

Ein ganz ähnliches Verhalten ist nunmehr von Hantzsch und Schultze an der Lösung des Natriumnitrophenylmethans constatirt worden. Versuche, die ich an anderen Körpern angestellt habe und die fortgesetzt werden, deuten darauf hin, dass man die verschiedene Wirkung schwacher und starker Säuren (z. B. Kohlensäure und Schwefel- oder Salzsäure) auf alkalische Lösungen geradezu als Methode zur Aufsuchung labiler Isomerer von verschiedener Acidität wird benutzen können.

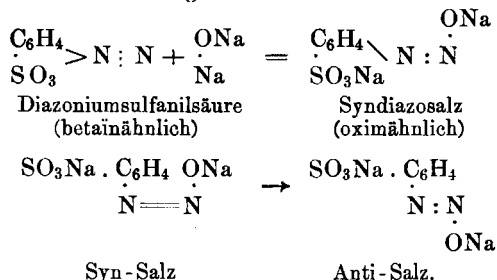
Würzburg, 6. März 1896.

127. D. Gerilowski und A. Hantzsch: Weiteres über die stereoisomeren Salze aus Diazosulfanilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. März.)

Wie wir in unserer ersten Mittheilung¹⁾ nachgewiesen haben, lassen sich aus Diazosulfanilsäure oder richtiger aus Diazoniumsulfanilsäure durch Alkalien primär Synsalze isoliren, welche sich erst secundär in die stereoisomeren Antisalze umlagern. Diese Reactionen erfolgen nach dem Umwandlungsschema:



Von diesen Salzen war das Natriumsalz der Synreihe deshalb besonders wichtig, weil es im Gegensatz zu dem schwer rein darzustellenden Griess'schen normalen Diazobenzolkalium den ersten relativ leicht erhältlichen Repräsentanten der normalen Diazotate, d. i. sterisch gesprochen, der Syn-Diazotate darstellt. Es hat nun damals bereits gezeigt werden können, dass dieses Syn-Salz dem Anti-Salz analog constituirte sein muss, d. i. nicht nach dem Ammonium- oder Diazoniumtypus, $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{ONa}$, gebaut sein kann, weil zufolge der kryoskopischen Untersuchung beide Salze im Wesentlichen

¹⁾ Diese Berichte 28, 2002.

in drei Ionen gespalten sind. Das Syn-Salz ist zwar schon danach, entsprechend seiner stark alkalischen Reaction, etwas stärker hydrolysiert als das Anti-Salz, keinesfalls aber in dem Maasse, wie es nach der Ammoniumformel gespalten sein müsste.

Nun geben die Methoden zur Bestimmung der Ionenzahl bekanntlich nur ein annäherndes Bild des Dissociationsgrades. Derselbe lässt sich nur durch das Leitvermögen genau bestimmen. Aus diesem Grunde hat der Eine von uns (Gerilowski) die beiden isomeren Salze, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2ONa(1) \\ SO_3Na(4) \end{smallmatrix}$, nach der bekannten Ostwald'schen Methode in dieser Richtung untersucht und zwar in Anbetracht der Wichtigkeit des Ergebnisses für die Theorie der Diazokörper mit der grössten Genauigkeit. Das Resultat ist völlig eindeutig im Sinne unserer Anschauung über die Natur der Diazometallsalze (Diazotate) ausgefallen.

Im Anschluss an diese Untersuchung werden ferner unsere früheren Annahmen über die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen Diazonium und Syndiazo- bzw. Antidiazoverbindungen durch neue Beobachtungen ergänzt und in einigen untergeordneten Punkten berichtigt werden.

1. Ueber die saure Natur des Syn- und Antidiazocomplexes.

Da die isomeren Hydrate von Diazoverbindungen nicht bekannt sind, können ihre Affinitätsconstanten natürlich auch nicht direct bestimmt und verglichen werden. Jedoch ergibt sich aus dem Verhalten ihrer Alkalisalze in wässriger Lösung wenigstens ein indirecter Vergleich des »normalen« Diazocomplexes mit dem »Iso«-Diazocomplex hinsichtlich seiner Stärke. In der That ergab die Bestimmung der Leitfähigkeit der zwei isomeren Salze nach einiger Uebung und bei Anwendung grösster Sorgfalt trotz der Zersetzlichkeit namentlich des normalen Salzes in wässriger Lösung und seiner Empfindlichkeit gegen die Kohlensäure der Luft, endlich auch trotz der Ansprüche, welche gerade diese physikalische Methode an die Reinheit der Präparate stellt, doch völlig befriedigende und eindeutige Resultate.

