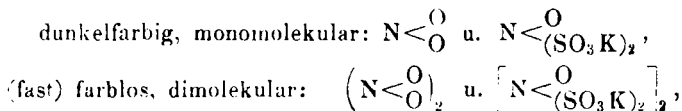


bald syrupöse Anflüge, sind meist farblos, manchmal auch gelb, in Wasser überaus löslich, verflüchtigen sich im Exsiccator langsam, geben mit Natron Ammoniak, mit Säuren Schwefeldioxyd und ein der Cyansäure ähnlich riechendes Gas (monomolekulares Sulfimid?); mit Baryumchlorid liefern sie Gemische von Baryumsulfat und Baryumsulfid und mit Silbernitrat eine voluminöse Fällung, die bald Silbersulfid abscheidet. Auch aus Carbonylchlorid und Ammoniak werden ähnliche Producte, aber in noch geringerer Menge erhalten, unter denen Ammoniumcyanat vorhanden ist — sodass auch in den analogen Producten aus Sulfurylchlorid das dem Cyanat entsprechende *aci*-Sulfimid-Ammonium, $N \cdot S \cdot O \cdot NH_4$, wenigstens neben anderen Stoffen, enthalten sein könnte.

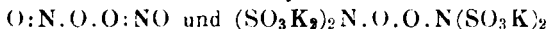
184. A. Hantzsch: Zur Constitution einiger Stickstoffsulfonsäuren.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Vor einiger Zeit hat T. Haga¹⁾ die von mir und W. Semple²⁾ als Stickoxyd-disulfonsaure Salze erkannten sogen. Sulfazilate Frémy's nochmals untersucht und mit Divers³⁾ zwar nicht eine principiell abweichende Auffassung vertreten, aber doch speciellere Structurformeln für diese Salze aufgestellt. W. Semple und ich haben die von uns nachgewiesene Parallele dieser Salze mit dem Stickstoffperoxyd, also das Auftreten beider Verbindungen in einem intensiv farbigen monomolekularen Zustand und einem (fast) farblosen dimolekularen Zustand durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



während Haga und Divers die dimolekularen Formeln in die speciellen Structurformeln eines Peroxyds bezw. Peroxims auflösen:



und Divers sogar die monomolekulare Verbindung NO_2 als $O:N \cdot O$ mit einem einwerthigen Sauerstoffatom formulirt.

Weil diese Auffassung sehr bestimmt geäußert worden ist, möchte ich demgegenüber darauf hinweisen, dass es sich bei derartigen speciellen Structurformeln so vielfach discutirter und einfacher anorgani-

¹⁾ Proc. chem. Soc. 19, 281.

²⁾ Diese Berichte 28, 2744 [1885].

³⁾ Proc. chem. Soc. 19, 283.

scher Verbindungen überhaupt nicht um Beweise, sondern nur um mehr oder weniger plausible Ansichten handeln kann. Denn es ist zu betonen, dass die Structurchemie mit ihren auch gegenwärtig noch ungeklärten Begriffen über Valenz den Zustand und die Formeln derartig mehrdeutiger Stoffe überhaupt nicht eindeutig befriedigend darzustellen vermag, indem sie mehr in diese Valenz-Formeln hineinlegt, als bewiesen und beweisbar ist. So ist es auch im speciellen Falle bei den obigen monomolekularen Stoffen mehr oder minder willkürlich, deren ungesättigtes Verhalten auf ein bestimmtes Element, sei es auf den Stickstoff (wie meist üblich) oder gemäss den Formeln von Divers auf den Sauerstoff, zurückzuführen -- ja es ist überhaupt fraglich, ob dieser ungesättigte Zustand durch das Auftreten bestimmter einzelner Atome mit abnorm niedriger (oder freier) Valenz hervorgerufen wird. Und auch die Peroxydformel Haga's für die dimolekularen Verbindungen vermag gerade für deren charakteristische Eigenthümlichkeit, sich spontan in die monomolekularen Stoffe zu depolymerisiren und aus diesen ebenso spontan wieder zurückzubilden, keinen befriedigenden Ausdruck zu gewähren, da bekanntlich alle unzweifelhaften Peroxyde und Peroxime sich gerade in dieser Hinsicht ganz anders verhalten. Ich kann es also nicht für genügend gerechtfertigt halten, die allgemeinen Formeln der Stickoxyddisulfonate von Semple und mir in die speciellen Formeln von Haga und Divers aufzulösen.

Wenn ferner Haga in seiner oben citirten Arbeit auch an seiner Ansicht festhält, dass die aus Stickoxyd und Alkalisulfiten gebildeten Stickoxyd-schwefligsauren Salze Hyponitrososulfate $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$ seien, so brauche ich nur auf meine schon längst dargelegten¹⁾ Gegengründe gegen diese Formel zu verweisen, die auch durch eine spätere Mittheilung von Divers²⁾ nicht widerlegt worden sind, und die mich auch jetzt noch veranlassen, meine Auffassung dieser Salze als Isonitraminsulfonate $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OK}$ unbedingt für richtig zu halten. Wohl aber erkenne ich die Gründe Haga's an, wonach die sogenannten Metasulfazilate Frémy's nicht der Claus'schen Formel $(\text{KO}_3\text{S})_3\text{NO}$ entsprechen können, die von mir, aber auch von Divers und Haga selbst³⁾ gegenüber Frémy's Formel zu einer Zeit bevorzugt worden ist, da echte Aminoxyde R_3NO noch kaum bekannt waren; ich schliesse mich also in diesem Punkte der Ansicht an, dass diese Salze nach Haga der Constitution $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ entsprechen, sich also vom echten Hydroxylamin und nicht vom Aminoxyd ableiten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2753 [1895]. ²⁾ Journ. chem. Soc. 1895, 1, 1098.

³⁾ Proc. chem. Soc. 16; 55.