

280. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs. VI.¹⁾Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs,
im homogenen flüssigen und gasförmigen Zustande.[Nach Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 577 (1898) für die »Berichte« bearbeitet
vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Inhalt: Einleitung. — I. Salpetrige Säure und Salpetersäure, Nitrite, Nitrate und Nitrokohlenwasserstoffe. — II. Hydrazine und Diazoverbindungen. — III. Azoxyalphyle. — IV. Nitrosalkylamine und Nitrosacylamine. — V. Nitramine und Nitramide. — VI. Stickoxydul, molekularer Stickstoff und Sauerstoff. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Frage, welche Constitutionsformeln den Stickstoffsauerstoffverbindungen zugeschrieben werden sollen, steht gegenwärtig im Vordergrunde des chemischen Interesses, und sie hängt nahe zusammen mit dem wichtigen und so lebhaft discutirten Problem der Diazokörper. Auf dem Wege, welchen die Forschung bisher eingeschlagen hat, ist es noch nicht möglich gewesen, zu gesicherten Resultaten zu gelangen, und selbst die einfachsten Fragen, wie z. B. die nach der Constitution der Salpetersäure, sind noch vollständig offen. Unter diesen Umständen durfte es wohl als nützlich erscheinen, hier auch einmal mit anderen Methoden einzutreten und die Hülfsmittel, welche die zu solchen Zwecken jetzt hinreichend entwickelte Spectrochemie darbietet, an den vorliegenden Aufgaben zu versuchen.

Der Gegenstand dieser Abhandlung ist die Untersuchung der homogenen flüssigen und gasförmigen Stickstoffsauerstoffverbindungen, eine folgende wird sich mit Lösungen beschäftigen. Durch diese Arbeiten konnte eine Reihe wichtiger Fragen zu einer den gegenwärtigen Anforderungen der Wissenschaft genügenden Beantwortung gebracht werden. Andere der schwebenden Probleme, wie das der Diazoverbindungen, konnten in Angriff genommen werden, und es ist zu erwarten, dass eine Fortsetzung der Versuche in der eingeschlagenen Richtung zu einem bestimmten Abschlusse führen wird. Ferner hat sich aber das bedeutungsvolle Resultat ergeben, dass gerade bei den einfachsten Stickstoffverbindungen die herrschende, auf den Valenzbegriff aufgebaute Structurlehre unfähig ist, das physikalische und chemische Verhalten zu veranschaulichen, d. h. in einer Constitutionsformel zum Ausdruck zu bringen.

¹⁾ Frühere Abhandlungen in diesen Berichten: 26, 806, 2508 (1893); 28, 2388, 2393, 2399 (1895); 30, 158, 162, 816 (1897).

I. Salpetrige Säure und Salpetersäure, Nitrite, Nitrates und Nitrokohlenwasserstoffe.

Vergleicht man die (in der ausführlichen Abhandlung festgestellte) Molekular-Refraction und -Dispersion der Nitroparaffine mit den entsprechenden Constanten der isomeren Alkylnitrite, so ergiebt sich die bedeutsame Thatsache, dass diese Isomeren in allen Fällen heterospectrisch sind, und zwar erweisen sich die Constanten des Nitrits ausnahmslos als die höheren.

Die *Atomfolge* der Nitrokohlenwasserstoffe und der Alkylnitrite kann aus deren chemischen Umsetzungen als gesichert betrachtet werden, und zwar:

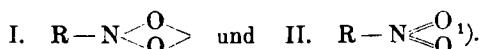


Es mag hier aber noch besonders betont werden, dass die Synthese keinerlei Aufschluss über die Natur dieser beiden Arten von Verbindungen liefert. Denn beide entstehen gleichzeitig aus denselben Reagentien (Silbernitrit und Jodalkyl) und die Nitrokohlenwasserstoffe ausserdem vermittels der Salpetersäure, von welcher man bisher allgemein annimmt, dass sie von der salpetrigen Säure verschieden constituiert ist.

Nimmt man nun für die Alkylnitrite die unter allen Formeln einfachste und wahrscheinlichste



als gegeben an, so bleiben für die Nitrokohlenwasserstoffe vorzugsweise zwei Structurformeln in Betracht zu ziehen, nämlich:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden konnte bisher nicht getroffen werden, während das optische Verhalten gerade hier, wo alle anderen Methoden versagt haben, eine unzweideutige Antwort giebt. — Da nämlich die gesammten Constanten der Alkylnitrite grösser sind, als die entsprechenden der isomeren Nitroalkyle, so folgt

¹⁾ Auf die Formeln $R'CH-N-OH$ oder $R'CH=N\begin{array}{c} OH \\ \swarrow \\ O \end{array}$, von denen

übrigens die letztere durch das optische Verhalten gänzlich ausgeschlossen wäre, braucht hier nicht eingegangen zu werden. Denn derartige Gruppierungen können nur in Betracht kommen für die Salze oder für die labile Form der in zwei Modificationen bekannten Alphynitromethane (Hantzsch, diese Berichte 29, 700 und 2251 [1896]). Im Vorliegenden handelt es sich aber allein um die freien und nur in einer Form existirenden, stabilen Nitroparaffine und Nitroalphyne, für welche eine der obigen, dem labilen Zustande entsprechenden Formeln anzunehmen kein Anlass, beim Trichlornitromethan und den Nitroalphylen sogar keine Möglichkeit vorhanden ist.

bieraus unmittelbar, dass die letzteren Körper nur die unter I angegebene Structur besitzen können, welche nach allen Principien der Spectrochemie die kleinere Molekular-Refraction und -Dispersion verlangt. Das Schema II ist ausgeschlossen, weil es in Hinblick auf die zwei doppelt gebundenen Sauerstoffatome und das fünfwertige Stickstoffatom grössere optische Werthe als die Nitrite fordern würde.

Auch den Nitroalphylen kann nicht das Structurschema $\text{Alph}-\text{N}=\text{O}$ zugeschrieben werden, obwohl sie höhere optische Aequivalente für NO_2 als die Nitroalkyle zeigen. Denn in solchem Falle müssten die Refractionswerthe der NO_2 -Gruppe sehr viel höher sein, als diejenigen des Complexes $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ in den Alkylnitriten, und zwar aus drei in gleichem Sinne wirkenden Umständen, nämlich 1) wegen der Gegenwart zweier doppelt gebundener Sauerstoffatome, 2) des pentavalenten Stickstoffs, 3) der unmittelbaren Verkettung des Stickstoffs mit einem ungesättigten Kohlenstoffatom (Alphyl). That-sächlich erreichen aber die Refractionsäquivalente des Nitrocomplexes der Nitroalphylen noch nicht einmal die optischen Werthe der Nitritgruppe. Es liegt demnach gar kein Anlass vor, an der Structurgleichheit der Nitroparaffine und Nitroalphylen zu zweifeln. Die ungleichen Werthe dieser Beiden röhren unzweifelhaft nur her von dem bekannten erhöhenden Einflusse directer Nachbarschaft des Stickstoffs und der Alphyle.

Was nun die Constitution der salpetrigsauren Salze anbelangt, so hat man immer eine gewisse Unsicherheit in dem Umstaude gefunden, dass dieselben neben Alkylnitriten auch Nitroalkyle bilden. Aus Kaliumnitrit und Chloressigsäure entsteht sogar ausschliesslich Nitromethan (Kolbe), ebenso aus Jodmethyl und Silbernitrit. Das letztere Salz liefert mit Jodäthyl zu gleichen Theilen Nitroäthan und Aethylnitrit, während bei Anwendung der höheren Alkyljodide die Menge der Nitroverbindungen immer mehr zurücktritt und der Salpetrigsäureester überwiegt.

