

266. W. B. Davidson und A. Hantzsch: Physikochemische Untersuchungen über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat und normale Diazotate.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Diazoniumsalze sind zu Folge früherer Untersuchungen<sup>1)</sup> vielfach die Analoga der entsprechenden Ammonium- bzw. Kalium-Salze: Diazonium-Nitrate und -Chloride reagiren neutral und sind ebenso weitgehend elektrolytisch und garnicht hydrolytisch dissociirt, wie Kaliumnitrat oder Ammoniumchlorid; Diazoniumcarbonate sind wasserlöslich und von stark alkalischer Reaction, wie Alkalicarbonate; Diazonium-doppelsalze existiren von demselben Typus und ähnlichen Eigenchaften, wie die entsprechenden Alkalidoppelsalze (Platin-Quecksilber-Kobaltnitrit-Doppelsalze u. s. w.); besonders ist das Diazonium-Silber-cyanid dem Kaliumsilbercyanid vollkommen an die Seite zu stellen<sup>2)</sup>. Die Diazoniumtrihaloide entsprechen dem Kaliumtrijodid und besonders den Cäsium- und Tetramethylammonium-Trihaloïden<sup>3)</sup>.

Diese Analogie ist von uns noch weiter entwickelt worden. Diazoniumhaloide erweisen sich in alkoholischer Lösung gleichweit dissociirt, wie die in Alkohol löslichen Alkalihaloide. Ferner erfahren Diazoniumhaloide in wässriger Lösung durch die zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren den gleichen, sehr geringen Rückgang der Dissoziation wie Alkalihaloide; die von dem Einen von uns entdeckten sauren Diazoniumchloride ( $R \cdot N_2 Cl + HCl$ ) bzw. ( $3 R \cdot N_2 Cl + HCl$ )<sup>4)</sup> existiren also nur in festem Zustand, nicht aber in Lösung.

Ans den nur theilweise bei  $25^\circ$ , meist aber wegen Zersetzungskinetik nur bei tieferen Temperaturen und namentlich bei  $0^\circ$  ausführbaren Leitfähigkeitsbestimmungen der Diazoniumsalze sind deren Temperaturcoefficienten (z. Th. auch von Dr. W. Semple) bestimmt worden. Dieselben entsprechen vollständig der Arrhenius'schen Regel<sup>5)</sup> für Neutralsalze: die weniger gut leitenden Diazoniumsalze besitzen höhere Temperaturcoefficienten, als die etwas besser leitenden Natriumsalze und namentlich, als die erheblich besser leitenden Kaliumsalze. Die theils direct bestimmten, theils extrapolierten Leitfähigkeiten der Diazoniumsalze zeigen ferner auch bei  $25^\circ$ , dass ihre molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung genau so stark wächst, wie die der Kalium- und Ammonium-Salze ( $\mu_{1024} - \mu_{32}$  beträgt für Chloride und Nitrate rund = 10).

Elektrochemisches Verhalten (Wanderungsgeschwindigkeit) der Diazoniumionen. Dass das Diazonium wegen des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1734.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2529.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2754.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 1153.

<sup>5)</sup> Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 100.

Fehlens aller Ammoniumwasserstoffatome als ein vollständig substituiertes Ammonium den quaternären Ammoniumionen nahe steht, wurde chemisch bereits früher dadurch dargethan, dass seine Salze nicht denen des Phenylammoniums (Anilins), sondern denen des Phenyltrimethylammoniums näher stehen. Dasselbe kommt noch deutlicher physikalisch zum Ausdruck durch die theils von W. Semple, theils von uns bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten der Diazoniumionen. Die Ionenbeweglichkeit des einfachen, nicht substituirten Diazoniums beträgt nach den später folgenden Rechnungen bei  $25^{\circ}$   $\alpha = 45.7$ . Bemerkenswerth ist nun diese Grösse im Vergleich mit der Beweglichkeit anderer Kationen, die bekanntlich nach Bredig<sup>1)</sup> erstens von der Atomzahl und zweitens von dem Substitutionsgrade der Ammoniumionen abhängt. Am nächsten steht dem Diazonium mit 13 Atomen und der Ionenbeweglichkeit  $\alpha = 45.7$  das Pyridinmethylium mit 15 Atomen und  $\alpha = 44.3$ , dann das Tetramethylammonium mit 17 Atomen und  $\alpha = 43.6$ <sup>2)</sup>. Alle diese vollständig substituirten Ammoniumionen wandern also ziemlich gleich schnell, jedoch mit zunehmender Atomzahl doch etwas langsamer. Besonders hervorzuheben ist aber der grosse Unterschied zwischen dem Phenyl diazonium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{v}}\text{N}^{\text{III}}$  und dem Phenylammonium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{v}}\text{H}_3^{\text{v}}$ , dem Ion der Anilinsalze. Denn da nach Bredig durch den Eintritt von N an Stelle von 3 H sich die Ionenbeweglichkeit  $\alpha$  für Diazonium aus Anilinium zu 35 bis höchstens 37 berechnen sollte, während sie tatsächlich rund 10 Einheiten mehr beträgt, so ist diese viel grössere Beweglichkeit des Diazoniums nur dadurch zu erklären, dass das Diazonium den quaternären Ammoniumionen in Folge Fehlens aller substituirbaren Wasserstoffatome ähnlich geworden ist. Quaternäre Ammoniumionen unterscheiden sich nämlich nach Bredig von den isomeren Ionen niedrigeren Substitutionsgrades durch ihre viel grössere Wanderungsgeschwindigkeit.

