

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Troëger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 22. Braunschweig 1911.
2003. Guareschi, Icilio: Storia della Chimica VIII. La Chimica in Italia dal 1750 al 1800. Parte II, Turin 1910.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

51. Fritz Ephraim und Henryk Plotrowski: Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak.

(Eingegangen am 24. Januar 1911.)

Daß die Natur der Produkte, die bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf gasförmiges Schwefeldioxyd entstehen, noch nicht ermittelt ist, dürfte manchen Fachgenossen in Erstaunen setzen. An Versuchen, die heftige Reaktion zwischen den beiden genannten Gasen aufzuklären, hat es zwar nicht gefehlt, aber die Zersetzlichkeit der entstehenden Körper brachte es mit sich, daß die erhaltenen Resultate entweder unrichtig waren oder, wenigstens zum Teil, unrichtig gedeutet wurden. Schon vor vielen Jahrzehnten haben Döbereiner¹⁾, Forchhammer²⁾, Millon³⁾, Schiff⁴⁾ und besonders Rose⁵⁾ die Reaktion untersucht; aus neuerer Zeit liegen Beobachtungen von Michaelis⁶⁾, Schumann⁷⁾, sowie Divers und Ogawa⁸⁾ vor. Im Laufe seiner ziemlich umfangreichen Untersuchungen kam Rose zu

¹⁾ Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **47**, 120; Berzelius J. B. **7**, 151 [1826].

²⁾ C. r. **4**, 395 [1837]. ³⁾ A. ch. [1] **69**, 69 [1839]. ⁴⁾ A. **140**, 126 [1866].

⁵⁾ Pogg. **33**, 235 [1834]; **42**, 415 [1837]; **61**, 397 [1844].

⁶⁾ Michaelis und Storbeck, A. **274**, 192 [1893]; Michaelis, B. **24**, 749 [1891].

⁷⁾ Z. a. Ch. **23**, 43 [1900].

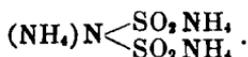
⁸⁾ Divers, P. Ch. S. **16**, 104 [1900]; Divers und Ogawa, Soc. **77**, 327 [1900]; **79**, 1102 [1901].

dem Resultat, daß die beiden Gase nicht, wie er anfangs angenommen hatte, in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander reagieren könnten, sondern daß sich gleiche Volumina vereinigen. Der entstehende Körper wurde von ihm Sulfitammon oder trocken zweifach-schwefligsaures Ammon genannt. Es war dann das Verdienst von Schumann, nachgewiesen zu haben, daß Roses Untersuchungen deshalb unzuverlässig waren, weil sich die entstehenden Produkte schon bei niederer Temperatur weitgehend zersetzen, was Rose nicht genügend beachtet hatte. Schumann stellte in einer sehr sorgfältigen Untersuchung fest, daß zwei verschiedene Produkte aus Ammoniak und Schwefeldioxyd entstehen können, je nachdem das eine oder das andere Gas im Überschuß angewandt wird. Bei Überschuß an Ammoniak entsteht ein Körper der Zusammensetzung $2 \text{NH}_3, \text{SO}_2$, bei Überschuß an Schwefeldioxyd ein solcher von der Formel NH_3, SO_2 . Ersteren deutete er als das Ammoniumsalz des Monamids der schwefligen Säure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, letzteren als diese Säure selbst, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$. Beim Stehen im Exsiccator und auf andere Weise ließ sich die erste Verbindung in die zweite verwandeln, während die umgekehrte Umwandlung nicht gelang.

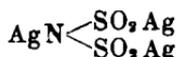
Lebhafte Zweifel an der Richtigkeit der Schumannschen Auffassung der beiden Verbindungen scheinen berechtigt zu sein, wenn man ihre sehr auffallende Färbung in Betracht zieht. Während die angebliche Amidosulfinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, eine hellgelbe Substanz ist, besitzt deren »Ammoniumsalz« eine ganz intensiv rote Färbung, die doch durch die von Schumann angenommene Konstitution nicht erklärt wird. Deshalb glaubten sich Divers und Ogawa berechtigt, anzunehmen, daß auch Schumanns Substanzen ebenso wie die von Rose, bereits Produkte durchgreifender Zersetzung des Primärprodukts seien. Dieses Primärprodukt sei zwar in der Tat Ammoniumamidosulfit, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, rein erhältlich bei Anwendung noch wesentlich niedrigerer Temperaturen, aber dieses Ammoniumamidosulfit habe ganz andere Eigenschaften, als von Schumann angegeben, vor allem sei es weiß.

