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme sollte zunächst durch Untersuchung des Ionenzustandes des Salzes in wässriger Lösung geführt werden, da ein und dieselbe Menge des Salzes nach

¹⁾ Das monomolekulare stickoxyddisulfonsaure Salz erhält danach die Formel $\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{K} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array}$; über die des dimolekularen Salzes $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ kann

natürlich ebenso wenig etwas mit Bestimmtheit ausgesagt werden, als über die »Structurformel« des Moleküls N_2O_4 . Die verschiedenen zur Lösung dieser letzteren Frage genommenen Anläufe weisen durch ihre unbefriedigenden Resultate wohl vielmehr darauf hin, dass die Frage durch die Structurchemie allein, bezw. durch das ausschliessliche Studium des Verhaltens gegenüber anderen Stoffen schwerlich gelöst werden wird.

Raschig's Formel 5 Ionen, nach unserer Ansicht aber $2 \cdot 3 = 6$ Ionen liefern müsste:



Jedoch ergaben die kryoskopischen Versuche theils wegen der geringen Differenz der Ionenzahlen (5 und 6), vor allem aber wegen der grossen Zersetzlichkeit der wässrigen Salzlösung, ganz unbefriedigende Werthe.

Dafür ist unsere Auffassung auf eine ganz andere Weise unerwartet bestätigt worden: Unter den nachher anzugebenden Bedingungen haben wir intensiv blaue Krystalle erhalten, welche als feste Lösung von stickoxyddisulfonsaurem Kalium in hydroxylamindisulfonsaurem Kalium erwiesen werden konnten. Durch diese Thatsache wird zunächst die ohnedem immerhin noch mögliche Annahme ausgeschlossen, dass die Farbenänderung des Salzes beim Uebergang in wässrige Lösung auf einer Hydratbildung beruhen könnte; die blaue Farbe dieser Krystalle zeigt vielmehr, dass das fragliche Salz auch in festem Zustande in zwei völlig verschiedenfarbigen Zuständen auftritt und kann nur so erklärt werden, dass das Doppelmolekül $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ nicht nur durch zwischengelagerte Wassermolekeln, sondern auch durch zwischengelagerte Molekeln des farblosen hydroxylamindisulfonsauren Salzes zu dem farbigen Molekül $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$ dissociirt wird, und deshalb im letzteren Falle auch im festen Zustande die Farbe der Lösung besitzt. Da auch die Oxyde und Säuren des Stickstoffs sich in einander nach unbestimmten Verhältnissen lösen, kann dieselbe Erscheinung bei den ihnen analog gebauten Salzen $\text{H.O.N}:(\text{SO}_3\text{K})_2$ und $\text{O.N}:(\text{SO}_3\text{K})_2$ nicht Wunder nehmen. Endlich sei daran erinnert, dass Succinylobernsteinäther und Dioxyterephtalsäureäther, deren Formeln ebenfalls eine Differenz von 2 Wasserstoffatomen aufweisen, nach F. Herrmann auch Mischkrystalle zu bilden vermögen.

Zur Darstellung des stickoxyddisulfonsauren Kaliums sei der bereits bekannten Vorschrift: Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums mit Bleisuperoxyd bei 40° — nur hinzugefügt, dass man die wässrige Lösung vor dem Auskrystallisiren des stickoxyddisulfonsauren Salzes zweckmässig durch Einleiten von Kohlendioxyd von etwas gelöstem Blei befreit, da gegentheiligen Falles bisweilen ein bleihaltiges Salz erhalten wird. Das sehr schön krystallisirte orangegelbe oxysulfazotinsaure Kalium hielt sich, nach Raschig's Angabe ¹⁾, selbst im Exsiccator nie längere Zeit und zersetzte sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 224.

bei der herrschenden Sommerwärme bisweilen sogar spontan unter schwacher Explosion.