Das Diazonium ist also statisch und auch besonders hinsichtlich seines elektrischen Verhaltens ein echtes, normales, vollständig substituiertes Ammonium, wie dies durch die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^{\text{v}}\text{H}_3^{\text{v}}$  wieder gegeben wird.

Die neu entdeckte Diazoniumhydratlösung ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ), deren allgemeine Eigenschaften bereits beschrieben wurden<sup>3)</sup>, gestattete aber auch die genaue Untersuchung der Stärke dieser Base und ihres Verhaltens zu Alkalien, wobei sich die mit der Menge des Alkalis

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 289.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1740 steht in Folge eines Druckfehlers 34.6 statt 45.6.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 340.

fortschreitende Isomerisation von Diazoniumhydrat zu normalem = Syn-Diazotaten quantitativ verfolgen liess.

Die Leitfähigkeit des Diazoniumhydrats konnte gleich der der meisten Diazoniumsalze wegen der grossen Zersetzung ebenfalls nur bei 0° bestimmt werden. Die Berechnung der Affinitätskonstante bei 0° setzte die Kenntniß von  $\mu \alpha$  für Diazonium und Hydroxyl bei 0°, und letzterer Werth wieder die bisher noch nicht bestimmten Grössen für Na und einige andere Ionen bei 0° voraus. Die im speciellen Theil angeführten Versuch und Rechnungen ergaben folgende Wanderungsgeschwindigkeiten bei 0°:

$$\text{Cl} = 38.8, \text{K} = 39.0, \text{Na} = 26.3.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei 0° ergibt sich zu  $\text{OH}' = 116$ . Diese Zahl ist zwar wegen der bekannten grossen Schwierigkeit, die Leitfähigkeit der Alkalihydrate bei grösseren Verdünnungen exact zu bestimmen, nur ein Annäherungswert, und eher zu klein als zu gross; doch ist er sicher genauer, als der bisher für  $\text{OH}'$  bei 25° zumeist angenommene Werth  $\alpha' = 167$ , der nachweislich, wie Bredig selbst erklärt hat, zu klein ist und, wie unten ausgeführt werden wird, durch  $\alpha' = 196$  bei 25° zu ersetzen ist.

Dadurch werden die von Bredig berechneten Affinitätsconstanten der Basen reichlich 20 pCt. kleiner und erfordern eine Correctur, die beim Vergleich des Diazoniumhydrats mit anderen Stickstoffbasen bereits berücksichtigt worden ist.

Zweitens ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei 0° zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 = 23.7$  bestimmt worden. Hieraus ergab sich endlich die Affinitätskonstante des Diazoniumhydrats bei 0°, wenigstens approximativ, zu 0.123. Ferner ergab sich durch Vergleich mit den von Bredig bestimmten, nach obigen Angaben bereits korrigierten Affinitätsconstanten anderer Basen:

Diazoniumhydrat ist fast 70-mal so stark wie Ammoniumhydrat und sogar noch etwas stärker als Piperidiniumhydrat; Diazoniumhydrat steht somit bis auf Weiteres an der Spitze der nach Bredig's Eintheilung zweitstärksten Basen, der sogenannten Ammoniakgruppe. Immerhin wird es trotzdem von den stärksten Basen der ersten Gruppe, den Alkali- und Tetraalkylammonium-Hydraten, sicher sehr erheblich übertrffen.

Man könnte nur gegen die ausschliessliche Ableitung der Stärke des Diazoniumhydrats aus der Leitfähigkeit Folgendes einwenden: dass die Leitfähigkeit nicht den Ionen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{OH}$  zukäme, sondern vielleicht auch den Ionen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ ; mit anderen Worten, dass die aus  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{AgOH})$  erhaltene Lösung nicht Diazoniumhydrat, sondern das Salz Diazonium-(Syn)-Diazotat.



