

Hierbei ist das Quecksilberniveau in U gesunken und das in c befindliche Quecksilber durch s nach U geflossen. Dadurch ist W auf der Seite von c erleichtert, wird durch das Gegengewicht G zurückbewegt und stellt H wieder so um, dass U gegen die Atmosphäre abgeschlossen, aber durch die Wasserstrahlpumpe evacuirt wird. In Folge dessen beginnt das Quecksilber nach U zurückzufallen und erzeugt in O ein Torricelli'sches Vacuum. Sobald das Quecksilber in U genügend gestiegen ist, füllt es c an und bringt W zum Umschlagen, wonach die beschriebenen Vorgänge sich wiederholen.

Mit dem am Dreiweghahn H angebrachten Schraubenquetschhahn kann der Lufteintritt so eingestellt werden, das zu Beginn des Aufsteigens das Quecksilber mit grosser Geschwindigkeit in O eintritt, denn die Geschwindigkeit nimmt gegen Ende von selbst ab, weil die Differenz des Quecksilberniveaus grösser wird, sodass Zerschlagen der Glasneile nicht zu befürchten ist. Umgekehrt unterstützt diese Niveaudifferenz in der zweiten Periode anfangs wieder das Fallen des Quecksilbers, bis das besser werdende Vacuum diese Unterstützung nicht mehr nöthig hat.

Vorzüge der Pumpe:

1. Sie arbeitet etwa doppelt so schnell als die automatische Pumpe mit voller Quecksilberhöhe;
2. ist äusserst einfach zu bedienen;
3. ist transportabel;
4. nimmt nur wenig Raum ein.

Die Pumpe wird geliefert von C. Richter, Berlin, Johannisstr. 14, und ist dieser Firma geschützt.

462. Otto Ruff und Emil Geisel: Das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff.

[Aus dem anorgan. u. elektrochem. Laborat. der techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 15. Juli 1905.)

Tritt ein Element mit Wasser ohne Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff in Reaction, so geschieht dies wohl entweder in der Weise, dass Addition am Sauerstoffatom erfolgt, oder so, dass sich ein Theil desselben mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet, wobei sich seine sogenannten Wasserstoffvalenzen bethätigen, während ein äquivalenter anderer Theil mit dem Sauerstoff oder der Hydroxylgruppe in Verbindung tritt, wobei die höheren, die sogenannten Sauerstoffvalenzen des Elements, zur Geltung kommen.

Aehnliche Vorgänge lassen sich auch in flüssigem Ammoniak überall da erwarten, wo sich Elemente mit ihm ohne Entwicklung von Wasserstoff oder Stickstoff chemisch umzusetzen vermögen. Derartige Elemente sind unter anderem der Schwefel, die Alkali- und die Erdalkali-Metalle; dieselben bilden mit flüssigem Ammoniak blau gefärbte Lösungen, welche bei vorsichtigem Verdunsten des Ammoniaks die betreffenden Elemente wieder zurückerliefern. Man hat diese blauen Lösungen zuerst als einfache Lösungen der betreffenden Elemente betrachtet; aber speciell am Sulfammonium hat Moissan¹⁾ gezeigt, dass dieses nicht als einfache Lösung²⁾ von Schwefel, sondern als die Lösung einer chemischen Verbindung anzusprechen ist, welche einer umkehrbaren Reaction des Schwefels mit dem Ammoniak ihre Entstehung verdankt. Zu dieser Annahme zwangen ihn dreierlei Beobachtungen, und zwar:

1. Das Sulfammonium wird beim Abkühlen auf 4–5° unterhalb des Gefrierpunktes des flüssigen Ammoniaks fest, ohne Schwefel abzuscheiden oder seine intensive Färbung zu verlieren — eine Erscheinung, die der Hydratbildung eines entwässerten Salzes vergleichbar scheint.

2. Unterhalb –11.5° wird der octaëdrische, unterhalb –15.5° der prismatische, unterhalb –38° der amorphe Schwefel von Ammoniak nicht im geringsten gelöst. Eine derartige Erscheinung, dass ein fester Körper sich in einem Lösungsmittel ca. 50–60° oberhalb von dessen Gefrierpunkt (Ammoniak gefriert bei –78°) durchaus nicht, dagegen 30° höher sehr reichlich löst, ist sonst nirgends beobachtet worden.

