

zeigen, dass die Krystalle Naphtase oder nach Witt¹⁾ α -, β -Naphtazin waren.

Es ist oben gezeigt, dass beim Chloriren von Acet- β -naphtylamin, ein Chloratom in α -Stellung in demselben Kern, welcher Amid in β -Stellung enthält, eingeht. Die Bildung von Naphtase zeigt, dass die Chloratom- und die Amidogruppe die Stellungen α , und β einnehmen. Somit ist auch gezeigt, dass das bei 34.5° schmelzende Dichlornaphtalin ein α -, β -Derivat ist.

Früher hat Meldola durch ein ganz analoges Verfahren ein Dibromnaphtalin von dem Schmelzpunkt 63° erhalten, welches er auch als α -, β -Derivat betrachtet²⁾.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung ist Hr. stud. N. A. Langlet mir behülflich gewesen und sage ich ihm dafür meinen besten Dank.

Upsala. Universitätslaboratorium.

418. Edward Divers und Tamemasa Haga: Die Reaction zwischen Sulfiten und Nitriten.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere Darstellung von Hydroxylamin aus Nitriten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, welche wir früher (Journ. Chem. Soc. 51, 48) beschrieben haben, führte uns zu Versuchen mit Nitriten und Sulfiten. Durch die Arbeit von Claus über die Fremy'sche Serie der Kaliumsalze war bereits bekannt, dass, wenn Kaliumsulfid in Lösung zu Kaliumnitrit gebracht wird, sich unter den Producten der Reaction ein Salz $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ befindet, das durch Erhitzen in $\text{HONH}(\text{SO}_3\text{K})$ und HKSO_4 übergeht. Claus zeigte, dass das letztere stickstoffhaltige Salz Kaliumhydroxylaminmonosulfonat ist, und seit der Publication dieser Arbeit wurde die erstere Verbindung $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, im Lichte der V. Meyer'schen Untersuchungen über das Oximidioradical, als Kaliumhydroxylamindisulfonat erkannt³⁾. Da die Entstehung dieser Salze jedoch an die Kaliumverbindungen ge-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2791.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1883, Transaction p. 5.

³⁾ Raschig constatirt (diese Berichte XX, 584), dass Claus dem Disulfonat die Formel $\text{ONH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ giebt, ist hierin jedoch nicht ganz genau, indem Claus ausdrücklich erwähnt (Annalen 158, 83), dass er keine Entscheidung getroffen habe zwischen der oben genannten Formel und $(\text{HO})\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$.

knüpft zu sein schien, so blieb noch übrig, zu untersuchen, wie die Reaction verläuft, wenn die Base der Nitrite und Sulfite nicht Kalium ist.

Zunächst fanden wir, dass sowohl Silber- als Mercuronitrit¹⁾ durch Zusatz eines mässigen Ueberschusses von schwefliger Säure zersetzt werden, indem sofort das Sulfit des unlöslichen Metalls und etwas Stickoxyd nebst Schwefelsäure entsteht, wobei nach dem Verdampfen der überschüssigen schwefligen Säure durch Kochen die Lösung auf Zusatz von Alkali und schwefelsaurem Kupfer einen Niederschlag von Kupferoxydul giebt, ein Beweis der Gegenwart von Hydroxylamin. Wenn jedoch, anstatt den Ueberschuss der schwefligen Säure bald zu verdampfen, die Lösung mehrere Stunden stehen gelassen und erst dann die schweflige Säure weggekocht wurde, so konnte die Hydroxylaminreaction nicht mehr erhalten werden. (In Gegenwart von schwefliger Säure ist die Probe mit Alkali und Kupfer nicht anwendbar.) Wir untersuchten dann die Einwirkung von schwefliger Säure auf salzsaures Hydroxylamin und fanden, dass das Hydroxylamin langsam aus der Lösung verschwand. In einer Abhandlung, die ganz kürzlich erschien (diese Berichte XX, 584), stellte Raschig fest, dass, wenn Hydroxylamin und schweflige Säure zusammengebracht werden, Aminosulfonsäure, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$, gebildet wird, wodurch das von uns beobachtete Verschwinden des Hydroxylamins erklärt ist. Indessen ist es bemerkenswerth, dass aus einer Lösung noch unveränderten salzsauren Hydroxylamins die schweflige Säure durch Kochen entfernt werden kann, ohne das Hydroxylamin zu zerstören.

Wir erhitzen sodann eine Lösung von Natriumnitrit und schwefliger Säure und erhielten auch hier etwas Stickoxyd und Schwefelsäure; nach dem Verkochen der überschüssigen schwefligen Säure fand sich viel Hydroxylamin vor. In diesem Falle war es leichter, die Reaction weiter zu verfolgen, als mit den unlöslichen Nitriten. Wir modificirten unseren Versuch dahin, dass wir Natriumnitrit zu einer Lösung von schwefliger Säure hinzufügten, bis die letztere gerade sämmtlich zerstört war, wodurch wir in den Stand gesetzt waren, in der Kälte auf Hydroxylamin zu prüfen. Das Resultat war durchaus negativ, während nach dem Kochen derselben Lösung sehr grosse Mengen von Hydroxylamin gefunden wurden. Hierdurch wurde es gewiss, dass in der Reaction ein intermediärer Körper gebildet wird.