N

enthalte, das vielleicht nur in geringem Betrag hydrolytisch zerfallen sei. Auch dieser Einwand ist widerlegt worden und zwar durch Bestimmung der

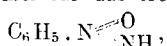
#### Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats.

wobei freilich wegen der Unbeständigkeit der Base recht erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren und auch wegen unvermeidlicher Fehlerquellen nur ein Annäherungswert erzielt wurde. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats bei 0° und v 128 ist etwas weniger, als halb so gross wie die des Natriumhydrats unter gleichen Bedingungen. Zu Folge der im experimentellen Theil mitzutheilenden Berechnung ergiebt sich daraus die Concentration der Hydroxylionen in der Hydratlösung  $C_6H_5N_2OH$  bei v 128 zu etwa 43 pCt.; andererseits berechnet sich aus der Leitfähigkeit die Concentration der Hydroxylionen bei v 128 und 0° unter Benutzung der Werthe  $(OH)^- = 116$  und  $(C_6H_5N_2)^- = 23.7$  zu 33 pCt. Wenn der erstere Wert (43 pCt.) nicht unerheblich grösser ist als der letztere (33 pCt.), so röhrt das, wie ebenfalls gezeigt werden wird, davon her, dass die aus der Zersetzung des Diazoniumhydrats hervorgehenden, unvermeidlichen und recht beträchtlichen Fehlerquellen den wahren Wert der Verseifungsgeschwindigkeit erheblich vergrössern, den wahren Wert der Leitfähigkeit aber etwas vermindern müssen.

Immerhin ergiebt sich aus der »Verseifungszahl« bezüglich der »Leitfähigkeitszahl« mit Nothwendigkeit: Die Hydratlösung  $C_6H_5N_2OH$  enthält in ihrem dissociirten Anteile nur die Ionen  $C_6H_5N_2^-$  und  $OH^-$ ; sie ist also hinsichtlich ihres activen Bestandtheiles wirklich Diazoniumhydrat und zwar enthält also die Lösung  $C_6H_5N_2OH$  bei v 128 rund  $\frac{1}{3}$  dissociirtes Diazoniumhydrat<sup>1).</sup>

Es wurde ferner durch Leitfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit constatirt, dass das System  $C_6H_5N_2Cl + NaOH$  sich fast genau so verhält, wie eine Hydratlösung  $C_6H_5N_2OH$  und damit bewiesen,

<sup>1)</sup> Anm. von A. Hantzsch. Obgleich ich die von R. Walther im Journ. für prakt. Chem. 51, 528 und 581 veröffentlichte »Theorie« der Diazoverbindungen ebenso wenig zu beachten brauche, als dies Seitens des Verfassers mit meiner Theorie geschehen ist, so sei doch zur Werthschätzung der von ihm empfohlenen Formel für das freie Diazobenzolhydrat,

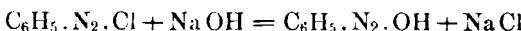


bemerkt, dass dieselbe gar kein Hydroxyl enthält, und dass nach ihm die Diazoniumformel  $C_6H_5 \cdot N \cdot Cl$  »mit Unrecht« wieder aufgenommen worden ist

N

und nur »für die Verlegenheit charakteristisch ist, in der sich unsere Wissenschaft befindet.«

dass die »Verdrängung« des Diazoniums durch das Natron gemäss der Gleichung



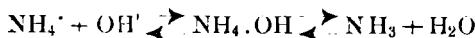
annähernd quantitativ erfolgt. Dies war auch deshalb zu erwarten, weil das Diazoniumhydrat trotz seiner Stärke immerhin noch zur Gruppe der Ammoniakbasen gehört, deren Salze durch Alkalien nahezu völlig zersetzt werden.

Allein nunmehr tritt folgende Frage auf: Woraus besteht der nicht dissociirte Anteil der Hydratlösung ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$ )? Etwa, was auf den ersten Blick am einfachsten erscheint, aus undissociirtem Diazoniumhydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$ ? Oder aus einem letzterem

N

genetisch nahestehenden Hydrat, das aber doch nicht mehr dem Ammonium-Hydrat-Typus zugehört?

Hierbei muss man sich zunächst vergegenwärtigen, dass diese Frage in etwas anderer Form allgemeinere Bedeutung besitzt und in ähnlicher Weise für das einfache Ammoniumhydrat und alle diejenigen Ammonhydrate gilt, welche nicht den Dissociationsgrad der Tetraalkylammoniumhydrate und der Alkalihydrate erreichen. Enthält also dieser nicht leitende Anteil der wässrigen Lösungen des Ammoniaks und der Aminbasen undissociirte Hydrate mit fünfwerthigem Stickstoff, oder besteht er statt dessen nur aus dem durch intramolekularen Zerfall erzeugten freien Ammoniak bzw. Amin, dessen Anwesenheit in derartigen Lösungen bekanntlich unbedingt angezeigt ist? Besteht also z. B. wässriges Ammoniak aus einem Gleichgewicht aller drei möglichen Phasen



oder ist die Mittelphase, das undissociirte Ammoniumhydrat, nur eine nicht (oder kaum) reelle Zwischenphase, die sich im Sinne der beiden äusseren Phasen entweder spontan ionisiert oder spontan anhydriert?