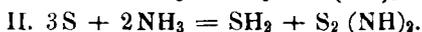
3. Beim Erhitzen einer sehr verdünnten Sulfammoniumlösung beginnt gegen +90° (40° unterhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks) die Entfärbung und die Ausscheidung von Schwefelkristallen aus der Lösung, d. h. man hätte das ganz ungewöhnliche Phänomen, dass die Löslichkeit eines Körpers bei Erhöhung der Temperatur und des Druckes ganz ausserordentlich zurückginge.

Ueber die wahre Natur des Sulfammoniums, dem Moissan auf Grund seiner Analysen an der Lösung etwa die Formel $(\text{NH}_3)_2\text{S}(\text{NH}_3)_2$ oder $(\text{NH}_3)_2\text{S}(\text{NH}_3)$ zuwies, hat er sich nicht geäußert. Nach unserer oben dargelegten Auffassung von derartigen Reactionen musste das Sulfammonium, sofern es nicht einer einfachen Addition von Schwefel an den Ammoniakstickstoff seine Entstehung verdankte, mindestens zwei ihrer Natur nach grundverschiedene Reactionsproducte des Schwefels

¹⁾ Compt. rend. 132, 510 [1901].

²⁾ Gore, Proc. Roy. Soc. 21, 140 [1873]; Franklin und Kraus, Amer. chem. Journ. 20, 821 [1898]; Hugot, Ann. chem. phys. [7] 21, 5 [1900].

mit dem Ammoniak — sei es in einfacher Mischung, sei es in chemischer Verbindung — enthalten, und zwar einerseits wohl Schwefelwasserstoff, andererseits eine Schwefelstickstoffverbindung, wie z. B. ein Thiodiimid oder Dithiodiimid, sodass der Bildung des Sulfammoniums etwa eine der folgenden Gleichungen zu Grunde gelegt werden müsste:



Derartige Schwefelverbindungen hatten wir früher¹⁾ schon in Form ihrer Quecksilber- resp. Blei-Salze aus der Lösung von Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak isoliren können, ohne dass es uns damals gelungen wäre, diese Verbindungen selbst herzustellen; dagegen konnten wir zeigen, dass das Gemisch dieser Verbindungen, wie es durch Lösen von Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak erhalten wird, bei langsamem Verdunsten des Ammoniaks als in Wasser leicht lösliche gelbe Masse zurückbleibt und beim blossen Erwärmen unter Ammoniakverlust Schwefelstickstoff wieder quantitativ zurückbildet.

Neben dem Interesse an der Aufklärung der Natur des Sulfammoniums war es der Wunsch, diese interessanten Schwefelstickstoffabkömmlinge in bequemerer Weise darstellen zu können, welcher die nachstehend mitgetheilte Untersuchung des Sulfammoniums veranlasst hat. Es ist uns in ihrem Verlaufe wirklich gelungen, im Sulfammonium einerseits die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, andererseits diejenige der oben genannten Schwefelstickstoffverbindungen nachzuweisen; aus diesen Schwefelstickstoffverbindungen und Schwefelwasserstoff konnten wir umgekehrt das Sulfammonium wieder synthetisiren, sodass damit die Umkehrbarkeit der Reaktionsgleichungen I und II erwiesen scheint.

Die durch diese Gleichungen geforderte Gegenwart von gelöstem Schwefel gab die Möglichkeit, die blaue Färbung des Sulfammoniums eben auf das Gelöstsein von elementarem Schwefel im Sulfammonium zurückzuführen. Die im Sulfammonium enthaltenen Schwefelstickstoffverbindungen liessen sich nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs leicht auch in den Schwefelstickstoff selbst überführen; damit war eine neue Synthese des Schwefelstickstoffs geglückt, welche vom Schwefel selbst ausging, während die bisherigen Bildungsweisen des Schwefelstickstoffs Chlorschwefelverbindungen zur Grundlage haben. Diese Synthese brachte uns einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Schwefelstickstoffs und gleichzeitig eine Ergänzung in der Weise, dass er jetzt auch aufgefasst werden kann als entstanden unter

¹⁾ Diese Berichte 37, 1573 [1904].

Ammoniakaustritt aus Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, etwa von

der Formel eines Dithioiriimids: $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \quad \text{NH} \quad \text{NH} \end{array}$, oder einer Combi-

nation ähnlicher Verbindungen (wie eine solche auch in dem Gemisch von dem erwähnten Thiodiimid und Dithiodiimid vorliegt) und zwar so, wie ein Anhydrid aus dem zugehörigen Säurehydrat entsteht.

