

## Mittheilungen.

### 98. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss normaler Diazo-metallsalze.

[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 nothwendigfordernd — 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 unbeteiligten, mit der Sachlage nicht vertrauten, also vorurtheilslosen Personen angestellt wurden.

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

R . N .. KON (normales Salz)	R . N .. N . OK (Isosalz),
---------------------------------------	-------------------------------------

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 Diazosulfanilsäur (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.)	Gesamtflüssigkeit nach Zusatz der Lauge und Concentration in Prozenten	Bis zum Neutralwerden der Lösung entwickeltes Gas (ccm)	Dasselbe ausgedrückt in Grammen und Prozenten	Dasselbe ausgedrückt in Prozenten d. theoretischen Menge Diazostickstoff	Gas, entwickelt aus d. neutral geword. Lösung, b. Erwärmen auf 30—35° zum Schluss auf 100°. Bei 30 bis 35° war die Entwicklung bereits fast vollständig) ccm	Prozenten d. theoretischen Menge Diazostickstoff	Gesamtstickstoff (Lösung wurde erst bei 0° neu- tral, dann auf 30—35° zuerst auf 100° erwärmt) (ccm)	Dasselbe ausgedrückt in Grammen und Prozenten	Dasselbe ausgedrückt in Prozenten der Theorie	Stickstoffgehalt der rückständigen Lösung und Reaction derselben	Derselbe, ausgedrückt in Prozenten 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.												
8) 0.2689	14.6	100	65 ccm 0.41 pCt.												
9) 0.1532	8.2	99	58 ccm 0.26 pCt.												
10) 0.3653	19.85	100	60 ccm 0.61 pCt.	18.85 $t = 6^\circ$ $b = 731 \text{ mm}$	0.0221 gr 6 pCt.	40 pCt.		0.02015 gr N 5.6 pCt.		0.04223 gr *) 11.6 pCt.	76 pCt. *)	9.8 ccm N $b = 721 \text{ mm}$ $t = 14.5^\circ$ 3 pCt.	20 pCt.	* Arithm. Mittel zwischen Volumenzunahme u. im Gas gefundenen Stickstoff. Volumenzunahme = 39 ccm (19°, 726 mm) 0.04379 gr N (nach Absorption von CO <sub>2</sub> O und Abzug von Luftstickst. = 36.2 ccm (8.5°, 726 mm)) . . . 0.04166 > Mittel 0.04393 gr	
11) 0.3165	17.2	100	125 ccm 0.25 pCt.	7.2 $t = 4^\circ$ $b = 729 \text{ mm}$	0.008481 gr 2.7 pCt.	18 pCt.									
12) 0.3485	18.95	100	99 ccm 0.35 pCt.	27 $t = 9.5^\circ$ $b = 721 \text{ mm}$	0.0307 gr 8.8 pCt.	58 pCt.		0.013 gr N 3.74 pCt.		0.0437 gr *) 12.54 pCt.	82 pCt. *)			* Wie oben bei Versuch No. 10. Volumenzunahme = 42.3 ccm (19°, 726 mm) . . . 0.04601 gr N (nach Absorption von CO <sub>2</sub> O und Abzug von Luftstickst. = 36.3 ccm (8.5°, 726 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. $t = 0^\circ$ $b = 760 \text{ mm}$	0.0247 gr N 7.3 pCt.						
15) 0.3184	17.3	100	72 ccm 0.44 pCt.	21.8 $t = 9.5^\circ$ $b = 721 \text{ mm}$	0.0248 gr 7.8 pCt.	51 pCt.		0.0129 gr N 4.04 pCt.		0.03769 gr *) 11.84 pCt.	78 pCt. *)	9 ccm N $b = 721 \text{ mm}$ $t = 14.5^\circ$ 3.15 pCt.	20 pCt.	* Wie oben bei Versuch No. 10. Volumenzunahme = 36.2 ccm (21°, 726 mm) . . . 0.03939 gr N (nach Absorption von CO <sub>2</sub> O und Abzug von Luftstickst. = 31.6 ccm (8.5°, 726 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 Aequivalent einer Baryt- (oder Alkali-)Lösung hinzu, so wird die neutral reagirende 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 Kupplungsvermögen zu zeigen, also ohne den Diazo-complex als solchen zu verändern oder zu zerstören, wieder völlig neutral gegen Curcuma zu reagiren*

Die anliegende Tabelle I, zeigt, wie sich eine mit einem Aequivalent 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 Lung e'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 andrer 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 Eintreten des Neutralitätspunkts zu beobachtende Gasentwicklung eine nicht zu überschreitende; Hrn. Hantzsch's (S. 2011 sogar zahlenmäßig beglegte) 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