Nun spricht für die Existenz des undissociirten Ammoniumhydrats vorläufig nicht eine einzige Thatsache, wohl aber verschiedene Gründe dagegen, die erst in einer späteren Abhandlung zugleich mit experimentellen Stützen angeführt werden sollen.

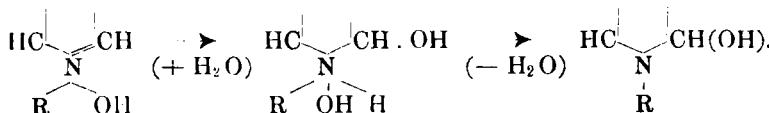
Sicher ist jedenfalls, dass undissociirte Ammonhydrate nur in der quaternären Tetraalkyreihe in freiem Zustande bekannt sind. Die niedriger substituirten Ammoniumhydrate verwandeln sich unter dem Einflusse der Hydroxylionen in undissociirtem Zustande wahrscheinlich spontan, oder doch sehr leicht, in nicht leitende Verbindungen vom Ammoniaktypus.

Nun entsteht die Frage, ob und in welchem Sinne sich das undissozierte Diazoniumhydrat  $C_6H_5\cdot N\cdot OH$  unter dem Einfluss von  $N$

Hydroxylionen verändert wird.

Das Diazonium ist zwar statisch, in Folge der Abwesenheit aller Ammoniumwasserstoffatome, den quaternären Ammoniumionen verwandt (vergl. die grosse Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums und die Analogie der Diazoniumsalze mit den quaternären Ammonsalzen); es ist aber doch dadurch von letzteren unterschieden, dass das Diazonium statt dreier Alkyle nur ein einziges dreifach gebundenes Stickstoffatom enthält. Nun sind, wie aus verschiedenen z. Th. bereits bekannten Versuchen hervorgeht, und auch bereits von H. Goldschmidt<sup>1)</sup> und anderen Forschern hervorgehoben wurde, alle diejenigen vollständig substituierten Ammonhydrate mehr oder weniger unbeständig, welche statt zweier Alkyle ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom bzw. einen mehrwerthigen Kohlenstoffring enthalten, z. B. das Pyridin- und Chinolin-Methylumhydrat. Diese starken Basen zersetzen sich gerade durch Alkalien, also durch Hydroxylionen (mehr oder minder leicht zu nicht mehr basischen Körpern, indem das Ammoniumhydroxyl an den benachbarten, ursprünglich doppelt gebundenen Kohlenstoff hinüberwandert<sup>2)</sup>).

Diese Reaction lässt sich am besten unter intermediärer Anlagerung von Wasser etwa folgendermaassen schematisch darstellen:



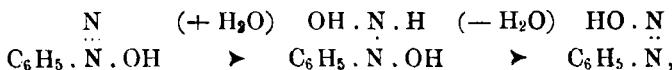
Nun ist das Diazonium ganz analog construirt; ja, es enthält nicht nur eine Doppelbindung, sondern sogar eine dreifache Bindung, und nicht zwischen N und C, sondern zwischen N und N; es wird sich deshalb noch viel leichter in analoger Weise umstellen, also noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2020 a. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu die zahlreichen Arbeiten von Berthsen und namentlich Claus, dann diejenigen von La Coste (diese Berichte 15, 136) über die Bildung eines indifferenten Oxyds aus Chinolinmethylumhydrat, welches an die indifferenten »Diazoxyde« (sogen. Diazoniumoxyde des Hrn. Bamberger) erinnert; ferner diejenige Decker's (Journ. für prakt. Chem. 45, 16 und 47, 28) über die Oxydation des Chinolinmethylumhydrats zu Methylchinolon; die von Gabriel (diese Berichte 30, 3033) über die Methylphthalazone u. a. m.

Hr. M. Kalb ist im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt, die Parallele zwischen den Umlagerungen derartiger Ammoniumhydrate und denen des Diazoniumhydrats weiter zu verfolgen.

viel empfindlicher gegen Hydroxylionen sein. Das nicht ionisierte Diazoniumhydrat wird sich also in ähnlicher Weise in eine nicht mehr dem Ammoniumtypus, sondern dem Ammoniaktypus zugehörige Verbindung umzuwandeln bestrebt sein — und zwar durch Anlagerung bzw. Abspaltung von Wasser etwa in folgendem Sinne:



welche Umwandlungen von den obigen nur in so weit verschieden sind, als das Endproduct der Umwandlung des Diazoniumhydrats nicht wie das der übrigen Ammoniumhydrate eine indifferente, oder sogar noch basische, sondern eine oximähnliche, also schwach saure Substanz (das normale oder Syn-Diazotat) darstellt.