Da die Synsalze sich in wässriger Lösung schon bei mittlerer Temperatur leicht zersetzen, konnte ihre Leitfähigkeit nicht bei 25°, sondern wie die der Diazoniumsalze¹⁾ nur bei 0° bestimmt werden. Deshalb wurden auch die Lösungen des an sich beständigeren Antisalzes nur bei 0° untersucht. Ebenso wurde die durch Bildung von Carbonat sehr störend wirkende Kohlensäure, die schon während der Manipulationen leicht aus der Luft aufgenommen wird, thunlichst ausgeschlossen; die Lösungen von verschiedener Concentration wurden

¹⁾ Hantzsch und Semple, diese Berichte 28, 1738.

daher nicht immer durch successiv erfolgende Verdünnung von V_{32} bis auf V_{1024} , sondern bisweilen auch direct aus dem Salze bereitet und sofort gemessen.

Begonnen werde mit dem beständigeren Antisalz, bei dem die Verhältnisse auch einfacher liegen.

1. Leitfähigkeit des Antisalzes, $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{ONa}$

Das durch Kochen von *p*-Diazosulfanilsäure mit Natron direct ausfallende Antisalz¹⁾, welches deutlich alkalisch reagirte, analysenrein war und kein Krystallwasser enthält, ergab folgende Zahlen:

v	32	64	128	256	512	1024
1. μ	80.7	86.8	88.5	92.3	94.5	95.6
2. μ	80.2	85.0	89.0	91.8	94.4	97.4

Dieses Salz wurde aus kalt bereiteter, *concentrirter wässriger* Lösung durch Alkohol gefällt und über Chlorcalcium getrocknet; es reagirte alsdann nur noch äusserst schwach alkalisch, enthielt aber zufolge der Analyse $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_4\text{Na}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Procente: Na 18.03.

Gef. » » 17.97, 17.80, 17.89.

Die Leitfähigkeit dieses einmal umkrystallisirten, mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ abgewogenen, aber auf wasserfreie Substanz berechneten Salzes betrug:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	80.2	85.9	90.3	93.5	95.9	97.7

Endlich die des nochmals umgefällten Salzes:

μ	80.2	85.3	89.2	92.6	95.0	97.0
-------	------	------	------	------	------	------

Die Leitfähigkeit ist also trotz des Umkrystallisirens und trotzdem dadurch die alkalische Reaction fast verschwunden war, so gut wie constant geblieben. Reines Antisalz dürfte also wohl neutral reagieren und die alkalische Reaction durch eine Spur von Soda hervorgerufen worden sein, die indess äusserst gering gewesen sein musste, da sie sich nicht einmal durch die elektrische Methode nachweisen liess.

Die für den Zustand des Salzes in wässriger Lösung wichtige Zunahme der Leitfähigkeit Δ von V_{32} — V_{1024} beträgt im Mittel 17.1 Einheiten. Die Zunahmen für die einzelnen Verdünnungen im Mittel sind:

v	32	64	128	256	512	1024
Δ	5.4	4.1	3.3	2.4	1.9	

Nun beträgt die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit Δ für die Natriumsalze aller in wässriger Lösung nicht hydrolytisch gespal-

¹⁾ Hantzsch und Gerilowski, diese Berichte 28, 2006.

tenen zweibasischen Säuren, ganz unabhängig von ihrer Constitution, von V_{32} — V_{1024} nach Ostwald bzw. Bredig¹⁾ rund 20 Einheiten, aber bei der Temperatur von 25°.

Für die Temperatur 0° lagen noch keine Messungen vor. Wir haben deshalb zum Vergleich bei dieser Temperatur gemessen:

bernsteinsaures Natrium, $C_2H_4(COONa)_2$, bei 0°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	80.40	86.03	90.32	93.79	96.71	99.16
Δ		5.63	4.29	3.47	2.92	2.45
$\Delta_{32-1024} = 18.76.$						

Der Vergleich zwischen Natriumsuccinat und Natriumantidiazotat zeigt, dass sie in Wasserlösung in demselben Zustand sich befinden: denn die Differenzen $\Delta\mu_{32}-\mu_{1024}$ betragen für Succinat 18.8, für Diazotat 17.1 Einheiten. Ebenso sind die Zuwachse der Leitfähigkeit für die einzelnen Verdünnungen fast identisch und nehmen mit der Verdünnung selbst ganz gleichmässig ab. Das Antisalz ist also in Wasserlösung nicht hydrolysiert, das Antidiazohydrat ist also eine wohl ausgesprochene Säure, die aber demnach ziemlich schwach sein muss, da ihre Salze bekanntlich schon durch Essigsäure zersetzt werden.