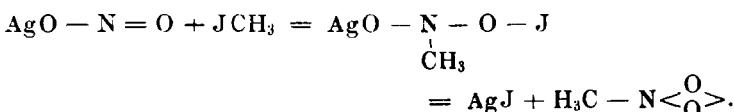
Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist angenommen worden, dass sich das Silbernitrit als ein Gemenge von $\text{AgO}-\text{NO}$ und $\text{Ag}-\text{NO}_2$ verhält, oder dass die Gruppe $-\text{O}-\text{NO}$ sich in statu nascendi partiell zu $-\text{NO}_2$ umlagert, und es sind auch noch andere, ebenso wenig begründete Vermuthungen aufgestellt worden. Keine dieser Annahmen ist indessen im Stande, das Hauptsächlichste und Merkwürdigste dieser Vorgänge, nämlich ihren quantitativen Verlauf: die ausschliessliche Bildung des Nitromethans und das successive Zurücktreten der Nitroverbindungen bei Anwendung höherer Alkyljodide, verständlich zu machen.

Eine einfache Erklärung bietet sich nun auf Grund der folgenden Ueberlegungen und der auf der Hand liegenden Thatsache, dass bei

diesen Vorgängen gar nicht die Constitution des Metallnitrits maassgebend ist, sondern die specifische Natur des Alkyls.

Die Reactions-Fähigkeit(-Geschwindigkeit) der Alkyle gegenüber dem Stickstoff ist, wie längst bekannt, am stärksten ausgeprägt bei dem Anfangsglied und wird beim Aufsteigen in der homologen Reihe immer schwächer. Jodmethyl wirkt auf Ammoniak und auf manche Amine explosionsartig, sehr viel schwächer Jodäthyl und so fort. Quantitativ sind diese Bildungsgeschwindigkeiten von Menschutkin¹⁾ in einer mustergültigen Weise untersucht worden. Andererseits ist die Beständigkeit der einmal gebildeten Stickstoffalkylverkettungen sehr gross, sie übertrifft bei den Anfangsgliedern ganz entschieden die Festigkeit der Sauerstoffalkylbindung und scheint auch von dem Gewichte des Alkyls nicht auffallend abhängig zu sein. Messende Versuche hierüber existiren zwar bisher noch nicht, doch hat man keinen Grund, die Stickstoffalkylverkettung im Methylamin für eine erheblich unbeständiger zu halten, als die im Aethylamin und den höheren Homologen, oder die im Trimethylamin für merklich lockerer, als die im Triäthylamin u. s. w. Dagegen ist nach der bekannten, unter van 't Hoff's Auspicien ausgeführten Arbeit von Reicher²⁾ über die Geschwindigkeit der Verseifung, die Haftfestigkeit zwischen Sauerstoff und einem Alkyl bei weitem am geringsten bei dem Methyl, und sie steigt vom Aethyl ab langsam mit wachsendem Alkylgewicht. Wie unter den Estern der organischen Säuren die Methylester weitaus die unbeständigsten sind und die Beständigkeit mit der Grösse des Alkyls zunimmt, so gilt dies auch in Betreff der Nitrate und Nitrite der Alkyle, unter welchen bekanntlich diejenigen des Methyls äusserst leicht zersetzbare Körper sind.

Auf Grund dieser Erwägungen, und mit Zuhilfenahme des Michael'schen Princips, nach welchem in gewissen Fällen chemische Umsetzungen nicht durch einfache Substitution, sondern durch Addition und darauffolgende Abspaltung stattfinden, ergiebt sich nun sehr einfach, dass bei Anwendung von Jodmethyl nur Nitroverbindung aus Silbernitrit gebildet wird:

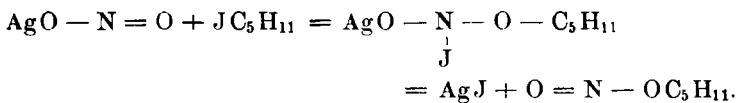


Je mehr aber bei wachsendem Molekulargewicht des Jodids die Concurrenz des Alkyls um den Stickstoff zurücktritt und die Verbindung des Alkyls mit dem Sauerstoff an Beständigkeit zunimmt, um

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 193 (1895).

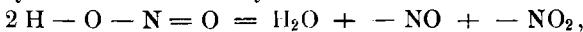
²⁾ Ann. d. Chem. 228, 281 (1885).

so mehr wird von dem Nitrit entstehen müssen, z. B. bei Anwendung von Amyljodid vorwiegend Amylnitrit:



So ergiebt sich denn ganz ungezwungen die Structur der Metallnitrite und Alkynitrite als identisch, und die Constitution der Nitroalkyle wird auch durch die Synthese veranschaulicht.

Wenn wir im Vorstehenden zu dem Resultate gelangten, dass den salpetrigsauren Salzen und Estern die gleiche, durch die Formel $\text{X} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ ausgedrückte Structur zugeschrieben werden darf, so folgt daraus noch keineswegs, dass auch der freien und aus ihren wässrigen Lösungen nicht isolirbaren salpetrigen Säure die Constitution $\text{HO} - \text{N} = \text{O}$ zukommt. Die ausserordentliche Unbeständigkeit dieser hypothetischen Säure erscheint sogar mit einer solchen Structur schwer vereinbar, um so mehr, als die Monohydroxylsäuren, welche wirklich isolirt worden sind, keine Tendenz zur freiwilligen Wasserabspaltung zeigen. Noch auffallender wäre diese Neigung insofern, als auch das sogenannte Anhydrid, N_2O_3 , unbeständig ist, und die Lösungen, in welchen man die Säure von obiger Constitution annimmt, bekanntlich in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zerfallen:

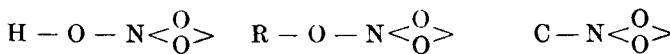


sodass also zwei Moleküle einer einbasischen Säure mit ausgeglichenen Valenzen spontan zwei Spaltungsproducte mit freien Valenzen liefern würden. Die salpetrige Säure ist ferner eine sehr schwache Säure, ihre Lösungen sind keine oder nur äußerst schlechte Leiter, was auch nicht grade zu Gunsten der Existenz eines Ions, $- \text{O} - \text{N} = \text{O}$, und einer Säure, $\text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$, spricht. Eine Structurformel für die freie salpetrige Säure lässt sich aber um so weniger aufstellen, als nicht einmal die empirische Zusammensetzung nachgewiesen ist, welche ebenso gut wie HNO_2 auch $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{OH})_3$ sein könnte, entsprechend dem Ammoniumhydrat und Orthokohlensäurehydrat, $\text{C}(\text{OH})_4$, bei welchen die sehr geringe Leitfähigkeit durch die hydrolytische Spaltung ein und derselben Moleköl erklärt wird. Mit der Hydratformel $\text{N}(\text{OH})_3$ würden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sogenannten salpetrigen Säure mindestens ebenso gut vereinbar sein wie mit der gleich hypothetischen Zusammensetzung HNO_2 .

