

sehr niederer Temperatur und bei Abwesenheit von überschüssiger Säure, in gewöhnliches Nitromethan resp. Nitroäthan über, bevor sie sich durch intramolekulare Oxydation zersetzen können.

V. Meyer berücksichtigt ferner garnicht alle meine übrigen Versuche, wie z. B. die Einwirkung von Jodalkylen auf Dinitroäthansilber und auf Nitrocyanacetamidsilber (fulminursaures Silber), welche die Frage nach der Constitution der Salze viel schärfer beweisen; ferner wird die Bildung von Knallquecksilber aus Natriumnitromethan und Sublimat nicht erwähnt, ebenfalls nicht die Thatsache, dass Nitroäthanquecksilberchlorid niemals in Nitroäthan zurückgeführt werden kann.

Die Frage nach der Constitution der Salze der Nitroparaffine betrachte ich als endgültig erledigt; dass dies noch nicht allgemein acceptirt wird, beruht nicht auf der Unsicherheit der experimentellen Beweise, sondern nur auf der Macht einer alten Auffassung¹⁾.

223. Heinrich Goldschmidt und Otto Girard: Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt von Hrn. S. Gabriel.)

Die Versuche, die ich hier mittheile, sind grösstentheils schon vor vier Jahren ausgeführt worden²⁾. Sie schliessen sich an die Versuche über Aldoxime an, die vor einiger Zeit veröffentlicht wurden³⁾. Ich will die Veröffentlichung der Arbeit nicht mehr zurückhalten, weil sie mir sehr wohl geeignet erscheint, unrichtige Meinungen über den Werth der kryoskopischen Methode zum Nachweis hydrolytischer Spaltungen und über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren, wie sie in der letzten Zeit geäussert wurden, zu corrigiren.

Um die Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure zu bestimmen, lassen sich verschiedene Methoden anwenden. Wohl die genaueste wäre die auf Anwendung der Leitfähigkeit basirte, wenn man den sinnreichen Kunstgriff benutzt, mittels dessen Bredig⁴⁾ die Hydrolyse einiger Chlorhydrate von Anilinbasen und des salzsauren Betaïns bestimmt hat.

Eine andere Methode hat vor einigen Jahren Shields⁵⁾ veröffentlicht. Er berechnete den Grad der hydrolytischen Spaltung einiger

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 271

²⁾ Girard, Dissertation, Zürich 92.

³⁾ Goldschmidt u. Röder, diese Berichte 28, 2013.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 321.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 167.

Alkalisalze von schwachen Säuren, indem er die Geschwindigkeit bestimmte, mit der diese Salzlösungen Aethylacetat verseifen. Ganz einwurfsfrei ist diese Methode indessen nicht, und scheint es, dass die Shield'schen Werthe wohl etwas zu klein ausgefallen sind¹⁾.

Auch auf elektrometrischem Wege muss sich die Hydrolyse feststellen lassen.²⁾

Endlich kann noch die kryoskopische Methode benutzt werden. Diese liefert nun, wenigstens bei binären Elektrolyten, bis jetzt keine quantitativen Resultate, hingegen ist sie bei Salzen von Säuren, die ungefähr die Stärke des Phenols besitzen, sehr wohl geeignet, das Vorhandensein einer hydrolytischen Spaltung qualitativ nachzuweisen. Und vielleicht wird es sogar möglich sein, diese Methode mit der Zeit zu einer quantitativen zu erweitern.

Wir wollen an dem Beispiel des Phenolnatriums die hier vorliegenden Verhältnisse besprechen. Die Gefrierpunktserniedrigung Δ , die das Wasser erleidet, wenn in 1000 g n Grammmoleküle eines Nichtelektrolyten gelöst sind, wird nach der bekannten Formel von Raoult gefunden.

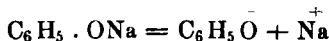
$$\Delta = 1.89 n.$$

Hat man es hingegen mit einem Elektrolyten zu thun, so wird die Formel zu

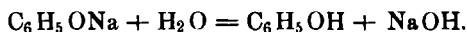
$$\Delta = 1.89 i n,$$

worin i das Verhältniss bedeutet, in welchem die Molekühlzahl durch die Dissociation verändert ist.

Nun wird aber Phenolnatrium bei der Lösung in Wasser nicht nur zu einem Theil die elektrolytische Dissociation erleiden, die durch die Gleichung



ausgedrückt wird, sondern ein Theil erleidet auch die hydrolytische Spaltung im Sinne der Gleichung



Das abgespaltene Natron wird zum grösseren Theil in seine Ionen Na und OH zerfallen, ein kleiner Theil wird ungespalten sein. Macht man die Annahme, dass der Werth i für Phenolnatrium und für Natriumhydroxyd gleich gross ist, so wird Δ , wenn wir das abgespaltene Phenol mit x bezeichnen (x bedeutet Grammmoleküle), durch folgende Formel bestimmt sein:

$$\Delta = 1.89 (i n + x)$$

Wir wollen nun sehen, wie gross, die Richtigkeit obiger Berechnung vorausgesetzt, die durch die Hydrolyse hervorgerufene Gefrier-

¹⁾ Vergl. J. J. A. Wijs. Die elektrolytische dissociatie van water. Dissertation, Amsterdam 1893, S. 69.