Während also der dissocierte active Theil der Lösung ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$ ) sicher aus den Ionen Diazonium und Hydroxyl besteht und die Bezeichnung der Lösung als »Diazoniumhydrat« gestattet, wird ihr nicht dissociirter Anteil wahrscheinlich weniger aus undissoziertem Diazoniumhydrat, als im Wesentlichen aus dessen metamorphosirten Formen vom Ammoniaktypus bestehen, deren letztere bekanntlich das Syndiazohydrat ist. Da aber dieses als Säure fungirt, so kann gerade dieser Bestandtheil in der reinen Hydratlösung wenigstens nicht in sehr erheblicher Menge vorhanden sein; denn Syn-Diazohydrat müsste sonst mit der starken Base »Diazoniumhydrat« mindestens theilweise salzbildend zusammengetreten sein. Die Anwesenheit erheblicher Mengen dieses salzhähnlichen »Diazoniumdiazotats« ist aber gerade durch Combination unserer Leitfähigkeitsversuche mit unseren Verseifungsversuchen ausgeschlossen, sodass der undissozierte Anteil der Hydratlösung ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}, n\text{H}_2\text{O}$ ) wohl vorwiegend als das zwischen Diazoniumhydrat und Syn-Diazohydrat anzunehmende Verbindungsglied  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$  vorhanden sein dürfte.

Allein gleichviel wie sich die Frage nach der Natur des undissozierten Hydrats ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$ ) definitiv entscheiden wird — diese Hydratlösung zeigt zu Folge zweier physikalischer Methoden, der elektrischen und calorimetrischen, eine ihr ganz ausschliesslich zukommende Eigenthümlichkeit, die sie von den Lösungen aller anderen Stickstoffbasen unterscheidet, und die nur dadurch erklärt werden kann, dass sich in ihr, im Sinne des obigen Umwandlungsschemas, Syn-Diazohydrat, oder richtiger, dessen als Säurerest fungirendes Anion ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{N} \end{matrix}$ ) zu bilden vermag.

Das Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  bildet nämlich, obgleich es einerseits Diazoniumhydrat, das stärkst positive Ammoniumhydrat enthält, andererseits dennoch schon in Lösung mit Alkalien Salze; das Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$

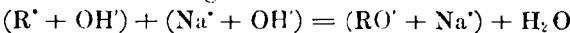
verhält sich also gleichzeitig auch wie eine Säure. Eine solche Salzbildung mit Alkalien tritt aber zu Folge besonders angestellter Leitfähigkeitsversuche bei anderen, etwa gleich starken, ja sogar schwächeren Stickstoffbasen unter gleichen Bedingungen nachweislich nicht auf. Diese spezifische Eigenthümlichkeit des Hydrats  $C_6H_5.N_2.OH$ , auch als Säure zu reagiren, wäre dann eine unerklärliche Abnormität, wenn sie dem unveränderten Diazoniumhydrat zugeschrieben würde, weil dann eben auch andere, namentlich schwächere, Basen gegenüber Alkalien ebenfalls als Säuren auftreten müssten; sie wird aber erklärt, wenn man sie dem durch Alkalien erzeugten, oximähnlichen, also schwach sauren Syn-Diazohydrat zuschreibt.

Diese Einwirkung von Alkalien auf Diazoniumhydrat wurde erstens durch Leitfähigkeitsbestimmungen der Systeme  $C_6H_5.N_2.OH + nNaOH$ , (also mit bestimmten, wechselnden Mengen von Natron, oder, was nach Obigem (S. 1615) fast auf dasselbe herauskommt, mit den bequemer zu untersuchenden Systemen  $C_6H_5.N_2.Cl + (n+1)NaOH$  studirt. Hierbei trat also bei Ueberschuss von Natron schon in Lösung normales Diazotat auf. Die Quantität desselben liess sich unter Berücksichtigung der Correctionen ermitteln, welche durch das gleichzeitig vorhandene Chlor-natrium und Natron bedingt und durch Vorversuche (Leitfähigkeit von  $[NaCl + nNaOH]$ ) bestimmt wurden<sup>1)</sup>. Diese Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen nach den unten folgenden Versuchen unzweifelhaft, dass die Bildung des normalen Diazotats aus dem Hydrat bei gewissem Ueberschuss des Natrons vollständig wird; ja es liess sich dessen molekulare Leitfähigkeit bei  $0^\circ$  ziemlich genau zu 35.6 bestimmen: die starke Base  $C_6H_5.N_2.OH$  ist also schon in Lösung in ein Salz  $C_6H_5.N_2.ONa$  überführbar. Dass diese Salzbildung eine dem Hydrat  $C_6H_5.N_2.OH$  spezifische Eigenthümlichkeit ist, zeigt sich am schärfsten dadurch, dass das Piperidiniumhydrat, dessen Affinitätskonstante  $k = 0.115$  (corr.) sogar noch etwas hinter der des Diazoniumhydrats  $k = 0.123$  zurücksteht, sich gegen  $NaOH$  ganz anders verhält. Es erleidet einfach einen Rückgang der Dissociation proportional der Menge der durch das Natron hinzugebrachten Hydroxylionen; dieser Rückgang ist deshalb durchaus normal, weil er, wie ebenfalls nachgewiesen wurde, fast ebenso gross ist, wie die Vermin-