Experimentelles.

Untersuchung des Sulfammoniums.

Um unsere durch obige Grundgleichungen I oder II dargestellte Annahme von der Bildung von Schwefelwasserstoff und einer Schwefel-Stickstoff-Verbindung qualitativ und quantitativ prüfen zu können, war es nöthig, zunächst den Schwefelwasserstoff abzuscheiden, ohne gleichzeitig Salze jener Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mitzufällen. Hierzu eignete sich am besten Jodsilber; dieses löst sich leicht in flüssigem Ammoniak, setzt sich darin mit Schwefelammonium zu gut filtrirbarem Schwefelsilber um und giebt mit den bezeichneten Schwefel-Stickstoff-Verbindungen keine Fällung. Auf Zusatz seiner Lösung zu Sulfammonium fiel ohne weiteres ein schwarzer Niederschlag aus, der sich bei der Analyse als reines Schwefelsilber erwies.

Angew.: 0.2058 g Sbst., gef. nach Reduction im Wasserstoffstrom: 0.1789 g Ag entspr. 86.91 pCt. (berechnet 87.07 pCt. Ag).

Das Lösen des Schwefels, das Füllen mit Jodsilber und das Auswaschen des Schwefelsilbers nahmen wir in ähnlicher Weise vor, wie wir es seinerzeit bei der Untersuchung über die Constitution des Schwefelstickstoffs beschrieben haben¹⁾.

Es kam nun darauf an, zu bestimmen, wieviel Schwefel in Form von Schwefelsilber fällbar war. Durch Ausprobiren liess sich ermitteln, dass die Blaufärbung des Sulfammoniums dann eben verschwand, wenn auf 10 At. Schwefel 12 At. Jodsilber verbraucht waren, während ein weiterer Jodsilberzusatz die Quantität des ausgefällten Schwefelsilbers nicht vermehrte.

0.64 g Schwefel erforderten zur völligen Fällung 5.64 g Jodsilber und lieferten 2.99 g Schwefelsilber (ber. auf $\frac{6}{10}$ Mol. Schwefel 2.98 g).

Die restirenden $\frac{4}{10}$ Mol. Schwefel blieben nebst 6 Mol. Jodammonium in dem Filtrat vom Schwefelsilber und gaben ihre Gegenwart schon durch die orangerothe Färbung der Lösung zu erkennen, in die die blaue Farbe des Sulfammoniums übergegangen war. Dieselbe Farbe zeigen Lösungen von Schwefelstickstoff in Ammoniak; und in der gleichen Weise, wie aus solchen Lösungen der Schwefelstick-

¹⁾ I. c.

stoff sich zurückgewinnen lässt, liess sich auch aus dieser Lösung Schwefelstickstoff in fast quantitativer Ausbeute isoliren.

Zu dem Zweck wurde die Lösung verdunstet, der Rückstand dann 2 Stunden auf 100° erhitzt, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zur Constanz gebracht und schliesslich mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Der Schwefelkohlenstoff wurde im gewogenen Gefäss verdampft und hinterliess 0.32 g Schwefelstickstoff (ber. 0.36 g)¹⁾. Der Schwefelstickstoff wurde als solcher an seiner Krystallform, seinen explosiven Eigenschaften, seiner Löslichkeit und seinem Schmelzpunkt (178°) erkannt. Ausserdem gab das Filtrat von Schwefelsilber bei Zusatz von Jodblei den für eine ammoniakalische Schwefelstickstofflösung charakteristischen orangerother Niederschlag von Dithiodiimidblei²⁾.

Mit diesem Theil unserer Untersuchung war also die der Gleichung



entsprechende Reaction verwirklicht worden, wobei Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff primär in Form ihrer Ammoniakverbindungen erhalten worden waren.

Hatten die Versuche Moissan's es schon nahe gelegt, so war es uns hiermit zur Gewissheit geworden, dass die Auflösung des Schwefels in flüssigem Ammoniak eine umkehrbare Reaction darstellt, deren Richtung nach unserer Auffassung vor allem durch die Schwefelammoniumconcentration bedingt wird. Wird diese verringert, so wie es bei dem Fällen mit Jodsilber geschieht, so verläuft die Reaction obiger Gleichung von links nach rechts; wird umgekehrt die Schwefelammoniumconcentration erhöht, wie dies beim Eindunsten einer Sulf-

¹⁾ Solche Werthe erhält man unter der Voraussetzung, dass kein Ueberschuss von Jodsilber zur Verwendung kommt; anderenfalls finden sich im Rückstand Silberverbindungen der wiederholt erwähnten Ammoniakabkömmlinge des Schwefelstickstoffs, welche sich in gleicher Weise nicht in Schwefelstickstoff zurückverwandeln lassen.

