

## Mittheilungen.

### 98. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss normaler Diazometallsalze.

[XXVI. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 6. März.)

Eine Reihe von Thatsachen, welche Hr. Hantzsch im Verlauf des letzten Sommers <sup>1)</sup> mittheilte, hat — obwohl die sterische Deutung der Isomerie der Diazometallsalze nicht nothwendig fordernd — dennoch Manchen, z. B. auch mich, zu Gunsten der räumlichen Interpretation eingenommen. Auf Grund früherer Erfahrungen hielt ich es indess für nicht überflüssig, jene Hantzsch'schen Resultate einer Nachprüfung zu unterziehen. Das Ergebniss derselben ist folgendes:

Sämmtliche, oben bezeichnete Angaben von Hrn. Hantzsch sind auf fehlerhafte Versuche zurückzuführen und aus der Literatur zu streichen. Ich brauche nicht hinzuzufügen, dass auch die zu Gunsten der sterischen Hypothese von Hrn. Hantzsch gezogenen Schlussfolgerungen in Wegfall kommen, auch wenn sie mit geringerer Bestimmtheit ausgesprochen worden wären.

Der experimentellen Beweisführung schicke ich folgende Bemerkung voraus: Bei der ersten Wiederholung jener Versuche misstraute ich zunächst meinem Ergebniss, da ich es für sehr unwahrscheinlich hielt, dass sich Hr. Hantzsch in so wichtigen Fragen (er zieht aus seinen Resultaten die weitgehendsten theoretischen Folgerungen) so grob getäuscht haben sollte. Ich wiederholte die Versuche daher ein zweites, ein drittes Mal, die meisten sogar noch sehr viel öfter — immer dasselbe Ergebniss; dasselbe änderte sich auch dann nicht, als die Experimente von unbetheiligten, mit der Sachlage nicht vertrauten, also vorurtheilslosen Personen angestellt wurden.

Zur Orientirung des Lesers erinnere ich daran, dass Hr. Hantzsch die Diazometallsalze für stereomere Hydroxylaminderivate erklärt:



während ich nach wie vor geneigt bin, die normalen für Derivate des Ammoniumhydroxyds, die Isosalze für Hydroxylaminabkömmlinge zu halten:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1734 und 2002.

Tabelle I. Verhalten der Diazosulfanilsäure (1 Mol.) gegen Natriumhydroxyd (1 Mol.)

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
Diazosulfanilsäure (gr)	$\frac{1}{10}$ norm. Na OH (ccm)	Statt 1 Mol. (= 100 pCt.)	Gesamtlöslichkeit nach Zusatz der Lauge und Con- centration in Procenten	Bis zum Neutralwerden der Lösung entwickeltes Gas (ccm)	Dasselbe ausgedrückt in Grammen und Procenten	Dasselbe ausgedrückt in Procenten d. theoretischen Menge Diazostickstoff	Gas, entwickelt aus d. nen- tral geword. Lösung, b. Er- wärmen auf 30–35°, zum Schluss auf 100°. (Bei 30 bis 35° war die Entwicklung be- reits fast vollständig) ccm	Dasselbe, ausgedrückt in Grammen und Procenten	Procenten d. theoretischen Menge Diazostickstoff	Gesamtsickstoff (Lö- sung wurde erst bei 0° neu- tral, dann auf 30–35°, zu- letzt auf 100° erwärmt) (ccm)	Dasselbe ausgedrückt in Grammen und Procenten	Dasselbe ausgedrückt in Procenten der Theorie	Stickstoffgehalt der rück- ständigen Lösung und Reaction derselben	Dasselbe, ausgedrückt in Procenten der Theorie	Bemerkungen
1) 0.5563	29.4	97	233 ccm 0.24 pCt.												
2) 2.8612	151.5	97	220 ccm 1.3 pCt.												
3) 0.2428	13	98	115 ccm 0.21 pCt.												
4) 0.1191	6.45	100	57 ccm 0.21 pCt.												
5) 0.1035	5.6	100	49 ccm 0.21 pCt.												
6) 0.3903	21.15	100	193 ccm 0.20 pCt.												
7) 0.3740	20.35	100	120 ccm 0.31 pCt.							$t = 34.3$ $t = 20^\circ$ $b = 735.5$ mm	0.037946 gr 10.1 pCt.	66 pCt.	N qualitativ scharfnach- weisb. Kein. Kupplung		
8) 0.2689	14.6	100	65 ccm 0.41 pCt.				$t = 10.4^\circ$ $t = 20^\circ$ $b = 735.5$ mm	0.0115 gr N 4.3 pCt.	pCt.				N qualitativ scharfnach- weisb. Kein. Kupplung. Stark sauer		Gas nach Absorption durch KHO (= 0.7 ccm) gemessen.
9) 0.1532	8.2	99	58 ccm 0.26 pCt.				$t = 3.5$ $t = 19.5^\circ$ $b = 733.5$ mm	0.0039 gr N 2.6 pCt.	pCt.				stark sauer gegen Lacmus		
10) 0.3653	19.85	100	60 ccm 0.61 pCt.	$t = 18.85$ $t = 6^\circ$ $b = 731$ mm	0.0221 gr 6 pCt.	40 pCt.		0.02015 gr N 5.6 pCt.	pCt.		0.04223 gr *) 11.6 pCt.	76 pCt. *)	9.8 ccm N $b = 721$ mm $t = 14.5^\circ$ 3 pCt.	20 pCt.	*) Arithm. Mittel zwischen Volum- zunahme u. im Gas gefande- nen Stickstoff. Volumzunahme = 39 ccm (19°, 726 mm) 0.04279 gr N (nach Absorption von CO <sub>2</sub> O und Absug von Luftstickst. = 36.2 ccm (8.5°, 726 mm) . . . 0.04166 » Mittel 0.04223 gr
11) 0.3165	17.2	100	125 ccm 0.25 pCt.	$t = 7.2$ $t = 4^\circ$ $b = 729$ mm	0.008481 gr 2.7 pCt.	18 pCt.									
12) 0.3485	18.95	100	99 ccm 0.35 pCt.	$t = 27$ $t = 9.5^\circ$ $b = 721$ mm	0.0307 gr 8.8 pCt.	58 pCt.		0.013 gr N 3.74 pCt.	pCt.		0.0437 gr *) 12.54 pCt.	82 pCt. *)			*) Wie oben bei Versuch No. 10. Volumzunahme = 42.3 ccm (19°, 720 mm) . . . 0.04601 gr N (nach Absorption von CO <sub>2</sub> O und Absug von Luftstickst. = 36.2 ccm (8.5°, 720 mm) . . . 0.04131 » Mittel 0.0437 gr
13) 0.2307	12.5	100	68 ccm 0.34 pCt.												
14) 0.3387	18.4	100	63 ccm 0.54 pCt.				19.7. $t = 0^\circ$ $b = 760$ mm	0.0247 gr N 7.3 pCt.	Ct.						
15) 0.3184	17.3	100	72 ccm 0.44 pCt.	$t = 21.8$ $t = 9.5^\circ$ $b = 721$ mm	0.0248 gr 7.8 pCt.	51 pCt.		0.0129 gr N 4.04 pCt.	Ct.		0.03769 gr *) 11.84 pCt.	78 pCt. *)	9 ccm N $b = 721$ mm $t = 14.5^\circ$ 3.15 pCt.	20 pCt.	*) Wie oben bei Versuch No. 10. Volumzunahme = 36.2 ccm (21°, 726 mm) . . . 0.03932 gr N (nach Absorption von CO <sub>2</sub> O und Absug von Luftstickst. = 31.6 ccm (8.5°, 720 mm) . . . 0.03606 » Mittel 0.03769 gr