<sup>1)</sup> Aehnliche, jedoch kryoskopische Versuche hat bereits H. Goldschmidt (diese Berichte 28, 2020) angestellt, doch mussten sie natürlich in Anbetracht der weit weniger genauen kryoskopischen Methode mehr qualitativen Charakter tragen. Aber auch Goldschmidt kommt auf Grund derselben bereits zu dem Schluss, dass das normale Diazotat nicht der Diazoniumformel  $C_6H_5.N.ONa$ , sondern der Azoformel  $C_6H_5.N:N.ONa$  entsprechen müsse.

derung der Leitfähigkeit, welche die annähernd ebenso stark wie Piperidin dissociirte Chloressigsäure ( $k = 0.155$ ) durch Zusatz der etwa ebenso stark wie Natronlauge dissociirten Salzsäure in Folge Rückgangs der Wasserstoffionen erleidet. Salzbildung zwischen Piperidin und Natron ist nie auch nur theilweise nachweisbar.

Diazoniumhydrat verhält sich also gegen Natron ganz anders, wie die übrigen Stickstoffbasen und namentlich wie das etwa gleich positive Piperidiniumhydrat. Letzteres giebt, wie wir nachweisen werden, auch in Lösung keine Salze, also keine Anionen ( $C_5H_{12}NO$ ). Aus Diazoniumhydrat entstehen Salze, es erzeugt also schliesslich vollständig die Anionen  $C_6H_5N_2O$ . Da nun die Kationen Piperidinium und Diazonium etwa gleich stark positiv sind, da aber selbst viel schwächer positive Kationen niemals in so glatter Weise wie Diazonium, gemäss der Gleichung:



durch einfachen Zutritt eines Sauerstoffatoms zu Anionen werden, so kann diese Salzbildung (Uebergang von Diazoniumsalzen in normale Diazotate) nicht auf einem Zutritt des Sauerstoffs zu dem unveränderten Diazonium beruhen; d. i. das Ion der normalen Diazotate kann nicht die Formel  $C_6H_5 \cdot N \cdot O$  besitzen. Entsprechend dem ganz

N

besonderen Verhalten des Hydrates  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$  muss also bei ihm eine ganz besondere Veränderung möglich sein, und diese besteht eben darin, dass das Diazoniumhydrat  $C_6H_5 \cdot N \cdot OH$  in alkalischer

N

Lösung ein Hydrat,  $C_6H_5 \cdot N \cdot OH$ , bzw. ein Ion,  $C_6H_5 \cdot N \cdot O$ , bildet, das schwach sauer ist, wie das des Benzaldoxims,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot OH$ .

In gleicher Weise wurde calorimetrisch constatirt, dass das Hydrat  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$  mit Natron genau wie eine Säure eine erhebliche Neutralisationswärme erzeugt. Auch hierdurch würde man, wenn man dem so gebildeten normalen Diazotat die Diazoniumformel ertheilen würde, in denselben Widerspruch gerathen, der, zur Abwechselung nicht im Sinne der Ionentheorie, sondern gemäss der älteren Auffassung ausgesprochen, so lauten würde: dass das nächst den Alkalien und quaternären Ammonhydraten stärkst basische Diazoniumhydrat gleichzeitig auch als saures Hydrat fungiren könnte, während dies nicht einmal viel weniger positive Hydrate zu thun vermögen<sup>1)</sup>.

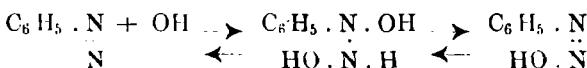
<sup>1)</sup> Auch würde, wie gelegentlich bemerkt werde, gerade der Uebergang des Diazoniumtypus in den Azotypus dann unerklärt bleiben, wenn man die normalen Diazotate als Diazonium-Metallsalze,  $C_6H_5 \cdot N \cdot O \cdot Na$ , und nur die

N

Die Bildung des normalen Diazotats  $C_6H_5.N_2.O Na$  aus dem Hydrat  $C_6H_5.N_2.OH$  erfolgt durch 1 Mol. Alkali zwar schon sehr weitgehend, aber doch noch nicht quantitativ; sie beträgt alsdann zu Folge der später folgenden Berechnungen bei  $v_{64}$  rund 80 pCt. und wird erst durch einen Ueberschuss des Alkalis total. Je mehr also durch zunehmende Concentration der Hydroxylionen die Ionen des Diazoniumhydrats zurückgedrängt werden, um so vollständiger wird das undissoziirte Diazoniumhydrat in das oximähnliche Syndiazhydrat bezw. dessen Alkalosalz übergeführt.