Wir kommen nun zu dem Problem der Salpetersäure. Um die bisher noch unbekannte Structur derselben festzustellen, bietet sich ein Weg in der Vergleichung der spektrischen Constanten der Gruppe NO_2 in der Salpetersäure und ihren Estern mit den Werthen dieses Atomcomplexes in den Verbindungen der anderen Klassen:

	r_σ	r_{Na}	$r_\gamma - r_\sigma$
NO_2 in der Salpetersäure	7.36	7.35	0.29
NO_2 in Alkylnitraten	7.55	7.59	0.31
NO_2 in Alkylnitriten	7.37	7.44	0.33
NO_2 in Nitroalkylen	6.65	6.72	0.25

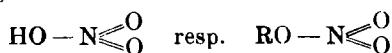
Die Constanten des in der Salpetersäure mit dem Wasserrest $HO -$ und in den Alkylnitraten mit dem Alkoholrest $RO -$ verbundenen Complexes NO_2 stimmen, wie man sieht, durchgehends nahe überein. Vergleicht man dagegen diese Werthe mit den entsprechenden der Nitroalkyle, so ergiebt sich eine auffallende Verschiedenheit. Da nun für die Nitrokohlenwasserstoffe die Structur der Gruppe NO_2 zu $-N<O>$ festgestellt wurde, so folgt aus dem Obigen als nächst liegend der Schluss, dass in der Salpetersäure und deren Estern eine so constituirte Gruppe nicht vorhanden ist. Der Einwand, dass die Werthverschiedenheit der Nitrogruppe in der Salpetersäure und den Alkylnitraten einerseits und in den Nitroparaffinen andererseits auch wohl bei identischer Structur des Complexes NO_2 :



bestehen und daher röhren möchte, dass in einem Falle die Nitrogruppe mit Sauerstoff, im anderen mit Kohlenstoff verbunden ist, konnte durch eine besonders zu diesem Zwecke unternommene, hier nicht wieder zu gebende Untersuchung widerlegt werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde zugleich festgestellt, dass der Uebergang der einfachen Stickstoffsauerstoffbindung $N - O -$, wie sie in dem Hydroxylamin vorkommt, in die sogenannte doppelte $N = O$, ein bedeutendes Anwachsen der optischen Constanten zur Folge hat. Bei den Nitriten ist dasselbe von der nämlichen Grössenordnung wie bei der Ueberführung des Complexes $C - O -$ in $C = O$. Ungefähr derselbe Refractionszuwachs wurde nachgewiesen bei dem Uebergang von dreiwerthigem Amin- in fünfwerthigem Ammonium-Stickstoff, während in Bezug auf die Dispersion der Betrag der wahrscheinlich auch stattfindenden Erhöhung Mangels einschlägiger Beobachtungen bisher noch nicht ermittelt werden konnte.

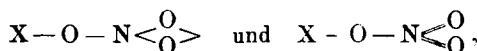
Es kam alsdann die andere für die Salpetersäure und die Nitrate in Betracht gezogene Constitutionsformel



zur Prüfung. Die hier angenommene Gruppe $-N \equiv O$ müsste optisch viel höher bewerthet sein, als der Complex $-N<O>$ der Nitroalkyle, und zwar sowohl wegen der doppelten Bindung beider Sauer-

stoffatome, als auch wegen der hierdurch wirksam werdenden Fünfwerthigkeit des Stickstoffs. In der That sind nun ja auch die Constanten der Gruppe NO_2 in der Salpetersäure und in den Nitraten erheblich grösser, als diejenigen des Complexes NO_2 in den Nitroparaffinen. Ungeachtet dessen wird es aber bei näherer Prüfung doch zweifellos, dass der Complex $\text{N} \leqslant \text{O}$ weder in der Salpetersäure, noch in den Nitraten vorhanden sein kann. Dies ergiebt sich nämlich aus dem Vergleich der Constanten von NO_2 dieser Körper mit den entsprechenden Werthen bei den Nitriten. Die obige Zusammenstellung der Zahlen macht es ersichtlich, dass der Gruppe NO_2 der Alkylnitrite sehr annähernd dieselben optischen Aequivalente zukommen, wie dem in den Alkylnitraten mit den Alkoholresten $\text{RO}-$ und in der Salpetersäure mit dem Wasserrest $\text{HO}-$ verbundenen Complex NO_2 . Es ist aber nach allen Erfahrungen der Spectrochemie undenkbar, anzunehmen, dass der Atomgruppe $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ der Nitrite die nämlichen optischen Werthe zukommen könnten wie dem Complex $-\text{N} \leqslant \text{O}$.

Somit sind beide bisher für die Salpetersäure und die Nitrate in Betracht gezogenen Structurformeln



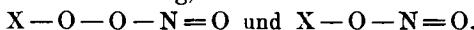
von denen so wenig die eine wie die andere jemals durch Thatsachen gestützt werden konnte, unhaltbar.

Wenn wir uns nun die Frage vorlegen, welcher Umstand die ebenso merkwürdige als unerwartete Thatsache erklären kann, dass der Rest $-\text{ONO}$ der Nitrite und das Radical $-\text{NO}_2$ der Nitrate und der Salpetersäure durchgehends fast ganz gleiche spectrische Aequivalente aufweisen, so bleibt, soweit ich übersehe, nur eine Structurformel übrig, welche dieses Verhalten der Salpetersäure und ihrer Ester zu deuten vermöchte. Man muss nämlich annehmen, dass diesen Verbindungen die Constitution



zukommt. Eine solche Structur würde es unmittelbar verständlich machen, dass der mit dem Rest $\text{X}-\text{O}-$ verbundene Complex $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ der Salpetersäure und ihrer Ester dem identischen Complex der Nitrite optisch äquivalent ist.

Dass die Alkylnitrite sich von den Alkylnitraten nur durch die Differenz eines einfach verketteten Sauerstoffatoms unterscheiden, wie es durch die Formelirung,



ausgedrückt wird, bestätigt sich durch Subtraction der spectrischen Molekularconstanten der Nitrite von denjenigen der entsprechenden

Nitrate, welche Operation Zahlen ergiebt, die mit den spectrischen Aequivalenten des einfach gebundenen Sauerstoffatoms nahe übereinstimmen.

So bleibt nur noch die sehr wichtige Frage zu beantworten, ob die hier aus dem physikalischen Verhalten der Stickstoffverbindungen abgeleitete Structurformel der Salpetersäure mit den chemischen Eigenschaften derselben vereinbar ist.

Als nächst liegend schien sich der Einwand zu ergeben, dass die angenommene Structur der Salpetersäure eine Analogie mit der des Wasserstoffhyperoxyds darbiete, während die Eigenschaften dieses Körpers von denjenigen der Salpetersäure abweichen. Dieser mir von befreundeten Fachgenossen gemachte Einwand hat mir seiner Zeit (1895—97) die Veranlassung gegeben, eine Experimentaluntersuchung des Wasserstoffhyperoxyds und des ihm angeblich analog constituirten Hydrazins: $\text{HO}-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, vorzunehmen. Dabei hat sich denn bekanntlich herausgestellt, dass die physikalischen Eigenschaften des Hyperoxyds ganz besonderer Art und mit der landläufigen, aber völlig hypothetischen Bihydroxylformel absolut unvereinbar sind¹⁾). Da die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds und die der Salpetersäure verschieden ist, was durch die Formelbilder, $\text{HO}=\text{OH}$ ²⁾ und $\text{HO}-\text{ONO}$, veranschaulicht werden kann, so ist es kein Wunder, dass auch das chemische, wie das physikalische Verhalten der beiden Körper abweicht. — Aber selbst wenn den beiden Verbindungen eine analoge Structur, $\text{HO}-\text{OH}$ und $\text{HO}-\text{ONO}$, zukäme, wäre man nicht berechtigt, die Analogie auch auf die chemischen Umsetzungen dieser und der nächst niederen Sauerstoffverbindungen, $\text{HO}-\text{H}$ und $\text{HO}-\text{NO}$, auszudehnen. Folgerungen, wie sie mir in der That entgegen gehalten worden sind, als zum Beispiel: Wasserstoffhyperoxyd ist oxydirbar, Wasser nicht, also sollte bei analoger Constitution auch Salpetersäure oxydirbar sein, Salpetrigesäure dagegen nicht — sind ganz unstatthaft. Zu welchen Verirrungen solche Analogieschlüsse führen können, lässt sich nicht besser illustrieren, als indem man den eben erwähnten noch einen Schritt weiter verfolgt: Wasserstoffhyperoxyd ist gleich constituiert wie Baryumhyperoxyd, Wasser wie Baryumoxyd — woraus aber bekanntlich nicht folgt,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2847; 30, 162.