2. Leitfähigkeit des Synsalzes, $NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot \ddot{N} \cdot NaO \cdot \ddot{N} (+ 4 H_2O).$

Das genau nach unserer früheren Vorschrift wiederholt dargestellte, über Calciumchlorid zur Gewichtsconstanz getrocknete Synsalz ist wegen seiner Hygroskopicität rasch und nur in einem ganz trockenen Wagekasten abzuwägen und sofort in bereits vorher auf 0° abgekühltem Wasser zu lösen. Bei der Herstellung der Verdünnungen ist die Luftkohlensäure und vor allem die Laboratoriumsatmosphäre des allgemeinen Arbeitsraumes möglichst auszuschliessen. Die folgenden sechs Bestimmungen beziehen sich theilweise auf Salz von verschiedener Darstellung:

v	32	64	128	256	512	1024
1. μ	81.6	88.1	94.2	—	—	—
2. μ	81.7	88.4	94.0	100.3	107.3	113.9
3. μ	81.6	88.3	94.3	100.7	107.1	114.1
4. μ	82.2	87.5	94.8	100.7	—	—
5. μ	—	—	—	97.7	103.5	111.7
6. μ	—	—	—	98.7	103.2	111.4

Diese Zahlen weichen nur bei den grössten Verdünnungen aus begreiflichen Gründen um einige Einheiten von einander ab. Ferner sind die Werthe für μ dann stets etwas höher, wenn sie sich, wie bei Versuch 2 und 3, auf Lösungen beziehen, die continuirlich verdünnt

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 222.

wurden; die direct hergestellten Verdünnungen von $v = 256$ sind stets etwas niedriger: ein directer Beweis für den Einfluss der Luft-Kohlensäure durch Bildung einer Spur von Natriumbicarbonat.

Im übrigen wird durch die Uebereinstimmung dieses aus Synsalz von verschiedener Herkunft erhaltenen Werthe bewiesen, dass dieses direct aus der alkalischen Lösung ausfallende normale Diazotat einheitlich ist. Allein die Genauigkeit dieser Zahlen und damit die Reinheit des so gewonnenen Synsalzes hat noch auf andere Weise controlirt werden können. Wie früher gezeigt wurde, enthält eine bei 0^0 hergestellte alkalische Lösung von freier Diazosulfonilsäure nur das Synsalz: Dasselbe isomerisirt sich bei 0^0 innerhalb kürzerer Zeit nur sehr langsam zum Antisalz. Eine so bereitete Lösung aus 1 Mol. Diazosulfonilsäure und 2 Mol. Natronlauge muss also mit einer Lösung des reinen Synsalzes identisch sein. Die mit aller Sorgfalt aus reiner Diazosulfonilsäure und reiner kohlensäurefreier Natronlauge ¹⁾ bei 0^0 hergestellten Lösungen ergaben folgende Werthe der Leitfähigkeit:

	v	32	64	128	256	512	1024
1.	μ	80.3	86.3	92.0	98.2	—	—
2.	μ	80.9	86.5	92.1	99.2	—	—
3.	μ	—	—	92.2	98.2	104.9	112.6
4.	μ	81.0	86.9	92.9	—	—	—

Für die Genauigkeit der Resultate bürgt der Umstand, dass die Salzlösungen 1 und 2 einerseits, sowie 3 und 4 andererseits aus Natronlauge von verschiedener Herkunft stammen sowie dass für die Lösungen 2 und 3 Diazosulfonilsäure von verschiedener Darstellung genommen wurde.

Diese Zahlen stimmen nun unter einander ebenso gut überein, wie mit denen der aus festem Synsalz bereiteten Lösungen, wodurch sicher bewiesen wird, dass dieses direct aus der concentrirten Natronlauge ausgeschiedene feste Synsalz fast absolut rein ist.

¹⁾ Absolut reine Natronlauge bereitet man nach unseren Erfahrungen am besten folgendermaassen: Ein blankes Stück Natrium von unbekanntem Gewicht wird möglichst rasch in einem Körbchen von Silberdrahtnetz über Leitfähigkeitswasser in einer mit Wasserdampf ausgeblasenen Flasche aufgehängt, welches vor dem Einfluss der Luftkohlensäure durch Natronkalk geschützt ist, wobei man nur mit Rücksicht auf das gebildete Knallgas eine directe Berührung des Metalls mit dem Wasser zu vermeiden hat. Nach einigen Tagen ist das Natrium verschwunden. Man spült alsdann noch das an einem beweglichen Glasstab befestigte Körbchen durch Eintauchen in das Wasser ab, schüttelt um und entnimmt die erst zur Titration und nachher zur Bereitung der Salzlösungen bestimmten Volumina einer bereits von Anfang an nach Ostwald's Vorschrift in den Apparat eingeschalteten Bürette.