Nur dadurch vermag man also das doppelt züngige Verhalten der Hydratlösung, ( $C_6H_5.N_2.OH$ ,  $n H_2O$ ), zu erklären, wonach sie einerseits als starke Basis die stärksten Säuren unter Bildung ammoniumähnlicher Diazoniumsalze neutralisiert und doch andererseits auch als (schwache) Säure mit Alkalien Alkalidiazotate und durch blosses Schütteln mit Silberoxyd quantitativ Silberdiazotat erzeugt.

Es wird also das Gleichgewicht



durch Säuren einseitig im Sinne des Diazoniumtypus, durch überschüssige Alkalien einseitig im Sinne des Syndiazotypus verschoben.

Dem abnormen Verhalten des Hydrats  $C_6H_5.N_2.OH$  gegen Alkalien entspricht nun aber auch umgekehrt ein ganz eigenthümliches Verhalten der normalen Diazotate, welches nur durch deren Beziehung zum Diazoniumhydrat erklärt werden kann; dasselbe kann bezeichnet werden als

#### Abnorme Hydrolyse der Syndiazotate.

Diese eigenthümlichen Verhältnisse treten am einfachsten auf beim normalen Diazotat aus Diazosulfanilsäure,  $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot N$



Aus dem Vergleich der von D. Gerilowski angeführten Messungen dieses Synsalzes mit denen des isomeren Antisalzes und unter der wohl berechtigten Voraussetzung, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden isomeren Ionen (der normalen und Iso-Diazoreihe) gleich gross ist, ergiebt sich nämlich nach W. Semple's unten mitgetheilten Berechnungen Folgendes:

Isodiazotate als Azohydrate,  $C_6H_5.N:N.O Na$ , auffassen wollte. Denn die Isomerisation von normalen zu Isodiazotaten wird bekanntlich durch Ueberschuss von Alkali gerade gehemmt. Danach müsste hier der Ammoniumd. i. Diazonium-Typus,  $R.N.O Na$ , durch Kali geradezu stabiler gemacht werden.

den, während doch in allen anderen Fällen gerade umgekehrt der Ammoniumtypus durch Alkalien zerstört wird.

Das normale oder Syn-Salz ist in rein wässriger Lösung bei  $v_8$  noch garnicht merklich und selbst bei  $v_{16}$  nur sehr wenig hydrolytisch gespalten, während nunmehr die Hydrolyse deutlich nachzuweisen ist und mit steigender Verdünnung ausserordentlich stark zunimmt. Dieses Salz unterscheidet sich hierin sehr scharf von allen anderen hydrolytisch gespaltenen Salzen. Denn dieselben zeigen einmal einen geringeren Zuwachs der Hydrolyse mit der Verdünnung und sind dennoch, selbst in concentrirteren Lösungen immerhin noch merklich hydrolysiert. Berechnet man nun den hydrolytischen Zersetzunggrad  $x$  bei verschiedenen Verdünnungen ( $v$ ) nach dem Vorgange Bredig's<sup>1)</sup> und aus diesem nach der Arrhenius'schen Gleichung  $\frac{k_3}{k_4} = \frac{v(1-x)}{x^2}$  den Quotienten  $k_3:k_4$ , wobei  $k_3$  die Dissociationskonstante der schwachen Säure und  $k_4$  die Dissociationskonstante des Wassers bedeutet, so bleibt dieser Werth bei allen »normal« hydrolysierten Salzen, unabhängig von der Verdünnung, nahezu constant. Diese Grösse giebt bekanntlich zugleich an, wie viel mal so stark die betreffende schwache Säure des hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes ist, als Wasser. Bildet man aber nach Semple denselben Quotienten bei der Lösung des oben erwähnten Syn-Salzes, so zeigt sich das eigenthümliche Bild, dass die Constante bei mässigen Verdünnungen, entsprechend dem Mangel an Hydrolyse,  $\infty$  ist<sup>2)</sup>, bei  $v_{16}$  fast 5 Millionen beträgt, bei  $v_{32}$  schon auf 200000 und bei  $v_{519}$  sogar auf ca. 47000 gesunken ist. Die Stärke des Syn-Diazocomplexes ist also gar keine »Constante«; so erscheint z. B. im Vergleich mit der von Semple aus Kaliumcyanid berechneten wirklichen »Constanten« der Blausäure (rund 80000) das Syn-Diazohydrat im normalen Diazotat der Sulfanilsäure bei geringen Verdünnungen sehr viel stärker, bei grossen Verdünnungen erheblich viel schwächer, als Cyanwasserstoff, d. i. es lässt sich von einer »bestimmten Stärke« der normalen Diazohydrate überhaupt nicht reden, da sie von der Verdünnung in hohem Grade abhängig ist.