²⁾ Dieser Niederschlag lässt sich, der Gegenwart des Ammoniumjodids wegen, nur aus concentrirteren Sulfammoniumlösungen gewinnen. Enthält die Lösung auch Jodsilber, so fällt daneben noch eine weisse Verbindung: $PbJ_2 \cdot 2AgJ \cdot 5NH_3$ aus.

Diese lässt sich leicht rein erhalten durch Vermischung zweier Lösungen von Jodsilber und Jodblei in flüssigem Ammoniak, da sie erheblich schwerer löslich ist als jede ihrer Componenten; sie verliert ihr Ammoniak beim blossen Liegen an der Luft und wird dabei gelb.

2.1500 g Subst.: 0.827 g NH_3 . — 0.5203 g ammoniakfreier Subst.: 0.2612 g AgJ, 0.1686 g $PbSO_4$.

2 AgJ.PbJ₂. Ber. AgJ 50.48, PbJ₂ 49.42.

Gef. » 50.18, » 49.33.

ammoniumlösung der Fall ist, so verläuft sie von rechts nach links und führt wieder zur Bildung von freiem Schwefel.

Es war nun wichtig, nachzuweisen, dass die Sulfammoniumlösung tatsächlich Schwefelwasserstoff als solchen, beziehungsweise als Schwefelammonium, enthält.

Es gelang dies auf folgende Weise:

Lässt man die Sulfammoniumlösung langsam an der Luft verdunsten, so bleibt zunächst ein schwach rötlich gefärbtes Gemisch von Schwefel mit mehreren anderen Substanzen zurück, welches sich nach längerem Stehen allmählich heller färbt und in reinen Schwefel zurückverwandelt. Leitet man aber während des Verdunstens des Ammoniaks einen lebhaften Wasserstoffstrom hindurch, so nimmt dieser, sobald das flüssige Ammoniak verschwunden ist und die Temperatur etwas steigt, das leichter flüchtige Schwefelammonium aus dem Rückstand fort, ehe dieses sich mit den Schwefelstickstoffverbindungen umzusetzen vermag, und es ist ein Leichtes, grosse Mengen von Schwefelwasserstoff durch Waschen des austretenden Gasstromes mit Bleinitratlösung nachzuweisen.

Im Rückstand giebt sich der Schwefelstickstoff dann dadurch zu erkennen, dass der wässrige Auszug von dem zurückbleibenden Schwefel die Reactionen der Thioschwefelsäure giebt.

Bildung des Sulfammoniums aus Schwefelstickstoff.

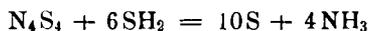
Der entscheidende Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung liegt aber in der Bildung von Sulfammonium aus Schwefelstickstoff und dessen Derivaten einerseits und Schwefelwasserstoff andererseits in flüssigem Ammoniak.

0.5 g Schwefelstickstoff wurden in ca. 2 ccm Ammoniak gelöst¹⁾. in flüssiger Luft gekühlt und darüber Schwefelwasserstoff im Ueberschuss condensirt. Das Rohr wurde dann geschlossen und langsam aufthauen gelassen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten trat ein blauschwarzer Ring auf, der aber rasch verschwand, als der Schwefelwasserstoff unter lebhafter Reaction von der Ammoniaklösung aufgenommen wurde.

Die Lösung zeigte dann eine gelbe Farbe. Das Rohr wurde wieder gekühlt und geöffnet und das Ammoniak verdunstet. Es blieb reiner Schwefel neben überschüssigem Schwefelammonium zurück, welch' Letzteres durch kurzes Erwärmen auf 90° leicht zu entfernen war.

Erhalten 0.86 g reinen Schwefels, ber. 0.87 g.

Die Reaction war also wie erwartet in der Richtung



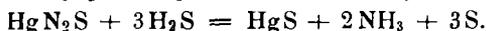
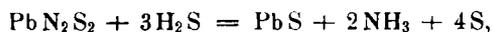
vor sich gegangen.

