

195. A. Hantzsch und D. Gerilowsky: Zur Kenntniss normaler Diazometallsalze.

(Eingegangen am 9. April.)

In einer gleichbetitelten Abhandlung¹⁾ will Hr. Bamberger durch zahlreiche »Nachprüfungen« unserer Versuche über die stereoisomeren Salze aus Diazosulfanilsäure²⁾ angeblich bewiesen haben:

»Sämtliche oben bezeichneten Angaben sind auf fehlerhafte Versuche zurückzuführen und aus der Literatur zu streichen — womit auch die zu Gunsten der sterischen Hypothese gezogenen Schlussfolgerungen in Wegfall kommen.«

Wir werden hiermit nachweisen, dass, von einem einzigen, gleichzeitig von uns selbst bereits berichtigten Versehen abgesehen, in allen anderen wesentlichen Punkten nicht wir uns »so grob getäuscht haben«, sondern Hr. Bamberger.

Unsere als »sämtlich falsch« bezeichneten Versuche über das chemische Verhalten der Diazosulfanilsäure gegen Basen und umgekehrt über das Verhalten ihrer Metallsalze gegen Säuren hatten wir in unserer angegriffenen Arbeit nur deshalb in möglichster Knappheit angeführt, weil chemische Reactionen allein, ohne Berücksichtigung physikalischer Methoden, überhaupt für die Entscheidung der einschlägigen Fragen über die Constitution der betr. Diazokörper unzureichend, also unwesentlich sind³⁾.

Zur Zurückweisung obiger Anschuldigungen müssen wir unsere Versuche genauer angeben. Sie sind sämtlich auch neuerdings controlirt worden.

I. Nach Hrn. Bamberger ist unsere Angabe angeblich falsch, dass die neutral reagirende wässrige Lösung von Diazosulfanilsäure, welche durch Zusatz von etwas weniger als 1 Aequivalent Baryt anfangs alkalisch reagirt, ohne bei 0° eine Spur Stickstoff zu entwickeln und ohne eine Abschwächung des Kuppelungsvermögen zu zeigen, allmählich wieder völlig neutral gegen Curcuma reagirt.

Anordnung unserer Versuche. Drei Kolben von etwa 65 ccm Inhalt bei 0° mit je 50 ccm ein und derselben, etwa 0.37-procentigen, bei 0° frisch bereiteten Diazosulfanilsäurelösung beschickt. Kolben 1 mit Eiswasser vollgefüllt, Kolben 2 und 3 zuerst nicht mit einem ganzen, sondern mit $\frac{3}{4}$ Aequivalent Baryt oder Natronlauge und dann ebenfalls mit Eiswasser aufgefüllt. Auf Kolben 1 und 2 ein Glasrohr beifolgender Form mit dem längeren Schenkel durch Eindrücken eines Kautschukpfropfens so aufgesetzt, dass es sich gerade völlig



¹⁾ Diese Berichte 29, 564—577.

²⁾ Diese Berichte 28, 2002—2012.

³⁾ Vergl. hierzu die folgende Arbeit »über das Diazonium« und unsere zweite Arbeit über stereoisomere Diazotate (Ber. 29, 742).

mit der Flüssigkeit füllt; später durch den kürzeren Schenkel mit einem Eudiometer zu verbinden. Kolben 3 (inhaltlich identisch mit Kolben 2) luftdicht verschlossen; dient durch rasches Herausnehmen von Proben und Tüpfeln auf Curcuma zur Bestimmung der Zeit des Neutralwerdens. Jeder der drei Kolben in einem kleineren Gefäss mit Eis und Wasser. Dieses Gefäss wieder in einem mit Eis gefüllten Topf. Die herausragenden Glasröhren mit Eis bedeckt.

Verlauf der Versuche. Kolbeninhalt 3 nach einigen Stunden (je nach der Concentration etwas wechselnd) gegen Curcumapapier neutral. Kolbeninhalt 1 (Diazosäure allein) und 2 (Diazosäure + Baryt) entwickeln bis dahin keine Spur Stickstoff. Dies konnte gerade an unserem Apparate dadurch aufs Schärfste nachgewiesen werden, dass in dem oberen Knie des siphonförmig gebogenen Glasrohres niemals eine nur einigermaassen bemerkbare, geschweige denn messbare Gasblase zu beobachten war.