Schon bei einigen Versuchen zur Darstellung dieses gelben Salzes wurden die erwähnten blauen Krystalle beobachtet, deren Natur uns längere Zeit räthselhaft war. Dieselben traten bei genauerer Untersuchung namentlich dann auf, wenn die Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Salzes theils wegen Verminderung des Bleisuperoxyds, theils wegen der Zeit des Digerirens nicht vollständig erfolgt war. Diese blauen Krystalle wurden hierauf, entsprechend ihrer Natur als Mischkrystalle von $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, auch durch Vermischen der Lösungen von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium und »oxysulfazotinsaurem« Kalium erhalten. Sie entstehen am besten, wenn man die bei 40° gesättigten Lösungen von $3\frac{1}{2}$ —4 Theilen des ersteren Salzes und von 1 Theil des letzteren Salzes mit einander vermischt. Ein grösserer Ueberschuss des hydroxylamindisulfonsauren Salzes ergibt heller blau gefärbte Krystalle; grösserer Ueberschuss des oxysulfazotinsauren Salzes erzeugt die gelben Krystalle des unveränderten Salzes.

Die Mischkrystalle $[\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2]$ besitzen je nach ihrem grösseren oder geringeren Gehalt an der letzteren Componente eine dunklere oder lichtere Farbe. Dieselbe variirt von Ultramarinblau bis Himmelblau. Ja, bisweilen beobachtet man an einzelnen gut ausgebildeten Individuen deutlich dunkelblaue Partien neben kaum gefärbten Stellen. Im Gegensatz zu dem unbeständigen gelben Salz halten sie sich meist wochen-, selbst monatelang unzersetzt, scheinen sich aber doch schliesslich stets zu entfärben. Nach den Ergebnissen der Analyse enthalten sie höchstens bis zu 4 pCt., meist aber nur 1—2 pCt. an stickoxyddisulfonsaurem Kalium, besitzen also die Zusammensetzung: 96 bis 99 pCt. $\text{HO} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3\text{K})_2 + 4$ bis 1 pCt. $\text{O} \cdot \text{N} : (\text{SO}_3\text{K})_2$. Danach besitzt die feste Lösung des stickoxyddisulfonsauren Salzes in hydroxylamindisulfonsaurem Salz annähernd dieselbe Concentration, wie eine Lösung des erstgenannten Salzes in Wasser von mittlerer Temperatur.

Die directe Analyse der blauen Krystalle konnte deshalb keinen Abschluss über ihre Natur geben, weil sich die beiden Salze nur durch Anwesenheit bezw. Abwesenheit eines Wasserstoffes unterscheiden. Indessen konnte ihre Zusammensetzung mit genügender Schärfe indirect jodometrisch bestimmt werden.

Analog wie sich höhere Stickoxyde mit Jodwasserstoff in bekannter Weise umsetzen, reagirt auch stickoxyddisulfonsaures Kalium; es wird unter Freiwerden von Jod zu hydroxylamindisulfonsaurem Kalium reducirt: $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{HJ} = \text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{J}$, während, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, hydroxylamindisulfonsaures Salz aus Jodkalium und Essigsäure kein Jod frei macht, aber

auch durch freies Jod wenigstens in der Kälte innerhalb kürzerer Zeit nicht merklich verändert wird¹⁾. Die Reaction zwischen Jodwasserstoff und stickoxyddisulfonsaurem Kali verläuft dagegen sehr rasch und zudem annähernd quantitativ, wenn man die partielle Zersetzung des Salzes in wässriger Lösung dadurch vermeidet, dass man direct das feste Salz mit einer durch einige Tropfen Essigsäure angesäuerten, ziemlich concentrirten Lösung von Jodkalium unter Abkühlung übergiesst, durch Umrühren in Lösung bringt, alsdann verdünnt und rasch mit Thiosulfat bis zur Entfärbung titrirt. Hierbei ergaben verschiedene Proben des gelben Salzes, durch Umrechnung des gefundenen Jods auf stickoxyddisulfonsaures Salz in Procenten:

1. Probe: 98.9—98.7 pCt.
2. > 98.7—102.7—100.9—102.9 pCt.
3. > 98.8 pCt.,

wodurch sowohl die Anwendbarkeit der Methode, als auch die genügende Reinheit des gelben Salzes erwiesen ist. Die höchstens einige Procente betragenden Abweichungen dürften theils auf die Zersetzlichkeit des Salzes, theils aber auch darauf zurückzuführen sein, dass die Entfärbung bisweilen doch nicht ganz scharf und momentan eintrat, so dass von der Thiosulfatlösung leicht einige Tropfen zu viel hinzugefügt worden sein dürften.

Nach derselben Methode ergaben endlich die blauen Krystalle, und zwar vier Proben ebenfalls von verschiedener Darstellung, folgenden Procentgehalt an stickoxyddisulfonsaurem Salz:

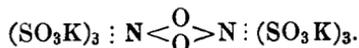
1. Probe; direct nach der Darstellung 3.7—3.9 pCt.
 nach 6 Tagen 2.1—2.7—2.3 pCt.
 > 10 > 2.3 pCt.
2. Probe; direct nach der Darstellung 1.1—1.2 pCt.
 nach 2 Tagen 1.2 pCt.
 > 7 > 1.2 >
3. Probe; direct nach der Darstellung 1.5—1.4 pCt.
 nach 1 Tag 1.5 pCt.
 > 3 Tagen 1.5 >
4. Probe; direct nach der Darstellung 2.5—2.6 pCt.
 nach 3 Tagen 2.5 pCt.

¹⁾ Entsprechend meiner Bemerkung (diese Berichte 27, 3544, Fussnote) über die Beständigkeit der Stickstoffsulfonsäuren. Dass hiermit nicht gesagt sein sollte, die hydroxylaminsulfonsauren Salze seien überhaupt schwer oxydirbar, ergibt sich unter Andern auch aus dieser Arbeit, welche ja von einem Oxydationsproduct derselben handelt. Zudem werden die hydroxylamin-disulfonsauren Salze nicht als sulfonsaure Salze, sondern als Hydroxylamin-derivate oxydirt.

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen unter einander sehr scharf und jedenfalls viel besser überein, als die analogen Analysen des reinen gelben Salzes. Durch die Verdünnung mit hydroxylamin-disulfonsaurem Kalium wird das stickoxyddisulfonsaure Kalium also in der That haltbarer und seine Analyse exacter.

In gewisser Beziehung zum »oxysulfazoxinsäuren« Kalium steht endlich noch ein Salz, welcher als Zersetzungsproduct desselben durch Wasser erhalten wird, das sogen.

Trisulfooxyazosaure Kalium, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{H}_2\text{O}$,
dessen bereits von Claus angenommene einfache Formel $\text{O}:\text{N}:(\text{SO}_3\text{K})_3$ nach Raschig¹⁾ ebenfalls zu verdoppeln und folgendermaassen zu schreiben wäre:



Jedoch kann das gegen die Claus'sche Formel von Raschig angeführte Bedenken, dass danach das Salz auch durch Oxydation des nitrosulfonsauren Kaliums $\text{N}:(\text{SO}_3\text{K})_3$ zwar entstehen sollte, aber nicht entsteht, wohl mit Rücksicht darauf fallen gelassen werden, dass sich überhaupt tertiäre Ammoniakderivate nicht zu den sogen. Aminoxyden (z. B. $\text{ON}:(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) oxydiren lassen, obgleich diese letzteren auf andere Weise darzustellen sind.

Dass auch hier das monomolekulare Salz vorliegt, konnte allerdings auch in diesem Falle nicht kryoskopisch entschieden werden. Auch entsprach die Zunahme der Leitfähigkeit des Salzes mit der Verdünnung nicht der bekannten Regel Ostwald's: sie war nicht annähernd proportional der Werthigkeit des Anions. Dennoch kann die einfache Formel wenigstens durch Analogien höchst wahrscheinlich gemacht werden.