²⁾ Kahlenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 591.

punktserniedrigung beim Phenolnatrium ausfallen wird. Bei unseren Versuchen verfahren wir in der Weise, dass wir in eine Natronlösung von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt die dem Natron äquivalente Menge der zu untersuchenden Säure eintrugen. Unter Anwendung einer Lauge von der Normalität 0.465, deren Gefrierpunkt bei -1.628° lag, käme es also darauf an, um wie viel der Gefrierpunkt unter diesen Werth sinkt, wenn die Lauge mit Phenol abgesättigt wird. Die Gefrierpunktänderung durch den Mehrgehalt an Wasser, das der Salzbindung entspricht, kann vernachlässigt werden. Nun hat Shields die Constante der Hydrolyse für Phenolkalium bei 24.1° zu 0.000093 gefunden. Dieser Werth kann aber nicht ohne Weiteres gebraucht werden, denn bei -1.6° , der Versuchstemperatur, wird die Constante, da die Hydrolyse unter Wärmebindung stattfindet, eine wesentlich kleinere sein. Aus der Neutralisationswärme des Phenols, 7660 ca., berechnet sich diese Constante approximativ zu 0.000025. Daraus findet man, dass eine 0.465 normale Phenolnatriumlösung bei -1.6° zu 0.73 pCt. hydrolytisch gespalten ist. Demnach ist $x = 0.0034$ und die dadurch bewirkte Gefrierpunkts erniedrigung 0.007° , also eine sehr kleine, die bei der gewöhnlichen Art, derartige Depressionen zu bestimmen, kaum mit Sicherheit festzustellen ist.

Dazu kommt noch, dass die oben gemachte Annahme, dass das i für Phenolnatrium und für Natriumhydroxyd gleich sei, nicht streng richtig ist. Wenn auch die i -Werthe für Lösungen gleicher Normalität im Allgemeinen nicht sehr differiren, so sind sie doch nicht völlig gleich, wodurch eine neue Unsicherheit in die Rechnung gebracht wird. Demnach sähe es mit dem kryoskopischen Nachweis der Hydrolyse thatsächlich trostlos aus, wenn nicht das Experiment beweisen würde, dass hier noch andere Verhältnisse obwalten, die in der oben gegebenen Ableitung nicht berücksichtigt sind.

Ich gebe im Folgenden die Versuche, die mit den alkalischen Lösungen von Phenol, *m*-Kresol, Thymol, α - und β -Naphtol ausgeführt sind. Die Versuchsanordnung war die, dass in einem Beckmann'schen Apparat der Gefrierpunkt der Natronlauge bestimmt wurde, worauf man successive das zu untersuchende Phenol eintrug, bis schliesslich Sättigung erreicht war. Nach jeder Eintragung wurde der Gefrierpunkt von Neuem bestimmt.

Die Natronlösungen waren durch Auflösen von Natriummetall in Wasser bereitet. Die meisten Versuche waren mit zwei Laugen, die als Lauge I und Lauge II bezeichnet sein mögen, ausgeführt. Lauge I war 0.465 normal (auf 1000 g Wasser) und besass den Gefrierpunkt -1.628° . Daraus berechnet sich i für Natriumhydroxyd zu 1.86. Lauge II war von der Normalität 0.619, der Gefrierpunkt lag bei -2.138° , i berechnet sich daraus zu 1.82. Wo Natronlaugen von

anderen Concentrationen verwendet wurden, ist es besonders bemerkt.
Bei den meisten Versuchen kamen 20 ccm Lauge zur Verwendung.

1. Phenol.

Versuch mit der Lauge I.		Versuch mit der Lauge II.	
20 ccm entsprechen 0.8742 g Phenol.		20 ccm entsprechen 1.164 g Phenol.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.2536	0.039	0.6298	0.148
0.7849	0.130	0.7064	0.172
0.8445	0.134	0.8358	0.200
0.8664	0.136	1.0739	0.254

2. *m*-Kresol.

Versuche mit der Lauge I.

20 ccm entsprechen 1.004 g *m*-Kresol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.1622	0.035	0.1551	0.020
0.3160	0.067	0.5581	0.108
0.8017	0.157	0.8262	0.168
0.9789	0.180	1.0025	0.192
1.0076	0.195		

Versuche mit der Lauge II.

20 ccm entsprechen 1.337 g *m*-Kresol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.1741	0.043	0.1530	0.038
0.4858	0.127	0.4664	0.120
1.2069	0.300	0.9885	0.250
1.3294	0.341	1.3243	0.340

3. Thymol.

Versuche mit der Lauge I.

20 ccm entsprechen 1.395 g Thymol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.2381	0.061	0.2286	0.046
0.5022	0.125	0.6517	0.138
0.7817	0.190	1.1440	0.240
1.1376	0.270	1.3864	0.278
1.3806	0.310		

Versuche mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.857 g Thymol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.5391	0.170	0.4261	0.148
1.1346	0.351	0.9378	0.290
1.6263	0.489	1.6222	0.480
1.8164	0.540	1.8337	0.530

4. α -Naphthol.

Versuche mit der Lauge I.
20 ccm entsprechen 1.334 g α -Naphthol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.1899	0.017	0.4927	0.058
0.3822	0.056	0.7735	0.083
0.8156	0.093	1.1212	0.096
1.3152	0.099	1.3325	0.098

Versuche mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.783 g α -Naphthol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.3448	0.055	0.3173	0.049
0.7253	0.111	0.6915	0.091
1.2146	0.140	1.3305	0.150
1.7705	0.145	1.7811	0.141

5. β -Naphthol.

Versuche mit der Lauge I.
20 ccm entsprechen 1.334 g β -Naphthol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.2621	0.017	0.1329	0.010
0.5108	0.030	0.2122	0.015
0.6891	0.049	0.5894	0.045
0.9757	0.051	1.0933	0.053
1.1415	0.049	1.3116	0.051
1.3203	0.049		

Versuch mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.783 g β -Naphthol.

