

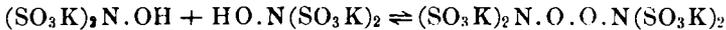
324. E. Divers: Die Constitution des Fremy'schen Sulfazilats
und des Pelouze'schen Nitrosulfats.

(Eingegangen am 10. April 1905.)

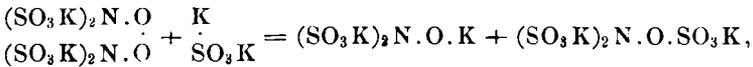
Hantzsch¹⁾ acceptirt die von Haga²⁾ dem Fremy'schen Meta-sulfazilat beigelegte Formel als die eines Hydroxylamintrisulfonates $(\text{SO}_3\text{K})\text{O.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, verwirft jedoch die von Haga dem Fremy'schen Sulfazilate gegebene Formel $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{N.O.O.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, sowie auch die von Haga und mir dem Pelouze'schen Nitrosulfate zugesprochene Formel $\text{KO.N:N.O.SO}_3\text{K}$. Ich benutze gern die durch Hantzsch mir dargebotene Gelegenheit, in diesen Berichten die von Haga einerseits und von ihm und mir andererseits ermittelten Thatsachen darzulegen, welche die Constitution dieser beiden Salze festzustellen gestatten.

Kaliumsulfazilat (Fremy).

Die Gleichung:



versinnbildlicht in quantitativem Ausdrucke 1. den Vorgang, welcher beim Erhitzen einer Lösung von Kaliumhydroxylaminisulfonat mit Bleisuperoxyd oder Silberoxyd vor sich geht (Claus 1871) und 2. die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kaliumsulfazilat (Schatzmann 1895). Das in Lösung befindliche Sulfazilat reagirt quantitativ mit Kaliumsulfid nach folgender Gleichung (Haga):



unter Bildung von Kaliumhydroxylaminindisulfonat und Hydroxylamintrisulfonat.

Diese Reactionen beweisen, dass das Salz ein Peroxyd ist und dass daher das Stickstoffatom darin dreiwertig ist. Aber noch eine andere Thatsache beweist die Dreiwertigkeit des Stickstoffatoms, nämlich die spontane Hydrolyse des Salzes in salpetrige Säure³⁾, Hydroxylamintrisulfonat und Hydroxylaminindisulfonat



In allen diesen Verbindungen ist das Stickstoffatom dreiwertig.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1043 [1905].

²⁾ Journ. chem. Soc. 85, 78 [1904].

³⁾ Um die salpetrige Säure beständig zu machen, muss etwas Kaliumhydrat zugegen sein: Salpetersäure bildet sich nicht (Haga).

Aus Haga's Untersuchungen über das Fremy'sche Salz habe ich¹⁾ den Schluss gezogen, dass wir hier endlich einen definitiven Beweis für die Constitution des Stickstoffperoxyds besitzen. Gegen dieses mein Vorgehen erhebt Hantzsch Einspruch. Wenn ich Recht habe, so muss Stickstoffperoxyd $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ geschrieben werden, und die Formel der rothen Modification muss $\text{O}\cdot\text{N}:\text{O}$ sein, worin die Hälfte des Sauerstoffs einwerthig ist²⁾. Jedenfalls sprechen mehr Gründe für diese Ansicht als für den Versuch, das Stickstoffatom tetravalent erscheinen zu lassen. Es verlohnt sich kaum der Mühe, dieses noch eingehender zu erörtern, da bei einem chemischen Umsetze sich nie weniger als $2\text{NO}_2 (= \text{N}_2\text{O}_4)$ betheiligen. Daber hat das Dioxyd, NO_2 , bis es sich verdoppelt, ebensowenig irgend welche Valenz als Helium oder Argon.

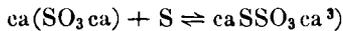
Kaliumnitrosulfat (Pelouze).

In Wasser gelöstes Kaliumsulfit verbindet sich mit Stickoxyd unter Bildung des Pelouze'schen Salzes, welches beim Erwärmen sich in Kaliumsulfit und Stickoxyd zurückverwandelt.



Wenn nun Kaliumsulfit ein Sulfonat ist, so kann Pelouze's Salz nicht ein Sulfonat genannt werden. Wenn Kaliumsulfit in Lösung sich mit Sauerstoff verbindet, so nennen wir das Product ein Sulfat, und wenn es sich mit Schwefel verbindet, nennen wir das Product Thio-sulfat. Wenn es sich mit Stickoxyd vereinigt, sollten wir es nicht mit Pelouze, Odling, mir selbst und meinen Mitarbeitern ein Nitro- oder Nitroso- oder Hyponitroso-Sulfat nennen?

Die umkehrbaren Reactionen des Calcium-Sulfits und -Thiosulfates können, wie wohlbekannt, durch die Gleichung



ausgedrückt werden, in völliger Analogie mit:



Die Frage ist doch wohl hier erlaubt, **welch'** andere Vorstellung, als die eines Sulfates, kann durch den von Hantzsch gebrauchten Namen Oxysulfonat erweckt werden?