¹⁾ Siehe hierzu Ruff und Geisel, diese Berichte 37, 1579 [1904].

Es war bei diesen Versuchen bemerkenswerth, dass die Lösung, trotzdem sie Schwefel gelöst enthielt, nicht blau gefärbt war, sondern gelbroth. Wir führten dies auf den Ueberschuss an Schwefelammonium zurück, welcher, den Schwefel zu Polysulfid lösend, die Lösung entfärbte. Die Richtigkeit dieser Annahme bewies der folgende Versuch:

Schwefelstickstoff wurde in Ammoniak gelöst; in die Lösung wurde bei -35° vorsichtig Schwefelwasserstoff eingeleitet; sie wurde nach einer Weile dunkler, schliesslich tiefblau, endlich wieder heller und zum Schluss gelb, so wie beim vorhergehenden Versuch. Damit war nicht nur die Synthese des Sulfammoniums realisirt, sondern gleichzeitig auch der Beweis für den Einfluss der Schwefelammoniumconcentration auf unser Gleichgewicht erbracht¹⁾.

Die Synthese des Sulfammoniums gelang uns auch noch auf anderem Wege, indem wir nicht den Schwefelstickstoff, sondern die Salze seiner Abkömmlinge, das Dithiodiimidblei und das Thiodiimidquecksilber, mit Ammoniak und wenig Schwefelwasserstoff behandelten. Auch so erhielten wir die blaue Sulfammoniumlösung, wobei sich folgende Gleichungen abspielten:



Natur der Sulfammoniumlösung.

Es blieb noch die Frage offen, woher die intensive Färbung der Sulfammoniumlösung kommt. Diese Frage glauben wir dahin beantworten zu können, dass wir sie auf eine theilweise colloïdale Lösung von elementarem Schwefel in Ammoniak und den bei der Reaction zwischen Schwefel und Ammoniak sich bildenden Producten zurückführen. Dass eine Schwefellösung unter Umständen blau gefärbt sein kann, beobachtete schon Wöhler²⁾, als er Ferrichloridlösung mit Schwefelwasserstoff versetzte, wobei die Lösung erst blau wurde, ehe sich Schwefel niederschlug. Die gleiche Beobachtung machte Vogel³⁾ ebenfalls mit Ferrichlorid und Schwefelwasserstoffwasser und Schiff⁴⁾ mit Ferrichlorid und Schwefelleberlösung. Neue Fälle der Bildung von blauem oder grünem Schwefel theilte dann noch Orlov⁵⁾ mit,

¹⁾ Anm.: Reiner, verflüssigter Schwefelwasserstoff reagirt mit Schwefelstickstoff ebenfalls unter Schwefelabscheidung, jedoch bleibt die Reaction wegen der Unlöslichkeit sowohl des Schwefelstickstoffs wie auch der entstehenden Reactionsproducte in verflüssigtem Schwefelwasserstoff nur oberflächlich.

²⁾ Ann. d. Chem. 86, 373; Jahresberichte 1853, 324.

³⁾ Journ. pharm. [3] 29, 433; Jahresberichte 1856, 291.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 115, 68; Jahresberichte 1860, 83.

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 397 und 400; Chem. Centralbl. 1901, II, 822.

welcher derartig gefärbte Producte aus Schwefelchlorür mit Wismuth- und Cadmium-Sulfid erhielt.

Die Schwefelmengen, welche schon ganz intensive Blaufärbung des Sulfammoniums veranlassen können, sind, wie auch schon Moissan beobachtet hat, äusserst geringe, und es kann die Intensität der Färbung für die Menge des elementar gelösten Schwefels darum nicht viel besagen. Aber, sei es viel oder wenig, auf keinen Fall liegt in der Bildung einer solchen colloidalen Lösung etwas Ueberraschendes; sie findet ihre Analogie z. B. in den colloidalen Lösungen der Kieselsäure, an denen Jordis¹⁾ nachgewiesen hat, dass die Bildung colloidalen Lösungen durch die Anwesenheit von Substanzen, welche mit den colloidal gelösten Körpern Verbindungen einzugehen vermögen (in unserem Fall dürfte das Schwefelammonium diese Rolle spielen), begünstigt wird. Die Annahme einer Lösung elementaren Schwefels steht auch völlig im Einklang mit dem Verhalten des Sulfammoniums gegen Schwefelammonium; bei Ueberschuss von Letzterem tritt Entfärbung ein, offenbar in Folge Bildung von Polysulfid; andererseits genügen schon äusserst geringe Mengen von Schwefelammonium, um die Blaufärbung einer Schwefelstickstofflösung herbeizuführen.