Eine solche Natronlauge hält sich wochenlang fast unverändert, auch gerade für Leitfähigkeitsversuche.

Endlich aber war noch ein Fehler zu berücksichtigen, welcher allfällig auf die Werthe des Leitvermögens für das Synsalz einen Einfluss hätte haben können. Wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnten, und durch die später beschriebenen Titrationsversuche bestätigten, isomerisirt sich das Synsalz in wässriger Lösung langsam zum Antisalz. Diese Umlagerung erfolgt bei mittlerer Temperatur zwar merklich, aber bei 0° wenigstens in der für eine Versuchsreihe nöthigen Zeit (1 bis höchstens 1½ Stunden) nachgewiesenermaassen ganz unmerklich. Denn die Werthe μ_{32} blieben zufolge wiederholter Versuche bei ein und derselben Lösung vor und nach den Messungen fast unveränderlich. So war z. B. μ_{32} einmal nach 2 Stunden um 0.2 Einheiten gestiegen, ein anderes Mal nach 5 Stunden um 0.8 Einheiten gefallen.

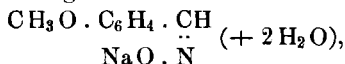
Der durch Isomerisation bedingte Fehler ist also zu vernachlässigen.

Die Differenz $\mu_{32} - \mu_{1024}$ beträgt für die aus festem Synsalz bereitete Lösung rund 30 Einheiten, für die indirect aus Diazosulfanilsäure und 2 Mol. Natronlauge bereitete rund 32 Einheiten, im Mittel also 31 Einheiten, gegenüber den 17 Einheiten des Antisalzes. Die Werthe des Synsalzes sind aber anfangs kaum grösser; sie nehmen erst mit der Verdünnung $v = 128$ stark zu: es sind das also untrügliche Zeichen dafür, dass das Synsalz in wässriger Lösung entsprechend seiner alkalischen Reaction etwas hydrolysirt ist. Der normale Diazocomplex ist also allerdings etwas schwächer sauer als der Isodiazocomplex. Allein die Hydrolyse ist trotzdem nicht sehr bedeutend. Denn nach den folgenden Versuchen ist die Leitfähigkeit von Syn- und Antisalz bei geringerer Verdünnung geradezu identisch:

	v	16	32	64
Synsalz μ		74.6	80.7	87.0
Antisalz μ		74.7	80.2	76.0

Normales und Iso-Salz sind also anfangs völlig gleichartig elektrolytisch gespalten. Syn und Anti sind also als Säuren nicht sehr verschieden stark. Zweitens haben wir die Syndiazogruppe mit der analog configurirten Oximgruppe verglichen und zwar durch die Bestimmung der

Leitfähigkeit von gewöhnlichem Anisaldoximnatrium,



welches nach H. Goldschmidt¹⁾ dargestellt und natürlich ebenfalls bei 0° untersucht wurde:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	43.1	48.2	53.6	60.5	68.1	(75.2)
Δ		5.1	5.4	6.9	7.8	(7.1)

¹⁾ Diese Berichte 28, 2014.

μ_{1024} war leider nicht gut zu bestimmen wegen Unschärfe des Minimums am Telephon. Die Differenz $\mu_{32} - \mu_{1024}$ beträgt also rund 32 Einheiten.

Nun ist die analoge Zunahme der Leitfähigkeit des Synsalzes $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{N}_2\text{ONa} \end{smallmatrix}$ allerdings fast gleich gross; sie enthält jedoch noch den Werth für die Sulfonsäuregruppe SO_3Na . Letztere verhält sich bekanntlich normal; ihr Zuwachs bei 0° beträgt, wie der einer Gruppe CO_2Na im bernsteinsäuren Natron $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{Na})_2$, etwa 8—9 Einheiten. Bleibt also für die Syndiazogruppe N_2ONa der Zuwachs von nur 31—8 oder rund 23 Einheiten. Syndiazosalz ist also weniger hydrolysirt als das Oximsalz, oder der normale Diazocomplex

$\begin{smallmatrix} \text{R} \cdot \ddot{\text{N}} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{smallmatrix}$ ist eine stärkere Säure als der ähnlich configurirte Oximcomplex $\begin{smallmatrix} \text{R} \cdot (\text{CH}) \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{smallmatrix}$.