Gewicht der Substanz	Depression
0.2942	0.036
0.7223	0.108
1.4295	0.135
1.7704	0.120

Aus diesen Resultaten sieht man deutlich, dass bei allen diesen Phenolsalzen der Gefrierpunkt der Lösungen ganz bedeutend tiefer liegt, als der Gefrierpunkt der gleich stark normalen Natronlösung. Diese Depression kann nicht in der gewöhnlichen Weise durch das Vorhandensein der in Folge der Hydrolyse vorhandenen Phenolmoleküle bewirkt sein, denn wie oben an dem Beispiel des Phenols gezeigt ist, könnte diese Depression nur sehr unbedeutend sein¹⁾. Bei *m*-Kresol müsste sie noch viel kleiner ausfallen, denn nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von Bader²⁾ ist *m*-Kresol eine stärkere Säure als Phenol. Nun könnte man vielleicht denken, die starken Depressionen rührten daher, dass die elektrolitische Dissociation der Phenolsalze stärker sei als die der Natronlange. Das ist nun wenig wahrscheinlich, denn im Allgemeinen pflegen die Werthe von *i* mit wachsendem Molekulargewicht kleiner zu werden. Aber auch durch folgende Ueberlegung lässt sich diese Annahme widerlegen. Die elektrolitische Dissociation kann bei einem binären Elektrolyten (mit solchen hat man es hier ausschliesslich zu thun) nur so weit fortschreiten, dass *i* = 2 wird; dann ist sie eben vollständig. Berechnet man nun aus unseren Versuchen die Werthe von *i*, indem man die theoretischen Molekulargewichte der Salze *m* durch die Molekulargewichte *m'* dividirt, die man aus den Gefrierpunktserniedrigungen Δ der Salzlösungen findet, so zeigt es sich, dass die Quotienten $\frac{m}{m'}$ in den meisten Fällen grösser als 2 sind, wie aus der weiter unten folgenden Zusammenstellung hervorgeht. Zu dieser Berechnung wurden stets jene Bestimmungen verwendet, bei denen die eingetragene Menge Substanz *g*³⁾ der dem vorhandenen Natron äquivalenten möglichst nahe kam. Die Depression ist so berechnet, dass zu den Gefrierpunkten der Natronlösungen, — 1.628 und — 2.128, die beobachteten Depressionen zugezählt wurden. Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$m' = \frac{1890 g}{20 \Delta}.$$

20 ist das Gewicht des Wassers.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von $\frac{m}{m'}$, wie sie sich für die fünf untersuchten Körper in den Concentrationen I und II (0.465 und 0.610 normal) berechnen.

¹⁾ Auch wenn die Resultate von Shields nicht ganz genau sind, könnten die Depressionen nicht so gross ausfallen.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 290.

³⁾ Es ist nicht nöthig, das Gewicht des Phenols auf das Natronsalz umzurechnen. Man hat dann aber für *m* auch das Molekulargewicht des Phenols, nicht das des Natronsalzes einzusetzen.

Salz	$\frac{m}{m'}$	
	I	II
Phenolnatrium	2.01	2.22 ¹⁾
<i>m</i> -Kresolnatrium . . .	2.07	2.12
Thymolnatrium	2.18	2.30
α -Naphtolnatrium . . .	1.98	1.94
β -Naphtolnatrium . . .	1.93	1.92

Aus den Werthen $\frac{m}{m'}$, die bei Phenol, *m*-Kresol und Thymol gefunden wurden, sieht man deutlich, dass das abnorme Resultat der kryoskopischen Bestimmungen nicht auf eine Vergrösserung der elektrolytischen Dissociation zurückgeführt werden kann. Dagegen spricht auch, dass die mit der stärkeren Lauge erzielten Werthe beträchtlich grösser sind, als die mit den verdünnteren Lösungen erhaltenen. Nun ist es aber ganz allgemein bekannt, dass die elektrolytische Dissociation, wie überhaupt jede Dissociation, mit wachsender Concentration abnimmt.

Eine ausreichende Erklärung für das Phänomen der abnormen Gefrierpunktserniedrigung der Phenolsalze ist schwer zu geben. Ich möchte glauben, dass hier dieselbe Erscheinung vorliegt, die Abegg²⁾ bei kryoskopischen Versuchen mit Gemengen beobachtet hat. Abegg hat gefunden, dass (in nicht zu verdünnten Lösungen) Gemenge mehrerer Körper den Gefrierpunkt des Lösungsmittels stärker erniedrigen als die Summe der den Componenten entsprechenden Erniedrigungen entspricht. So fand er z. B., dass eine Lösung von Bromkalium ($\frac{1}{2}$ n) und Alkohol (1 n) in Wasser den Gefrierpunkt desselben um 3.902⁰ erniedrigte, während die Summe der den einzelnen Körpern in diesen Concentrationen entsprechenden Depressionen 3.565 beträgt; Glycerin (0.844 norm.) und Alkohol (0.767 norm.) bewirken eine Depression des Gefrierpunktes um 3.47, während 3.33 berechnet ist. Aehnliche Beobachtungen haben auch Tanatar, Choina und Kozireff³⁾ gemacht.

Wenn wir eine alkalische Phenollösung haben, so sind darin eine ganze Reihe von Stoffen vorhanden. Man hat undissociirtes Phenolnatrium und undissociirtes Natriumhydroxyd, Na-, OH- und C₆H₅O-Ionen sowie Phenol darin anzunehmen. Nun hat Abegg l. c. theoretische Betrachtungen an das von ihm beobachtete Phänomen geknüpft, nach welchen die Vergrösserung der Gefrierpunkts-

¹⁾ Ungenau, da die eingetragene Phenolmenge etwas hinter der theoretischen zurückblieb.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 258; 15, 256.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 124.

erniedrigung um so stärker sein wird, je mehr Stoffe in der Lösung vorhanden sind. Es wäre nun möglich, dass in dem Fall der Phenol-salzlösungen die grosse Gefrierpunkterniedrigung eben der durch die Hydrolyse bedingten Anwesenheit so verschiedenartiger Stoffe zuzuschreiben ist. Dies bedarf freilich noch der weiteren experimentellen Prüfung.

Auf eine Gesetzmässigkeit sei noch aufmerksam gemacht. Wenn man die Quotienten $\frac{\Delta}{g}$ bildet (Depression vom Gefrierpunkt der Natronlauge abgerechnet durch das Gewicht des Phenols), so erhält man in jeder Reihe einen constanten Werth. Nur die erste Reihe der Phenolversuche, in der wahrscheinlich ein Fehler enthalten ist, und die Naphtole machen eine Ausnahme. Etwas Aehnliches haben Goldschmidt und Röder bei ihren Versuchen mit Synalboximen beobachtet. Die Constante ist abhängig von der Stärke der Natronlauge. Wächst diese, so wächst auch die Constante. Ob einfache Proportionalität besteht, lässt sich noch nicht bestimmt sagen.