²⁾ Die von anderer Seite in Betracht gezogene Structurformel, $\text{H}_2\text{O}=\text{O}$, für Wasserstoffhyperoxyd ist aus mehrfachen Gründen unannehmbar, unter anderen auch schon deshalb, weil alsdann dem molekularen Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$ kleinere optische Werthe zukommen würden, als dem Sauerstoff des Hyperoxyds, während thatsächlich das gerade Gegentheil zutrifft und die spectrischen Sauerstoffäquivalente vom Wasser, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, über Wasserstoffhyperoxyd, $\text{HO}=\text{OH}$, zu molekularem Sauerstoff, $\text{O}=\text{O}$, continuirlich anwachsen.

dass Baryumhyperoxyd oxydirbar sein muss, Baryumoxyd nicht. Man darf eben *niemals* vergessen, wie es oftmals geschieht, dass die chemischen Eigenschaften der Körper (und zwar in noch höherem Grade als die physikalischen und insbesondere die optischen) nicht allein von ihrer Structur, sondern auch ganz wesentlich und sogar vorzugsweise von der Qualität ihres Baumaterials abhängen.

Noch einen anderen, sehr charakteristischen und scheinbar schwer wiegenden Einwand, der mir von Fachgenossen, mit denen ich mich in diesen Untersuchungen berieh, gemacht wurde, darf ich nicht übergehen. Es wurde mir nämlich vorgehalten, dass man in der Salpetersäure und in den Nitrokohlenwasserstoffen eine gleichartig constituirte Nitrogruppe annehme, während meine Untersuchungen das Gegentheil ergeben.

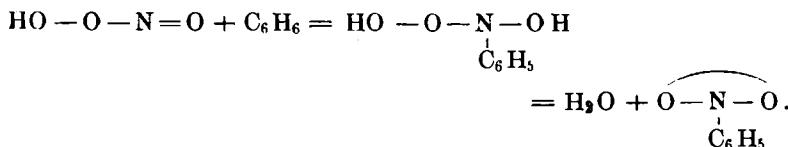
Aber auf welche Thatsachen stützt sich denn die Annahme einer gleichen Structur des Nitrocomplexes in der Salpetersäure und in den Nitrokohlenwasserstoffen? Meines Wissens auf keine andere, als auf die Synthese der Nitrokohlenwasserstoffe mittelst der Salpetersäure. Dieser Bildungsvorgang ist nun aber, genau besehen, in der vorliegenden Frage von gar keiner entscheidenden Bedeutung. Denn dass die Entstehung der Nitrokohlenwasserstoffe mittelst Salpetersäure die Identität des Nitrocomplexes in beiden Fällen mit nichten zu beweisen vermag, geht doch schlagend daraus hervor, dass auch die Nitrite befähigt sind, Nitrokohlenwasserstoffe zu bilden, obwohl den letzteren sicherlich nicht der Nitritcomplex, $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$, zugeschrieben werden kann.

Es lässt sich nun zeigen, dass die hier abgeleiteten Structurformeln, $\text{HO}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$, für die Salpetersäure und $\text{R}-\text{N}<\text{O}>$ für die Nitrokohlenwasserstoffe nicht die geringsten Schwierigkeiten bieten, um die Entstehung der letzteren Körper aus Kohlenwasserstoffen und Salpetersäure zu deuten, und dass man keineswegs genötigt ist, wie es auf den ersten Blick den Anschein haben möchte, zu irgend welchen Atomwanderungen seine Zuflucht zu nehmen.

Die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe werden bekanntlich schon in der Kälte und mittelst concentrirter Salpetersäure gebildet, die aliphatischen dagegen entstehen aus den Paraffinen nur in der Hitze und mit ganz verdünnter Säure. Die Erklärung dieses Unterschieds ergiebt sich ganz einfach auf Grund des Michael'schen Theorems der Addition und Abspaltung, von welchem wir bereits bei der Formulirung der Synthese der Nitroparaffine mittelst Silbernitrit Gebrauch machten.

Man darf nämlich annehmen, dass das Benzol und seine Analogen, als ungesättigte und daher recht reactionsfähige Körper, sich an die ebenfalls ungesättigte Gruppe, $\text{N}=\text{O}$, der Salpetersäure anlagern.

Unter nachfolgendem Wasseraustritt wird dann die Nitroverbindung gebildet, und es ist ohne Weiteres verständlich, dass diese Reaction sich in der aromatischen Reihe, mit concentrirter Säure, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Man kann den Vorgang in verschiedener Weise formuliren, z. B.:



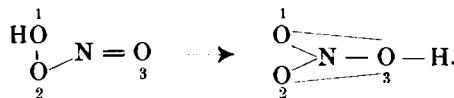
Die Paraffine werden in derselben Weise reagiren, da sie indessen sehr widerstandsfähig sind, so wird es einer erheblichen Wärmezufuhr bedürfen, bis ihr molekularer Zusammenhalt so weit gelockert ist, dass die Spaltstücke $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ und H zur Anlagerung an die Salpetersäure kommen können. Die letztere muss aber in diesem Falle sehr verdünnt sein, weil sonst anstatt einer Nitrirung totale Verbrennung erfolgt.

Auch die Bildung der Nitramine lässt sich sowohl mit der hier abgeleiteten Structur der Salpetersäure, als mit der wahrscheinlichsten Formel der Nitramine selbst in einfacher Weise erklären, was im V. Abschnitte nachzuweisen sein wird.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass auch die Bildung der Nitrite, Hyponitrite und die des Hydroxylamins durch Reduction der Salze und Ester der Salpetersäure mit der angenommenen Structur der letzteren durchaus vereinbar ist, und ich wüsste überhaupt keine einzige Umsetzung derselben, welche der hier entwickelten Constitution hinderlich sein könnte.

Ziehen wir das Facit aus diesen Untersuchungen über die Constitution der Salpetersäure, so ergiebt sich, dass die bekannten chemischen Umsetzungen derselben, da sie mit beliebigen Formeln gleich gut dargestellt werden können, zum Zwecke der Constitutionsfeststellung sammt und sonders unbrauchbar sind. Dagegen werden durch ein schrittweis vergleichendes Studium des spectrochemischen Verhaltens der Salpetersäure, der Nitrate, Nitrite und Nitroverbindungen alle beide der bisher angenommenen, gleich hypothetischen Structurformeln, $\text{HO} - \text{N} < \text{O} >$ und $\text{HO} - \text{N} \equiv \text{O}$, als unhaltbar erwiesen. Zugleich ergiebt sich aber aus diesen Untersuchungen ein anderes Formelbild, welches nicht nur allen optischen Verhältnissen Ausdruck giebt und keiner einzigen chemischen Thatsache widerspricht, sondern auch alle chemischen Reactionen in einfacher Weise darzustellen gestattet. Es kann nach alledem kein Zweifel sein, dass die hier abgeleitete Structurformel, $\text{HO} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$, den Vorzug vor den bisher gebräuchlichen verdient.

