

cess. Bald schwilzt das Pech an den Rändern an und schliesslich wird die ganze Oberfläche glatt und glänzend. Sobald dieser Moment eingetreten ist, liest man abermals ab. Es stellt das Ende des Schmelzprocesses vor und fällt mit dem Flüssigkeitspunkte Schenk's zusammen.

Objectiv noch besser markirbar sind die Temperaturen bei dem nachstehenden Versuch:

2. Man erweicht ein Stückchen des zu untersuchenden Pechs in einer Flamme rasch, bis es knetbar wird und walzt und zieht daraus einen Kegel von ca. 3 mm im unteren Durchmesser und 5 mm Höhe. Nun fasst man die Spitze mit einer Pincette, erweicht die Basis in einer Flamme und klebt den Kegel an den Boden eines kleinen Röhrchens von ca. 7 mm Durchmesser und 3,5 cm Höhe, derart, dass der ganze Kegel senkrecht steht. Man lässt das Reagensrohr verkehrt stehen, bis das Pech erkaltet ist. Hernach giesst man Quecksilber an der Wand des Röhrchens nur solange zu, bis eben die Spitze des Kegels nicht mehr sichtbar ist und erwärmt in einem mit Wasser resp. Glycerin gefüllten Becherglase wie vorher beschrieben. Plötzlich steigt an der Oberfläche des Quecksilbers ein schwarzer Punkt auf. Die Temperatur, bei welcher diese Erscheinung auftritt, ist der Schmelzbeginn und fällt ungefähr mit dem Schenk'schen Schmelzpunkte zusammen. Bei längerem Erwärmen breitert sich der Pechtropfen aus. Die nun abgelesene Temperatur nähert sich dem Schenk'schen Flüssigkeitspunkte.

Nach diesen Methoden wurden einige mittelharte Peche untersucht. Es ergab sich in ° C.:

Pech	Methode Schenk		Diese Methode			
	Schmelzpunkt	Flüssigkeitspunkt	I.		II.	
			Schmelzpunkt	Flüssigkeitspunkt	Schmelzpunkt	Flüssigkeitspunkt
I.	62	66	64	67	64	67
II.	60	65	60	65	60	63
III.	80	85	79	84	79	84
IV.	52	57	52	57	52	57
V.	60	65	60	66	60	63

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, gelangt man durch alle 3 Methoden zu einem für die Praxis genügend übereinstimmenden Resultate.

Wien, im Juni 1900.

Ueber die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure.

Von Wilhelm Vaubel.

Bekanntlich ist die Frage noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob bei den Diazoamidoverbindungen Isomerie vorhanden sein kann, und welcher Art dieselbe ist. Gelegentlich einer anderen Untersuchung machte ich nun die Beobachtung, dass bei der aus der Sulfanilsäure erhältlichen Diazoamidoverbindung zwei isomere Formen auftreten, die sich durch ihre Löslichkeit und auch in ihrem sonstigen Verhalten von einander unterscheiden, und von denen die schwerer lösliche durch eine geringe Temperaturerhöhung vollständig in die leichter lösliche Form übergeht. Die entgegengesetzte Umwandlung ist mir bisher noch nicht gelungen und scheint auch unter gewöhnlichen Umständen nicht von statthen zu gehen.

Beide Formen zeigen insofern identische Reactionen, als sie beide ein basisches Barytsalz liefern von annähernd gleichem Baryumgehalt (47,9—48 Proc. Ba). Dass in beiden Fällen echte Diazoamidoverbindungen vorliegen, ergiebt sich aus der Art der Darstellung, dann aber auch aus der charakteristischen Zersetzung der Diazoamidoverbindungen mit conc. H Cl unter Entwicklung von Stickstoff. Leider war es nicht möglich, beide Verbindungen in absoluter Reinheit zu fassen, da besonders die leicht lösliche Form nur schwer ausfällbar ist und alsdann mit Chlornatrium und essigsaurem Natrium verunreinigt ist.

Die Versuchsbedingungen bei der Darstellung der schwer löslichen Form A waren folgende: 40 g sulfanilsaures Natron wurden in Wasser gelöst, mit 50 ccm einer 25 proc. Salzsäure versetzt und nach Zufügen von Eis zur Hälfte diazotirt. Hierzu wurden 50 g krystallisiertes Natriumacetat gegeben und die Mischung einige Zeit bei wiederholtem Umrühren sich selbst überlassen. Nach Bildung der Diazoamidoverbindung wurden 100 g Kochsalz eingetragen, sowie 50 ccm Salzsäure zugefügt. Es scheidet sich alsdann bei längerem Röhren die Diazoamidoverbindung in dicken käsigem Flocken aus, die aus Krystallnadeln zusammengesetzt sind. Dabei ist zu bemerken, dass bei dieser Fällung noch immerwährend Eis in der Lösung vorhanden sein muss. Die Gesamtmenge der vorhandenen Flüssigkeit betrug 1200 ccm.

Mit Erhöhung der Temperatur geht nach dem Schmelzen des Eises die schwer lösliche Form in die leicht lösliche Form über, indem die ge-

sammte Menge der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure sich wieder auflöst. Die betreffende Umwandlungstemperatur beträgt 10—14°.