Was die Naphtole anbelangt, so liegen hier die Verhältnisse etwas anders als bei Phenol und seinen Homologen. Die Gefrierpunkte sinken zwar Anfangs mit dem Eintragen des Naphtols, werden aber dann constant und schliesslich steigen sie (wie wenigstens bei β -Naphtol ganz deutlich ist) wieder an. Sie ähneln darin den Antialdoximen. Es scheint, dass bei den Naphtolen der erniedrigende Einfluss der Hydrolyse schliesslich von dem entgegengesetzt wirkenden Einfluss der schwächer werdenden elektrolytischen Dissociation compensirt wird ¹⁾.

Jedenfalls lässt sich aus den bis jetzt mitgetheilten Versuchen deutlich sehen, dass die kryoskopische Methode ganz vortrefflich geeignet ist, um die Hydrolyse der Salze von Phenolen nachzuweisen. Nun werde ich zeigen, wie sich die Salze stärkerer Säuren verhalten. Ich könnte hier einfach auf die unzähligen Gefrierpunktsbestimmungen von Salzlösungen hinweisen, die alle ergeben haben, dass, soweit binäre Elektrolyte in Betracht kommen, das Verhältniss der berechneten und der gefundenen Molekulargewichte etwas kleiner als 2 ist und mit wachsender Concentration der Lösung abnimmt. Um aber zu zeigen, dass die abnormen, bei Phenol und seinen Homologen erzielten Resultate nicht etwa unserer Methode zu arbeiten ihre Entstehung verdanken, seien die Versuche mit stärkeren Säuren hier mitgetheilt.

¹⁾ Es wäre sehr wünschenswerth, wenn diese Versuche unter Anwendung der verbesserten Methoden, die in den letzten Jahren namentlich von Nernst und Abegg, sowie von Mejer Wildermann ausgearbeitet worden sind, wiederholt würden. Gewiss würden auf diese Weise noch manche Gesetzmässigkeiten gefunden werden.

6. *o*-Nitrophenol.

o-Nitrophenol ist eine weit stärkere Säure als Phenol und seine Homologen. Während die Affinitätsgrösse des *m*-Kresols z. B. zu $0.17 \cdot 10^{-7}$ gefunden wurde, ist die des *o*-Nitrophenols $0.43 \cdot 10^{-61}$). Die Alkalisalze zeigen in Folge dessen eine weit geringere Hydrolyse. Dies zeigt sich auch durch die kryoskopischen Versuche. Zur Verwendung kam die Lauge I, sowie eine Lauge von der Normalität 0.541.

Versuch mit der Lauge I 20 ccm entsprechen 1.2927 g <i>o</i> -Nitrophenol		Versuch mit der 0.541 norm. Lauge 20 ccm entsprechen 1.504 g <i>o</i> -Nitrophenol	
Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.1250	0.000	0.3326	—0.019
0.6842	0.006	0.4354	—0.020
1.2924	0.027	0.7962	—0.020
		1.1954	0.000
		1.4078	+0.011

Bei der schwächeren Lauge ist gar keine Gefrierpunktsdepression wahrnehmbar, bei der stärkeren Anfangs eine kleine Erniedrigung, die schliesslich wieder verschwindet und in eine Erhöhung übergeht. Aus den Versuchen mit Lauge I lässt sich *i* berechnen. Dasselbe beträgt 1.82, ist also kleiner als *i* für die Natronlauge 1.86.

Zum Vergleich wurde auch das Molekulargewicht des *o*-Nitrophenolnatriums, das leicht rein erhalten werden kann, bestimmt.

Wassermenge 20.9 g. Molekulargewicht 161.				
Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Molekulargewicht	<i>i</i>
0.2047	0.979	0.223	82.9	1.94
0.4609	2.205	0.488	85.4	1.88
0.6970	3.335	0.728	87.0	1.85
1.1643	5.571	1.192	88.3	1.82

Die so erhaltenen Werthe stimmen mit dem auf die andere Weise gewonnenen überein.

Noch seien bei dieser Gelegenheit einige Molekulargewichtsbestimmungen des *m*-Nitrophenolnatriums, $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, mitgetheilt. *m*-Nitrophenol ist eine viel schwächere Säure als *o*-Nitrophenol. Die Affinitätsconstante ist nach Bader $0.89 \cdot 10^{-7}$. In Folge dessen muss auch die Hydrolyse des Natronsalzes stärker sein, was auch daraus hervorgeht, dass sich *m*-Nitrophenol nach Bader's Angabe nicht scharf mit Barytwasser und Phenolphthalein titrieren lässt, im Gegensatz zu den *o*- und *p*-Isomeren. In Uebereinstimmung damit erhält man bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung grössere *i*-Werthe als beim *o*-Nitrophenolnatrium.

¹⁾ Bader l. c.

Molekulargewichtsbestimmung von *m*-Nitrophenolnatrium.

Wassermenge 20.4 g. Berechnetes Molekulargas 161.

Gewicht der Substanz	Wasserfreie Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Molekulargewicht	i
0.3936	0.3217	1.572	0.363	82.2	1.96
0.5619	0.4592	2.240	0.505	83.8	1.92
0.8950	0.7315	3.558	0.798	85.4	1.89

7. Chinonoxim.

Chinonoxim ist eine noch stärkere Säure als *o*-Nitrophenol. Nach den Bestimmungen von Trübsbach¹⁾ ist seine Affinitätsconstante $0.75 \cdot 10^{-6}$.

Versuche mit der Natronlauge I.

20 ccm entsprechen 1.1439 g Chinonoxim.

