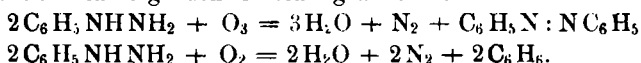


reaction etc. bestätigt wurde; ein anderer Theil wurde durch weiteres Nitriren in Dinitrobenzol verwandelt, das in langen, farblosen Nadeln, die bei 90° schmolzen, anschoss, demnach Metadinitrobenzol war. Nach Entfernung des Benzols gingen bei fortgesetztem Fractioniren bis zu 130° noch einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit über, dann stieg das Thermometer rasch auf $180-190^{\circ}$, die Flüssigkeit färbte sich stark dunkel; bei 210° wurde die Destillation unterbrochen. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes schied sich abermals Azobenzol ab. Das Destillat gab sich als Anilin zu erkennen, so dass die Einwirkung von Chlorkalk auf Phenylhydrazin wohl wesentlich nach folgenden Gleichungen verläuft:



Lausanne, Laboratorium der Universität, im Januar 1897.

49. A. Sabanejeff: Ueber Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 3. Februar.)

Bekanntlich waren bis jetzt keine Structurisomeren aus der Zahl der anorganischen Verbindungen sicher nachgewiesen. Zwar hat J. Thiele¹⁾ im Jahre 1895 aus dem Nitrourethan ein der untersalpextrigen Säure isomeres Nitramid erhalten, doch, wie die unlängst erschienene Arbeit von A. Hantzsch²⁾ bewies, zeigen die Eigenschaften dieser beiden Substanzen keine Structurisomerie, sondern eher eine Stereoisomerie. A. Hantzsch spricht bei dieser Gelegenheit seine Meinung aus, dass die Eigenschaft, Structurisomere zu bilden, ausschliesslich den Kohlenstoffverbindungen zukomme, was übrigens kaum zulässig ist. Es war leicht möglich, diese Voraussetzung von A. Hantzsch auf Grund der allgemeinen theoretischen Begriffe über die Isomerie zu bestreiten, doch hielten wir es für zweckmässig, nachzuprüfen, ob es vielleicht möglich wäre, irgend eine Verbindung dieser Art zu erhalten. Dies war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Um diese Frage auf experimentellem Wege zu lösen, war es wünschenswerth: 1) Scharf definirte Structurisomere zu erhalten; dazu konnten am besten die Metameren dienen, da ihre Eigenschaften schon in jener Zeit sehr genau erklärt waren, wo noch keine Structurtheorie existirte und wo man sich mit der Typentheorie begnügen

¹⁾ J. Thiele, Ann. der Chem. 288, 267.

²⁾ A. Hantzsch, Ann. der Chem. 292, 340.

musste. 2) War es wünschenswerth, die Substanzen mittels einfacher Reactionen, ohne Mithülfe von organischen Verbindungen zu erhalten. 3) War es wünschenswerth, diese Substanzen entweder ohne Krystallwasser oder mit dem letzteren, aber in demselben Quantum zu erhalten.

Zum gestellten Ziele scheinen viele Wege zu führen, von denen ich einen gleich angeben kann, welcher alle diese Bedingungen vortrefflich erfüllt und gleichzeitig so einfach ist, dass man sich wundern muss, wie er bis jetzt unausgearbeitet geblieben ist.

Ich spreche von der Metamerie, die zwischen Ammonium- und Hydroxylamin-Salzen möglich ist. So müsste z. B. das salzsaure Hydroxylamin, $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$, dem unterchlorigsuren Ammoniumsalze, $\text{NH}_3 \cdot \text{HClO}$ isomer sein, wenn letzteres unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig wäre. Ebenso existirt kein salpetersaures Hydroxylamin, das dem salpetersauren Ammonium metamer sein sollte. Hierbei könnte man noch hinzufügen, dass die chlor- und jodsaurigen Hydroxylaminsalze, welche dieselbe Zusammensetzung, wie die überchlor- und überjodsaurigen Ammoniumsalze haben, nicht erhalten werden konnten. Alle angegebenen Thatsachen beweisen augenscheinlich die Stabilität nur einer Form der beiden Isomeren und sprechen gegen die Tauglichkeit des eingeschlagenen Weges, was auch wahrscheinlich der Grund dazu war, dass er bis auf die letzte Zeit ausser Acht gelassen wurde. Doch ist es im Grunde genommen bei weitem nicht für alle Fälle richtig. So ist z. B. das thioschwefelsaure Hydroxylamin, welches dem pyroschwefligsauren Ammoniumsalze, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$, isomer ist, in der wässrigen Lösung existenzfähig. Man erhält es durch die Einwirkung von schwefelsaurem Hydroxylamin auf das thioschwefelsaure Baryumsalz. Es zeigt alle Reactionen von Hydroxylamin und schwefliger Säure, aber zerfällt bei dem Verdampfen in Schwefel und einige Nebenproducte. Ausserdem giebt es noch andere stabile und mehr zur Untersuchung geeignete Isomere dieser Art. Zu den letzteren gehören das saure Ammoniumphosphit und das hypophosphorigsaure Hydroxylamin.

