

127. F. Raschig: Ueber das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. Februar.)

Im Jahre 1845 beschrieb Fremy¹⁾ eine Reihe von Kalisalzen, welche beim Zusammenbringen von schwefligsaurem mit salpetrigsaurem Kali entstehen und die seitdem als Kalisalze der Schwefelstickstoffsäuren bekannt geworden sind. Entsprechend dem Standpunkte der chemischen Forschung zu jener Zeit stellte Fremy nur die empirische Zusammensetzung dieser Körper fest und enthielt sich jeden Urtheils über ihre Constitution. Später hat Claus²⁾ zum Theil in Gemeinschaft mit Koch die Verbindungen von Neuem untersucht und Constitutionsformeln dafür aufgestellt. Er findet, dass die Substanz, welche sich aus einer Kaliumnitritlösung auf Zusatz eines Ueberschusses von neutralem Kaliumsulfid nach kurzer Zeit in langen Nadeln ausscheidet, als ein Derivat des hypothetischen Körpers NH_5 , nämlich als $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, tetrasulfammonsäures Kali zu betrachten ist. Versucht man dieses Salz aus alkalischen Flüssigkeiten umzukrystallisiren, so spaltet es eine Sulfogruppe in Gestalt von schwefelsaurem Kali ab und es scheidet sich trisulfammonsäures Kali $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Letztere Verbindung in siedendem Wasser mit Zusatz von ein wenig einer Mineralsäure gelöst, giebt noch eine Sulfogruppe ab, und es entsteht das disulfammonsäure Kali $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$, welches bei weiterer Behandlung mit Säuren in der Wärme schliesslich vollständig unter Bildung von Schwefelsäure und Ammoniak zerfallen soll.

Letztere Angabe steht aber mit der Formel $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ nicht im Einklange; wenn ein solcher Körper, der ja immer noch ein Derivat der hypothetischen Verbindung NH_5 ist, seinen ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak, allen Schwefel als Schwefelsäure ausgiebt, so muss nothwendig freier Wasserstoff auftreten, wovon aber nichts gesagt wird. Besonders aber stehen die Claus'schen Formeln im Widerspruch mit Angaben von Berglund.³⁾ Letzterer hat die Verbindungen untersucht, welche bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid resp. auf Chlorsulfonsäure entstehen und findet, dass dabei vor allen Dingen ein Körper auftritt, der als imidosulfonsäures Ammon $\text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ zu betrachten ist. Aus dieser Verbindung lässt sich durch Behandeln mit Kali, wobei nur $\frac{2}{3}$ des Stick-

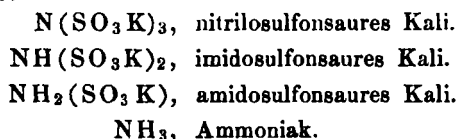
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 56, 315.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 152 und 158.

³⁾ Lunds Universitets Arskrift 12 und 13.

stoffes als Ammoniak entweicht, ein imidosulfonsaures Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ darstellen und dieses Salz erwies sich mit dem disulfammonsäuren Kali von Claus, das die Zusammensetzung $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ haben soll, identisch. Berglund verwirft natürlich letztere Formel und nimmt an, dass auch dem trisulfammonsäuren Kali nicht die Formel $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3$, sondern die um 2 Wasserstoffatome ärmere $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ zukomme.