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.1411	0.022	0.0761	0.002
0.3166	0.040	0.1999	0.012
0.5710	0.073	0.6127	0.078
0.9628	0.150	1.0045	0.178
1.1762	0.208	1.1491	0.208

$$i = 1.62.$$

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm entsprechen 1.525 g Chinonoxim.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.3598	0.000	0.3432	0.000
0.6583	0.060	0.6383	0.042
0.9502	0.138	0.9282	0.119
1.3020	0.249	0.2819	0.240
1.5308	0.312	1.5267	0.312

$$i = 1.55.$$

Um festzustellen, dass die verhältnissmässig geringe Dissociation des Chinonoximnatriums nicht dem Natriumsalz allein, sondern den Chinonoximsalzen im Allgemeinen zukommt, wurden noch Versuche mit Kalilauge angestellt. Die Lauge, die kohlenensäurefrei war, besass die Normalität 0.392, ihr Gefrierpunkt war -1.388° , $i = 1.87$.

20 ccm entsprechen 0.9638 g Chinonoxim.

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.3990	0.042	0.3676	0.032
0.6628	0.107	0.6996	0.110
0.8970	0.179	0.9582	0.138

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 727.

Aus dem letzten Werth der zweiten Reihe findet man für Chinonoximkalium

$$i = 1.62,$$

also denselben Werth, wie für das Natriumsalz in der verdünnteren Lösung.

8. β -Naphtochinon- α -oxim.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes wurde mit Kalilauge gearbeitet.

20 ccm der Kalilauge entsprechen 1.355 g Naphtochinonoxim.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.1433	0.010
0.4284	0.030
0.7523	0.070
1.1132	0.150
1.2349	0.182

Das Naphtochinonoxim schliesst sich demnach in seinem Verhalten dem Chinonoxim vollständig an.

9. Oxyazobenzol.

Versuch mit Lauge I.
20 ccm entsprechen 1.841 g Oxy-
azobenzol.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.5143	0.024
1.1817	1.196
1.7049	0.399
1.8663	0.450

$$i = 1.34$$

Versuch mit Lauge II.
20 ccm entsprechen 2.4512 g Oxy-
azobenzol.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts- erhöhung
0.5424	0.015
0.8545	0.087
1.2704	0.220
1.8939	0.481
2.4513	0.741

$$i = 1.19$$

Versuch mit 0.392 norm. Kalilauge.
20 ccm entsprechen 1.551 g Oxyazobenzol.

Gewicht der Substanz	Depression
0.4091	0.014
0.8737	0.108
1.2888	0.238
1.5538	0.328

$$i = 1.43$$

Oxyazobenzolsalze zeigen demnach eine noch geringere Disso-
ciation als Chinonoximsalze, die mit wachsender Concentration rasch
abnimmt. Es wäre interessant, die Leitfähigkeit des Oxyazobenzol-
natriums zu bestimmen, um zu sehen, ob die elektrolytische Disso-
ciation wirklich so klein ist, oder ob andere Gründe (Polymerisirung)
mitwirken, dass die Werthe von i so niedrig ausfallen.

Im Anschluss an das Oxyazobenzol wurde noch Benzolazo-*p*-kresol als Repräsentant der *o*-Oxyazokörper untersucht. In 20 ccm einer 0.479 norm. Natronlauge, denen 2.029 g Azokörper äquivalent sind, wurden 0.132 g eingetragen. Die Lauge färbte sich zwar intensiv, aber der grösste Theil des Körpers löste sich nicht auf. Der Gefrierpunkt blieb ungeändert.

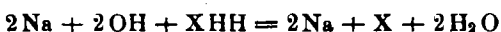
Ganz ähnlich verhält sich Phenoldisazobenzol. In 20 ccm der Lauge II, denen 3.739 g äquivalent sind, wurden 0.1907 g eingetragen. Auch hier blieb der grösste Theil ungelöst, während sich die Lauge intensiv färbte; ein Beweis, dass in der Lösung Salzbildung eingetreten war. Der Gefrierpunkt sank um 0.02°.

Endlich wurde noch Benzolazoacetessigaldehyd in gleicher Weise untersucht. Auch hier wurde nur ein ganz geringer Theil gelöst.

Diese Körper sind also äusserst schwache Säuren, die zwar Salze zu bilden im Stande sind, doch werden dieselben durch Wasser fast vollständig in Säure und Base gespalten. Das ist doch jedenfalls eine Hydrolyse, die diejenige der Salze von Blausäure, Phenol und Borsäure erheblich übertrifft.

Die Versuche mit *o*-Nitrophenol, Chinonoxim und Oxyazobenzol zeigen, dass die Salze dieser stärkeren Säuren in wässriger Lösung eine erhebliche geringere Gefrierpunktsdepression bewirken, als die des Phenols und seiner Homologen, Depressionen, die kleiner sind, als die durch eine äquivalente Menge Natriumhydroxyd hervorgerufenen. Mit wachsender Concentration werden, im Gegensatz zu den Salzen der schwächeren Säuren, die Depressionen kleiner. Die Salze der Naphtole, die etwas stärkere Säuren sind, als die Phenole der Benzolreihe, zeigen ein Verhalten, das sie als zwischen den beiden Gruppen stehend charakterisirt. Jedenfalls ist nun bewiesen, dass die kryoskopische Methode die Hydrolyse binärer Elektrolyte gut nachzuweisen vermag.

Ich gehe nun zu den Salzen bivalenter schwacher Säuren über. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den monovalenten. In die Natronlösung von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt wurde successive die Säure eingetragen, bis die zur Bildung des secundären Salzes, in einigen Fällen auch, bis die zur Bildung des primären Salzes erforderliche Menge erreicht war. Nach jeder Eintragung wurde der Gefrierpunkt bestimmt. Das Eintragen der Säure bewirkte in allen Fällen, in welchen die Bildung secundärer Salze stattfand, eine starke Steigung des Gefrierpunktes. Dies erklärt sich dadurch, dass mit der Bildung des secundären Salzes eine Verringerung der Ionenzahl verknüpft ist. Wenn die zweibasische Säure auf eine Alkalilösung nach der Gleichung:



einwirkt, so sinkt die Ionenzahl von 4 ($2\text{Na} + 2\text{OH}$) auf 3 ($2\text{Na} + \text{X}$). Für jedes eingetragene Molekül Säure verschwinden also zwei OH-Ionen. Der Gefrierpunkt wird demnach steigen und zwar um ebensoviel, als der Gefrierpunkt von Wasser durch Auflösen derselben Menge Säure erniedrigt wurde. Man findet also die Gefrierpunktserhöhung δ nach der Formel