## I.

Hr. Hantzsch sagt (S. 2010):

*Fügt man einer bei 0° bereiteten wässrigen Lösung von Diazosulfanilsäure von bekanntem Gehalt etwas weniger als 1 Äquivalent einer Baryt- (oder Alkali-)Lösung hinzu, so wird die neutral reagierende Lösung der Säure stark alkalisch, um aber allmählich nach einigen Stunden, zwar unter Dunkelfärbung, aber ohne bei 0° eine Spur N zu entwickeln und ohne eine Abschwächung des Kupplungsvermögens zu zeigen, also ohne den Diazocomplex als solchen zu verändern oder zu zerstören, wieder völlig neutral gegen Curcuma zu reagieren*

Die anliegende Tabelle I, zeigt, wie sich eine mit einem Äquivalent Alkali versetzte Diazosulfanilsäurelösung in Wahrheit verhält.

Die Lösung, welche bis zum Neutralwerden nach Hrn. Hantzsch »bei 0° keine Spur N entwickelt«, entbindet, wie man aus der Tabelle ersieht, unter allen Umständen erhebliche Mengen Gas. Alle tabellarisch verzeichneten Versuche wurden mit dem Lunge'schen Nitrometer ausgeführt. Die in verschiedenen Fällen gefundenen Volumina weichen sehr erheblich von einander ab, selbst wenn die Temperatur der Lösung genau auf 0° gehalten wird; ein Mal, weil die Concentration der Lösung von Einfluss ist; vor Allem aber, weil der »Neutralitätspunkt« eine in hohem Maasse von zufälligen Versuchsbedingungen abhängige Zahl ist <sup>1)</sup>. Man findet ihn mittels des von Hrn. Hantzsch benutzten, hier unzweckmässigen Curcuma zu anderer Zeit als mittels Lacmuspapier und selbst mit diesem sehr verschieden, je nachdem dasselbe mehr oder weniger empfindlich ist. Unter allen Umständen aber ist, worauf es hier nur ankommt, die bis zum Eintritt des Neutralitätspunktes zu beobachtende Gasentwicklung eine nicht zu übersehende; Hrn. Hantzsch's (S. 2011 sogar zahlenmässig belegte) Angabe »es entwickle sich keine Spur«, kann ich nur darauf zurückführen, dass er sich bei seinen Versuchen niemals eines gasometrischen Apparates bedient hat.

Ferner soll die anfangs stark alkalische Lösung nach Hrn. Hantzsch neutral werden »ohne Abschwächung des Kupplungsvermögens«. Dass

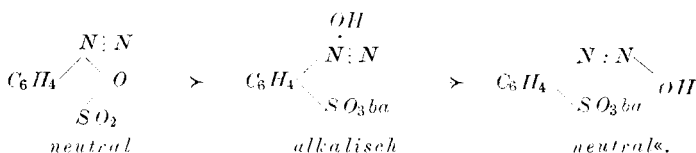
<sup>1)</sup> Die Zeit, welche die zunächst stark alkalische Flüssigkeit bei 0° brauchte, um neutral zu werden, betrug bei Benutzung von empfindlichem Lacmuspapier (je nach der Concentration) 20 – 30 Stunden, öfters noch viel mehr — bei Verwendung von erheblich weniger empfindlichem Papier betrug sie 6–10 Stunden. Daher waren auch die während dieser Zeit entwickelten Gasmengen — zwar immer erheblich — aber sehr wechselnde. Da die Neutralität nur sehr allmählich eintritt und verschwindet, ist es überhaupt schwer, einen scharf bestimmbaren, unter allen Umständen gleichen »Neutralisationspunkt« zu treffen; schon aus diesem Grunde müssen die Stickstoffmengen bei verschiedenen Versuchen verschieden ausfallen.

diese Behauptung unmöglich richtig sein kann, geht schon aus der von mir nachgewiesenen Thatsache der Gasentwicklung hervor. Ich habe mich ausserdem in jedem einzelnen Fall durch (mit blossem Auge angestellte) colorimetrische Versuche auf's Bestimmteste überzeugt, dass die neutral gewordene Flüssigkeit unverkennbar weniger intensiv kuppelt wie die ursprüngliche, alkalisch reagierende. Ein auswärtiger Fachgenosse hat die Erscheinung ausserdem in einem speciellen Fall titrimetrisch verfolgt und constatirt, dass während des Neutralwerdens das Kupplungsvermögen um annähernd 19 pCt. abnahm.