Ich gehe nun dazu über, den Nachweis dafür zu erbringen, dass das Verhalten des Salzes in gewisser Beziehung überzeugend für die

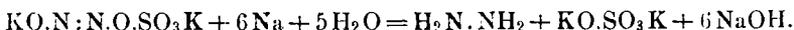
¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 110 [1904].

²⁾ Piloty u. Schwerin's Porphyrexyd $\text{O}\cdot\text{N}:(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)$ (diese Berichte 34, 2354 [1901]), ist offenbar ein Peroximid, analog $\text{O}\cdot\text{N}:\text{O}$.

³⁾ $\text{ca} = \frac{1}{2}\text{Ca}$.

symmetrische Constitution des Radicals N_2O_2 , nämlich als $ON:NO$, spricht.

Zunächst sei die Einwirkung von Natriumamalgam auf das in Wasser gelöste Salz unter Ausschluss der Luft erwähnt¹⁾. Sulfat wird sofort erhalten und zwar zu etwa ein Sechstel der in Arbeit genommenen Menge des Pelouze'schen Salzes. Die Gleichung, die den Umsatz ausdrückt, schreibe ich wie folgt:



Hydrazin, eines der gebildeten Producte, ist zuerst von Duden (1894) beobachtet worden.

Es ist nicht denkbar, dass Natrium ein Sulfonat $KO.N:O.N.SO_3K$ in ein Sulfat umwandle, d. h., dass Natrium als Sauerstoffüberträger fungire. Gleichzeitig wird ein Drittel des Pelouze'schen Salzes in Sulfid und Hyponitrit übergeführt:



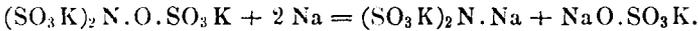
Ich muss noch die interessante Thatsache erwähnen, dass etwa die Hälfte des Salzes sämmtlichen Schwefel und die Hälfte seines Stickstoffs in Form eines wahren Sulfonates, nämlich als Kaliumaminosulfonat (Sulfamat), $H_2N.SO_3K$, liefert. Die Bildung dieser Substanz ist in einer Hinsicht durch keine der beiden Formeln leicht zu erklären; die von Hantzsch vorgeschlagene Formel hat jedoch in diesem einzigen Falle einen Vortheil der anderen Formel voraus, indem sie das Sulfonaträdicale als bereits an Stickstoff gebunden zeigt. Andererseits ist dagegen die bereits erwähnte Bildung von Hydrazin durch Hantzsch's Formel nicht erklärbar, da ihr zufolge Hydrazinsulfonat entstehen sollte, von welchem jedoch keine Spur aufgefunden werden konnte (l. c. S. 1617). Wollten wir annehmen, dass es thätlich gebildet wird, jedoch zu Aminosulfonat und Ammoniak reducirt wird, so tritt uns wieder die Schwierigkeit entgegen, dass wir viel Stickoxyd jedoch Ammoniak nur in Spuren — bis gegen Ende der primären Reduction — vorfinden, worauf dann erst Hydrazin selbst durch das Natriumamalgam angegriffen und in Ammoniak übergeführt wird. Die folgende Gleichung erläutert die Entstehung des Aminosulfates



Ich habe bereits erwähnt, dass das Pelouze'sche Salz entstehen kann, selbst wenn Alkali vorhanden ist, und durch Letzteres nicht zersetzt werden kann. Hantzsch betont diese Thatsache als einen Einwand gegen meine Ansicht, dass das Salz als ein gemischtes Oxyd oder Anhydrid anzusprechen sei. Scheinbar ist dies ein gewichtiger

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69, 1610 [1896].

Einwand, obwohl wir bis jetzt noch sehr wenig über diese Körperklasse wissen. Wir haben jedoch das Salz $(\text{SO}_3\text{K})\text{O.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, Kaliumhydroxylamintrisulfonat, welches als das gemischte Anhydrid von Kaliumbisulfat (saurem Kaliumsulfat) und dem $\frac{2}{3}$ -normalen Kaliumhydroxylaminidisulfonat, $\text{HO.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, anzusehen ist¹⁾, und dieses Salz zeigt dasselbe Verhalten wie das Pelouze'sche Salz, indem es in seiner Lösung in Gegenwart von Kaliumhydrat völlig beständig ist und beim Behandeln mit Natriumamalgam ein Sulfat liefert, wie Haga (l. c. S. 82) gezeigt hat:



Ausserdem wird das Pelouze'sche Salz in Gegenwart von Alkohol durch Alkali thatsächlich zersetzt — und zwar zu einem Sulfate. Fügt man nämlich Alkohol zu einer wässrigen Lösung hinzu, so zeigt die Lösung bald starke Alkalität zu Lakmus, und nach einiger Zeit, während welcher Stickoxydul entweicht und Kaliumsulfat auskristallisiert, findet man in der Lösung Kaliumhydrat und Kaliumäthylsulfat, $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_4$. Diese Thatsache liefert zweifellos den besten Beweis dafür, dass das Pelouze'sche Salz ein Sulfat und nicht ein Sulfonat ist. Es ist kein Fall bekannt, in welchem ein Sulfit — und nicht ein Sulfat — das Product der Hydrolyse eines Sulfonates in alkalischer Lösung ist. Dieselbe Thatsache beantwortet aber auch Hantzsch's Einwand in Bezug auf das voraussichtliche Verhalten eines Anhydrosalzes in Gegenwart von Alkali. Denn wie ist die thatsächliche Bildung von Kaliumäthylsulfat in Gegenwart von Kaliumhydrat zu deuten? Hantzsch's Ausspruch (diese Berichte 28, 2753 [1895]), Alkalisalze seien Nichtelektrolyte, berührt nicht den Kernpunkt. Eine Thatsache mit anderen Worten auszudrücken, ist nicht gleichbedeutend mit deren Negirung²⁾.

Wie das gemischte Anhydrid, Nitrososchwefelsäure, $\text{ON.O.SO}_3\text{H}$, so wird auch das Pelouze'sche Salz beim Ansäuern sofort in Schwefelsäure und untersalpetrige Säure übergeführt. Letztere wird hierauf in derselben Weise wie salpetrige Säure zersetzt.

Haga und ich stehen nicht allein in der Bekämpfung der Ansichten von Hantzsch und Sempé da. Lachmann und Thiele

¹⁾ Diese Auffassung eines acylirten Hydroxylamins ist nicht neu. Lossen (diese Berichte 25, 440 [1892]) hat gezeigt, dass Dibenzhydroxamsäure ein gemischtes Anhydrid der Benzoëssäure und Benzhydroxamsäure ist.

²⁾ Wie anderwärts, tritt auch bei chemischen Veränderungen nicht immer das Erwartete ein. Chromtrioxyd, Schwefeldioxyd, Kohlenstoffdioxyd sollten Wasser aufnehmen und Säuren liefern; doch sie thun es nicht. Ebenso wenig nehmen $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Wasser auf unter Bildung von 2KHCrO_4 resp. 2KHSO_4 .

(Ann. d. Chem. 288, 267 [1895]) haben gezeigt, dass das Pelouze'sche Salz, in Abweichung von dem Verhalten eines jeden Ammoniakderivates, das zweifellos als ein Sulfonderivat anzusprechen ist, kein Stickoxydul oder Nitramid beim Vermischen mit Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte liefert.

London W. 3 Canning Place.

325. A. Bach: Zur Kenntniss der Katalase.

(Eingegangen am 29. April 1905.)

Das gleichzeitige Vorkommen von Peroxydase und Katalase im thierischen und pflanzlichen Organismus verleiht der Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung dieser Fermente bei der Ausübung ihrer spezifischen Einwirkung auf Hydroperoxyd ein besonderes Interesse. Die ersten Versuche, welche ich vor zwei Jahren im Verein mit R. Chodat¹⁾ über diesen Gegenstand angestellt hatte, ergaben folgende Resultate:

1. Bei der Zersetzung des Hydroperoxyds unter Entwicklung von inertem Sauerstoff wird die Katalase durch die Anwesenheit von Peroxydase in ihrer Wirkung nicht im mindesten gestört, vorausgesetzt, dass kein durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd oxydirbares Substrat zugegen ist.

2. In letzterem Falle übt dagegen die Peroxydase ihre volle Wirkung aus, ohne durch die Gegenwart von Katalase gestört zu werden.

Zur Zeit, als diese Versuche ausgeführt wurden, war noch keine Methode zur genauen Messung der Wirkung der Peroxydase bekannt, sodass wir uns in Bezug auf Letztere auf Färbungsreactionen beschränken mussten, wobei natürlich die quantitativen Verhältnisse zwischen Peroxydase, Katalase und Hydroperoxyd nicht genügend berücksichtigt werden konnten. Die von mir²⁾ später ausgearbeitete Pyrogallolmethode zur Bestimmung des Activirungsvermögens der Peroxydase gestattet nunmehr, die gegenseitige Beeinflussung der Peroxydase und der Katalase bei ihrer Einwirkung auf Hydroperoxyd quantitativ zu verfolgen. Ich stellte daher neuerdings in dieser Richtung weitere Versuche an, über welche in Folgendem kurz berichtet werden soll. Aus theoretischen Gründen war zu erwarten, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen eine Vertheilung des Hydroperoxyds zwischen Peroxydase und Katalase in gesetzmäßiger

¹⁾ A. Bach und R. Chodat, diese Berichte 36, 1757 [1903].

²⁾ Diese Berichte 37, 3785 [1904].