Berglund's Arbeiten beweisen die Richtigkeit seiner Auffassung vollkommen, sie sind aber leider in Deutschland nur durch einige kurze von ihm selbst angefertigte Auszüge¹⁾ bekannt geworden, in denen diese Beweise nicht genügend betont sind, und es kann daher nicht Wunder nehmen, dass man bisher allgemein bei den Claus'schen Anschauungen geblieben ist. Eine eingehende Untersuchung des vorliegenden Gegenstandes hat nun gezeigt, dass Berglund ganz zweifellos im Recht ist; das disulfammonsäure Kali von Claus $\text{NH}_3(\text{SO}_3\text{K})_2$ ist in Zukunft als imidosulfonsaures Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_2$, das trisulfammonsäure Kali $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ als nitrilosulfonsaures Kali $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ aufzuführen; das tetrasulfammonsäure Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ schliesslich ist keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch, dessen Hauptbestandtheil das vorige Salz $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$ ist. Das imidosulfonsäure Kali $\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})_3$ zerfällt nicht, wie Claus meint, beim Behandeln mit Säuren direct in Ammoniak und Schwefelsäure, sondern es besteht eine Zwischenstufe, welche von Berglund eingehend untersucht wurde, das amidosulfonsäure Kali, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$. Die demselben zu Grunde liegende Amidosulfonsäure ist im freien Zustande beständig und kann in grossen Krystallen erhalten werden, während Imidosulfonsäure kaum und Nitrilosulfonsäure gar nicht herstellbar ist, weil sie im freien Zustande unter Abspaltung von Schwefelsäure in Amidosulfonsäure übergehen. Die vorliegenden Körper sind also keine Derivate des hypothetischen Körpers NH_5 , sondern sie leiten sich vom Ammoniak ab und bilden folgende Reihe:



Eine andere Reihe von Verbindungen, die sich aber nicht vom Ammoniak, sondern vom Hydroxylamin herleiten, kann aus schwefligsauren und salpetrigsauren Alkalien unter veränderten Versuchsbedingungen hergestellt werden. Obenan steht ein Salz, welches

¹⁾ Diese Berichte IX. 252 und 1896.

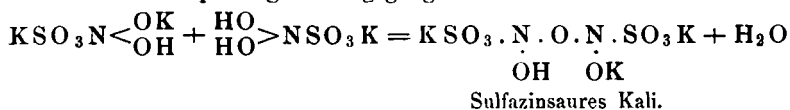
Claus disulphydroxyazosaures Kali nennt und dem er die Constitution

$$\text{H} \cdot \ddot{\text{N}} : (\text{SO}_3 \text{K})_2$$
 zuertheilt. In Wirklichkeit ist diese Verbindung das hydroxylamindisulfonsaure Kali $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3 \text{K})_2$. Auch dieses Salz ist, ähnlich wie das nitrilosulfonsaure Kali, in saurer Lösung unbeständig; es spaltet dabei eine Sulfogruppe ab und geht in die Hydroxylaminmonosulfonsäure $\text{HONH}(\text{SO}_3 \text{H})$ über, welche durch Alkalien leicht in Hydroxylamin und Schwefelsäure zu spalten ist. Aber auch gegen Säuren ist die Hydroxylaminmonosulfonsäure lange nicht so widerstandsfähig, wie die Amidosulfonsäure, und wird beim andauernden Erwärmen damit glatt in schwefelsaures Hydroxylamin und Schwefelsäure übergeführt. Zur Gewinnung des ersteren braucht man nur das hydroxylamindisulfonsaure Kali mit Wasser längere Zeit zu erhitzen, es zerfällt dann der Gleichung:

$$2 \text{HON}(\text{SO}_3 \text{K})_2 + 4 \text{H}_2 \text{O} = (\text{NH}_4 \text{O})_2 \text{SO}_4 + \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{SO}_4$$
 entsprechend, und da dieses Salz unter gewissen Umständen leicht und in grossen Mengen erhältlich ist, so ergibt sich daraus ein neues Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin, welches diesen interessanten und reactionsfähigen Körper voraussichtlich zu billigem Preise liefern wird.

Auch ein Derivat des hypothetischen Dihydroxylamins $(\text{HO})_2 \text{NH}$ kann unter Umständen aus salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali erhalten werden; es ist schon von Fremy als sulfazinsaures Kali beschrieben worden und hat entschieden die Constitution $\text{HO} > \text{N} \begin{smallmatrix} \text{KO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{SO}_3 \text{K}$.

Ein anderer hierher gehöriger Körper ist das sulfazinsäure Kali von Fremy, das man sich aus 1 Molekül sulfazinigsäurem Kali und 1 Molekül des für sich bisher nicht erhaltenen Salzes $(\text{HO})_2 \text{NSO}_3 \text{K}$ durch Wasserabspaltung hervorgegangen denken kann:



Diese Salze werden durch Säuren unter Entwicklung von Stickoxydul zersetzt; es entsteht dabei jedenfalls zuerst der Körper $(\text{HO})_2 \text{NH}$, der dann weiter unter Wasseraustritt in untersalpetrige Säure HNO und schliesslich in deren Anhydrid, das Stickoxydul übergeht.