Hrn. Hantzsch's falsche Angabe ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass er mit der neutral gewordenen Lösung noch kräftige Azofärbungen erzielte und daraufhin behauptete, »das Kupplungsvermögen hätte nicht abgenommen«.

Hr. Hantzsch fährt dann (S. 2010) fort:

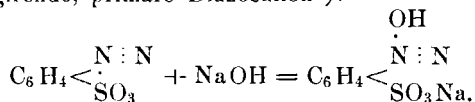
*»Diese Erscheinung (das allmähliche Neutralwerden der alkalischen Lösung ohne Gasentwicklung und ohne Einbusse an Kupplungsvermögen) kann nicht anders als so gedeutet werden: die Diazoniumsulfanilsäure liefert mit 1 Aequivalent Base zuerst ein Salz, welches die nunmehr freie Diazoniumgruppe enthält und deshalb stark alkalisch reagiert. Die allmähliche Umwandlung in ein neutral reagirendes Salz . . . ohne Verschwinden des Diazocomplexes bedeutet, dass sich die alkali-ähnlich alkalische Diazoniumgruppe allmählich zu der neutral reagirenden Syndiazogruppe isomerisirt:*



Diese Behauptungen hätte Hr. Hantzsch voraussichtlich nicht ausgesprochen, wenn er seine neutral reagierende Lösung von »Synhydroxyd« länger beobachtet hätte; dann würde er nämlich gefunden haben, dass die anfangs alkalische, dann neutrale Flüssigkeit bei weiterem Stehen deutlich saure Reaction annimmt. Es findet also Zersetzung unter Bildung von Säuren statt; dass es sich nicht lediglich um einen einfachen »Isomerisations«vorgang handelt, ersieht man schon aus der dunkeln, schwarzbraunen Farbe, welche die allmählich neutral gewordene Flüssigkeit zeigt.

Man kann die thatsächlich stattfindenden Erscheinungen, welche nach Hr. Hantzsch »nicht anders gedeutet werden können«, als dass sich das alkalische Diazoniumhydroxyd »zur neutral reagirenden Syndiazogruppe isomerisirt«, auf folgende einfache Weise interpretiren: Die mit einem Aequivalent Natron versetzte Diazosulfanilsäurelösung enthält — in Uebereinstimmung mit meinen früher entwickelten und nun

auch von Hrn. Hantzsch angenommenen Ansichten — das stark alkalisch reagirende, primäre Diazosulfon<sup>1)</sup>:



Dieses freie Diazoniumhydroxyd zersetzt sich — wie von vornherein zu erwarten war — allmählich, selbstverständlich unter Einbusse der alkalischen Reaction; diese Zersetzung — kenntlich an der von Hrn. Hantzsch geleugneten Gasentwicklung und an der braunschwarzen Farbe, welche die zunächst citronengelbe Farbe der Lösung im Verlauf des Neutralwerdens annimmt — führt zur Entstehung von Säuren, welche das Natrium des primären Salzes unter Bildung von freier Diazosulfanilsäure neutralisiren. Die Lösung wird daher allmählich neutral, kuppelt aber gleichwohl noch stark, wenn auch nachweislich schwächer wie im Anfang. Bei noch längerem Stehen tritt in Folge fortschreitender Zersetzung freie Säure auf, mittels Reagenzpapier deutlich nachweisbar. Zu der nach Herrn Hantzsch unumgänglichen Annahme der Bildung eines »Syndiazohydroxyds« geben die thatsächlich zu beobachtenden Erscheinungen nicht die geringste Veranlassung.

Das allmähliche Verschwinden der Alkalität (ohne gleichzeitiges Verschwinden des Kupplungsvermögens) liesse sich übrigens zugleich noch auf andere Ursachen zurückführen; es könnte sich eins der kürzlich von mir beschriebenen gelben Diazoniumoxyde oder auch eine Bisdiazoamidoverbindung bilden, beide geben bekanntlich mit alkalischen Phenollösungen Azofärbungen. Mit Rücksicht auf diese Erklärungsversuche erwähne ich, dass die farblose Diazosulfanilsäurelösung (wie auch Hr. H. angiebt) citronengelb wird, sobald sie mit einem Aequivalent Natron versetzt ist, sich aber auf Salzsäurezusatz momentan (bis auf einen schwach gelblichen Schein) entfärbt, um beim Hinzufügen von etwas Alkali die frühere Gelbfärbung wieder anzunehmen.

<sup>1)</sup> Was für Vorgänge in der allmählich neutral werdenden Lösung  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{N}_2 \end{array} + 1\text{NaOH})$  in Wirklichkeit stattfinden, dürfte schwer festzustellen sein; ich habe im Text nur deshalb einige Möglichkeiten erörtert, um zu beweisen, wieviel andere Annahmen als die nach Hrn. Hantzsch einzig zulässige zur Verfügung sind. Ich glaube nicht einmal, dass in der frisch bereiteten Lösung lediglich das primäre Salz  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{N}:\text{N} \end{array}$  vorhanden ist;

OH

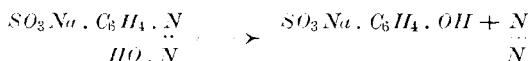
dasselbe wird sich vermuthlich theilweis in ein Gemisch von Diazosulfanilsäure und Dinatriumsalz verwandeln, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen allen Dreien herstellt.