Noch stärker ist aber jedenfalls die Syndiazogruppe als die Oximgruppe von entgegengesetzter Configuration: $\begin{smallmatrix} \text{R} \cdot \text{CH} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$. Denn die nitrilbildenden Synaldoxime lösen sich nach H. Goldschmidt¹⁾ in der molekularen Menge Natronlauge überhaupt nicht einmal völlig auf. Deshalb konnte das isomere Anissynaldoxim überhaupt nicht elektrisch untersucht werden. An seiner Stelle wurde das freilich nicht ganz analoge Natriumsalz einer Oximidosäure, und zwar das des stabilen Oxims der Phenylglyoxylsäure, $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$, gemessen, da sich hier natürlich eine Lösung von 1 Mol. der Säure in 2 Mol. Natronlauge herstellen lässt.

Leitfähigkeit von $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COONa} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{ONa} \end{smallmatrix}$:

ν	32	64	128	256
μ	74.0	83.0	92.0	101.1
Δ	9.0	9.0	9.1	

Dieses Oximsalz mit 2 Atomen Natrium zeigt also in der That eine noch stärkere Hydrolyse als das ebenfalls 2 Atome Natrium enthaltende Synsalz $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{N}_2\text{ONa} \end{smallmatrix}$. Auch danach ist Syndiazo sicher stärker als Oxim.

Aus alledem folgt also mit noch grösserer Schärfe als durch die kryoskopische Untersuchung: Das normale Diazosalz aus Diazosulfanilsäure kann unmöglich nach Bamberger

¹⁾ Diese Berichte 28, 2017.

ein Diazoniumsalz $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{ONa}$ sein. Denn der Complex $\text{R} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}$ ist zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen von Diazoniumsalzen genau ebenso stark positiv, wie Ammonium oder wie Kalium. Eine Verbindung vom Typus $\text{R} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{ONa}$ müsste also, wenn sie im festen Zustande überhaupt existirte, jedesfalls in wässriger Lösung zuerst vollständig hydrolytisch in $\text{R} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{OH}$ und NaOH und dann elektrolytisch in die 4 Ionen $\text{R} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}$, OH , Na , OH gespalten werden. Nun beträgt schon die

Leitfähigkeit von NaOH bei 0° :

$$\begin{array}{ll} v = 32 & v = 64 \\ \mu = 128 & \mu = 129 \end{array}$$

ist also ausserordentlich gross. Dazu käme noch die von Diazoniumhydrat, welche von der des Trimethylphenylammoniumhydrates oder der des Natrons selbst nicht wesentlich verschieden sein müsste. Entspräche also das normale Diazosalz dem Diazoniumtypus, so müsste seine Leitfähigkeit enorm viel (weit mehr als das Doppelte) grösser sein als die des Isodiazosalzes (Antisalztes). Thatsächlich ist die Leitfähigkeit des normalen Salzes bei mässiger Verdünnung überhaupt nicht grösser, als die des Antisalztes.

Das analoge Verhalten und damit die analoge Natur beider isomerer Diazosalz-Lösungen zeigt sich auch dadurch, dass sie beide durch 1 Mol. Natronlauge fast denselben Rückgang der Dissociation erhalten:

Leitfähigkeit von 1 Mol. Antisalz + 1 Mol. Natronlauge bei 0° :

$$v = 64 \quad \mu = 201.$$

Additiv berechnet μ : (Natronlauge = 129 + Antisalz = 86) = 215. Differenz-Rückgang der Dissociation 14 Einheiten.

Leitfähigkeit von 1 Mol. Synsalz und 1 Mol. Natronlauge bei 0° :

$$v = 64 \quad \mu = 201.$$

Additiv berechnet μ : (Natronlauge = 129 + Synsalz = 87) = 216. Differenz-Rückgang der Dissociation + 15 Einheiten.

Nicht unwichtig war schliesslich noch die Bestimmung der Leitfähigkeit der freien Diazosulfanilsäure und der aus 1 Mol. Diazosäure und nur 1 Mol. Natronlauge entstehenden Salzlösung.

Diazo(Diazonium)sulfanilsäure bei 0° :

$$v = 64 \quad \mu = 1.5.$$

Die Säure leitet also ausserordentlich schlecht. Sie ist, wie wir schon aus der Bestimmung des Molekulargewichts schlossen, in wässe-

riger Lösung kaum dissociirt; sie ist auch danach betaïnartig constituirt:



wie denn auch Betaïn nach Bredig¹⁾ nur etwa 60mal stärker als Wasser ist. Die Analogie zeigt ausserdem wiederum die Gleichwerthigkeit von Diazonium mit einem Ammonium.