Demgemäß erhält man die leicht lösliche Form B direct, indem man die Ausfällung nach Erhöhung der Temperatur vorzunehmen versucht. Dabei genügt aber selbst die Herstellung einer ganz concentrirten Kochsalzlösung oder Zusatz von weiterer Salzsäure nicht, um die einmal umgewandelte Diazoamidoverbindung auszufällen. Erst bei Zusatz von sehr viel Eisessig (ca. 50 Proc. der Lösung) fällt die betreffende Verbindung in Form eines gelbbraunen Niederschlags aus. Da es unmöglich ist, auf diese Weise ein absolut reines Präparat zu erhalten, habe ich mich damit begnügt, das Verhältniss von Stickstoff zu Schwefel, sowie die Menge des mit Salzsäure abspaltbaren Stickstoffs festzustellen.

a) S-Gehalt:

$$\text{Angew.: } 1,1760 \text{ g.} \quad \text{Gef.: } 1,0900 \text{ g Ba SO}_4 \\ = 12,73 \text{ Proc. S}$$

b) N-Gehalt:

$$\text{Angew.: } 1,0670 \text{ g.} \quad \text{Gef.: } 8,21 \text{ Proc. N.}$$

Verhältniszahlen:

$$2 \text{ S} : 3 \text{ N} = 64 : 42 = 12,73 : x; \quad x = 8,35 \text{ Proc. ber.} \\ x = 8,21 \text{ - gef.}$$

Die Übereinstimmung ist also eine befriedigende.

Die Bestimmung des mit Salzsäure abspaltbaren Stickstoffs ergab folgendes Resultat:

2,7 g reines Präparat (Asche und Wassergehalt abgezogen) lieferten mit H Cl conc. 150 ccm N von 20° und 744 mm = 0,1678 g N.

$$\begin{array}{ll} \text{Ber. für Na-Salz} & \text{Gef.} \\ 6,95 \text{ Proc. N.} & 6,22 \text{ Proc. N.} \end{array}$$

Also auch hier ist eine befriedigende Übereinstimmung vorhanden.

Ausser durch die verschiedene Löslichkeit und Umwandelbarkeit unterscheiden sich die beiden Formen noch in ihrem Verhalten beim Trocknen auf dem Wasserbade. Hierbei geht die schwer lösliche Form unter Entwicklung von etwas Stickstoff in die Amidoazoverbindung über. Nach dem Trocknen ist kein mit Salzsäure abspaltbarer Stickstoff mehr vorhanden. Dagegen zeigt das Vorhandensein einer gelbrothen Farbe sowie das Verhalten gegen Bromlösung, dass hier tatsächlich eine Umwandlung der Diazoamidoverbindung in die Amidoazoverbindung neben einer geringen Zersetzung stattgefunden hat.

Gefunden an substituirtem Brom 0,532 g für 1,6 g der reinen Verbindung.

Berechnet für Amidoazoverbindung 0,356 g. „ Sulfanilsäure bez. Phenolsulfosäure 1,49 g.

Ch. 1900.

Die beiden Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäuren zeigen also folgende verschiedene Verhalten:

Form A.

- a) Schwerer löslich.
- b) Krystallisiert in hellgelben feinen Nadeln.
- c) Wandelt sich bei Temperaturerhöhung in Form B um (10 bis 14° C.).
- d) Liefert beim Trocknen auf dem Wasserbade Amidoazoverbindung neben etwas Zersetzung.

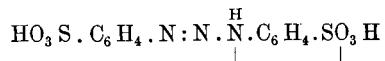
Form B.

- Sehr leicht löslich.
- Gelbraunes Pulver.
- Nicht umwandelbar.
- Bleibt unverändert (ist aber auch verunreinigt mit Natriumacetat).

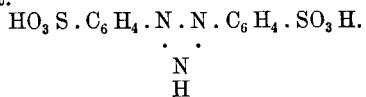
Selbstverständlich unterscheidet sich die Form A durchaus von ausgefällter Sulfanilsäure. Diese Möglichkeit der Verwechslung ist auch schon deshalb nicht vorhanden, weil sich die Form A auch in festem Zustande in Form B sowie beim stärkeren Erhitzen in die Amidoazoverbindung umwandelt. Ausserdem ist eine Verwechslung schon durch Krystallform, Farbe und Löslichkeit durchaus ausgeschlossen.

Hinsichtlich der theoretischen Deutung der hier obwaltenden Unterschiede scheint es mir wahrscheinlich, dass wir es mit tautomeren Formen zu thun haben, von denen sich infolge günstiger Umstände auch einmal die labile Modification darstellen lässt.

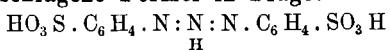
Die „Schwerlöslichkeit“ der Form A spricht für die Formel.



Der isomeren Form B dagegen möchte ich die folgende Formel zuerkennen, die mir auch die übrigen Übergangsscheinungen bei den Diazoamidokörpern am besten wiederzugeben scheint.



Vielleicht kommt auch die von Walther¹⁾ vorgeschlagene Formel in Frage:



Jedenfalls spricht die geringere Löslichkeit der Form A dafür, dass hier eine salztartige Bindung zwischen Imidgruppe und SO₃H-Gruppe vorliegt analog derjenigen der freien Sulfanilsäure zwischen Amidogruppe und Sulfogruppe.

Darmstadt, Technische Hochschule.

¹⁾ R. Walther, Journ. f. Chemie 51, 528, 581; 1895.