Leitet man während der ganzen Zeit, welche die alkalische Flüssigkeit erfordert, um neutral zu werden, einen Luftstrom durch die Lösung (bei 0°), so kann man sich überzeugen, dass auch salpetrige Säure gebildet wird; freilich nur in minimaler, kaum nennenswerther Menge. Beträchtlicher entsteht sie, wenn die Lösung allmählich sauer wird.

## II.

Hr. Hantzsch fährt (S. 2010) fort:

»Weiterhin einbindet die so erhaltene neutrale Lösung (welche das »Synhydrat«  $C_6H_4 < \overset{N}{\underset{SO_3Na}{\text{C}}} > OH$  enthalten soll) langsam, aber vollständig die dem zugefügten Baryt genau entsprechende Menge Stickstoff, während sowohl die Lösung der freien Diazosäure als auch die Lösung in überschüssigem Baryt (bezw. 2 Aeq. Natronlauge) unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen von Stickstoff in Freiheit setzt. Dies bestätigt die früher von Hantzsch behauptete Thatsache: Nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus, sondern die vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinn der typischen Diazospaltung:



und zwar wie zu erwarten spontan nur in Form des freien Syndiazohydrats.«

Wie Hr. Hantzsch zu dieser Behauptung einer quantitativen Stickstoffabspaltung gelangt ist, welche auf der folgenden Seite zahlenmässig belegt wird<sup>1)</sup>, verstehe ich nicht. Dass sie falsch sein muss, ergibt sich schon aus dem soeben geführten Nachweis, dass die alkalisch reagirende Lösung ( $C_6H_4 < \overset{N_2}{\underset{SO_3}{\text{C}}} > + 1 NaOH$ ) bis zum Neutralwerden beträchtliche Mengen Stickstoff entwickelt; es ist also unmöglich, dass die »dem zugefügten Baryt genau entsprechende Menge« aus der neutral gewordenen Lösung entbunden wird. Aber selbst die Differenz von diesem und dem während des Neutralwerdens der Flüssigkeit entbundenen wird nicht einmal entwickelt! vielmehr bleibt ein sehr erheblicher Theil des Stickstoffs (s. später) in Form von Stickstoffverbindungen in der selbst bis zum Kochen erhitzten Lösung zurück. (Hr. Hantzsch will ihn »bei Sonnenwärme« quantitativ entwickelt haben.)

<sup>1)</sup> S. 2011: »Die bei 0° neutral gewordene und unveränderliche Lösung entwickelte im geeignet modificirten Apparat bei Sonnenwärme (!) unter völligem Wasserverschluss erst ziemlich rasch, alsdann nur noch langsam und nach 3 Tagen gar nicht mehr Stickstoff. Erhalten 16.2 pCt.; auf die angewandte Barytmenge berechnet 15.2 pCt. Also unzweideutiger Hinweis auf den spontanen Zerfall des Salzes  $C_6H_4 < \overset{N_2OH}{\underset{SO_3Na}{\text{C}}} >$ «

Die Tabelle I zeigt, dass statt der von Hrn. Hantzsch behaupteten 100 pCt. bei 5 verschiedenen Versuchen, entbunden wurden: 28, 17, 36, 24, 48 pCt. Also niemals auch nur annähernd die theoretische Zahl. Die starken Schwankungen erklären sich auf die oben besprochene Weise; die Lösung wird sehr allmählich neutral und bleibt sehr viele Stunden in diesem Zustand; der Zeitpunkt, zu welchem die nitrometrische Analyse<sup>1)</sup> begann, entsprach daher bei den verschiedenen Versuchen sehr verschiedenen Stadien der Zersetzung; bei manchen hatten sich bereits vorher beträchtliche Mengen Gas entwickelt, bei anderen weniger grosse Mengen.

Columnne XIV lässt ersehen, dass die (zuletzt sogar auf 100° erhitzte) Lösung in allen Fällen Stickstoff enthielt, welcher bei Versuch 10 und 15 quantitativ bestimmt wurde. Fast die gesammte, überhaupt entwickelbare Menge entweicht schon bei 30—35°; was später nachfolgt, ist gering.

In zwei Versuchen, (10 und 15, s. Tabelle) wurde das Schicksal des Stickstoffs, welcher in der mit 1 Aequivalent Natron versetzten Diazosulfanilsäurelösung enthalten ist, zuerst gasometrisch, dann elementaranalytisch verfolgt: die Flüssigkeit, im Nitrometer zunächst bei 0° bis zum Neutralwerden aufbewahrt, dann auf 30—35°, zum Schluss auf 100° erwärmt, entwickelte hierbei insgesamt 76 bezw. 78 pCt. (Versuch 10 bezw. 15); darauf wurde die Lösung zur Trockne gebracht und der Stickstoffgehalt nach Dumas ermittelt; er ergab sich in beiden Fällen zu 20 pCt. Es wurden also insgesamt 96 bezw. 98 pCt. statt 100 gefunden.

Ebenso falsch wie die Behauptung, dass die neutral gewordene Lösung  $(C_6H_4<\overset{N_2}{SO_3}> + 1NaOH = »C_6H_4<\overset{N:N}{SO_3Na}-OH«)$  ihren Stickstoff quantitativ entbindet, ebenso falsch ist die andere, »dass die Lösung der freien Diazosäure unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen Stickstoff in Freiheit setzt«.