Abgesehen davon, dass bis jetzt noch keine andere ähnliche Verbindung von dem Typus des verdoppelten Moleküls bekannt geworden ist, existirt ausser den eben erwähnten Aminoxyden eine dem sogen. trisulfooxyazosauren Kalium sehr analog gebaute organische Verbindung $\text{ON}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, worauf bereits der Entdecker derselben, Königs²⁾, aufmerksam gemacht hat.

Wir haben nun das Mol.-Gew. dieser durch Vermittelung der sogen. Dibenzsulphhydroxamsäure nach Hinsberg³⁾ gewonnenen Verbindung in Benzollösung kryoskopisch bestimmt und gefunden.

Mol.-Gew.: Ber. für $\text{ON}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Gefunden
453	397—444

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 225.

²⁾ Diese Berichte 11, 615.

³⁾ Diese Berichte 27, 598.

Diese Verbindung ist also, wie zu erwarten, monomolekular. Es liegt somit auch keine Veranlassung vor, von der einfachen Formel $O:N:(SO_3K)_3$ des trisulfooxyazosauren Kalis abzugehen. Berücksichtigt man endlich die sehr exacte und umfassende Arbeit von Divers und Haga⁴⁾ über die Oximidosulfonate¹⁾, wonach einige andere, bisher auf selbstständige Säuren von complicirter Structur zurückgeführte Salze (vor Allem die sogen. sulfazotinsauren Salze) der Hydroxylaminsulfonsäure zugewiesen worden sind, so erscheinen jetzt sämtliche eigentliche Schwefelstickstoffsäuren von sehr einfacher Constitution; sie lassen sich, wie schon Raschig für einen Theil derselben hervorhob, nunmehr ausnahmslos von den Verbindungen H_2NOH , $[HNO]$, $HONO \cdot NO_2$ und N_2O_4 , $HONO_2$ durch Substitution von HO oder O durch 1 oder 2 Gruppen (SO_3K) ableiten. Für die hier betrachteten Verbindungen ergibt sich dies besonders deutlich durch die folgende Nebeneinanderstellung derjenigen Sulfonate, welche sich von der salpetrigen Säure, dem Stickperoxyd und der Salpetersäure ableiten lassen.

Durch Ersatz von O durch 2 SO_3K entsteht aus	
Salpetriger Säure	Stickperoxyd
$HO \cdot N : O$,	$O \cdot N \cdot O$ und $O_2N_2O_2$,
Hydroxylamindisulfosäure	Stickoxyddisulfosäure
$HO \cdot N : (SO_3K)_2$,	$O \cdot N(SO_3K)_2$ und $O_2N_2(SO_3K)_4$,
ebenso durch Ersatz von O und OH durch 3 SO_3K aus	
Salpetriger Säure	Salpetersäure
$NOOH$,	$O : NOOH$,
Nitrilosulfonsäure	Trisulfazoxysäure
$N(SO_3K)_3$,	$O : N(SO_3K)_3$.

543. A. Hantzsch: Bemerkungen über stickoxydschweflige Säure (Azoxy-Oxysulfonsäure.)

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Einige Zeit nach meiner Abhandlung über die sogen. Stickoxydschweflige Säure²⁾ sind zwei inhaltlich fast identische Arbeiten von Divers und Haga³⁾ erschienen, auf welche ich wenigstens in möglicher Kürze Bezug nehmen möchte.

Divers und Haga beginnen ihre Abhandlung mit dem Satze: Hantzsch hat kürzlich die Ansicht ausgedrückt, dass zwei ver-

¹⁾ Chem. Soc. 1894, 1, 523 und diese Berichte 27, Ref. 567.

²⁾ Diese Berichte 27, 3264.

³⁾ Diese Berichte 28, 996 und Chem. Soc. 1895, 452.