Zu einer klaren Vorstellung des Processes, welcher zwischen salpetriger und schwefliger Säure in alkalischer Lösung vorgeht, gelangt man, sobald man die beschriebenen Körper in einer Tabelle vereinigt und an das Ende das Hydrat der salpetrigen Säure $\text{N}(\text{OH})_3$ setzt:

| | | | |
|--|---|---|---------------------------------|
| $N(SO_3K)_3$, Nitrilosulfons. Kali | — | — | — |
| $NH(SO_3K)_2$, Imidosulfons. Kali | $HON(SO_3K)_2$, Hydroxylamindi- sulfons. Kali | — | — |
| NH_2SO_3K , Amidosulfons. Kali | $HONH(SO_3K)$, Hydroxylamin- monosulfons. Kali | $(HO)_2NSO_3K$, Dihydroxylamin- sulfons. Kali | — |
| NH_3 , Ammoniak | $HONH_2$, Hydroxylamin | $(HO)_2NH$, Dihydroxylamin | $(HO)_3N$, Salpetrige Säure |
| — | — | (Hydrat der unter- salpetrigen Säure ONH und des Stick- oxyduls N_2O) | — |

Man sieht sofort, dass zuerst aus 1 Molekül salpetrigsaurem und 1 Molekül schwefligsaurem Kali das Salz $(HO)_2NSO_3K$ entsteht, dass dieses durch Einwirkung eines weiteren Moleküls von Sulfite in das Salz $HON(SO_3K)_2$ übergeht, welches durch nochmalige Behandlung mit 1 Molekül schwefligsaurem Kali das Endproduct $N(SO_3K)_3$ liefert. Auch der Mechanismus dieser Reaction erscheint überraschend einfach, sowie man nur annimmt, dass das Hydrat der schwefligen Säure die unsymmetrische Constitution $H.SO_2.OH$ besitzt, eine Annahme, deren Berechtigung schon häufig nachgewiesen wurde. Giebt man dieses zu, so erscheint der ganze Process als eine Condensation, bei welcher je eine an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe mit einem an Schwefel gebundenen Wasserstoffatom der schwefligen Säure in Gestalt von Wasser austritt, und steht also in vollkommener Uebereinstimmung mit den mannigfachen Condensationsprocessen, welche in der organischen Chemie allemal beobachtet werden, wenn salpetrige Säure mit Verbindungen zusammentrifft, welche besonders reactionsfähige Wasserstoffatome enthalten.

Es kann auch nicht zweifelhaft sein, dass die gleiche Reaction mit schwefliger Säure eintreten wird, wenn nicht drei Hydroxylgruppen, wie in der salpetrigen Säure, sondern nur zwei oder eine an Stickstoff gebunden sind. Man würde also aus Dihydroxylamin, $(HO)_2NH$, oder der ihm zu Grunde liegenden untersalpetrigen Säure, ONH , bei Behandlung mit schwefliger Säure in alkalischer Lösung zuerst das hydroxylaminmonosulfonsaure Kali und dann imidosulfonsaures Kali erhalten. Der Versuch ist nicht angestellt worden, weil untersalpetrige Säure sehr schwer zugänglich ist; dagegen ist Hydroxylamin mit schwefliger Säure zusammengebracht worden und hat,

wie erwartet wurde, Amidosulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, ergeben; man braucht in der That nur die wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit schwefliger Säure zu sättigen und die Flüssigkeit einzudampfen, um beim Erkalten eine reichliche Menge schön krystallisirter Amidosulfonsäure zu erhalten.