Unsere Beobachtungen sind also richtig. Hrn. Bamberger's gegentheilige Behauptungen können also nicht richtig sein. Worauf dieselben zurückzuführen sind, haben wir nicht zu ergründen. Wir heben nur hervor, dass Hr. Bamberger bei seiner »monatelangen« Controle unserer Versuche in seinem zahlreichen tabellarischen Material nicht einen einzigen Versuch möglichst genau nach unseren angeblich »falschen« Angaben anführt. Hr. Bamberger hat erstens Lakmus statt des »unzweckmässigen« Curcumas gewählt, bei dem der neutrale Punkt viel später beobachtet wird; er hat zweitens nie wie wir die annähernd, sondern die genau äquivalente Menge der Base angewandt; er hat das an sich gewiss sehr zweckmässige Nitrometer benutzt, wobei nur nicht ersichtlich, ob die Temperatur genau, wie bei uns, andauernd auf 0° gehalten und ob überhaupt bei Luftabschluss operirt wurde. Falsch angeordnet müssen Hrn. Bamberger's Versuche unter allen Umständen deshalb gerade auch nach seinen eigenen Worten sein, da nach ihm ersteres der Neutralitätspunkt eine in hohem Maasse von zufälligen Versuchsbedingungen abhängige Zahl (?) sein soll; da zweitens — im Gegensatz zu unseren obigen Versuchen — »unter allen Umständen erhebliche Mengen von Gas (bis zu 58 pCt. der theoretischen Menge) entbunden werden«, und da drittens »die in verschiedenen Fällen gefundenen Volumina Stickstoff sehr erheblich (von 18—58 pCt.) von einander abweichen«.

Auf Grund derartiger, nicht einmal annähernd unter einander stimmender Versuche werden unsere obigen richtigen Angaben als »falsch« bezeichnet.

Ferner, dass bei der Versuchsanordnung des Hrn. Bamberger, bei der sich die Diazolösung unter massenhafter Stickstoffentwicklung erheblich zersetzt haben musste, auch eine erhebliche Abschwächung des Kuppelungsvermögens eingetreten sein muss, ist selbstverständlich;

unverantwortlich ist jedoch die daraus abgeleitete Anschuldigung, unsere Angaben über die Constanz des Kuppelungsvermögens bei unseren ohne Stickstoffverlust verlaufenden Versuchen und bei Ueberschuss von Diazosulfanilsäure deshalb wieder einfach als »falsch« zu bezeichnen.

Das allmähliche Neutralwerden der vorher alkalischen Lösung und, was Hr. Bamberger hinzufügt, das weitere Sauerwerden einer derartigen Lösung ist allerdings, wie auch Hr. Bamberger anführt, schwierig zu erklären. Hierüber wird später eine Bemerkung gemacht werden. Diese Verhältnisse sind aber überhaupt von untergeordneter Bedeutung gegenüber dem grossen Unterschied in der Zersetzlichkeit zwischen der Lösung der Diazosäure allein und der mit 1 Aequiv. Base versetzten Säurelösung. Darauf bezieht sich der zweite Angriff des Hrn. Bamberger.

II. Hr. Bamberger behauptet weiter (S. 569) mit apodiktischer Sicherheit:

»Ebenso falsch wie die Behauptung, dass die neutral gewordene Lösung (1 Mol. Diazosäure + 1 Mol. NaOH) ihren Stickstoff quantitativ entbindet, ebenso falsch ist die andere, dass die Lösung der freien Diazosäure unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen von Stickstoff in Freiheit setzt.«

Dass unsere Angaben »schon deshalb falsch sein müssen, weil sich bereits vorher beträchtliche Mengen Gas entwickelt hatten«, diese Behauptung gründet sich wieder auf die von den unsrigen abweichenden, unrichtig angestellten Experimente des Hrn. Bamberger, und ist schon deshalb bedeutungslos; denn bei unseren Versuchen entwickelte sich nicht wie bei den seinigen weder viel noch bisweilen wenig, sondern überhaupt gar kein Gas. Es ist aber auch unsere hierauf bezügliche zweite Versuchsreihe, wie die erste, in allen wesentlichen Punkten richtig. Wir müssen sie deshalb ebenfalls genauer beschreiben:

Frühere Versuche (im Wesentlichen nach der oben beschriebenen Anordnung). Kolben 1 mit wässriger Diazosulfanilsäure, Kolben 2 mit derselben Menge Diazosäure + etwas weniger als 1 Aequiv. Baryt beschickt. Nachdem Kolbeninhalt 2 bei 0° gegen Curcuma neutral, auf beide Kolben ein kurzes, vertical aufsteigendes Glasrohr von etwa 4 mm Querschnitt aufgesetzt; letzteres direct in die darüber befindliche Wanne und in dieser in das Eudiometer mündend. Alles mit Wasser gefüllt; völliger Luftabschluss. Die schon an sich unbedeutende langsame Diffusion der Diazoflüssigkeit in das darüber befindliche Wasser wird bei den obigen Dimensionen des Glasrohres dadurch auf ein Minimum reducirt, dass sich alsdann der Stickstoff in etwas grösseren Blasen in diesem Rohr ansammelt, ehe er in das Eudiometer tritt und dadurch als Sperrsubstanz wirkt.

Verlauf dieser früheren (nach Hrn. Bamberger's falschen) Versuche:

Ohne Einhalten bestimmter Temperatur beide Kolben bei Sommerwärme beobachtet. Aus 1 (Diazosäure allein) selbst nach drei Tagen ein unmessbares Volum, d. i. fast gar kein Gas; aus Kolben 2 (Diazosäure + etwas weniger als 1 Aequiv. Baryt) sofort ziemlich lebhaft Gasentwicklung, nach zwei Tagen fast, nach drei Tagen völlig beendet. Bei dem einen Versuch 34.4 ccm Gas, bei verschiedenen anderen Versuchen meist einige Cubikcentimeter weniger erhalten. Hieraus sind die von Hrn. Bamberger heftig angegriffenen Sätze abgeleitet.

Nach Erscheinen von Hrn. Bamberger's Abhandlung wurde, da Hr. B. mit Natron gearbeitet hatte, zunächst durch Versuche mit wechselnden Mengen Baryt und Natron festgestellt, dass beide Basen bei denselben Temperaturen (20—25°) fast gleichviel Stickstoff entwickeln. Sodann einiges über die Bedeutung des nach Hrn. Bamberger sehr wechselnden neutralen Punktes. Dass die gasometrischen Analysen des Hrn. Bamberger, die wegen Wechsel dieses Punktes »bei sehr verschiedenen Stadien der Zersetzung begannen«, gerade deshalb auch sehr wechselnde, von 17—48 pCt. schwankende (!) Stickstoffzahlen ergaben, ist danach ebenso selbstverständlich, als dass derartig regellos verlaufende Versuche in keiner Weise etwas beweisen. Allein gerade der von Hrn. Bamberger so peinlich eingehaltene neutrale Punkt, welcher bei dem von ihm als Indicator verwandten Lakmus zudem viel später eintritt, als bei unseren, von ihm angegriffenen, auf Curcuma bezogenen Versuchen, ist nach unseren inzwischen ausgeführten und publicirten Leitfähigkeitsbestimmungen¹⁾ überhaupt unwesentlich. Denn danach ist, entgegen unserer früheren Meinung der Zustand einer aus gleichen Molekülen Diazosäure und Base hergestellten Lösung augenblicklich und für längere Zeit ohne erhebliche Aenderung stationär. Man kann deshalb auch diese frisch bereiteten Lösungen direct auf ihre Stickstoffentwicklung bei verschiedenen Temperaturen untersuchen. Hierbei fanden wir allerdings bei verschiedener Variation nie absolut die quantitative Menge Stickstoff, wie bei dem früheren Versuch. Allein die quantitative Seite dieser Frage ist überhaupt unwesentlich gegenüber der qualitativen, ob sich überhaupt aus der freien Säure oder aus ihrer mit 1 Aequiv. Base versetzten Lösung leichter Stickstoff abspaltet. Diese ausserordentliche Verschiedenheit zeigt sich auch hier wieder durch den Versuch:

Nach obiger Versuchsanordnung entsteht aus reiner Diazosulfanilsäure genau bei 20° nach 12 Stunden ein unmessbares, nach 24 Stunden ein auf 0.1 ccm zu schätzendes Gasbläschen, also factisch kein Stick-

¹⁾ Diese Berichte 29, 751.

stoff. Gleichzeitig aus derselben Menge Diazosäure + 1 Mol. NaOH nach 12 Stunden 10 ccm, nach 24 Stunden 14.7 ccm N, also ausserordentlich starke Stickstoffentwicklung.

Unsere »falsche« Behauptung ist somit richtig:

Diazosulfanilsäure liefert unter denselben Bedingungen, unter denen die Symsalzlösung reichliche Mengen von Stickstoff entbindet, keine Spur von Stickstoff.

Diese so einfach zu constatirende Thatsache nicht bestätigen zu können, sondern sie wiederum als »falsch« zu erklären, ist unbegreiflich. Wir haben diese Behauptung nur zurückzuweisen, nicht zu erklären, machen aber darauf aufmerksam, dass Hr. Bamberger laut Angaben in seinen Tabellen Aehnliches beobachtet haben muss, dass er aber im Text niemals diese für uns sprechenden wichtigen Beobachtungen anführt oder weiter verfolgt hat, sondern sich nur gegen den für die Streitfrage untergeordneten Punkt wendet, ob sich der Stickstoff wirklich völlig quantitativ abspaltet.

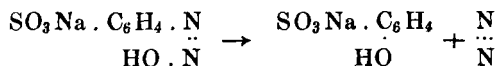
Um nunmehr hierauf noch kurz einzugehen, so sind die aus der Lösung (Diazosäure + 1 Mol. NaOH) hervorgehenden Stickstoffmengen allerdings auch nach unseren zahlreichen Versuchen je nach Zeit, Temperatur, Concentration u. s. w. ziemlich wechselnd; sie betrugen indess stets über 70 pCt., sehr häufig über 80 und bis über 85 pCt. der Theorie, und zwar unter denselben Bedingungen, unter welchen die freie Diazoniumsäure entweder gar keinen, oder höchstens einige Procente Stickstoff entband. Ebenso entwich der Stickstoff aus der Syndiazolösung stets sehr rasch, aus der Diazoniumlösung äusserst langsam. Hierfür von zahlreichen Versuchen wieder nur ein Beispiel:

Bei 35° entwickelten sich Cubikcentimeter Stickstoff nach

Stunden	3	3 1/2	4	4 1/2
aus Diazoniumsäure	0.05?	0.1?	0.3?	0.6
aus Syndiazosalz	9	10	11.9	13.2

Genau quantitativ haben wir diese Verhältnisse, als unwesentlich nicht verfolgt. Denn schon ohnedem zeigen alle diese Versuche wieder unzweideutig an: Der weitaus überwiegende Process ist eine glatte Diazospaltung. Letztere kann nur dem Mononatriumsalz der Synreihe zugeschrieben werden. Es bleibt also die von uns hieraus gezogene, von Hrn. Bamberger angeblich wieder als »falsch« beseitigte Folgerung (S. 569) wieder vollständig bestehen:

»Nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus (freie Diazoniumsulfanilsäure), sondern die Verbindung vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinne der typischen Diazospaltung:



Zur Erklärung der mehr oder minder zurücktretenden Nebenprocesse, die sich durch das Deficit der Stickstoffprocente und den Wechsel der Reaction gegenüber Indicatoren in der Flüssigkeit andeuten, dürfte etwa noch Folgendes hinzugefügt werden:

Die Lösung (Diazosäure + 1 NaOH) enthält, wie unsere Leitfähigkeitszahlen höchst wahrscheinlich machen, ausser dem Syn-Mononatriumsalz noch gleichmolekulare Mengen von unveränderter Diazoniumsäure und von Syn-Dinatriumsalz. Aus diesem Gleichgewicht wird das Mononatriumsalz als freies Synhydrat durch spontane Zersetzung entfernt, aus den beiden anderen Stoffen immer wieder regeneriert, wieder zersetzt, und so fort. Dabei wird sich aber gleichzeitig ein kleiner Theil des Syndinatriumsalzes zum Antisalz isomerisiren, was wir ja thatsächlich nachgewiesen haben, und dadurch dem intramolekularen Zerfall, d. i. der Stickstoffabspaltung, entgehen. Endlich könnte neben den obigen Körpern vielleicht doch anfänglich eine sehr geringe Menge von Diazoniumhydrat vorhanden sein; dieses dürfte analog den Ammoniumhydraten der Pyridinreihe einer complicirten Zersetzung anheimfallen, und dabei sowohl das allmähliche Dunkelwerden, als auch die allmähliche Veränderung der Reaction gegen Indicatoren (erst alkalisch, dann neutral, dann sauer) veranlassen.

Alle diese Processe werden natürlich von äusseren Bedingungen (Temperatur, Zeit, Concentration, Luftzutritt) in verschiedenem Grade abhängig sein und daher das Gesamteresultat verschieden beeinflussen. Dies muss jedoch bei all' unseren angeblich »falschen« Versuchen sicher in viel geringerem Grade der Fall gewesen sein, als bei den falsch angeordneten Versuchen des Hrn. Bamberger. Das Gesamtbild bleibt also trotzdem klar. Dasselbe durch den vielleicht richtigen, aber ganz unwesentlichen Nachweis verdunkeln zu wollen, dass sich der Stickstoff nicht völlig quantitativ, sondern nur annähernd quantitativ abspaltet, ist als eine Entstellung des Sachverhaltes entschieden zurückzuweisen.

III. Eigenschaften und Verhalten des Syn-diazosulfanilsauren Natrons.

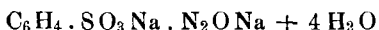
Dass sich das Synsalz gegen Salzsäure anders verhält als wir es in unserer ersten Mittheilung angegeben haben, gestehen wir nicht nur zu, sondern haben diese von uns längst festgestellte Thatsache in demselben Heft wie Hr. Bamberger berichtet¹⁾.

Dieser Irrthum ist dadurch veranlasst worden, dass, ähnlich wie das normale Diazobenzolkalium von Schraube sich jetzt als durch Isosalz verunreinigt herausgestellt hat, auch unser wasserhaltiges Synsalz aus Diazosulfanilsäure zwar über Chlorcalcium unverändert bleibt,

¹⁾ Diese Berichte 29, 753.

sich aber über Schwefelsäure langsam unter Verwitterung, indess ohne jede sichtbare Veränderung isomerisirt. Da uns dies anfangs entgangen war, hat uns ein z. Th. in Antisalz übergegangenes Präparat zu unrichtigen Beobachtungen geführt. Es bleibt natürlich Hrn. Bamberger unbenommen, diese »grobe Täuschung« auf 6 Seiten zu widerlegen, obgleich ihm privatim vorher indirect hierüber Mittheilung gemacht wurde; verwahren müssen wir uns jedoch gegen die Entstellung des Sachverhaltes, als ob wir aus diesen Thatsachen überhaupt »Beweise zu Gunsten unserer sterischen Auffassungsweise erbracht haben wollen«; ebenso gegen die hieraus gezogene unberechtigte Folgerung, dass damit sogar »der wichtigste Beweis zusammenfällt«. Niemals haben wir aus dem blossen Verhalten der Diazoniumsalze gegen Alkalien, oder aus dem der Diazometallsalze gegen Säuren, also durch rein chemische Reactionen allein einen Beweis für die Natur der Diazotate ableiten wollen; wir haben sogar schon in der ersten Abhandlung über die Stereochemie der Diazokörper und über die Diazobenzolsäure¹⁾ das Unvermögen rein chemischer Methoden ebenso wie in allen folgenden Arbeiten betont. Dementsprechend sind unsere Beweise einerseits auf das Studium von Isomerieverhältnissen (isomere Diazosulfonate und Diazocyanide), anderseits auf die physikalische Untersuchung gegründet. Diese Beweise sind unseres Erachtens einwandfrei — diese Beweise müssen entweder angegriffen oder anerkannt werden.