$$\delta = \frac{1890g}{w \cdot m},$$

worin g das Gewicht der zweibasischen Säure, w das Gewicht des Wassers und m das Molekulargewicht der Säure bedeutet. Die kleine Menge Wasser, die der Salzbildung entspricht, kann als sehr klein vernachlässigt werden. Erleidet das secundäre Salz eine stärkere Hydrolyse, so fallen die gefundenen Gefrierpunktserhöhungen kleiner aus, als die berechneten. Aus der Differenz der berechneten und der gefundenen Gefrierpunktserhöhung lässt sich die Hydrolyse berechnen.¹⁾ Auffälliger Weise treten die abnormen Wirkungen der Hydrolyse auf den Gefrierpunkt, die bei den monovalenten Phenolen beobachtet wurden, wie es scheint, hier nicht auf. Der Grund mag vielleicht darin liegen, weil die Hydrolyse aus dem secundären Salz hauptsächlich das primäre Salz, also wieder einen Elektrolyten erzeugt und Nichtelektrolyte in der Lösung so gut wie gar nicht vorkommen.

Um die i -Werthe für die Salze zu finden, verfährt man am einfachsten so, dass man die Differenz der Gefrierpunktserniedrigung Δ , die das Natron im Wasser hervorbringt, und der Gefrierpunktserhöhung δ , die durch Eintragen der zur vollständigen Salzbildung nöthigen Menge der Säure durch $1.89 \frac{n}{2}$ dividirt. n ist die Normalität der Lauge; da die Normalität des secundären Salzes den halben Werth hat, ist durch 2 zu dividiren. Die Formel ist dann

$$i = \frac{\Delta - \delta}{0.945 n}$$

Zunächst haben wir die drei Dioxybenzole untersucht. Da die alkalischen Lösungen derselben sich an der Luft verändern, wurde während des Versuchs ein continuirlicher Strom von gereinigtem Wasserstoffgas durch den Apparat geleitet. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel färbten sich die Flüssigkeiten fast gar nicht.

¹⁾ Nach dieser Methode, die Basicität von Säuren zu bestimmen, sind noch andere, als die hier besprochenen Substanzen untersucht worden, so z. B. die *s*-Trinitrobenzoesäure, worüber demnächst berichtet werden soll. Hantzsch hat auf dieselbe Weise die Basicität der normalen Diazobenzolsulfosäure festgestellt (diese Berichte 27, 2009).

10. Resorcin.

Versuche mit der Natronlauge I.

Erforderlich 0.5115g Resorcin.

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.0454	0.058	0.039	0.1068	0.112	0.092
0.1073	0.110	0.092	0.2701	0.271	0.232
0.2476	0.250	0.213	0.4103	0.411	0.353
0.3687	0.343	0.317	0.5051	0.464	0.435
0.5100	0.456	0.436			

Aus dem letzten Werth der ersten Reihe ist i berechnet für das Binatriumresorcin, indem die Differenz von 1.628 und 0.456, also 1.172, durch $0.945 \times 0.465 = 0.439$ dividirt wurde.

$$i = 2.67.$$

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm erfordern zur Bildung des sec. Salzes 0.6809 g Resorcin.

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.1106	0.120	0.95	0.2078	0.214	0.179
0.3184	0.291	0.274	0.3830	0.375	0.330
0.5076	0.476	0.437	0.5636	0.546	0.534
0.6826	0.609	0.587	0.6777	0.610	0.582

$$i = 2.60.$$

11. Hydrochinon.

Versuche mit der Natronlauge I.

20 ccm erfordern 0.5115 g Hydrochinon zur Bildung des sec. Salzes.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe.		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.1947	0.171	0.167	0.1168	0.111	0.101
0.3251	0.290	0.281	0.3079	0.290	0.265
0.5078	0.439	0.437	0.9768	0.410	0.402
			0.5111	0.444	0.439

$$i = 2.70.$$

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm erfordern zur Bildung des sec. Salzes 0.6809 g Hydrochinon.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2064	0.203	0.178	0.1899	0.173	0.163
0.4152	0.392	0.357	0.4946	0.425	0.409
0.6761	0.590	0.583	0.6830	0.591	0.588

$$i = 2.63.$$

12. Brenzcatechin.

Während Resorcin und Hydrochinon Erhöhungen des Gefrierpunkts bewirken, die mit den theoretischen nahezu zusammenfallen, verhält sich Brenzcatechin ganz anders. Die Erhöhungen bleiben hier, je mehr Brenzcatechin man in das Natron einträgt, immer mehr gegen die Theorie zurück. Das Brenzcatechin bildet also vorzugsweise primäres Salz, das secundäre erleidet eine starke hydrolytische Spaltung. Dies stimmt auch mit den calorimetrischen Bestimmungen der Neutralisationswärme überein. Die Neutralisationswärme von 1 Mol. Resorcin, resp. Hydrochinon mit 2 Mol. Natron ist angenähert doppelt so gross, wie die Neutralisationswärme mit einem Mol. Natron. Brenzcatechin hingegen giebt bei der Ueberführung ins primäre Salz 6260 ca, bei der Ueberführung ins secundäre Salz dagegen nur ein Plus von 1410 ca¹⁾. Das zweite Hydroxyl theiligt sich also nur wenig bei der Salzbildung. Diese Erscheinung ist jedenfalls auf die Orthostellung der Hydroxyle zurückzuführen. Ostwald²⁾ hat ja bei den Dicarbonsäuren nachgewiesen, dass sie bei benachbarter Stellung der Carboxyle in wässriger Lösung bis zu sehr starken Verdünnungen hauptsächlich nur an einem der beiden Carboxyle elektrolytisch dissociirt sind. Nach Trevor³⁾ und Tower⁴⁾ wirken die primären Salze von Dicarbonsäuren um so schwächer sauer, je näher die Carboxylgruppen zu einander stehen. Eine ähnliche Beeinflussung durch die benachbarte Stellung hat Bredig⁵⁾ bei den secundären salzsauren Salzen von Diaminen wahrgenommen.