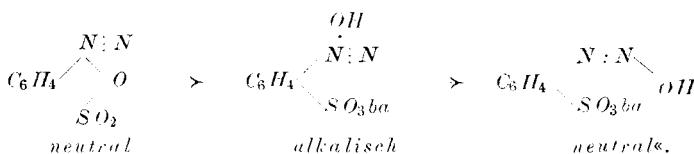
<sup>1)</sup> Die Zeit, welche die zunächst stark alkalische Flüssigkeit bei 0° brauchte, um neutral zu werden, betrug bei Benutzung von empfindlichem Lacmuspapier (je nach der Concentration) 20 — 30 Stunden, öfters noch viel mehr — bei Verwendung von erheblich weniger empfindlichem Papier betrug sie 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 bestimmbarer, 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 Gasentwickelung 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 reagirende. 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:

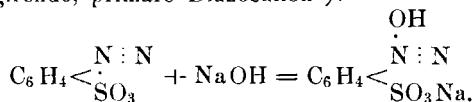
»Diese Erscheinung (das allmähliche Neutralwerden der alkalischen Lösung ohne Gasentwicklung und ohne Einbuße an Kupplungsvermögen) kann nicht anders als so gedeutet werden: die Diazoniumsulfanilsäure liefert mit 1 Aequivalent Base zuerst ein Salz, welches die nummehr freie Diazoniumgruppe enthält und 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 reagirende 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 Hrn. 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 — allnächtlich, selbstverständlich unter Einbusse der alkalischen Reaction; diese Zersetzung — kenntlich an der von Hrn. Hantzsch gelegneten Gasentwicklung und an der braunschwarzen Farbe, welche die anfangs 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 längeren Stehen tritt in Folge fortschreitender Zersetzung freie Säure auf, mittels Reagenzpapier deutlich nachweisbar. Zu der nach Herrn Hantzsch unumgänglichen Annahme der Bildung eines »Syndiazo-hydroxyds« geben die tatsächlich 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  $(\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix} \cdot & \cdot \\ \text{N} & \text{N} \\ \text{SO}_3 \end{matrix} + 1 \text{NaOH})$  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  $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix} \cdot & \cdot \\ \text{N} & \text{N} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$  vorhanden ist;



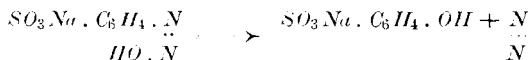
dasselbe wird sich vermutlich theilweise in ein Gemisch von Diazosulfanilsäure und Dinatriumsalz verwandeln, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen allen Dreien herstellt.

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 entbindet die so erhaltene neutrale Lösung (welche das »Synhydrat«  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} N \\ SO_3ba \end{smallmatrix}>$  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 Syndiazhydrats.«

Wie Hr. Hautzsch zu dieser Behauptung einer quantitativen Stickstoffabspaltung gelangt ist, welche auf der folgenden Seite zahlmäßig 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 ( $C_6H_4<\begin{smallmatrix} N_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix}> + 1 NaOH$ ) 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 erhitzen 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 modifizirten Apparat bei Sonnenwärme (!) unter völliger 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  $C_6H_4<\begin{smallmatrix} N_2OH \\ SO_3ba \end{smallmatrix}>$ .«

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.

Columne XIV lässt ersehen, dass die (zuletzt sogar auf 100° erhitze) Lösung in allen Fällen Stickstoff enthielt, welcher bei Versuch 10 und 15 quantitativ bestimmt wurde. Fast die gesamte, 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 bzw. 78 pCt. (Versuch 10 bzw. 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 bzw. 98 pCt. statt 100 gefunden.

Ebenso falsch wie die Behauptung, dass die neutral gewordene Lösung ( $C_6H_4<\begin{matrix} N_2 \\ SO_3 \end{matrix}> + 1NaOH = \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix} N : N-OH \\ SO_3 Na \end{matrix}>$ ) 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

$$SO_3 Na \cdot C_6H_4 \cdot N \xrightarrow{\quad\quad\quad} SO_3 Na \cdot C_6H_4 \cdot OH + N \cdot \text{Ich}$$

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 Diazosulfamilsäure + H<sub>2</sub>O resp. + H<sub>2</sub>O + 1 NaOH.