Versuch 1a und 1b zeigt, dass unter genau denselben Bedingungen, unter welchen Diazosulfanilsäure + 1 Aequivalent Natronlauge 66 pCt. der theoretischen Gasmenge entbunden hatte, die Diazosäure für sich 42 pCt entwickelt hatte, während dieselbe nach Hrn. Hantzsch unter diesen Umständen »keine merklichen Mengen Gas in Freiheit setzt.« »Dies — fährt er fort — bestätigt die früher von mir behauptete Thatsache: nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus, sondern die vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinne der typischen Diazospaltung

$$SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \longrightarrow SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot OH + \overset{\cdot\cdot}{N}$$

HO . N

Ich brauche diesem »Beweise« wohl keine Kritik hinzuzufügen.

<sup>1)</sup> Auf die Reaction der Flüssigkeit konnte während der Gasanalyse durch geeignete apparative Anordnung geprüft werden.

Tabelle II.  
Verhalten der Diazosulfanilsäure + H<sub>2</sub>O resp. + H<sub>2</sub>O + 1 NaOH.

Substanz in g	gelöst in cem	Procent gehalt der Lösung	N nach 3 Tagen bei 30—35° in cem	dito in g und Proc.	dito in Proc. Theorie	Gesamt N nach Erhitzen auf 90—100° entwickelt; in cem	dito in g und Proc.	dito in Proc. Theorie	Verhalten des Rückstandes
1a 0.3740	100 H <sub>2</sub> O	0.37	21.7 20° 736 mm	0.024024 6.4 Proc.	42	<sup>2)</sup> 49.8 20.5° 733.5 mm (nach 8 Tagen)	0.054803 14.7 Proc.	97	Dunkelcitronengelbe Lösung, stark sauer, wird mit NaOH braunelb. Ruppelt geriecht mit alkal. α-Naphthol. Verbraucht bis zur Neutralität 21.7 cem $\frac{1}{10}$ n. NaOH (ber. 20.3).
1b 0.3740	100 H <sub>2</sub> O + 20.35 $\frac{1}{10}$ n. NaOH (1 Mol.)	0.31	34.1 20° 736 mm	0.037752 10.1 Proc.	66	34.1 20° 736 mm	0.037946 10.1 Proc.	66	Dunkelbraune Lösung; korp- pelt geriecht mit α-k-Naphthol. Zeigt bei qualitativer Prüfung starken N-Gehalt.
2 0.3441	70 H <sub>2</sub> O	0.49	<sup>3)</sup> 20 13° 726 mm	0.021942 6.4 Proc.	42		0.051929 15.1 Proc.	<sup>4)</sup> 99	

<sup>1)</sup> d. h. 27 Std. bei 30—35°, 45 Std. bei ca. 16°.

<sup>2)</sup> d. h. 72 Std. bei 30—35°, 120 Std. bei ca. 16°.

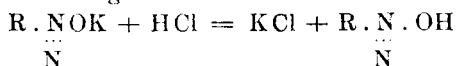
<sup>3)</sup> Lösung zuerst 45 Std. bei 0°, entwickelte dabei gar kein Gas und blieb völlig farblos. Dann 72 Std. bei 15—20°, dabei entwickelt 4.9 cem Gas (19°, 721 mm). Zum Schluss 27 Std. bei 30—35° und 45 Std. bei ca. 16°; dabei resultirte obiger Werth.

<sup>4)</sup> Von der gesamten Gasmenge = 48 cem (3.5°, 714.5 mm) waren 0.3 cem durch KHO absorbirbar, 0.5 durch alkalisches Pyrogallol (entspr. 2 Luftstickstoff). Es bleiben somit 45.2 cem N (3.5°, 714.5 mm) = 0.050085 g = 14.8 Proc. = 97 Proc. der Theorie.



Aus der Tabelle II ersieht man ferner, dass die Diazosulfanilsäure — die Diazoniumverbindung welche »nicht direct zerfallen« soll — bei 30 bis 35° nicht weniger als 97 pCt. ihres Stickstoffgehalts entbindet, dagegen der »Syndiazokörper«, welcher allein »die typische Diazospaltung« erleidet, nur 66 pCt.! Versuch 1) beweist ferner, dass auch die folgende Bemerkung (S. 2011) unrichtig ist: »Freie Diazosulfanilsäure zersetzt sich erst beim Kochen analog«. (Vgl. auch die Fussnote 3) der Tabelle II).

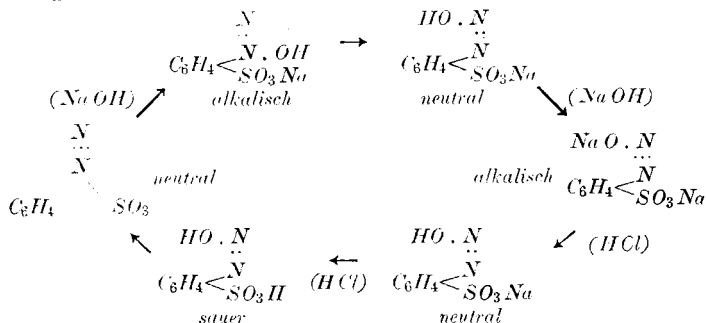
Ich komme nun zum wichtigsten Punkt, zum Verhalten des normalen diazosulfanilsauren Natriums gegen Salzsäure. Die hierauf bezüglichen Angaben des Hrn. Hantzsch bedeuteten allerdings einen wichtigen Stoss gegen meine Interpretation der Diazometallsalze und haben in mir die stärksten Zweifel an der Richtigkeit meiner Ansichten erweckt. Nach diesen sollte ein normales Diazometallsalz nach Zusatz von 1 Aeq. Säure das freie Diazoniumhydroxyd enthalten, also stark alkalisch reagiren:



Nach Hrn. Hantzsch ist das nun durchaus nicht der Fall. Er sagt (S. 2011):