Das saure Ammoniumphosphit, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, wurde im Jahre 1887 von Amat¹⁾ mittels Neutralisation der phosphorigen Säure mit Ammoniak erhalten; als Indicator diente hierbei Methylorange. Das Salz scheidet sich beim Verdampfen auf dem Wasserbade in Krystallen des monoklinen Systems aus. Dieselben wurden von Dufet²⁾ gründlich untersucht, bleiben unverändert bei 100° , schmelzen bei ca. 123° , wobei eine theilweise Zersetzung stattfindet.

Das hypophosphorige Hydroxylamin, $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_2$, war bis jetzt noch nicht beschrieben. Es ist aus dem Baryumhypophosphit und

¹⁾ Amat, Compt. rend. 105, 809.

²⁾ Dufet, Bull. soc. fr. de Min. 14, 206.

schwefelsaurem Hydroxylamin erhältlich. Um dasselbe in reinem Zustande zu bekommen, muss man einige Vorsichtsmaassregeln beachten, da das Salz in wässriger Lösung leicht an der Luft oxydirt wird, weswegen die ganze Operation in der Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt werden soll. Die auf solche Weise erhaltene wässrige Lösung zeigt alle Reactionen des Hydroxylamins und der hypophosphorigen Säure, enthält aber keine Spur von phosphoriger Säure, welche letztere bei Zufuhr von Luft sehr bald erscheint. Die erhaltene Salzlösung kann man nicht auf einem Wasserbade eindampfen, da sogleich eine Zersetzung stattfindet, wobei das Hydroxylamin abgespalten wird. Bei der allmählichen Verdampfung ohne Temperatursteigerung scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche 30.95 pCt. Phosphor, statt der geforderten 31.30 pCt. (nach der Formel $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_2$) enthalten. Diese Substanz ist hygroskopisch, löst sich in Wasser leicht auf, verwittert leicht bei der Erhitzung auf $60 - 70^\circ$, wobei die Krystalle zerfallen, es schmilzt bei ca. 92° zu einer undurchsichtigen Masse und explodirt zuweilen. Bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft können die Krystalle lange genug aufbewahrt werden.

Die kryoskopische Untersuchung der Wasserlösung von beiden beschriebenen Salzen ergab folgende Resultate:

für $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$			für $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_2$		
c	t	i	c	t	i
1.1826	0.47	2.07	1.0220	0.365	1.89
2.1655	0.78	1.88	2.0849	0.725	1.82
3.2242	1.09	1.77	3.1165	1.075	1.81

Diese Zahlen beweisen ihr gleiches Molekulargewicht. Auf solche Weise löst sich die von uns aufgestellte Aufgabe aufs Vortrefflichste. Unzweifelhaft existiren Structurisomere unter den anorganischen Verbindungen. Das hypophosphorigsaure Hydroxylamin und das saure Ammoniumphosphit gehören zur Zahl derartiger Substanzen, sind stabil, können in beliebigen Quanten präparirt werden und verhalten sich gegen einander wie Essigsäure-Methylester zu Ameisensäure-Aethylester. Hier kommt es nicht weiter darauf an, welche Constitution das Hydroxylamin und die Phosphorsäuren haben — beide Salze sind in jedem Falle metamer.

Auf ebendieselbe Weise sind unzweifelhaft viele dergleichen Isomere erhältlich. Zum Beispiel wäre nicht ohne Interesse die Untersuchung des schön krystallinischen Hydroxylamin-Salzes der Dithionsäure, welches dieselbe Zusammensetzung wie das überschwefelsaure Ammonium hat, und vieler anderer Salzpaare.

Diese Untersuchung wird selbstverständlich fortgesetzt. Es wäre mir wünschenswerth, das Recht einer ausführlichen vergleichenden Untersuchung der Eigenschaften von den metameren Salzen des Ammoniums, Hydroxylamins und Hydrazins zu behalten.