Zum Schlusse drängt sich noch die Frage auf, ob denn die Constitution der freien, isolirten Salpetersäure überhaupt durch ein festes Structurbild vollkommen ausdrückbar ist. Denn die Eigenschaften der Salpetersäure sind in mehrfacher Hinsicht höchst eigenartig. Nicht allein ist sie ein sehr labiler, schon unter dem Einfluss des Lichtes sich zersetzender Körper, sondern geradezu ein Unicum in elektrischer Beziehung. Es ist die einzige bekannte Verbindung, welche nicht nur in Lösungen, sondern auch im homogenen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur ein ausgezeichneter Elektrolyt ist, und auch gelöste Salze in ausgiebigster Weise, wie das Wasser, ionisiert¹⁾. Diese ganz singulären Eigenschaften legen den Gedanken nahe, dass ein sehr lockerer Zusammenhang nicht allein zwischen den Ionen, sondern auch zwischen den einzelnen Atomen besteht, sodass der Wasserstoff alternirend mit jedem der Sauerstoffatome in zeitweilige Beziehung tritt, indem dasselbe vorübergehend vierwertig wird, welche Evolution sich durch Phasen folgender Form veranschaulichen lässt:



Durch eine solche Vorstellung würde man das elektrolytische Verhalten der Salpetersäure mit den ebenfalls singulären ionisirenden und associirenden Eigenschaften des Wassers in Zusammenhang bringen, welche Eigenschaften ich in ähnlicher Weise, durch die Be- tätigung potentieller Valenzen des Sauerstoffs, zu deuten versucht habe²⁾. Für das optische und chemische Verhalten der Salpetersäure reicht die einfache Structurformel $\text{HO} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ aus.

II. Hydrazine und Diazoverbindungen.

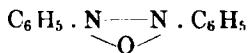
Vergleicht man die spectrischen Aequivalente des Complexes $\text{N} = \text{N}$ im Diazoessigester oder im Diazobenzolimid mit denjenigen des Hydrazinstickstoffs, so ergeben sich bei den Diazoverbindungen enorm viel höhere Werthe. Das Increment, für welches das Zeichen Δ^{N} eingeführt wurde, ist noch weit grösser, als das der Aethylenbindung Δ^{C} . Wie ersichtlich, ist diese Thatsache für constitutive Feststellungen von grosser Bedeutung. Der bekannte Satz, dass die sogenannte mehrfache Bindung zwischen zwei Atomen, und insbesondere zwischen gleichnamigen, das spectrische Vermögen erhöht, hat also wieder eine Erweiterung und werthvolle Bestätigung gefunden.

¹⁾ E. BOUTY, Compt. rend. 106, 595 (1888).

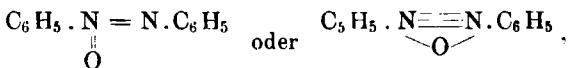
²⁾ Diese Berichte 28, 2866: Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 514 (1895).

III. Azoxyalphyle.

Die optische Untersuchung des Azoxybenzols hat für das Stickstoffatompaar desselben ganz ausserordentlich hohe Werthe ergeben, welche sogar die für den Complex $-N=N-$ ermittelten beträchtlich überschreiten. Dieser Befund ist unvereinbar mit der bisher üblichen, aber niemals erwiesenen Formel



und spricht für eine diazoniumartige Structur,

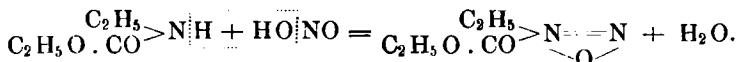


welche höhere spectrische Aequivalente, als die Diazoform $RN=NR$ erfordert. Unter den beiden Diazoniumtypen lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Der erstere ist übrigens schon von Bamberger¹⁾ in Betracht gezogen worden.

IV. Nitrosalkylamine und Nitrosacylamine.

Nachdem für die Nitrosodialkylamine $R_2N-N=O$ die spectrischen Werthe der Gruppe $N-N=O$ festgestellt worden waren, zeigte es sich, dass das den Nitrosacylaminen zugehörige Nitrosourethan eine gleich constituirte Gruppe sicher nicht enthält. Dem Complex N_2O kommen in diesem Falle viel höhere, einer diazoartigen Structur entsprechende Werthe zu.

Bei den zu den Diazokörpern ebenfalls in naher Peziehung stehenden Nitraminen (siehe den folgenden Abschnitt) hat sich ergeben, dass der Sauerstoff in sogenannter Brückenbindung enthalten ist. Derartiges ist denn auch bei den Nitrosacylaminen, welche also sowohl den Nitraminen, wie den Diazokörpern verwandt sind, wahrscheinlich. Die Bildung des Nitrosourethans lässt sich demnach am einfachsten in folgender Weise auffassen:

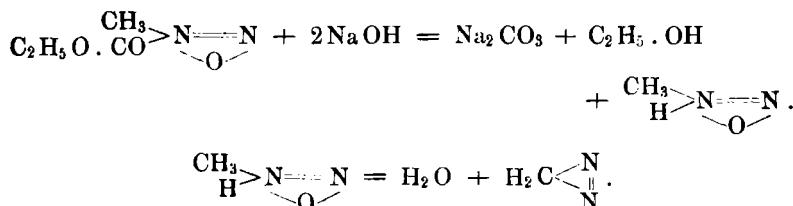


Diese Formulirung hat vor den früher von mir in Betracht gezogenen²⁾ den Vorzug, dass sie die Entstehung eines diazoartigen Körpers durch Nitrosirung ohne eine Umlagerung veranschaulicht.

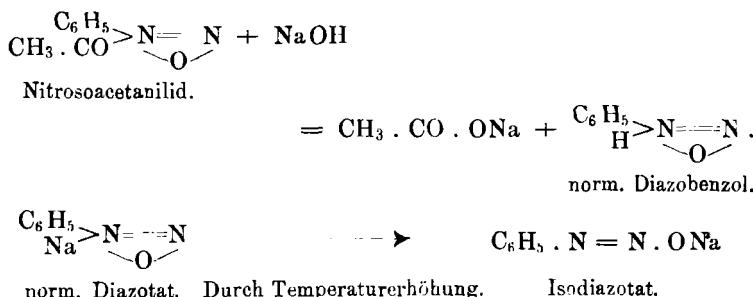
¹⁾ Diese Berichte 29, 2413 (1896).

²⁾ loc. cit. 30, 818 (1897).

Sie würde auch v. Pechmann's bekannte Synthese des Diazomethans in einfachster Weise zu interpretiren gestatten:



Dass auch die aromatischen Nitrosacylamine ein diazoartiges Verhalten zeigen, ist durch die Untersuchungen v. Pechmann's¹⁾ und Bamberger's²⁾ bekannt. Man wird z. B. die Bildung des Nitroso-acetanilids und dessen Verseifung zu normalem Diazobenzol in der nämlichen Weise wie oben formuliren können, woraus sich zugleich eine mir wahrscheinliche Auffassung der Structur der Diazotate und Isodiazotate ergiebt:



V. Nitramine und Nitramide.

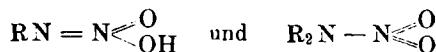
Die bisherigen Untersuchungen hatten zu keinem entscheidenden Ergebnisse in Bezug auf die Structur der Nitramine und Nitramide geführt. Es ist unbekannt, wie der Complex N_2O_2 dieser Körper constituiert ist, und namentlich auch, ob den primären Verbindungen, RHN_2O_2 , und den secundären, $R_2N_2O_2$, die nämliche oder eine verschiedene Structur zukommt.

Die spectrochemische Untersuchung hat nun zunächst ergeben, dass zahlreich zur Prüfung vorgelegene primäre und secundäre Nitramine resp. Nitramide ausnahmslos ein sehr annähernd gleiches Verhalten zeigen, und dass der Complex N_2O_2 in allen Fällen entweder identisch ist, oder dass er, wenn eine Verschiedenheit überhaupt be-

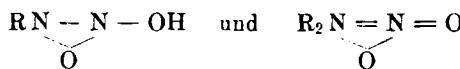
¹⁾ Diese Berichte 25, 3505 (1892); 27, 651, 703 (1894).