Leitfähigkeit der Lösung von 1 Mol. Diazoniumsulfanilsäure + 1 Mol. Natronlauge bei 0°:

	<i>v</i>	32	64	128	256	512	1024
1)	μ	41.7	44.3	47.5	49.3	52.5	57.7
2)	μ	41.2	45.2	46.7	49.2	52.6	57.5

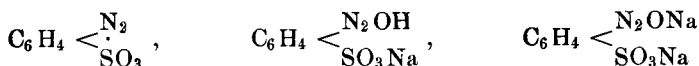
Aus diesen Zahlen geht wenigstens sicher hervor, dass in dieser Lösung ein Salz $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{OH}$ in erheblicher Menge nicht vorhanden

sein kann. Denn dasselbe müsste dissociiren in $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Na} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$,

also factisch fast ebenso gut leiten wie Natronhydrat. Dass diese Lösung das Mononatriumsalz $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \vdots \\ \text{HO} \cdot \text{N} \end{array}$ enthält, haben wir früher

durch ihr Verhalten (quantitative Entwicklung des Diazostickstoffs) indirect wahrscheinlich gemacht. Nun beträgt aber die molekulare Leitfähigkeit dieser Lösung etwas mehr als die Hälfte von der des Synsalzes. Dadurch und durch ihre alkalische Reaction wird es aber wahrscheinlich gemacht, dass in ihr auch zahlreiche Moleküle des Dinatriumsalzes, und in Folge dessen auch eine entsprechende Menge von Molekülen der nicht leitenden Diazoniumsulfonsäure enthalten sind.

Diese Lösung dürfte also mindestens drei Stoffe



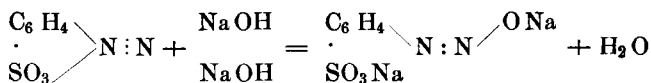
bezw. deren Ionen enthalten, also ein ziemlich complicirtes System darstellen, in welchem aber gerade das — vielleicht in kleinster Menge vorhandene — Mittelglied das reactionsfähigste ist. Dasselbe wird sich in dem Maasse in der Lösung regeneriren, als es durch seine Zersetzung oder Kuppelung verschwindet, d. i. das bewegliche Gleichgewicht stört.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 13, 303.

Ueber die gegenseitigen Uebergänge zwischen Diazonium-Syndiazo- und Antidiazotypus.

Hierüber kann man ebenfalls auf Grund der Leitfähigkeit viel mehr Klarheit erhalten, als dies nach den früheren Versuchen durch Titrations bezw. Bestimmung des neutralen Punktes geschehen konnte. Die Leitfähigkeit der Lösungen von 1 Mol. Diazoniumsulfanilsäure in 1 oder 2 Mol. Natron, bei 0° rasch bereitet und sofort untersucht, bleiben zufolge der oben bereits mitgetheilten Bestimmungen wenigstens innerhalb kurzer Zeit fast unveränderlich. Da nun die Lösung aus 2 Mol. Natronlange und 1 Mol. Diazosäure mit der des Synsalzes auch elektrisch identisch ist, so folgt daraus:

Die Umwandlung von Diazonium in Syndiazo unter dem Einflusse des Alkalis:



erfolgt so rasch, dass ihre Geschwindigkeit überhaupt nicht bestimmt werden konnte.

Unsere früheren Beobachtungen¹⁾, wonach diese Umwandlung deshalb allmählich erfolgen sollte, weil eine mit Baryt versetzte Lösung der Diazosäure erst langsam neutral wird, sind zwar richtig, nicht aber der daraus gezogene Schluss. Denn wie wir nachträglich bemerkt haben, scheidet sich in diesen, allmählich dunkler werdenden Lösungen langsam eine sehr geringe Menge eines Niederschlages ab, der, abfiltrirt und gewaschen, schwach kuppelte, und das in Wasser schwer lösliche, aber trotzdem nur langsam ausfallende, Baryumsalz darstellte.²⁾ Da dieses wie das Natriumsalz in Lösung alkalisch reagirt, erklärt sich auf diese Weise, also nicht durch langsamen Uebergang von Diazonium in Syndiazo, das allmähliche Neutralwerden der vorher alkalischen Lösung.³⁾

Auch die Umkehrung dieses Vorganges, d. h. die Rückverwandlung von Synsalz in Diazoniumsulfanilsäure unter dem Einfluss von Mineralsäuren, erfolgt ebenso mit unmessbar grosser Geschwindigkeit. Nach unseren neueren Versuchen werden frisch bereitete und bei 0° sofort mit Salzsäure versetzte Synsalzlösungen dann wieder neutral,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2010.

²⁾ Beiläufig bemerkt, geben beide Diazosalze in concentrirter Lösung mit Chlorbaryum schwere, sandige Niederschläge, von denen der aus Synsalz erhaltene, nicht aber der aus Antisalz direct kuppelt.