»Die Rückverwandlung der Syndiazogruppe durch Säure in die Diazoniumgruppe liess sich ebenfalls nachweisen und zwar an dem Verhalten des Symsalzes in wässriger Lösung gegen Salzsäure. Die auf 0° gehaltene, stark alkalische Lösung des Salzes  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{N}_2\text{ONa}$  wird zunächst gerade neutral, sobald die für die Bildung des Salzes  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{N}_2\text{OH}$  nöthige Menge  $\text{HCl}$  hinzugefügt ist. Als dann bewirkt weiterer Salzsäurezusatz anfangs kräftig saure Reaction, die jedoch nach einigen Minuten immer wieder verschwindet und erst dann dauernd bestehen bleibt, wenn etwas mehr als die doppelte Säuremenge hinzugefügt ist. Das allmähliche Verschwinden der sauren Reaction ist also durch die Isomerisation von Syndiazo- zu Diazonium zu erklären ...«

Das klingt gewiss überzeugend — um so mehr, wenn man auf der folgenden Seite (2012) das erklärende Diagramm liest:



Normales Dinatriumdiazosulfonat nach Hrn. Hantzsch,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Nummer der Dar- stellung	Titrationen					Analysen				Theoretische Procentzahlen		
	Sub- stanz- menge in g	Concen- tration in pCt.	t <sub>10</sub> n. HCl ccm	Natrium gef.:		Ver- brauchte Zahl HCl Mol.	Na	N <sup>1)</sup>	S	Na	N	S
				durch Titration	durch Analyse (im Mittel)							
I	a {	0.2269	0.91	10.2	10.3	15.3	1.31	15.3—15.3	—	—	14.47	8.8
	b {	0.5389	2.34	31.4	13.2	15.3	1.64					
II	a {	0.5714	1.8	34.6	13.9	16.1	1.7	16.1	—	—		
	b {	0.3442	1.7	22.3	15.2	16.1	1.87					
III	a {	0.1685	0.84	10.5	14.34	16.15	1.82	15.95—16.35	9.1	10.23		
	b {	0.1875	0.93	12.1	14.84	16.15	1.81					
IV	a {	0.2478	1.23	16.3	15.7	16.33	1.90	16.28—16.38	8.6—8.8	9.81—9.72		
	b {	0.2385	1.15	16.0	15.33	16.33	1.85					
	c {	0.1456	0.72	10.1	15.81	16.33	1.92					
V	a {	0.1776	0.88	13.5	17.03	17.1	2.0	17.14—17.06	9.16			
	b {	0.2102	1.05	15.8	17.3	17.1	2.0					

Normales Dikaliumdiazosulfonat,  $C_6H_4 \cdot N_2OK \cdot SO_3K$ .

Nummer der Dar- stellung	Titrationen						Analysen			Theoretische Procentzahlen	
	Sub- stanz- menge in g	Concen- tration in pCt.	1/10 n. HCl ccm	Kalium gef.:		Ver- brauchte Zahl HCl Mol.	K	N	H <sub>2</sub> O	K	N
				durch Titration	durch Gewichts- analyse						
I	0.1416	0.94	9.0	24.79	26.15	1.9	28.07—27.9	9.5	9.5	28.05	10.07
	0.1715	1.14	10.4	23.69	26.15	1.8					
	0.2537	1.26	15.40	23.57	26.15	1.8					
	0.2846	1.9	16.3	22.34	26.15	1.8					
II	0.3527	1.4	21	23.22	25.9	1.8	28.29	9.9	8.7		
	0.2629	1.04	16	23.73	25.9	1.8					

<sup>1)</sup> Alle Stickstoffbestimmungen wurden mit dem Azotometer und zwar so ausgeführt: Die Substanz wurde im Erlenmeyer mit halbgelorener verd. Salzsäure übergossen; darauf wurde die Luft (stets bei sehr niedriger Temperatur) durch Kohlensäure vollständig verdrängt und nun gekocht. Wie Hr. Hantzsch den »Stickstoff des Synsalzes quantitativ im Kohlen- säurestrom bestimmen« konnte, verstehe ich nicht, da das Gas auf diese Weise garnicht vollständig entbunden wird! Ich analysirte Salz III, IV und V nämlich auch nach Hantzsch und fand: bei III 8 pCt., bei IV 6.5 pCt., bei V 6.96 pCt., während ich unter Benutzung von Salzsäure fand: bei III 9.1 pCt., bei IV 8.6—8.8 pCt., bei V 9.16 pCt. Dass die nach Hantzsch erhaltene rückständige Lösung thatsächlich noch Stickstoff enthält, geht schon mit Wahrscheinlichkeit aus der tiefrothen Farbe hervor (die mit Salzsäure erhaltene Lösung ist ganz schwach gelblich) und kann durch qualitative Prüfung des Trockenrückstandes bewiesen werden. — Auch die Dumas'sche Methode ist nicht anwendbar, vermuthlich, weil schon beim Vertreiben der Luft mittels Kohlensäure etwas Stickstoff entweicht; ich fand bei 2 derartigen Versuchen (II) 6.77 und 7.95 pCt. statt 8.8.

Von diesen Angaben über das titrimetrische Verhalten des diazo-sulfonsauren Dinatriums ist nichts, buchstäblich nichts aufrecht zu erhalten. Ich habe auf die Wiederholung der betreffenden Versuche, da sie von geradezu entscheidender Bedeutung sind (meine Ansichten könnten auf Grund der Hantzsch'schen Angaben kaum aufrecht erhalten werden), wochenlange Arbeit verwendet und nicht nur das Natrium- sondern auch das Kaliumsalz in Bezug auf sein Verhalten gegen Salzsäure genau studirt. Um die Salze frei von Carbonaten erhalten zu können, liess ich einen Glasapparat anfertigen, welcher gestattete, die Kohlensäure selbst dann völlig auszuschliessen, wenn das auf dem Saugfilter befindliche Präparat festgedrückt und gestampft wurde. Ohne auf die Einzelheiten der Darstellung, Reinigung und Trocknung der Salze<sup>1)</sup> einzugehen, fasse ich meine Ergebnisse in der Tabelle III zusammen.