Auch ist es nicht nothwendig, dass gerade Hydroxylgruppen an Stickstoff gebunden sind, sondern auch Verbindungen des Stickstoffs mit anderen elektronegativen Radikalen treten mit schwefliger Säure in gleicher Weise zusammen, so z. B. die Halogenstickstoffe. Man kann dieses Verhalten allerdings kaum an den anorganischen Vertretern dieser Gruppe studiren; dagegen befinden sich unter den zahlreichen organischen Halogenstickstoffverbindungen solche, welche zugänglich und beständig genug sind, um in dieser Hinsicht untersucht werden zu können. Solche Untersuchungen liegen sogar bereits vor und die in ihnen erhaltenen Producte sind manchmal richtig, öfters aber auch falsch aufgefasst worden. Ein sehr bekannter, hierher gehöriger Körper ist die Phenylhydrazinsulfonsäure von Emil Fischer, welche direct aus Diazobenzolchlorid mit Hülfe von Natriumbisulfit erhalten wird, und der von ihrem Entdecker sofort die richtige Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHSO}_3\text{H}$ gegeben wurde. Die Amidophenolsulfosäure, welche Schmitt und Bennewitz¹⁾ aus Chinonchlorimid,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NCl} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, durch Einwirkung von schwefliger Säure oder schweflig-

saurem Natron erhalten haben und welche diese Forscher als $\text{SO}_3\text{H.C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ auffassen, dürfte wohl die Sulfogruppe an Stick-

stoff gebunden enthalten und die Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH.SO}_3\text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ besitzen, da nur diese Auffassung mit der Bildungsweise der Verbindung in Einklang zu bringen ist, und ebenso wird man der Chloramidophenolsulfosäure, welche Kolrepp²⁾ kürzlich aus Chlorchinonchlor-

imid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{NCl} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, mit Hülfe von Natriumbisulfit herstellte, nicht

die vom Entdecker gegebene Formel $\text{SO}_3\text{H.C}_6\text{H}_2\text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, sondern

die Constitution $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{NH.SO}_3\text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ zuertheilen müssen; ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien und die Leichtigkeit, mit welcher sie die Sulfogruppe verliert, steht mit dieser Annahme vollkommen im Einklang. Ja es lässt sich behaupten, dass, sowie man sich nur erst an

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 8, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 21.

die augenblicklich etwas fremdartige Anschauungsweise, wonach Sulfosäuren aromatischer Basen die Sulfogruppe nicht nothwendig im Kern enthalten können, sondern auch an Stickstoff gebunden gewöhnt hat, sich eine grössere Zahl der bekannten, hierher gehörigen Sulfosäuren als Repräsentanten der letzteren Gruppe erweisen werden; denn es liegt gar kein Grund vor anzunehmen, dass beim Behandeln aromatischer Basen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe in den Kern treten müsse. So ist z. B. die eben erwähnte Amidophenolsulfosäure von Schmitt und Bennewitz, der man, wie erwähnt, die Constitution $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot SO_3H \\ OH \end{smallmatrix}$ geben muss, von ihren Entdeckern auch aus Amidophenol und Schwefelsäure gewonnen worden.

Eine solche Constitution würde hier und in allen ähnlichen Fällen als bewiesen zu erachten sein, sowie es gelingt, durch Behandeln mit Säuren oder mit Alkalien die Sulfogruppe unter Ersatz durch Wasserstoff, also durch Regenerirung der zu Grunde liegenden Base abzuspalten.

Näheres über die angeführten Reactionen wird in einer ausführlichen Abhandlung, welche baldmöglichst an anderem Orte erscheinen soll, mitgetheilt werden. In derselben ist auch darüber zu berichten, wie salpetrige und schweflige Säure in saurer Lösung auf einander einwirken und was für Schlüsse aus dieser Reaction für die Chemie des Bleikammerprocesses zu ziehen sind.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

128. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. März.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich gezeigt, dass man aus Oxalester und Essigester durch die Einwirkung von Natrium einen neuen Keton-säureester — den Oxalessigester — erhalten kann. Weitere Versuche haben ergeben, dass sich diese Reaction nach verschiedenen Richtungen hin ausdehnen lässt.

Zunächst ist es möglich, in den Oxalester nicht nur ein, sondern auch zwei Moleküle Essigester mittelst Natrium einzuführen. Die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3225.