Zum Synsalz selbst noch eine Bemerkung. Wir haben die Formel



durch 11 Analysen, darunter durch 4 gut stimmende Zahlen für Natrium belegt.

Hr. Bamberger hat dieses Ausgangsmaterial unserer ganzen, von ihm angegriffenen Untersuchung nicht einmal nach unserer Vorschrift rein erhalten können; er fand stets erheblich, sogar bis über $2\frac{1}{2}$ pCr. mehr Natrium, und bemerkt hierzu »wie Hr. Hantzsch zahlreiche, scharf auf diese Formel stimmende Werthe erhalten konnte, ist mir ein Räthsel.« Die Lösung dieses Räthsels ist keinesfalls bei uns zu suchen²⁾; zur Bekräftigung dessen verweisen wir auf unsere Leitfähigkeitsbestimmungen, denen zufolge »das Synsalz fast absolut rein« war³⁾.

Zu dem Einwurfe (S. 447) »dass gerade dieses sulfonirte Diazosalz das ungeeignetste ist, welches man wählen kann, um die che-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1731.

²⁾ Hr. Bamberger hat bereits früher (diese Berichte 27, 3531), weil er ein anderes Synsalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{K} \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{N}$ nach meinen Angaben niemals auch nur annähernd rein erhalten konnte, meine als richtig erwiesenen Versuche bezweifelt.

³⁾ Diese Berichte 29, 742.

mische Natur der Diazometallsalze kennen zu lernen«, nur die Gegenfrage, welches Salz man denn wählen soll? Denn dieses Salz ist zugleich das einzige, welches bisher rein erhalten wurde.

Zu dem weiteren Einwurfe (l. c.), dass das »Verhalten gerade durch die Anwesenheit der Sulfogruppe verdeckt wird« die Erklärung: Der für die Natur der normalen Diazotate allein maassgebende Vergleich mit den Isodiazotaten hinsichtlich ihres Dissociationsgrades ist von der Anwesenheit der Sulfogruppe völlig unabhängig, wird also auch nicht »verdeckt«; nach den begründeten und anerkannten Lehren der Dissociationstheorie sind die betr. Eigenschaften additiver, nicht constitutiver Art, und gerade deshalb von solcher Bedeutung. Der angeblich von uns begangene »Fehler unberechtigter Verallgemeinerung« reducirt sich also auf eine unberechtigte Behauptung des Hrn. Bamberger.

Dass »die normalen Diazometallsalze den isomeren in jeder Hinsicht unähnlich sind«, was wieder durch einige »rein chemische« Reactionen erwiesen sein soll¹⁾, erledigt sich einfach durch den Hinweis auf unsere gleichzeitig publicirten Leitfähigkeitsuntersuchungen, welche den von Hrn. Bamberger in Abrede gestellten »mit so liebevoller Ausführlichkeit von Hrn. Hantzsch geschilderten« Parallelismus zwischen Oximen und Diazoverbindungen in jeder Weise zu erkennen gegeben haben.

Das Endergebniss ist also: Versehen sind auf beiden Seiten begangen worden.

Ein Unterschied besteht nur darin: Wir haben unsern Irrthum selbst längst erkannt und selbst bereits berichtigt. Wir erlauben uns ferner nicht, die Versuche des Hrn. Bamberger als solche direct falsch zu nennen; wir haben aber bewiesen, dass seine Versuchsanordnung falsch gewesen sein muss, und dass seine Folgerungen ebenfalls falsch sind.

Hr. Bamberger hat unsere Versuche auf Grund unrichtig angestellter sogen. Controlversuche als falsch »aus der Literatur streichen« und durch seinen formell ebenso scharfen wie sachlich unhaltbaren Angriff nicht nur die Person des Einen von uns, sondern auch dessen Theorie der Diazoverbindungen discreditiren wollen. Wir verzichten darauf, dieses Verfahren ebenso wie die falschen sogen. Controlrechnungen des Hrn. Bamberger gebührend zu charakterisiren.

¹⁾ Diese Berichte 29, 446.