Unsere Untersuchung hat nun gezeigt, daß die Kritik von Divers und Ogawa doch nicht ganz berechtigt war, andererseits aber die Deutung des roten Körpers als Ammoniumamidosulfit falsch ist. In Wirklichkeit entstehen nämlich, je nach der Arbeitsweise, nicht zwei, sondern drei verschiedene Produkte. Bei Überschuß von Schwefeldioxyd entsteht stets Amidosulfinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$, bei Überschuß von Ammoniak aber, je nach der Temperatur, entweder weißes Ammoniumamidosulfit, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, oder aber ein Körper von gleicher Bruttozusammensetzung, $\text{SO}_2, 2 \text{NH}_3$, aber dop-

pelter Molekulargröße, $2\text{SO}_2, 4\text{NH}_3$, und von roter Färbung. Diesen Körper erkannten wir als Triammoniumsalz der Imidodisulfinsäure:

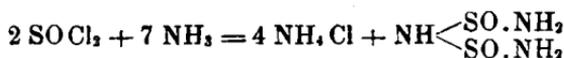


Der Nachweis dieser Formel geschah u. a. dadurch, daß es uns gelang, zu zeigen, daß ein Viertel des Stickstoffs anders gebunden war, als die übrigen drei Viertel, daß also zum mindesten vier Stickstoffatome in dem Körper enthalten sein müssen. Die rote Verbindung gibt nämlich bei geeigneter Behandlung ein Silbersalz, dem ungezwungen die Formel

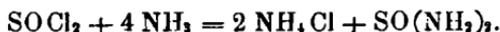


zuteilt werden kann. Nunmehr ist auch die auffallende Färbung leicht erklärlich: zeigt es sich doch häufig, daß am Stickstoff substituierte Metallsalze auffällige Färbungen aufweisen. So ist z. B. das Silbersalz des Urethans¹⁾, $\text{AgHN} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, von ganz derselben intensiv roten Farbe, wie das hier beschriebene der Imidodisulfinsäure; das Silbersalz des Acetamids²⁾ ist gleichfalls orange gefärbt, und auch von dem basischen Silbersalz der Amidosulfosäure³⁾, $\text{NHAg} \cdot \text{SO}_2\text{Ag}$, wird mitgeteilt, daß es intensiv gefärbt sei. Daß die Imidodisulfinsäure dreibasisch sein soll, ist gleichfalls nicht wunderbar, denn auch die Imidodisulfonsäure, $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$, besitzt drei ersetzbare Wasserstoffatome.

Gelegentlich dieser Untersuchungen sind wir auch der Frage nach dem bis jetzt vergeblich gesuchten Amid der schwefligen Säure näher getreten, und es ist uns in der Tat gelungen, die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Ammoniak aufzuklären. Auch diese Reaktion ist bereits von früheren Forschern häufig untersucht worden, es gelang aber nur, Zersetzungsprodukte der primären Substanzen aufzufinden, wie Schwefelstickstoff, Polythionsäuren, Sulfite u. a. m. Wir konnten feststellen, daß die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Ammoniak nach der Gleichung



verläuft, und nicht etwa nach der Gleichung

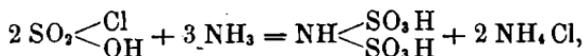


1) Ley und Schäfer, B. **35**, 1316 [1902].

2) Titherley, Soc. **79**, 391 [1901].

3) Divers und Haga, Soc. **69**, 1634 [1896].

Dies ist auch durchaus wahrscheinlich. Erhält man doch z. B. durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Ammoniak nicht etwa Amidosulfonsäure, sondern ganz überwiegend Imidodisulfosäure:



und bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak entsteht bekanntlich¹⁾ nicht Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, sondern Imidosulfamid:



eine Reaktion, die der obigen ganz analog ist. Der Nachweis obigen Reaktionsverlaufes geschah folgendermaßen: Thionylchlorid wurde in flüssiges Ammoniak eingetropt, wobei die Flüssigkeit die gleiche, intensiv rote Farbe annahm, die das Produkt aus Schwefeldioxyd und überschüssigem Ammoniak besitzt. Diese rote Lösung wurde verdunstet, der intensiv rote Rückstand, der gut haltbar ist, in eine ammoniakalische Silbernitratlösung eingetragen und das hierbei ausfallende, purpurrote Silbersalz analysiert. Es erwies sich identisch mit demjenigen, das aus dem oben erwähnten Ammoniumsalz erhalten war, besaß also die Formel $\text{AgN}(\text{SO}_2 \cdot \text{Ag})_2$. Zu seiner Bildung ist nur anzunehmen, daß das natürlich sehr zersetzliche Diamid der Imidosulfinsäure beim Eintragen in die wäßrige Lösung verseift worden ist:



Es geht auch hieraus hervor, daß die Bildung rotgefärbter Produkte durchaus nicht, wie Divers und Ogawa annehmen, bereits die Folge einer Zersetzung durch Hitze ist. Denn bei dem beschriebenen Verfahren wird die Siedetemperatur des flüssigen Ammoniaks, -38° , nicht überschritten, während Divers und Ogawa gezeigt haben, daß unter anderen Bedingungen bereits eine Temperatur weniger Grade unter Null genügt, die Bildung gefärbter Verbindungen zu vermeiden. Die rote Farbe dürfte in unserem Falle davon herrühren, daß das Imidodisulfinamid, $\text{NH}(\text{SO} \cdot \text{NH}_2)_2$, im flüssigen Ammoniak in ein an Stickstoff substituiertes Ammoniumsalz, $\text{N}(\text{NH}_4)(\text{SO} \cdot \text{NH}_2)_2$, übergeht, dem sehr wohl rote Farbe zukommen kann.

Die hier entwickelten Anschauungen werden noch durch die in der folgenden Abhandlung niedergelegten Beobachtungen über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Hydrazin gestützt.

Imidodisulfinsäure Salze wurden übrigens bereits von Divers und Ogawa beschrieben, die aber die Tribasicität dieser Säure und ihre Fähigkeit, gefärbte Metallsalze zu bilden, nicht beobachteten. Sie erhielten die Salze vielmehr durch Erwärmen von amidosulfinsäuren Salzen: $2 \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4 = \text{NH}_3 + \text{NH}(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4)_2$. Hierbei entstand noch ein Nebenprodukt von der

¹⁾ Ephraim und Gurewitsch, B. 43, 138 [1910].

Zusammensetzung $N_4H_{12}S_3O_{10}$, dessen Konstitution sie nicht deuten konnten, das jedoch nach den vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen von Ephraim und Michel¹⁾ sehr wohl deutbar ist. Es ist eine schwache Säure, reagiert aber in wäßriger Lösung neutral; diese Lösung wird bald stark sauer und gibt Schwefeldioxyd ab. Formel und Eigenschaften erklären sich zwanglos durch die Konstitution



Ein solcher Körper, der leicht durch Kondensation mehrerer Imidodisulfinsäure-Moleküle entstanden gedacht werden kann, ähnelt vollkommen den kettenförmigen Gebilden, die Ephraim und Michel beschrieben haben und die sich davon nur durch Ersatz der SO-Gruppe gegen die SO_2 -Gruppe unterscheiden.

Versuche.

Thionylchlorid und Ammoniak.

Läßt man Ammoniak auf Thionylchlorid einwirken, das in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform, gelöst ist, so vollzieht sich eine so heftige Reaktion, daß die primären Reaktionsprodukte durch die Wärmeentwicklung weiter zersetzt werden. Die hierbei auftretenden Erscheinungen hat Michaelis²⁾ bereits beschrieben; aber die von ihm beobachtete Bildung von Polythionaten u. a. m. ist nur dadurch verursacht, daß die Reaktionsprodukte bei der Behandlung mit Wasser, der er sie ausgesetzt hat, weitere Zersetzung erleiden. Um eine solche zu vermeiden, zogen wir die Reaktionsmasse mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln aus, wie Alkohol, Aceton, Essigester usw.; wir wollen aber auf die Beschreibung der hier eintretenden Erscheinungen verzichten, da die Resultate zu wünschen übrig ließen.

Erfolg hatten wir sofort, als statt des gasförmigen Ammoniaks das verflüssigte Gas angewandt wurde, wobei einerseits die Temperatur sehr niedrig gehalten werden konnte, andererseits stets ein großer Überschuß von Ammoniak gegenwärtig war.

In einem weiten Rohr wurden etwa 20 ccm Ammoniak verflüssigt und hierzu in ganz kleinen Tröpfchen Thionylchlorid zutropft, das sofort ziemlich heftig reagierte. Der Zusatz des Thionylchlorids wurde so lange fortgesetzt, als noch ein sicherer und großer Überschuß von Ammoniak vorhanden war. Dann wurde das überschüssige Ammoniak verdunstet, das Fortgehende aber nochmals kondensiert und untersucht. Denn Hantzsch und Stuer³⁾ nehmen an, daß das monomolekulare Sulfimid, $SO_2:NH$, ein Gas ist; um so mehr wäre dies von dem monomolekularen Thionylimid, $SO:NH$, zu er-

¹⁾ B. 42, 3836 [1909].