³⁾ I. c. Seite 2010 Zeile 3 steht »Baryt (oder Alkali) Lösung«. Die Parenthese ist aus Versehen bei der Correctur stehen geblieben. Sie sollte gestrichen werden; denn die Alkalilösungen der Diazosäure bleiben (abgesehen von der Isomerisation) alkalisch.

wenn ungefähr 2 Mol. der Salzsäure hinzugefügt sind, was man noch schärfer als durch Tüpfeln auf Lackmus oder Curcuma dadurch erkennen kann, dass die durch Säurezusatz zuerst orange gewordene Lösung beim neutralen Punkt nahezu farblos (höchstens grünlich) wird.

Hiernach sind unsere früheren Angaben¹⁾ über das Verhalten des Synsalzes gegen Salzsäure zu berichtigen. Dieselben erklären sich dadurch, dass die betr. Versuche vorher gemacht wurden, ehe wir die Isomerisation des Synsalzes zum Antisalz in wässriger Lösung bei höherer Temperatur und auch zum Theil im festen Zustande erkannt hatten; sie bezogen sich theilweise auf ein Präparat, welches längere Zeit bei Sommerwärme im Schwefelsäure-Exsiccator aufbewahrt, also partiell isomerisirt worden war.

Im Gegensatz zum Synsalz werden die Lösungen des Antisalzes schon durch wenig Salzsäure anfangs deutlich sauer, nach einiger Zeit aber immer wieder neutral. Diese Erscheinung lässt sich in ein und derselben Lösung mehrmals in gleicher Weise beobachten und wohl nur so deuten:

Auch das Antisalz wird durch Säure in Diazoniumsulfanilsäure zurückverwandelt, aber doch nicht momentan, sondern mit einer direct messbaren Geschwindigkeit.

Endlich: Die allmähliche Isomerisation von Synsalz zu Antisalz, bei gewöhnlicher Temperatur bereits früher constatirt, liess sich auch bei 0° titrimetrisch nachweisen, erfolgt aber alsdann ausserordentlich langsam. Werden bestimmte Volumina einer auf 0° gehaltenen Synsalzlösung nach Verlauf mehrerer Stunden mit Salzsäure bis zum Eintritt saurer Reaction titirt, so nimmt die hierzu nöthige Säuremenge langsam, aber fortwährend ab; es war also ganz langsam Antisalz gebildet worden.

Danach waren z. B. in einer $\frac{1}{100}$ Normallösung nach 4 Stunden etwa 4 pCt., und erst nach 22 Stunden etwa 25 pCt. Synsalz zum Antisalz isomerisirt.

Aber auch aus diesen Versuchen geht andererseits hervor, dass die Isomerisation innerhalb der für die Leitfähigkeitsbestimmungen erforderlichen Zeit (1, höchstens $1\frac{1}{2}$ Stunden) vernachlässigt werden kann.

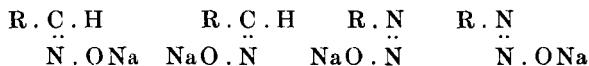
Die Beziehungen zwischen Diazonium, Syndiazo und Antidiazo gestalten sich also folgendermaassen: Diazoniumsulfanilsäure wird durch Alkali augenblicklich in Syndiazosalz, das Syndiazosalz ebenso durch Säure augenblicklich in Diazoniumsulfanilsäure verwandelt. Das Synsalz isomerisirt sich langsam zu Antisalz, und so wird auch das Antisalz langsam durch Säure zu Diazonium zurückverwandelt, wohl weil intermediär erst die Syn-Stellung rege-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2011.

nerirt wird. Auch hier zeigt sich also dieselbe — vielleicht durch Bildung intermediärer Additionsprodukte — vermittelte, besonders innige Beziehung zwischen Diazonium und Syndiazo, wie sie in anderer Form zwischen Diazoniumchlorid und Syndiazocyanid nachgewiesen wurde. Denn es sei daran erinnert, dass Diazoniumchlorid durch Cyankalium spontan in Syndiazocyanid übergeht und dann durch Quecksilberchlorid ebenso rasch wieder in ein Diazonium-Quecksilbersalz verwandelt wird — während das Anticyanid hierbei intact bleibt.