²⁾ loc. cit. 27, 916, 3420; 28, 530 (1895); 30, 366 (1897).

steht, nur stellungsisomer oder aber stereomer, niemals aber sättigungs isomer sein könnte. Es wäre dies die erste gesicherte Etappe auf dem Wege der Erforschung dieses rätselreichen Gebietes. Die Annahme von Verschiedenheiten innerhalb der genannten Klassen von Körpern, etwa im Sinne der Formeln



oder

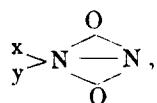


Primäre Nitramine

Secundäre Nitramine

oder im Sinne anderer, auf Sättigungs isomerie beruhender Schemata, wäre also mit den Thatsachen unvereinbar.

Nach einer in der ausführlichen Abhandlung nachzulesenden Ableitung hat sich dann weiter ergeben, dass alle solche Structurformeln für den Complex N_2O_2 , sei es aus physikalischen, sei es aus chemischen Gründen, ausgeschlossen sind, welche enthalten: 1. fünfwerthigen Stickstoff mit doppelt an denselben gebundenem Sauerstoff, 2. ausschliesslich dreiwerthigen Stickstoff mit einfach gebundenen Sauerstoffatomen, 3. ebenfalls dreiwerthigen Stickstoff, aber mit theils einfacher, theils doppelter Bindung der Sauerstoffatome, endlich 4. alle diazoartigen Formulirungen mit sogenannten mehrfach an einander geketteten Stickstoffatomen. Es bleibt sonach nur noch eine Möglichkeit der Valenzvertheilung innerhalb des Complexes N_2O_2 übrig, wenn man von freien Affinitäten und von tetravalentem Sauerstoff absieht, nämlich eine Vereinigung von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff und ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, deren wahrscheinlichste Combination folgende Gruppierung ergiebt:



in welcher x und y Wasserstoff oder Radicale darstellen.

Diese Formel ist die einzige, welche sich mit dem optischen Verhalten der primären und secundären Nitramine und Nitramide vereinbaren lässt. Sie drückt aber auch die chemischen Umsetzungen sämmtlicher Verbindungen dieser Arten in vollkommen befriedigender Weise aus. Sie erklärt auf das Einfachste die Bildung von asymmetrischen Hydrazinen, $xyN - NH_3$, und von Aminen, $xyNH$; sie macht es ohne Weiteres verständlich, dass durch Einwirkung von Alkalien

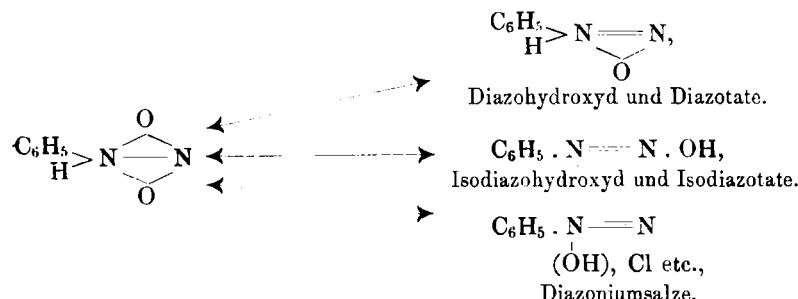
salpetrige Säure oder Salpetersäure abgespalten werden kann; sie er-

giebt, dass durch Alkylierung eines primären Nitramins, $\text{H} > \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N}$,

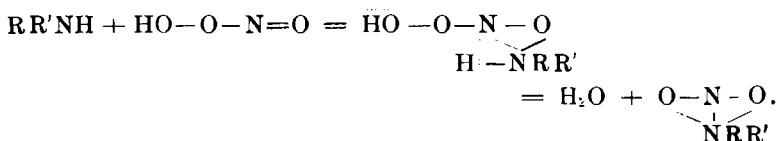
mittels R' das nämliche secundäre Nitramin entstehen kann, wie aus

einem primären Nitramin, $\text{H} > \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N}$, mittels des Alkyls R . Die

nahe Beziehung der Nitramine zu den Diazoverbindungen kommt durch obige Structur ebenfalls zum Ausdruck:



Auch die Synthese der Nitramine ist auf Grund der hier aufgestellten Constitution derselben und der in Abschnitt I entwickelten Structurformel der Salpetersäure, ein sehr einfach darstellbarer Vorgang, obwohl in diesen Nitrirungsproducten wieder eine anders constituirte Gruppe NO_2 anzunehmen ist als in den Nitrokohlenwasserstoffen und auch wieder eine anders beschaffene als in der Salpetersäure. Der Bildungsprocess lässt sich nämlich auch hier ohne Atomwanderungen, und zwar in der folgenden einfachen Weise veranschaulichen:



VI. Stickoxydul, molekularer Stickstoff und Sauerstoff.

Dem Stickoxydul wird bisher eine diazoartige Constitution, $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N}$, zugeschrieben. Es existirt aber kein experimenteller Nach-

weis für solche Auffassung; der Körper besitzt nicht die chemischen Eigenschaften der Diazoverbindungen und die obige Formel ist nichts weiter, als ein Product structurdognatischer Schematisirung.

Ebensö wenig wie die chemischen, liessen sich bei tieferem Eindringen in die Spectrochemie des Stickstoffs die optischen Eigenchaften mit der üblichen Formulirung des Stickoxyduls vereinbaren. Zwar zeigen die in ihm enthaltenen Stickstoffatome ein etwas höheres Refractionsvermögen, als sonst einfach verkettete, z. B. im Hydrazin. Allein der Zuwachs reicht nicht im Entferntesten heran an die Incremente, welche Körper von diazoartigem Verhalten aufweisen. — Auch erhöht die mehrfache Bindung zwischen Stickstoffatomen, wie sich durch einen Vergleich der Diazokörper mit dem Stickoxyd, den Nitriten, Nitraten und namentlich mit den Dialkylnitrosaminen, $R_2N-N=O$, ergiebt, das Brechungsvermögen weit stärker, als die mehrfache Verkettung zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Die Structurformel $N=N$ würde daher eine Molekularrefraction erwarten



lassen, welche bedeutend grösser sein sollte, als das optische Aequivalent der Gruppe N_2O in den Dialkylnitrosaminen. Thatsächlich findet aber das Gegentheil statt, die Molekularrefraction des Stickoxyduls ist beträchtlich kleiner.

Alle zahlenmässigen Beziehungen sprechen daher zu Ungunsten des gebräuchlichen Constitutionsschemas für das Stickoxydul. Noch viel weniger kann die rein schematisch ebenso berechtigte Structur $N-N=O$ in Frage kommen, weil sie eine noch grössere Molekularrefraction als ein Gebilde $N=N$ erfordern würde, und es ist



überhaupt keine Formel aufzufinden, welche den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Körpers genügen würde und das Verhalten desselben durch eine Darstellung des Atomzusammenhangs auszudrücken vermöchte. Die Structurlehre versagt also hier, was besonders in's Gewicht fällt, gerade in einem der einfachsten Fällen.

Ein anderes, noch auffallenderes Beispiel dieser Art bildet der molekulare Stickstoff. Sein Refractionsvermögen erreicht nicht einmal ganz dasjenige des Hydrazinstickstoffs.

Wir wissen nun aber, dass in allen Fällen die sogen. mehrfach verketteten Atome ein viel grösseres Refractionsvermögen aufweisen, als die einfach gebundenen, und diese Erfahrung fanden wir auch bei dem Diazostickstoff bestätigt. Eine mehrfache Bindung der Atome im molekularen Stickstoff ist somit nach seinen optischen Eigenschaften ganz ausgeschlossen.