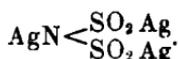
²⁾ Jenaische Ztschr. 6, 79.

³⁾ B. 38, 1024 [1905].

warten, das sich bei dieser Reaktion vielleicht nach der Gleichung: $\text{SOCl}_2 + \text{NH}_3 = \text{SO:NH} + 2\text{HCl}$, gebildet haben könnte. Es zeigte sich aber, daß das kondensierte Destillat vollkommen schwefelfrei war; also ist Thionylimid wahrscheinlich nicht entstanden.

Bei Zusatz des Thionylchlorids zum flüssigen Ammoniak trat sofort eine Rotfärbung des Ammoniaks ein, die sich bald zu einem schönen Bordeauxrot vertiefte. Wir vermuteten zuerst, daß diese Farbe von kolloidalem Schwefel herrühren könnte, fanden aber dann, daß dies nicht der Fall war. Wurde das Ammoniak verdunstet, so hinterließ eine dunkel zinnberrot gefärbte, feste Substanz, die zur Trennung des gebildeten Chlorammoniums von anderen Produkten bei einer Temperatur von etwa -5° mehrere Stunden mit absolutem Alkohol digeriert wurde. Hierbei färbt sich der Alkohol tief rot, während weißes Chlorammonium zurückblieb. Die rote Lösung war recht beständig. Sie wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur verdunstet und hinterließ hierbei einen festen Rückstand, der deutlich aus zwei verschiedenen Substanzen bestand: aus goldgelben, gut ausgebildeten, säulenförmigen Kryställchen ¹⁾, die in Wasser schwer löslich waren, und aus roten, amorphen Flöckchen, die sich in Wasser äußerst leicht mit gelbroter Farbe lösten. Während die gelben Krystalle sehr beständig und wochenlang unverändert haltbar waren, zersetzten sich die roten Anteile allmählich unter Verlust ihrer Färbung. Diese rote Substanz ist jedenfalls das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_4)_2$, denn es konnte daraus das Silbersalz, $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Ag})_2$, durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Hierzu wurde folgendermaßen verfahren:

Tri-Silbersalz der Imidosulfinsäure,



Der rote Verdunstungsrückstand des Alkohols wurde in wenig Wasser gelöst und sofort in eine ziemlich konzentrierte Silbernitratlösung eingetragen. Man erhält sogleich einen voluminösen, weißen, flockigen Niederschlag, der bald gelb und dann rot wird und diese Farbe beibehält. Er wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, aber möglichst schnell zur Analyse gebracht, da er nicht völlig haltbar ist.

Es gelingt durchaus nicht immer, dieses Salz zu erhalten. Sehr häufig kommt es vor, daß die rote Färbung nur eine vorübergehende Nuance darstellt und bald einer schwarzen Platz macht. Dieses Verhalten zeigen die

¹⁾ Diese Verbindung wurde leider nur in so geringer Menge erhalten, daß sie nicht durchanalysiert werden konnte. Eine Schwefel-Bestimmung ergab: 0.0216 g Sbst.: 0.1142 g BaSO_4 . Gef. S 72.12.

Polythionato bei Zusatz von Silbernitrat. Daß hier aber kein Polythionat vorliegt, beweist der recht erhebliche Stickstoffgehalt, der nicht etwa in Form von Ammoniak in der Verbindung enthalten ist, denn beim Befeuchten mit Natronlauge tritt kein Geruch auf. Eine genaue Vorschrift, wie die rote Verbindung in beständiger Form zu erhalten ist, konnten wir leider nicht ausarbeiten; es scheint, daß Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat und Ammoniak günstig auf die Haltbarkeit einwirkt, daß die Gegenwart der Mutterlauge aber schädlich ist. Sehr wichtig ist natürlich, daß die wäßrige Lösung der Substanz sofort gefällt wird, denn beim Stehen zersetzt sie sich sehr bald.

Die Analysenzahlen, die unten angeführt werden, sind nun genau identisch mit denen, die man erhält, wenn man das rote Silbersalz aus dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Schwefeldioxyd analysiert. Dadurch scheint die Identität der Produkte erwiesen, die aus Ammoniak und Thionylchlorid einerseits, und aus Ammoniak und Schwefeldioxyd andererseits entstehen.