Wichtig und für die sterische Auffassung der normalen Diazosalze als »Synsalze« allein maassgebend ist aber die nunmehr durch Zahlen bewiesene Thatsache: Nicht nur Iso-(Anti)-Diazohydrat, sondern auch normales (Syn)-Diazohydrat verhält sich in alkalischer Lösung wie eine Säure. Der Syndiazocomplex, $R.NNOH$, ist zwar etwas schwächer sauer als der isomere Antidiazocomplex; er ist aber ebenso sicher stärker sauer als die Oximgruppe, $R.CH:NOH$. Die sterischen Formeln geben ebenfalls einen vortrefflichen Ausdruck all dieser Beziehungen:

Wenn oximartige Körper in ihren beiden Stereoisomeren schwächer sind, als Diazohydrate in ihren beiden Isomeren (d. i. in Form der Alkalisalze), so steigert sich nach unseren Versuchen der saure Charakter beim Ersatz von (CH) durch $(N)^{III}$ im Allgemeinen. Aber auch im Speciellen zeigt die Anordnung der vier in Betracht kommenden Typen nach der Zunahme ihrer Stärke:

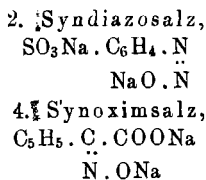
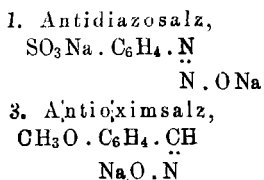
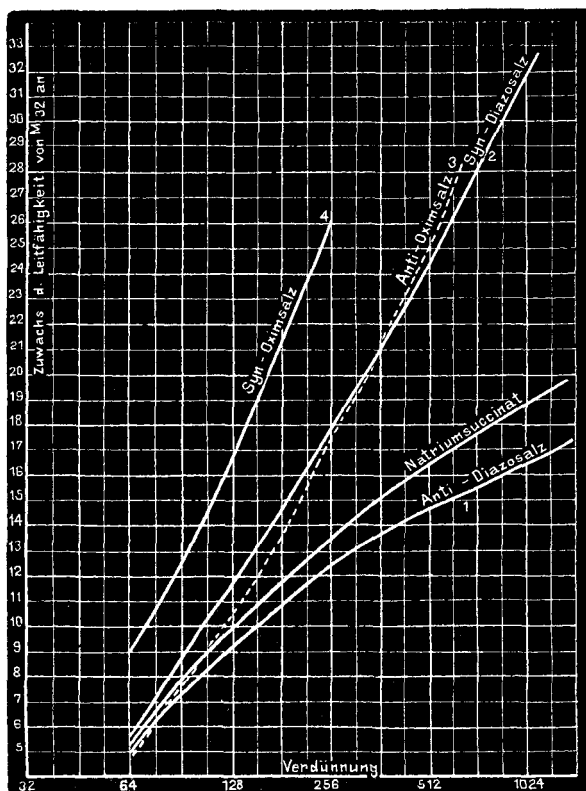


dass die Hydroxylgruppe, welche in Nachbarstellung zum Wasserstoff am wenigsten sauer ist, andererseits in Nachbarstellung zum Stickstoff am stärksten sauer sein muss: dass also Antidiazokörper stärkere Säuren sein müssen, als Syndiazokörper.

Die von Hrn. Bamberger gelegnete Parallele zwischen isomeren Oximen und isomeren Diazokörpern besteht also in weitgehendem Maasse. Sie zeigt sich ganz besonders anschaulich durch den Verlauf der Curven auf der folgenden Tabelle, welche das Verhalten der betr. Natronsalze in wässriger Lösung darstellen, und für welche als Abscisse die Verdünnungen, als Ordinate die Zuwachse der Leitfähigkeit von μ_{32} anfangend angenommen worden sind.

Hierbei werde nur noch darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Curve 3 auf die des Antianisaldoximsalzes, also auf ein Salz mit nur einem Atom Natrium bezieht, während die anderen Curven Salzen mit 2 Atomen Natrium entsprechen. Nur deshalb fällt Curve 3 fast mit der des Syndiazosalzes (2) zusammen; ein Antialdoximsalz mit 2 At. Natrium würde sich selbstverständlich der

Curve 4 des Synaloximsalzes, $C_6H_5 \cdot CNONa \cdot COONa$, viel mehr nähern. Ebenso würden die Curven von Syn- und Antisalzen bei $v = 16$ sogar zusammenfallen, da ihre Leitfähigkeit alsdann identisch wird.



Dass nach alledem die Diazoniumformel der normalen Diazosalze hinfällig ist, dass Syn- und Antidiazosalze structuridentisch und stereoisomer sind, geht aus diesen Thatsachen unseres Erachtens einwandfrei hervor.

Nachschrift. Die im letzten Hefte enthaltenden Einwände des Hrn. Bamberger bei der Correctur dieser Arbeit zu erledigen, war nicht möglich, aber auch nicht nöthig, da durch dieselben unsere Schlüsse und Beweise nicht im geringsten alterirt werden.