In folgender Tabelle gebe ich die Resultate, die wir mit Brenzcatechin erhalten haben.

Versuch mit einer 0.4225 norm. Natronlauge.

Gefrierpunkt — 1.495°.

20 ccm erfordern 0.486 g.

Brenzcatechin zur Bildung des Dinatriumsalzes		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.0838	0.070	0.072
0.2010	0.115	0.173
0.3181	0.165	0.278
0.4600	0.185	0.395

i (approximativ) = 3.3.

Aus diesen Werthen lässt sich, wenn man die jedenfalls geringere Hydrolyse des Monosalzes vernachlässigt, die Gleichgewichtsconstante für den Process:

$\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$
berechnen.

¹⁾ Berthelot und Werner, Compt. rend. 100, 586.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 553.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 321.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 35.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 315.

Hierfür gilt die Beziehung.

$$\frac{\text{Mononatriumsalz} \times \text{freies Natron}}{\text{Binatriumsalz} \times \text{Wasser}} = K$$

Die Menge des Mononatriumsalzes in Grammmoleküle x ist proportional der Differenz zwischen der berechneten Gefrierpunkterhöhung $\delta_{\text{ber.}}$ und der gefundenen $\delta_{\text{gef.}}$ u. z. ist

$$x = \frac{\delta_{\text{ber.}} - \delta_{\text{gef.}}}{1.89} \quad 1)$$

Nennt man die Gesamtmenge Natron, in unserm Fall 0.4225, a , die jeweilig eingetragene Menge Brenzcatechin (in Grammmolekülen) b , so ist die Menge Binatriumsalz $b - x$, das vorhandene freie Natron $a - 2b + x$. Daher ist die Gleichgewichtsconstante K , wenn man die Wassermenge constant setzt, durch folgende Gleichung bestimmt.

$$K = \frac{x(a - 2b + x)}{b - x}$$

Bei der Berechnung wurde die erste Bestimmung wegen der zu kleinen Differenz zwischen beobachteter und berechneter Erhöhung (0.002) als zu unsicher weggelassen. Die drei übrigen gaben folgende Werthe:

$$a = 0.4225.$$

$\delta_{\text{ber.}} - \delta_{\text{gef.}}$	x	b	K
0.058	0.0307	0.0914	0.137
0.113	0.0598	0.1446	0.136
0.210	0.1111	0.2091	0.131

$$K = 0.135. \quad 2)$$

Eine Lösung, die 0.1 Grammmoleküle Binatriumbrenzcatechin im Liter enthält, wäre demnach bei ca. -1° zu 67 pCt. in Mononatriumsalz und Natriumhydroxyd gespalten, bei höherer Temperatur wäre die Spaltung noch weiter vorgeschritten. Das ist wiederum eine Hydrolyse, die entschieden stärker ist als die der Alkalisalze von Blausäure, Phenol und Borsäure.

¹⁾ Hierbei ist, wie auch bei den übrigen Berechnungen, ein Factor nicht berücksichtigt, nämlich der Rückgang der Dissociation durch die Anwesenheit mehrerer gleichioniger Elektrolyte. Dieser dürfte indessen in diesen Fällen nicht so gross sein, dass er die Versuche merklich beeinflussen könnte.

²⁾ Dass die K -Werthe fast vollständig gleich gross ausgefallen sind, ist ein Zufall. Die Genauigkeit der Methode ist in Wirklichkeit nicht so gross.

13. Dinitrosoresorcin, $C_6H_2O_2(NO H)_2 + H_2O^1$.

Versuch mit der Lauge II.			Versuch mit 0.392 norm. Kalilauge.		
20 ccm erfordern 1.151 g Dinitrosoresorcin.			20 ccm erfordern 0.729 g Dinitrosoresorcin.		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.4128	0.309	0.210	0.1299	0.094	0.066
0.8530	0.646	0.433	0.3662	0.278	0.186
1.1372	0.849	0.578	0.5076	0.388	0.257
$i = 2.19.$			0.6428	0.480	0.327

Das Dinitrosoresorcin giebt demnach, ähnlich wie die monovalenten Chinonoxime, eine beträchtlich grössere Gefrierpunktserhöhung, als berechnet. Der Dissociationsgrad des Binatriumsalzes ist also verhältnissmässig klein.

14. Mononitrosoresorcin, $C_6H_3O < \begin{smallmatrix} OH \\ NOH \end{smallmatrix} + H_2O$.

Dieser Körper muss einerseits die Eigenthümlichkeit der Chinonoxime, andererseits die der Phenole zeigen. Dies hat sich auch bei den Versuchen ergeben. Wir verfahren beim Mononitrosoresorcin so, dass wir nach dem Eintragen der zur Bildung des Dinatriumsalzes erforderlichen Menge Substanz noch so viel in der Lauge lösten, bis ein Molekül Nitrosoresorcin auf ein Molekül Natrou vorhanden also eine Lösung des Mononatriumsalzes entstanden war.

Versuche mit der Natronlauge I.

20 ccm erfordern 0.73 g Nitrosoresorcin + aq zur Bildung des Dinatriumsalzes.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe.		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2922	0.235	0.176	0.4450	0.319	0.268
0.3653	0.260	0.220	0.5883	0.439	0.354
0.5827	0.410	0.351	0.6837	0.510	0.411
1.1723	0.313	0.270	0.9006	0.413	0.338
1.4593	0.313	0.002	1.2037	0.330	0.155

Zur Berechnung von i für das Dinatriumsalz wurde die theoretische Menge 0.73 genommen, für welche sich durch Interpolation die Gefrierpunktserhöhung 0.540° ergibt. Aus dem letzten Werth der ersten Reihe wurde i für das Mononatriumsalz berechnet.

i für Dinatriumsalz . . . = 2.48

i „ Mononatriumsalz . . . = 1.50

Die Gefrierpunkte steigen anfangs stärker an, als der Theorie entspricht, doch sind die Differenzen nicht so gross, wie beim Di-

¹⁾ Bei diesem Körper wie auch beim Mononitrosoresorcin ist das Mol. Krystallwasser bei der Berechnung als zum Nitrosokörper zugehörig angenommen worden.

nitrosoresorcin. Wenn die für das Dinatriumsalz berechnete Menge Substanz überschritten ist, so sinkt der Gefrierpunkt wieder, doch nicht mehr bis zum anfänglichen Werth. Der i -Werth für das Mononatriumsalz entspricht dem des Chinonoxims, so dass man daraus schliessen kann, dem Mononatriumsalz komme die Formel $C_6H_3O < \begin{smallmatrix} OH \\ NONa \end{smallmatrix}$, nicht aber $C_6H_3O < \begin{smallmatrix} ONa \\ NOH \end{smallmatrix}$ zu.