Zur Darstellung des Silbersalzes nach der letzteren Methode wurde das rote Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Schwefeldioxyd nach der Schumannschen Vorschrift bereitet und dieses dann in genau derselben Weise in ein Silbersalz übergeführt, wie dies oben beschrieben ist. Die Eigenschaften der beiden, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen roten Silbersalze sind ganz identisch. Auch hier gelingt übrigens die Isolierung eines haltbaren Produktes durchaus nicht jedesmal.

Silbersalz, aus dem Thionylchlorid-Produkt: 0.1818 g Sbst.: 0.1692 g AgCl, 0.1727 g BaSO₄. — 0.1908 g Sbst.: 3.2 ccm N (12°, 710 mm).

Silbersalz, aus dem Schwefeldioxyd-Produkt: 0.0726 g Sbst.: 0.0678 g AgCl, 0.0686 g BaSO₄. — 0.0858 g Sbst.: 0.0800 g AgCl. — 0.0942 g Sbst.: 0.0876 g AgCl. — 0.0905 g Sbst.: 0.0886 g BaSO₄. — 1.1413 g Sbst.: 27.8 ccm N (13°, 711 mm).

AgN(SO₂Ag)₂.

Ber. Ag 69.52, S 13.73, N 2.99.

Gef. » 70.06, 70.30, 70.19, 70.00, » 13.04, 12.97, 13.44, » 2.05, 2.75.

Sehr bemerkenswert ist, daß der Stickstoffgehalt der Verbindung beim Aufbewahren abnimmt; daher kommt es, daß Analysen, die nicht sehr bald nach Darstellung der Substanz ausgeführt wurden, einen zu niedrigen Stickstoffwert aufweisen. So wurden z. B. bei Bestimmungen, die erst nach etwa fünf Tagen vorgenommen wurden, nur noch 0.2—0.3 % Stickstoff gefunden. Die analoge Erscheinung konnten wir bei der Analyse des Niederschlages beobachten, der durch Versetzen von Amidosulfinsäure mit Silbernitrat entsteht. Wir hatten gehofft, hierbei das amidosulfinsaure Silber, NH₂.SO₂Ag, zu erhalten, doch tritt hier in der Tat sehr schnell Verseifung und Bildung von Silbersulfid ein.

Löst man nach Schumanns Angaben dargestellte Amidosulfinsäure in Wasser und versetzt sofort mit Silbernitrat, so erhält man einen weißen, sich bald chamois färbenden, krystallinischen Niederschlag, der zweifellos anfangs eine Silberverbindung der Amidosulfinsäure enthält, da sein Stickstoffgehalt bedeutend ist, der diesen Gehalt aber bald verliert und in Sulfit übergeht. Da der Rückgang des Stickstoffgehaltes auch zur Beurteilung des roten Silbersalzes von Wichtigkeit ist, so seien hier einige Analysenzahlen mitgeteilt.

Analyse der noch feuchten Substanz, sofort nach der Darstellung ergab:
7.18 % Schwefel, 43.13 % Silber, 2.91 % Stickstoff.

Molekularverhältnis:

S : Ag : N = 0.22 : 0.40 : 0.21, d. h. 1 : 2 : 1.

Analyse der auf Ton getrockneten Substanz nach vierstündigem Aufbewahren:

10.80 % Schwefel, 72.69 % Silber, 1.90 % Stickstoff.

Molekularverhältnis:

S : Ag : N = 0.34 : 0.67 : 0.14, d. h. 1 : 2 : 0.4.

Der Stickstoffgehalt war also in 4 Stunden um mehr als die Hälfte zurückgegangen. Eine nach sechs Tagen vorgenommene Analyse gab nur noch Spuren von Stickstoff, die analytisch kaum ermittelbar waren.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

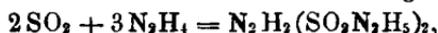
52. Fritz Ephraim und Henryk Plotrowski: Über die Einwirkung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen auf Hydrazin.

(Eingegangen am 24. Januar 1911.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß Schwefeldioxyd und Ammoniak u. a. nach der Gleichung:



reagieren können, resp. auch ein Triammoniumsalz der Imidodisulfinsäure, $\text{N}(\text{NH}_4)(\text{SO}_2\text{NH}_4)_2$, zu liefern vermögen. Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie sich Schwefeldioxyd gegen wasserfreies Hydrazin verhält. Das Resultat war ein vollkommen entsprechendes; die recht heftige Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



also unter Bildung des Hydrazinsalzes der bisher unbekanntem Hydrazin-disulfinsäure, $\text{SO}_2\text{H}.\text{NH}.\text{NH}.\text{SO}_2\text{H}$. Diese Verbindung ist ein in trockenem Zustande sehr gut haltbarer Körper, der sich un-