Für die colloidale Natur des gelösten Schwefels spricht vielleicht auch der Dichroismus des Sulfammoniums; doch ist gerade diese Eigenschaft auch bei einer ganzen Anzahl anderer, wahrscheinlich nicht colloidalen Lösungen beobachtet worden.

Auch die Beobachtungen Moissan's über den Einfluss von Temperaturänderungen auf das Sulfammonium stehen mit unserer Auffassung von dessen Natur nirgends in Widerspruch; die grössere Concentrationsmöglichkeit von Sulfammoniumlösung bei niederen Temperaturen, die geringere bei höheren, finden in dem wachsenden Dissociationsdruck des Ammoniumsulfids, d. h. des für die Solbildung wirksamen Agens, befriedigende Erklärung, und diese wird noch gestützt durch die sicher nicht zufällige Thatsache, dass die Möglichkeit der Bildung von Sulfammonium aus Schwefel und flüssigem Ammoniak oberhalb 100°, d. h. gerade bei der kritischen Temperatur des Schwefelwasserstoffs, aufhört. Mit dem Schwinden des Solbildners aus der Lösung ist offenbar auch die Löslichkeit des Schwefels zu Ende.

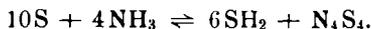
Leider fehlen uns exactere Daten über die Wärmetönung unserer Reaction und den Dissociationsdruck des Ammoniumsulfids bei den in Frage kommenden Temperaturen, sodass es uns z. Z. nicht möglich ist, unsere Ideen an der Hand exacterer Daten weiter auszubauen; doch werden wir uns bemühen, dieselben durch Versuche mehr quantitativer Art weiter sicherzustellen.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 16 [1903].

Versuche ähnlicher Art an den Metallammoniumverbindungen haben zu einem Ziele bisher noch nicht geführt; es liegt dies wahrscheinlich an der Unbeständigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Metallstickstoffverbindungen, welche zum Theil ausserordentlich leicht unter Wasserstoffentwicklung in die stabileren Metallamide übergehen; mit der weiteren Aufklärung auch dieser Verhältnisse sind wir beschäftigt.

Zusammenfassung.

Beim Auflösen von Schwefel in verflüssigtem Ammoniak und der Bildung des sogenannten Sulfammoniums vollzieht sich eine umkehrbare Reaction etwa nach folgendem Schema:



Den entstandenen Schwefelwasserstoff kann man mit Hilfe von Jodsilber ausfällen und aus dem Rückstand Schwefelstickstoff gewinnen, womit eine neue Synthese dieser letzteren Verbindung gegeben ist. Die Umkehrung der Reaction lässt sich erreichen, wenn man eine Lösung von Schwefelstickstoff in verflüssigtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt.

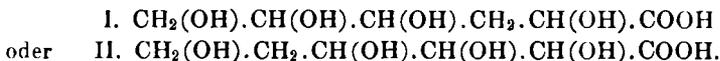
Die purpurblaue Farbe der Sulfammoniumlösung ist wahrscheinlich auf eine colloïdale Lösung elementaren Schwefels zurückzuführen, deren Existenz an die Gegenwart von Schwefelammonium geknüpft ist.

463. H. Kiliani und P. Loeffler: Constitution der Metasaccharinsäure.

[Aus d. medicin. Abth. d. Univ.-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. Juli 1905.)

Die früheren Arbeiten¹⁾ hatten die Constitution der Metasaccharinsäure soweit aufgeklärt, dass nur noch festzustellen war, ob der CH₂-Gruppe die β- oder die δ-Stellung im Molekül zukommt:



Behufs Beantwortung dieser Frage haben wir die Metasaccharopentose, C₅H₁₀O₄, nach verbesserter Methode in grösserer Menge dargestellt, den Zucker durch Brom in die entsprechende Pentantriolsäure verwandelt und zuerst versucht, ob es trotz der ungünstigen Erfahrungen Naegell's²⁾ nicht doch gelingen möchte, den weiteren Abbau

¹⁾ Diese Berichte 18, 642 [1885]; 35, 3528 [1902].

²⁾ Dissert. Freiburg i. B. 1902, S. 33.