Es wurde sodann die Reaction zwischen Natriumnitrit und Natriumsulfit als auch -Metasulfit geprüft. Lösungen von Natriumsulfit und -Nitrit mit einander gemischt, dann angesäuert und gekocht, geben Hydroxylamin, und wenn das Sulfit im Verhältniss von 2 Molekülen

¹⁾ Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieses neuen Salzes werden wir später berichten.

auf 1 Molekül des Nitrits angewandt und die Salzsäure sehr langsam zugefügt wird, so findet sich bei der Titration mit Jod, dass fast der gesammte Stickstoff in Hydroxylamin übergegangen ist: $\text{NaNO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} = \text{HONH}_2\text{HCl} + 3\text{NaCl} + 2\text{NaHSO}_4$. Nach der Verdampfung der sauren Lösung, Trennung der Natronsalze durch Alkohol und Verdampfung des letzteren krystallisirt Hydroxylaminsulfat heraus. Wenn zu der Mischung des Nitrits und Sulfits die Säure plötzlich auf einmal zugesetzt wird, so entweichen Schwefeldioxyd und Stickoxydul unter Schäumen, und wenn die Salze in anderen Verhältnissen angewandt werden, so wird durch die Salzsäure entweder schweflige oder salpetrige Säure (Stickoxyd und Stickoxydul) freigemacht. Unter diesen Verhältnissen wird viel weniger Hydroxylamin gefunden.

Fügt man Metasulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, zu einer Lösung von Natriumnitrit, so tritt eine deutliche Temperaturerhöhung, aber keine Gasentwicklung auf. Die Mischung wird stark alkalisch und Hydroxylamin wird nicht gebildet, selbst beim Kochen nicht; erst wenn die Mischung angesäuert und gekocht wird, lässt es sich nachweisen. Metasulfit scheint das beste Salz für die Darstellung von Hydroxylamin zu sein.

Raschig weist darauf hin — was von Claus übersehen war —, dass Kaliumhydroxylaminsulfonat durch Erhitzen mit Wasser in die sauren Sulfate des Kaliums und Hydroxylamins übergeführt wird und dass das Sulfonat deshalb als ein billiges Material zur Bereitung von Hydroxylamin benutzt werden kann. Wir glauben, dass die Anwendung der Natriumsalze an Stelle der Kaliumverbindungen diese Darstellungsmethode wesentlich erleichtern wird.

Die Entstehung von Hydroxylamin aus den Nitriten des Silbers, Quecksilbers und Natriums war uns seit länger als einem Jahr bekannt, doch beabsichtigten wir, dies nicht eher vor die Oeffentlichkeit zu bringen, als bis wir in die Lage gekommen sein würden, die verschiedenen Phasen der Reaction zwischen den beiden Natriumsalzen zu beschreiben. Nach der Publication Raschig's zögern wir jedoch nicht länger, eine Thatsache von erheblichem Interesse zu veröffentlichen, die wir beobachtet haben und gegenwärtig weiter verfolgen.

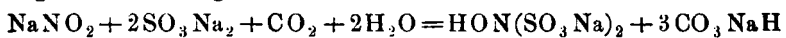
Es zieht sich durch die chemische Literatur hindurch, dass Fremy seinen Kaliumverbindungen entsprechende Natriumsalze nicht erhalten konnte¹⁾. Wir finden indessen, dass sowohl Natriumhydro-

¹⁾ Indem wir hier ausser Stande sind Fremy's Originalabhandlung, die 1845 publicirt wurde, zu Rathe zu ziehen, beschränken wir uns darauf folgenden Auszug aus Miller's Chemie (1864) 2, 196 und späteren Auflagen wiederzugeben: »It is remarkable that if nitrite of sodium be substituted for nitrite of potassium, no sulpharotized salts are formed. Indeed Fremy was unable to procure any such compound which contained sodium.«