Dieser Tabelle ist Folgendes hinzuzufügen:

1) Natriumsalz: genau nach Hrn. Hantzsch bereitet, stets tadellos weiss, zeigte im Exsiccator über Chlorcalcium und Kali niemals absolute Gewichtsconstanz; die Abnahmen in 24 Stunden waren aber, selbst nach nur 15stündigem Trocknen, so gering, dass sie keinen Fehler bewirken konnten, welcher 0.3 pCt. überstieg. Trotzdem wurden die Analysen in sämtlichen Fällen möglichst gleichzeitig mit der Titration ausgeführt; war dies nicht möglich, so wurde der beobachtete (sehr geringe) Gewichtsverlust in Rechnung gebracht.

Der Natriumgehalt betrug stets (ein wenig) mehr als der Hantzsch'schen Formel<sup>2)</sup>  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N_2O Na \\ S O_3 Na \end{smallmatrix} + 4 \text{ aqua}$  entspricht. Dieser Mehrgehalt ist in obigen Tabellen bereits rechnerisch berücksichtigt, sodass sich die angegebenen Zahlen »HCl Mol.« auf das reine Salz beziehen.

2) Kaliumsalz: isomerisirt sich, wie Hr. Hantzsch richtig bemerkt, ziemlich rasch, wurde daher titirt, nachdem es 20 Min. (I) resp. 40 Min. (II) im Vacuum über  $H_2SO_4$ ,  $KHO$ ,  $P_2O_5$  verweilt hatte. Nach weiterem Trocknen wurde es in 2–3 Tagen gewichtsconstant (Verlust in 24 Vacuumstunden =  $\frac{1}{10}$  pCt.). Auf diese Weise wurde der Gehalt an  $H_2O$  bestimmt (Columnne X). Das auf diese Weise wasserfrei erhaltene Salz zeigte (Columnne VIII und IX) fast genau den richtigen Metall- und Stickstoffgehalt.

<sup>1)</sup> deren Darstellung viel Raum beanspruchen würde, die aber selbstredend jedem Interessenten zur Verfügung stehen.

<sup>2)</sup> Wie Hr. Hantzsch zahlreiche, scharf auf diese Formel stimmende Werthe erhalten konnte, ist mir ein Räthsel. Mein Salz enthielt stets (ein wenig) Natriumcarbonat oder wahrscheinlicher Natron, gab daher nie mit Silbernitrat einen weissen, sondern stets einen gelbbraunen Niederschlag. Ich habe es dabei gewiss nicht an Sorgfalt fehlen lassen.

Der Kaliumgehalt (Columnne VI) ist aus dem wirklich gefundenen (Columnne VIII) unter Berücksichtigung des Wassers ermittelt.

Es ist zweckmässig, die Titration möglichst rasch auszuführen, da sonst während derselben eine Isomerisation stattfinden könnte, welche selbstredend einen Minderverbrauch an Salzsäure zur Folge hat. Die Titrations I a und b sind aus mir wohlbekannten Gründen als misslungen zu betrachten, ich habe sie nur deshalb mit aufgeführt, weil ich keinen Versuch verschweigen wollte.

Das Ergebniss dieser zahlreichen Titrationsen ist folgendes:

Man verbraucht unter keinen Umständen, wie Hr. Hantzsch angiebt, »gerade 1 Mol.«,  $\text{HCl}$  — auch nicht annähernd 1 Mol. — sondern nicht viel weniger als 2 Mol. Als Durchschnitt von 15 Titrationsen ergibt sich 1.85 Mol.<sup>1)</sup> Bei den zweifellos besten Versuchen V a und b wurden sogar »gerade« 2 Mol. verbraucht. — Die Behauptung von Hrn. Hantzsch:

*„In der neutral gewordenen Lösung bewirkt weiterer  $\text{HCl}$ -Zusatz anfangs kräftige saure Reaction, die jedoch nach einigen Minuten wieder verschwindet, um erst dann dauernd bestehen zu bleiben, wenn etwas mehr als die doppelte Säuremenge hinzugefügt ist“.*

entbehrt jeder thatsächlichen Unterlage. Eine derartige Erscheinung wurde bei keiner der zahlreichen Titrationsen wahrgenommen, obwohl mit grösster Sorgfalt darauf geachtet wurde.

Damit fällt der wichtigste »Beweis« zusammen, welchen Hr.

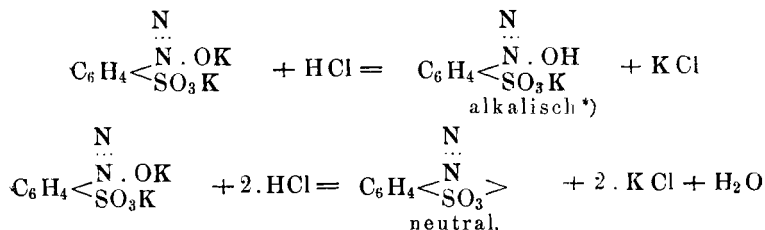
$\text{N}:\text{N}$

Hantzsch zu Gunsten der Diazometallsalzformel  $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{ONa}$  und damit zu Gunsten seiner sterischen Auffassungsweise erbracht hat. Alle von ihm aus der Titration gezogenen Schlussfolgerungen (einschliesslich der betreffenden Theile des Diagramms) sind zu streichen. Das thatsächliche Verhalten der normalen Diazosulfonate ist genau so, wie es auf Grund meiner Ansichten zu erwarten war (womit freilich die Richtigkeit derselben noch keineswegs »bewiesen« ist):

<sup>1)</sup> Die fehlerhaften Titrationsen I a und b sind dabei nicht berücksichtigt. Bei Versuch Va und b, wo die durch einen Vorversuch annähernd ermittelte Säuremenge möglichst rasch hinzugesetzt wurde, betrug der Verbrauch

zwei Moleküle, also genau so viel, wie die Diazoniumformel  $\text{R} \cdot \text{N}^+ \cdot \text{OMe}$  ver-

langt. Es ist kein Zweifel, dass diese Menge zur Neutralisation erforderlich ist; man muss nur Zersetzung oder Isomerisation nach Möglichkeit ausschliessen.