Versuche mit der Natronlauge II.

20 cem erfordern 0.9718g Nitrosoresorcin + aq zur Bildung des Dinatriumsalzes.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe.		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2475	0.190	0.149	0.3758	0.264	0.226
0.8387	0.600	0.505	0.7315	0.516	0.441
0.9104	0.622	0.548	0.9603	0.669	0.578
1.1187	0.590	0.496	1.2232	0.564	0.424
1.5561	0.480	0.233	1.6301	0.480	0.189
1.9486	0.480	0.000	1.9486	0.480	0.000

i für das Dinatriumsalz . . . = 2.46¹⁾

i » » Mononatriumsalz . . = 1.41

Für sec. Dinitrosoresorcinnatrium ist für dieselbe Concentration $i = 2.19$ gefunden, für Binatriumresorcin ist $i = 2.60$. In dem Werth für das Dinatriummononitrosoresorcin (2.46) kommt der Charakter des Mononitrosoresorcins als Chinonoxim und als Phenol deutlich zum Ausdruck.

Im Anschluss an diese Chinonoxime haben wir noch einige Oxyazokörper u. z. *p*-Azophenol, *o*-Azophenol und *p*-Benzolazoresorcin untersucht. Während das Oxyazobenzol sich in seinem Verhalten in alkalischer Lösung den Chinonoximen anschloss, zeigen die erwähnten zweibasischen Oxyazokörper nicht den starken Rückgang der elektrolytischen Dissociation, wie Dinitrosoresorcin und Mononitrosoresorcin, vielmehr schliessen sie sich eher dem Resorcin und Hydrochinon an. Die gefundenen Gefrierpunktserhöhungen bleiben sogar etwas hinter den berechneten zurück. Ich gebe die Einzelheiten der Versuche nicht und will nur noch bemerken, dass *p*- und *o*-Azophenol sich zwar in der zur Bildung des Binatriumsalzes nöthigen Menge Natron vollständig auflösen, dass aber eine grössere Menge der Oxyazokörper, in der Kälte wenigstens, nicht gelöst wird. Das primäre Salz bildet sich also unter diesen Umständen nicht. *p*-Benzolazoresorcin vermag ein schwerlösliches primäres Salz zu bilden. Von unseren Versuchen führe ich nur noch zwei an, die ein auffälliges Resultat gegeben haben.

¹⁾ Berechnet aus dem dem Natron äquivalenten Gewicht des Nitrosoresorcins (0.9718 g) und der durch Interpolation gefundenen Gefrierpunkterhöhung 0.676°.

Sie beziehen sich auf das Nitrosobenzolazoresorcin und das Benzolazonitrosoresorcin, die v. Kostanecki¹⁾ dargestellt hat. Ersterer Körper entsteht aus Benzolazoresorcin durch Nitrosirung, letzterer aus Nitrosoresorcin durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid.

15. Nitrosobenzolazoresorcin.

10 ccm der Lauge I erfordern zur Bildung des Dinatriumsalzes 0.565 g.

Gewicht der Substanz	Beobachtete Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.0912	0.091	0.071
0.2259	0.211	0.171
0.3615	0.380	0.282
0.5597	0.633	0.436

i für das Dinatriumsalz = 2.31.

Bei weiterem Eintragen schied sich das schwerlösliche primäre Salz aus. Die Verbindung verhält sich demnach als ausgesprochene zweibasische Säure und schliesst sich im Rückgang der elektrolytischen Dissociation an das Dinitrosoresorcin an.

16. Benzolazonitrosoresorcin.

20 ccm der Lauge I erfordern 1.13 g zur Bildung des Dinatriumsalzes, 2.26 g zur Bildung des Mononatriumsalzes.

Gewicht der Substanz	Beobachtete Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Beobachtete Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2176	0.010	0.085	1.4445	0.128	0.318
0.4139	0.039	0.161	1.8737	0.190	0.150
0.7029	0.050	0.274	2.2595	0.244	0.000
1.1272	0.092	0.439			

Die Verbindung verhält sich demnach gar nicht als zweibasische, sondern ganz ausgeprägt als einbasische Säure, und zwar schliesst sie sich in dem Ansteigen der Gefrierpunkte vollständig den Chinonoximen an. Der saure Charakter ist durch die Isonitrosogruppe bedingt. i für das primäre Salz ist 1.57, also fast derselbe Werth, der für Chinonoximnatrium in derselben Concentration gefunden wurde.

Der Unterschied im Verhalten der beiden Isomeren erklärt sich dadurch, dass Nitrosobenzolazoresorcin ein Paraoxyazokörper, Benzolazonitrosoresorcin hingegen ein Orthooxyazokörper ist. Wie verschiedenartig sich diese zwei Körperklassen gegen Alkalien verhalten, ist ja allgemein bekannt. Aus den oben gegebenen Versuchen mit Oxyazobenzol und Benzolazo-*p*-kresol kann man den Unterschied scharf erkennen. Benzolazonitrosoresorcin wird bei Ausschluss des Wassers wohl ein Binatriumsalz liefern können, durch Wasser wird dieses aber jedenfalls vollständig zerlegt werden.

Amsterdam, im April 1896.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3109.