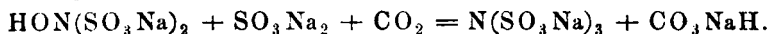
xylaminsulfonat als auch Natriumaminsulfonat sich direct aus dem Sulfit und Nitrit des Natriums erzeugen lassen. Es ist zwar richtig, dass wenn selbst etwas concentrirte Lösungen von Natriumsulfit und Nitrit vermischt werden, eine Ausscheidung von Krystallen nicht eintritt wie bei den entsprechenden Kalisalzen, und dass das Sulfit grösstentheils wieder von dem Nitrit getrennt werden kann durch Ausfällen als Baryumsalz. Letzteres muss aber schnell geschehen. Bald nachdem die Lösungen gemischt sind, macht sich gewöhnlich eine kleine Temperaturerhöhung bemerkbar, und die Mischung hat die Eigenschaft, Kohlensäure zu absorbiren, was weder das Sulfit noch das Nitrit im Stande ist. Wir erwähnten bereits, dass Metasulfit und Nitrit, welche einzeln beide neutral sind, eine stark alkalische Mischung geben. Die Fähigkeit, Kohlensäure zu absorbiren, entwickelt sich allmählig, erst etwas rasch, dann langsamer und langsamer. 8.5 ccm einer Normallösung des Sulfits wurde vermischt mit 4.25 ccm einer Normallösung des Nitrits, nachdem beide Lösungen mit Kohlensäure gesättigt worden waren. Die Mischung wurde in einem graduirten, mit Kohlensäure gefüllten Cylinder über Quecksilber stehen gelassen. An den beiden ersten Tagen wurden ungefähr 200 ccm, in den nächsten 8 Tagen nur 75 ccm und später nichts mehr von der Kohlensäure absorbirt. Die Lufttemperatur schwankte beträchtlich, war jedoch im Mittel ca. 14°. Das Gas und die Lösung wurden häufig geschüttelt, wobei bemerkenswerth war, dass die Lösung, welche sich durch Schütteln schnell mit dem Gas sättigen liess, durch Stehen die Fähigkeit wiedergewann, bei erneutem Schütteln Kohlensäure zu absorbiren. Es war auf diese Weise möglich, den Verlauf der Reaction zwischen dem Sulfit und Nitrit zu beobachten. Mit Chlorbaryum gab die erhaltene Lösung einen Niederschlag von Carbonat und einem anderen Salz. Der Niederschlag löste sich fast vollständig in Salzsäure, ohne irgend welchen Geruch von Schwefeldioxyd, und diese Lösung liess beim Erhitzen Baryumsulfat ausfallen und enthielt nachher Hydroxylamin, obwohl letzteres vor dem Erhitzen nicht nachgewiesen werden konnte. Das Filtrat von dem ursprünglichen Baryumniederschlag enthielt sehr wenig unverändertes Nitrit und gab auch nach dem Ansäuern und Kochen nur eine sehr schwache Reaction auf Hydroxylamin. Freies Ammoniak war nicht vorhanden, doch löste sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe. Die ursprüngliche Lösung, welche nicht mit Chlorbaryum versetzt war, oxydirte sich nicht beim Stehen an der Luft, was Sulfit gethan hätte, und gab beim Verdunsten Krystalle eines Salzes, welches sich durch seine Reactionen unzweifelhaft als Natriumhydroxylaminsulfonat erkennen liess.

Weiter haben wir die Reaction noch nicht verfolgt, doch lassen uns die vorggeführten Resultate sicher schliessen, dass sowohl Hydro-

xylamindisulfonat als Amintrisulfonat bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf Nitrit entstehen, obwohl langsamer, als wenn die Kaliumsalze angewandt werden ¹⁾. Die Reaction zwischen den Natriumsalzen verläuft eine Zeit lang ohne die Mitwirkung von Kohlensäure, indessen sicher langsamer als in Gegenwart der letzteren; es ist aber zweifelhaft, ob sich der Process ohne Kohlensäure bis zu Ende abwickeln kann, worüber wir weitere Versuche in Angriff genommen haben. Die Mengenverhältnisse der Salze und Kohlensäure, welche im obigen Experiment verbraucht wurden, deuten an, dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:



und dass darnach bis zu einem Grade die nachstehende Gleichung Geltung hat:



Raschig macht mit Recht darauf aufmerksam, dass die Darstellung der Fremy'schen Salze für die Hemihaloid-Natur der Sulfito spreche. Der Eine von uns hat in früheren Abhandlungen in der Londoner chemischen Gesellschaft bereits behauptet, dass die Gründe, welche man aus den Reactionen der rein unorganischen Verbindungen der schwefligen Säure ableiten kann, genügen, um die Constitution dieser Säure zu bestimmen, und im Vorliegenden unterbreiten wir dem Urtheil Anderer den aus den oben formulirten Reactionen abzuleitenden überzeugenden Beweiss, dass die Sulfito nicht dioxydirte Salze sind, sondern die Hälfte des Metalls unoxydirt und in directer Verbindung mit dem Sulfuryl enthalten. Denn man sieht dass in diesen Reactionen das Nitrit desoxydirt wird, nicht dadurch, dass das Sulfit in Sulfat übergeführt würde, sondern durch die Oxydation der Hälfte des Natriums im Sulfit, welche mit dem Sauerstoff aus Nitrit verbunden als Carbonat oder Hydroxyd auftritt. Wenn das Sulfit ein dioxylirtes Salz $\text{SO}(\text{ONa})_2$ wäre, würde dann das Natrium den Sauerstoff des Sulfits verlassen und mit dem des Nitrits in Verbindung treten?

Wir werden Gelegenheit nehmen, die Resultate unserer Untersuchung über die beiden Natriumsalze der Gesellschaft vorzulegen, indem wir inzwischen hoffen, dass Hr. Raschig in seinen in Aussicht gestellten ferneren Arbeiten über die Reaction zwischen salpetriger und schwefliger Säure diesen Theil des Gegenstandes unserer Bearbeitung überlässt.

Kais. Universität Tokio, den 6. Mai 1887.

¹⁾ Selbst bei den Kalisalzen kann die Reaction nach Claus länger als eine Woche andauern, wenn dieselben verdünnt sind.