Dass ich nicht »gerade« 2 Mol., sondern meist etwas weniger gefunden habe, war von vornherein zu erwarten, denn einerseits wird

sich stets etwas von dem Diazoniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{OH} \\ \vdots \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$  zersetzen, andererseits in der Lösung wohl eine geringe Isomerisation während der Titrirung eintreten; beide Erscheinungen würden einen Minderverbrauch an Säure zur Folge haben.

Ich zweifle nicht, dass Hr. Hantzsch die thatsächlich zu beobachtenden Erscheinungen ebenso gut in Uebereinstimmung mit seinen sterischen Ansichten finden wird wie die vermeintlich von ihm aufgefundenen.

Seine falschen Angaben<sup>1)</sup> kann ich mir nur dadurch erklären, dass das von ihm titrirte Normalsalz bereits zur Hälfte isomerisirt war; dann musste er natürlich viel zu wenig Säure verbrauchen und ein bald wieder verschwindendes Sauerwerden beobachten. Mit einem solchen Salz sollte man freilich nicht die Constitution oder gar Configuration normaler Diazometallsalze bestimmen wollen. Uebrigens widerspricht diesem einzig möglichen Erklärungsversuch Hrn. Hantzsch's eigene Bemerkung (S. 2007), wonach »die Isomerisation im festen Zustand, wenigstens so lange das Salz noch wasserhaltig ist, nicht merklich erfolgt. Wenigstens kuppelte jedes Synnatriumsalz selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator anscheinend noch ebenso intensiv wie zu Anfang«.

<sup>1)</sup> Nach Abschluss der in dieser Arbeit mitgetheilten Versuche, welche mich (insgesammt) monatelange Arbeit gekostet haben, lässt mir Hr. Hantzsch, nachdem ich ihn wissen liess, dass ich ganz andere Resultate erhalten habe als er, mittheilen, dass er seine Angaben über das titrimetrische Verhalten des »Syndiazosulfonats« jetzt selbst nicht mehr aufrecht erhält, da »das Synsalz — wie erst später erkannt wurde — doch theilweise zu Anti isomerirt war«. (!)

\*) Ueber das, was in dieser Lösung thatsächlich enthalten ist, vergl. die frühere Fussnote. Ich hebe noch Folgendes hervor: Als einerseits Diazosulfanilsäure mit 1 NaOH, andererseits ihr Dinatriumsalz mit 1 HCl versetzt wurden, resultirten Lösungen, welche keine wesentlichen Unterschiede erkennen liessen. Meine Auffassungsweise liess dieses Resultat erwarten; die von Hrn. Hantzsch nicht (vgl. sein oben citirtes Diagramm).

Wir kennen thatsächlich zwei Arten von Diazoverbindungen, normale und Isodiazoverbindungen; noch eine dritte anzunehmen, dazu fehlt es bisher an jedem thatsächlichen Anhaltspunkt, wie wohl aus meiner heutigen Arbeit zur Genüge hervorgeht; ich weiss nicht, ob Hr. Hantzsch auch jetzt noch an der Behauptung festhalten wird, es gebe:



So wie die Dinge zur Zeit liegen, kann ich meine der Gesellschaft vor längerer Zeit<sup>1)</sup> zur Beurtheilung unterbreiteten Ansichten über die Diazoverbindungen Wort für Wort aufrecht erhalten. Ein Theil derselben — der die Diazoniumsalze betreffende — ist ja inzwischen sogar von Hrn. Hantzsch acceptirt worden.

Um die Stereoisomerie der Diazoverbindungen, deren Möglichkeit ich freilich auch jetzt nicht bestreiten kann, steht es noch schlimmer wie bisher. Das geht nicht nur aus meiner heutigen, sondern auch aus der im letzten Heft dieser »Berichte« veröffentlichten Arbeit hervor. — Den Herren Dr. Meyenberg und Dr. Weiler danke ich herzlich für ihre hingebungsvolle und erfolgreiche Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

## 99. Victor H. Veley: Die Reaktionsunfähigkeit alkalischer Erden gegen Chlorwasserstoffgas.

(Eingegangen am 3. Februar.)

### Kalk.

Meine früheren Untersuchungen haben gezeigt, dass Gase, welche man als mit sauren Eigenschaften begabt ansieht, wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Schwefeldioxyd, salpetrige Dämpfe u. s. w., mit Aetzkalk bei Temperaturen unter 300° weder reagiren noch sich damit verbinden und ferner, dass dieselbe Substanz sich bei keiner der untersuchten Temperaturen mit Chlor unter Bildung einer bleichenden Verbindung vereinigt<sup>2)</sup>.

Im weiteren Verfolg derselben Untersuchung habe ich die Reaktionsbedingungen sowohl von Aetzkalk als auch von Magnesia mit Chlorwasserstoff studirt; und dieser Gegenstand schien von um so grösserem Interesse, als Dr. Higgins, ein Beurtheiler von Dalton's

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 444.

<sup>2)</sup> Veley, Chem. Soc. Trans. 1893, 821 und 1894, 1.