Wir wissen ferner, dass der Zusammenhalt der Atome in allen den Fällen, welche wir durch eine sogen. mehrfache Bindung bezeichnen, kein festerer, sondern im Gegentheil ein gelockerter ist, und dies trifft auch bei den Stickstoffatomen der Diazokörper zu.

Dass dagegen die Bindungsweise der Atome des molekularen Stickstoffs von dem Charakter der sogen. mehrfachen Verkettung absolut garnichts an sich hat, geht nicht nur aus dem optischen Verhalten, sondern auch daraus hervor, dass sie eine ausserordentlich feste ist und sich weder durch physikalische Hülfsmittel, noch durch einfache und bei gelinder Temperatur erfolgende chemische Einwirkung lockern lässt. Wenn wir also mit der mehrfachen Strichelung überhaupt etwas Thatsächliches ausdrücken wollen, so ist es klar, dass die aus der Structurlehre abgeleitete Constitutionsformel $N \equiv N$ oder $N \equiv N$ des molekularen Stickstoffs nicht nur mit den optischen, sondern mit den gesamten physikalischen und chemischen Erfahrungen in grellem Widerspruch steht.

Es sei daran erinnert, dass beim Kohlenstoff ganz die nämlichen Verhältnisse vorliegen. Auch hier bewirken die gelockerten, sogen. doppelten und dreifachen Verkettungen ein bedeutendes Anwachsen der spectrischen Constanten, während das sehr fest gebundene Atom des freien Kohlenstoffes, in Form des Diamanten, ungefähr dieselben optischen Werthe aufweist wie in den Paraffinen, entsprechend der annähernden optischen Gleichheit des molekularen und des Hydrazinstickstoffs. Es wäre also ebenso sinnlos und auch mit den chemischen Eigenschaften nicht minder unvereinbar, dem freien Koblenstoff die Constitution $C \equiv C$, wie dem molekularen Stickstoff die Structurformeln $N \equiv N$ oder $N \equiv N$ zuschreiben zu wollen.

Nicht minder bedeutungslos wäre es aber, die Stickstoffmolekel etwa durch die Structurformel $N \cdots N$ als eine ungesättigte erscheinen zu lassen, während doch die gesamten chemischen und physikalischen Eigenschaften alles eher als das ergeben. Mit einem Worte: Der molekulare Stickstoff hat überhaupt keine Structurformel.

Selbstverständlich können hier auch die Betrachtungen der aus der Structurlehre erwachsenen Stereochemie nicht helfen und in keiner Weise die sehr lockere Bindung der Stickstoffatome in den Diazogruppen und die umgekehrt sehr feste im freien Elemente erläutern. Es ist offenbar die Grundlage dieser Doctrinen, die landläufige Valenzhypothese, mit ihren durch Striche oder Punkte schematisch zumessenden Affinitätsportionen, eine nicht mehr haltbare Vorstellung.

Dass die Natur in ihrer Mannigfaltigkeit sich nicht in die Schablone der Structurlehre einzwängen lässt, zeigt andererseits der Sauerstoff, dessen Verhalten sich von demjenigen des Stickstoffs und Kohlenstoffs grundsätzlich unterscheidet. Der freie Sauerstoff übt eine grössere optische Wirkung aus, als der Sauerstoff des Wassers und sogar eine grössere, als derjenige des Wasserstoffhyperoxyds. Und mit den optischen gehen auch in diesem Falle die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften Hand in Hand.

In der That ist ja der molekulare Sauerstoff eine durch physikalische Hülsmittel (elektrische Entladungen — Ozon) und ebenso durch chemische Einwirkungen leicht spaltbare Substanz. Wenn wir das gesamte physikalische und chemische, insbesondere aber auch das optische Verhalten des Sauerstoffgases mit demjenigen des Stickstoffgases vergleichen, so springt es in die Augen, dass wir die Beziehungen beider Körper und ihren molekularen Zusammenhalt — ihre Constitution — nicht durch analoge Formeln der Structurchemie ausdrücken können. Wollen wir den labileren Zustand überhaupt bildlich, durch die conventionelle mehrfache Strichelung, darstellen, so giebt uns für die physikalischen und chemischen Erfahrungen, aus welchen wir auf eine verhältnissmässig gelockerte Bindungsweise der Atome in der Sauerstoffmolekel schliessen, das Symbol $O \equiv O$, wie ich dies bereits bei anderer Gelegenheit ausgeführt habe¹⁾, einen brauchbaren, wenn auch nur grob sinnlichen Ausdruck. Bei dem molekularen Stickstoff dagegen sinken derartige Formeln, da sie mit den Thatsachen in keinerlei Zusammenhang stehen, zu leeren Schablonen herab.

Zusammenfassung.

In der vorstehend im Auszuge mitgetheilten Untersuchung sind die spectrischen Constanten für die charakteristischen Atomgruppen einer grossen Reihe von verschiedenen Klassen zugehörigen Verbindungen abgeleitet worden. Die Mittelwerthe der wichtigsten dieser Constanten und einiger zu Vergleichungen dienender, welche schon früher bestimmt wurden, sind im Folgenden zusammengestellt.

		r_α	r_{N_a}	$r_\gamma - r_\alpha$
Molekularer Stickstoff,	Stickstoffatom	—	2.21	—
Ammoniakgas,	Stickstoffatom	2.32	2.50	0.07
Hydroxylamin,	Stickstoffatom	2.35	2.51	0.07
Hydrazine,	Stickstoffatom in der Gruppe NH_2	2.32	2.47	0.09
Primäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2.31	2.45	0.07
Secundäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2.60	2.65	0.14
Secundäre aliphatische Amide, Stickstoffatom $^H_N^C=O$	$^H_N^C=O$	2.24	2.27	0.09
Tertiäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2.92	3.00	0.19
Tertiäre aliphatische Amide, Stickstoffatom $(-C-)_2N-CO$	$(-C-)_2N-CO$	2.64	2.71	0.20
Dialkylnitrosamine,	Gruppe N_2O	7.93	8.06	0.58
Stickoxydulgas,	N_2O	—	7.58	—
Dialkylnitrosamine,	Gruppe N_2O	5.33	5.37	0.47
Alkylnitrite,	Nitrosogruppe $N=O$	5.86	5.91	0.34
Stickoxydgas,	$N=O$	—	4.47	—
Increment der Alkylnitrite gegenüber den Nitroalkylen: $RO-N=O - R-N<^O_O>(N:O) - (N.O.)$		0.77	0.77	0.08

¹⁾ Diese Berichte 28, 2847 (1895); 30, 162 (1897).

		τ_x	τ_{Na}	$\tau_y - \tau_x$
Increment der Diazobindung, im Diazoessigester und Diazobenzolimid,	Δ^N	3.38	3.13	0.70
Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane,	Gruppe N_2O_2	9.81	9.94	0.63
Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane,	Gruppe NO_2	7.47	7.51	0.52
Nitroalphyle,	Gruppe NO_2	7.16	7.30	0.94
Nitroparaffine,	Gruppe NO_2	6.65	6.72	0.25
Alkylnitrite,	Gruppe NO_2	7.37	7.44	0.33
Alkylnitrate,	Gruppe NO_3	7.55	7.59	0.31
Salpetersäure,	Gruppe NO_2	7.36	7.35	0.29
Alkylnitrate,	Gruppe NO_3	9.02	9.10	0.31
Salpetersäure,	Gruppe NO_3	8.84	8.95	0.30

Diese spectrischen Aequivalente sind von irgend welchen structur-chemischen Doctrinen unabhängig und werden ihren Werth auch be-halten, wenn diese Lehrmeinungen durch andere ersetzt werden sollten.