Substanz in g	gelöst in ccm	Prozent gehalt der Lösung	<sup>1)</sup> N nach 3 Tagen bei 30—35° in ccm	dito in g und Proc.	Gesamt N bei 30—35° entwickelt; in ccm	dito in g und Proc.	dito in Proc. der Theorie	Gesamt N nach Erhitzen auf 90—100° entwickelt; in ccm	dito in g und Proc.	dito in Proc. der Theorie	Verhalten des Rückstandes	
1a 0.3740	100 H <sub>2</sub> O	0.37	21.7 736 mm	0.024024 6.4 Proc.	42	<sup>2)</sup> 49.8 733.5 mm (nach 8 Tagen)	0.054805 14.7 Proc.	97	50.3 19.0 729 mm	0.055416 14.8 Proc.	97	Dunkelgelbe Lösung, stark sauer, wird mit NaOH brunnen, Kupfer garnicht mit alkal. α-Naphol.
1b 0.3740	100 H <sub>2</sub> O + 20.35 /10 NaOH (1 Mol.)	0.31	34.1 736 mm	0.037752 10.1 Proc.	66	34.1 20.0 736 mm	0.037752 10.1 Proc.	66	34.3 20.0 735.5 mm	0.037946 10.1 Proc.	66	Dunkelbraune Lösung; kup- pert garnicht mit a.k. α-Naphol. Zeit bei qualitativer Prüfung starken N-Gehalt.
2 0.3441	70 H <sub>2</sub> O	0.49	<sup>3)</sup> 20 19.0 726 mm	0.023942 6.4 Proc.	42				48.1 18.5° 713 mm	0.051129 15.1 Proc.	4) 9.9	

) d. h. 27 Std. bei 30—35°, 4.5 Std. bei ca. 169.

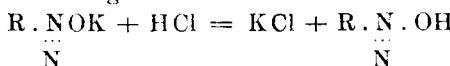
2) d. h. 72 Std. bei 30—35°, 120 Std. bei ca. 169.

3) Lösung zuerst 48 Std. bei 0°, entwickelte dabei gar kein Gas und blieb völlig farblos. Dann 72 Std. bei 15—20°, dabei entwickelt 4.9 ccm Gas (19°, 721 mm). Zum Schluss 27 Std. bei 30—35° und 45 Std. bei ca. 169; dabei resultirte obiger Werth.

4) Von der gesamten Gasmenge = 48 ccm (0.50, 714.5 mm) waren 0.3 ccm durch KHO absorbiert, 0.5 durch alkalisches Pyrogallol (entspr. 2 Luftstickstoff). Es blieben somit 45.2 ccm N (3.5°, 714.5 mm) = 0.050955 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 wuchtigen 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 Syntals in wässriger Lösung gegen Salzsäure. Die auf 0° gehaltene, stark alkalische Lösung des Salzes  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{N}_2\text{O}\text{Na}$  wird zunächst gerade neutral, sobald die für die Bildung des Salzes  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{N}_2\text{OH}$  nötige Menge 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 Syndizo- zu Diazonium zu erklären . . .«

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

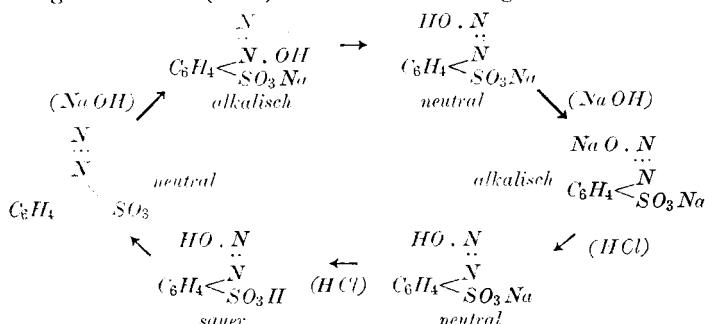


Tabelle III.  
Normales Dinatriumdiazosulfonat nach Hrn. Hantzscher,  $C_6H_4<sup>N</sup>O Na + 4 H<sub>2</sub>O.$

Nummer der Dar- stellung	Titrationen				Analysen				Theoretische Prozentzahlen		
	Sub- stan- zien- menge in g	Concen- tration in pCt.	Natrium gef.: durch Titration		Ver- brauchs- Zahl HCl Mol.	Na	N <sup>1)</sup>	S	Na	N	S
			n. HCl ccm	(im Mittel)							
I	a {	0.2269	0.91	10.2	10.3	15.3	1.31	—	—	14.47	8.8
	b {	0.5389	2.34	31.4	13.2	15.3	1.64	15.3—15.3	—	—	10.06
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	—	—	—	—
	b {	0.2385	1.15	16.0	15.33	16.33	1.85	16.28—16.38	8.6—8.8	9.81—9.72	—
	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	17.16	—	—	—

Normales Dikaliumdiazosulfonat,  $C_6H_4\text{--N}_2\text{OK} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ .

Nummer der Dar- stellung	Sub- stan- zien- menge in g	Concen- tration in pCt.	Titrationen				Analysen			Theoretische Prozentzahlen K N	
			$\frac{1}{10}$ n. H Cl ccm	Kalium gef.: durch Titration		Ver- brauchs- zahl HCl Mol.	K	N			
				durch Gewichts- analyse	Mol.						
I	0.1416	0.94	9.0	24.79	26.15	1.9	28.07—27.9	9.5	28.05	10.07	
	0.1715	1.14	10.4	23.69	26.15	1.8					
	0.2337	1.26	15.40	23.57	26.15	1.8					
II	0.2846	1.9	16.3	22.34	26.15	1.8	28.29	9.9	8.7		
	0.3527	1.4	21	23.22	25.9	1.8					
	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 halbgekochter verd. Salzsäure übergossen; darauf wurde die Luft (stets bei sehr niederer Temperatur) durch Kohlensäure vollständig verdrängt und nun gekocht. Wie Hr. Hantzsch den »Stickstoff des Synsalzes quantitativ im Kohlensäurestrom bestimmen« konnte, verstehe ich nicht, da das Gas auf diese Weise garnicht vollständig entbunden wird! Ich analysierte 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 thätsächlich noch Stickstoff enthält, geht schon mit Wahrscheinlichkeit aus der tiefroten Farbe hervor (die mit Salzsäure erhaltenen Lösung ist ganz schwach gelblich) und kann durch qualitative Prüfung des Trockenrückstandes bewiesen werden. — Auch die Du mas'sche Methode ist nicht anwendbar, vermutlich, weil schon beim Vertreiben der Luft mittels Kohlensäure etwas Stickstoff entweicht; ich fand bei 2 dieratigen Versuchen (III) 6.77 und 7.95 pCt. statt 8.8.

Von diesen Angaben über das titrimetrische Verhalten des diazosulfonsauren 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 Chlorealecum und Kali niemals absolute Gewichtsconstanz; die Abnahmen in 24 Stunden waren aber, selbst nach nur 15ständigem Trocknen, so gering, dass sie keinen Fehler bewirken konnten, welcher 0.3 pCt. überstieg. Trotzdem wurden die Analysen in sämmtlichen 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>  $C_6H_4\text{--}\frac{N_2O}{SO_3}Na + 4 \text{ aqua}$  entspricht. Dieser Mehrgehalt ist in obigen Tabellen bereits rechnerisch berücksichtigt, sodass sich die angegebenen Zahlen »H Cl Mol.« auf das reine Salz beziehen.

2) **Kaliumsalz:** isomerisiert sich, wie Hr. Hantzsch richtig bemerkte, ziemlich rasch, wurde daher titriert, 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 gewichts-constant (Verlust in 24 Vacuumstunden =  $\frac{1}{10}$  pCt.). Auf diese Weise wurde der Gehalt an  $H_2O$  bestimmt (Columne X). Das auf diese Weise wasserfrei erhaltene Salz zeigte (Columne 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 Rätsel. 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 (Columne VI) ist aus dem wirklich gefundenen (Columne 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 Titrationen 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 Titrationen ist folgendes:

Man verbraucht unter keinen Unständen, wie Hr. Hantzsch angiebt, »gerade 1 Mol.«, HCl — auch nicht annähernd 1 Mol. — sondern nicht viel weniger als 2 Mol. Als Durchschnitt von 15 Titrationen ergiebt 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 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 Titrationen wahrgenommen, obwohl mit grösster Sorgfalt darauf geachtet wurde.

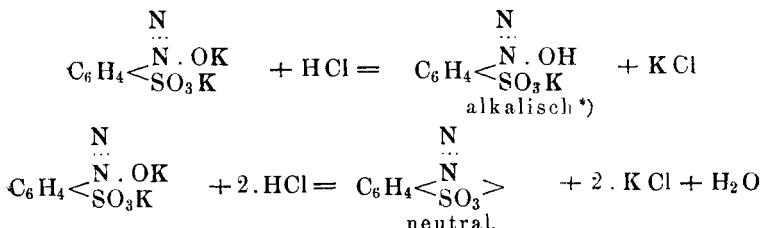
Damit fällt der wichtigste »Beweis« zusammen, welchen Hr. N : N

Hantzsch zu Gunsten der Diazometallsalzformel R $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ O Na 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 Titrationen 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 R $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ N O Me 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  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \cdot \\ \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{SO}_3 \text{K} \end{array}$  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 titrierte Normalsalz bereits zur Hälfte isomerisiert 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 einzigen 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 Exsiccatore anscheinend noch ebenso intensiv wie zu Anfang«.

<sup>1)</sup> Nach Abschluss der in dieser Arbeit mitgetheilten Versuche, welche mich (insgesamt) 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 isomert 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 tatsächlich 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 her vor. — 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 Reactionsunfähigkeit 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 Reactionsbedingungen 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.