Das vergleichende Studium des spectrischen Verhaltens des Stick-stoffs und seiner Verbindungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Bildungsweisen und der chemischen Umsetzungen dieser Körper, hat zu Ergebnissen geführt, die hier nochmals kurz resumirt werden sollen, zugleich mit einigen weiteren Resultaten, welche, um den Zu-sammenhang der hauptsächlichen Entwickelungen nicht zu unter-brechen, im Vorstehenden nicht erwähnt worden sind.

1. Dem Stickstoff im Ammoniak, Hydroxylamin, in den primären Alkylaminen und in der Aminogruppe der substituirten Hydrazine kommen die nämlichen spectrischen Atomconstanten zu, wie dem Stick-stoff des Hydrazins.

2. Die spectrischen Constanten des Stickstoffs secundärer und ter-tiärer Amide sind etwas kleiner als diese Constanten secundärer und ter-tiärer Amine; hinsichtlich primärer Amide fehlt noch das Beobachtungs-material. Da die tertiären Amine grössere Stickstoffconstanten auf-weisen als secundäre, und diese grössere als primäre, so ergiebt sich, dass die Oxydation eines mit Stickstoff direct vereinigten Restes CH_2 zu CO (Uebergang von Amin in Amid) einen ähnlichen optischen Effect ausübt, wie die Verminderung der Anzahl mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigter Kohlenstoffatome.

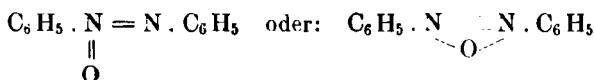
3. Das Stickoxyd zeigt ein geringeres Refractionsvermögen, als die Nitrosogruppe NO in den Dialkylnitrosaminen und Alkylnitriten, was aller Wahrscheinlichkeit nach mit der unvollständigen Bethätigung der Valenz des Stickstoffs im Stickoxyd zusammenhängt.

4. In der Nitrosogruppe $N=O$ der Alkylnitrite ergeben sich für die sogenannte Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff optische Incremente, welche derjenigen der Carbonylbindung $C=O$ sehr nahe kommen. Ungefähr denselben Refractionszuwachs hat

der Uebergang von dreiwerthigem Amin- in fünfwerthigen Ammonium-Stickstoff zur Folge. In Bezug auf Dispersion liegen noch keine Beobachtungen bei Ammoniumverbindungen vor.

5. Der Diazobindung im Diazoessigester und Diazobenzolimid, welche als sogenannte Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen gilt, kommen spectrische Incremente zu, welche diejenigen der Aethylenbindung, $C = C$, noch weit überschreiten¹⁾.

6. Das Azoxybenzol hat sich als zu den Diazoverbindungen gehörig erwiesen, und man darf ihm die Constitution:



zuschreiben.

7. Auch die sogenannten Nitrosacylamine verhalten sich als Diazoverbindungen, denen am wahrscheinlichsten die Structur $\begin{matrix} R & > N & \text{---} & N \\ & \diagdown & & \diagup \\ R' \cdot CO & & O & \end{matrix}$ zukommen dürfte. Demselben Typus scheinen auch die normalen Diazoalphyle $\begin{matrix} \text{Alph.} & > N & \text{---} & N \\ & \diagdown & & \diagup \\ H & & O & \end{matrix}$ und Diazotate $\begin{matrix} \text{Alph.} & > N & \text{---} & N \\ & \diagdown & & \diagup \\ M^{\text{t}} & & O & \end{matrix}$ anzugehören, deren Uebergang in die stabilen Isoverbindungen auf der Bildung der Hydroxylformen $\text{Alph. } N = N - OM^{\text{t}}$ und $\text{Alph. } N = N - OH$ beruhen könnte.

8. Die Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane zeigen sowohl in Bezug auf die Gruppe N_2O_2 wie NO_2 annähernd gleiche Constanten. Die wahrscheinlichste Constitution für alle diese Körper ist auszudrücken durch eine Combination von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff mit ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, wie solche durch das Structurschema $\begin{matrix} O & & \\ & \diagdown & \diagup \\ x & > N & \text{---} & N \\ & \diagup & \diagdown \\ y & & O & \end{matrix}$ dargestellt wird, in welchem x und y Alkyle, Acyle oder Wasserstoff sein können.

9. Durch den Vergleich der Nitrokohlenwasserstoffe mit den Alkylnitriten, für welche die Constitution $RO - N = O$ angenommen

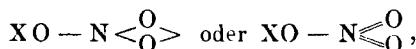
¹⁾ Die Behauptung des Hrn. Js. Traube, dass die optischen Aequivalente des Stickstoffatoms von der Constitution der Körper unabhängig seien, widerspricht allen Thatsachen. Ueberhaupt werden seine gesammten neuen Berechnungen der spectrischen Atomconstanten und ebenso die Annahme, dass die molekulare Association auf das spectrische Verhalten der Körper von maassgebendem Einfluss sei (diese Berichte 29, 2731; 30, 39, 43), durch die Erfahrung widerlegt, wie in der ausführlichen Abhandlung näher begründet ist.

wurde, hat sich die Structur der erstgenannten Körper zu $R-N<^O_O>$ feststellen lassen, und zwar sowohl für die aliphatischen wie auch für die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe.

Die Metallnitrite dürfen als mit den Alkylnitriten gleich constituit betrachtet werden. Für die Synthese der Nitroalkyle und Alkylnitrite mittelst der Metallnitrite und für den quantitativen Verlauf dieses Vorganges, hat sich eine einfache Erklärung ergeben. Ebenso konnte gezeigt werden, weshalb die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte, dagegen die Paraffine nur mit ganz verdünnter Salpetersäure in der Hitze Nitroverbindungen liefern.

10. Für die freie salpetrige Säure in Lösungen ist die Formel $(HO)_3N$ mindestens ebenso wahrscheinlich wie die gleich hypothetische Zusammensetzung $HONO$.

11. Für die Salpetersäure, ihre Ester und Salze ist keine der bisher gebräuchlichen Structurformeln,



zulässig. Die den Thatsachen allein entsprechende Constitution wird durch die Formel $XO - O - N = O$ ausgedrückt. Für die Säure selbst dürfte es als wahrscheinlich anzunehmen sein, dass ein sehr lockeres Molekulargefüge vorliegt, in welchem der Wasserstoff, um den Complex NO_3 rotirend, mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung tritt, wie sich durch obige Structurformel, als Rotationsphase gedacht, ausdrücken lässt.

12. Die Valenzhypothese zeigt ganz besonders bei dem Studium des Stickstoffs und seiner Verbindungen ihre grossen Schwächen. Die landläufige Annahme, nach welcher die Affinität der Atome bei ihrer gegenseitigen Verbindung nur in bestimmten, gegenüber allen Elementen gleichen Rationen (Valenzeinheiten) zur Wirksamkeit kommt, sodass z. B. der Stickstoff ein für allemal nur drei- oder fünfwerthig oder mit freien Valenzen auftritt, ist in dieser schematischen Auffassung sicher unzutreffend. Daher ist es schon jetzt in gewissen Fällen unmöglich, die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der Körper durch Formelbilder zu veranschaulichen, welche auf solchen Prinzipien construit sind, und diese Erfahrungen dürften sich voraussichtlich, insbesondere bei anorganischen Verbindungen, in der Zukunft noch mehren. Gerade bei den einfachsten Stickstoffverbindungen versagt die auf die Valenzhypothese gegründete Structurlehre: das Stickoxydul und der molekulare Stickstoff haben überhaupt keine Structurformel.

Heidelberg, im Mai 1898.