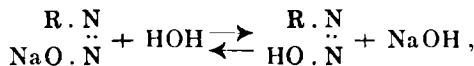
Die Hydrolyse des normalen Diazobenzolnatriums ist noch viel abnormer, da das Hydrat des Syn-Diazobenzols viel schwächer ist, als das der Syn-Diazobenzolsulfinsäure. Denn die Leitfähigkeit einer normalen Diazotatlösung, dargestellt aus dem Hydrat,  $C_6H_5.N_2.OH + 1NaOH$ , nimmt so enorm mit der Verdünnung zu, wie die keines anderen Salzes; sie zeigte z. B. folgende Werthe:

$v$	60	152	650
„	71.2	98.9	147.2.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 13, 141.

<sup>2)</sup> Streng genommen wird natürlich auch hier etwas Hydrolyse vorhanden sein, aber in so minimalem Betrage, dass sie eben durch Leitfähigkeit nicht nachweisbar ist.

Diese abnorme Hydrolyse der Syn-Diazotate ist nun unseres Erachtens nur folgendermaassen zu erklären: das Gleichgewicht der normalen Hydrolyse,



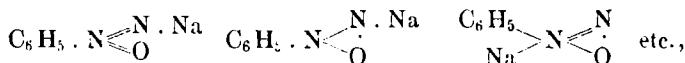
wird dadurch gestört, dass die hydrolytisch entstandene, schwache Säure, das Syn-Diazohydrat, nicht wie z. B. die aus Cyankalium hydrolytisch abgespaltene Blausäure, als solche vollständig unverändert im System bleibt, sondern dass das Syn-Diazohydrat wohl zuerst zum Theil in  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$  das Hydrat  $\text{HO. N. H}$  und in dieser Form wieder zum Theil in Diazoniumhydrat übergeht, und dass dieser Vorgang wiederum bei steigender Verdünnung ebenfalls stark wächst. Dadurch wird die Neubildung des z. Th. in Diazoniumhydrat umgewandelten Syn-Diazohydrats bedingt, und das abnorm starke Wachsthum der Hydrolyse bei wachsender Verdünnung erklärlich. Aus dem Obigen ergiebt sich auch, dass der Syn-Diazocomplex im normalen Diazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{HO. N}$  eine viel schwächere Säure ist, als im normalen Salz der Diazo-benzolsulfonsäure,  $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}$ . Denn während aus letzterer durch die äquivalente Menge Alkali bei geringer Verdünnung das Syn-Salz nahezu glatt entsteht, d. i. eine Lösung von gleichem Leitvermögen wie die des überhaupt nicht hydrolytisch spaltbaren Antisalzes erzeugt wird, lässt sich aus Diazoniumhydrat  $+ 1 \text{NaOH}$ , bezw. aus Diazoniumchlorid  $+ 2 \text{NaOH}$  die Verwandlung in normales Diazotat auch bei geringer Verdünnung niemals glatt bewirken; dies folgt daraus, dass bei Zusatz von noch mehr Alkali das Leitungsvermögen noch stärker sinkt, also noch mehr Salz gebildet wird, und dass erst bei ziemlichem Ueberschuss von Alkali eine erhebliche elektrische Veränderung der Lösung nicht mehr nachweisbar ist. Erst dann ist also die Bildung des Diazotats vollendet. Dies bedeutet natürlich auch umgekehrt, dass die abnorm starke Hydrolyse des Syn-Diazotats doch durch sehr viel Alkali so gut wie völlig zurückgedrängt werden kann.

Durch diese Untersuchung dürfte also Folgendes festgestellt sein: Das Diazonium ist ein bis in die kleinsten Details normales Ammonium, das einem quaternären Ammonium durch das Fehlen sämmtlicher Ammoniumwasserstoffatome zwar verwandt ist, aber in Folge seiner dreifachen Stickstoffbindung gleich einem Ammonium mit doppelter

Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung unbeständig gegen Alkalien ist. Es existirt zwar »Diazoniumhydrat« in dissociirtem Zustande als eine recht starke Base — allein die Hydratlösung ( $C_6H_5N_2OH$ ,  $nH_2O$ ) reagirt im Gegensatz zu der Lösung der gleich starken Stickstoffbasen gleichzeitig auch als Säure. Es ist deshalb nach unseren physicochemischen Bestimmungen nicht möglich, in den normalen Diazotaten das Ion  $C_6H_5 \cdot N \cdot O^-$  anzunehmen und damit die normalen Diazometallsalze

N

als Diazoniummetallsalze anzusehen. Dieselben müssen sich vielmehr von einem durch intramolekulare Unilagerung erzeugten Ion ( $C_6H_5N_2O$ ) ableiten. Rein schematisch wären allerdings für die normalen Diazotate, z. B. für  $C_6H_5N_2O^-Na$  ausser der Hydroxylformel  $C_6H_5 \cdot N \cdot O^- \cdot Na$  noch verschiedene Schemata construirbar, z. B.



wonach die normalen Diazotate Imidkörper wären und nicht Stereoisomere, sondern Structurisomere der Isodiazotate darstellen würden. Allein es existiren bekanntlich Diazoxyde der normalen Reihe  $(R \cdot N_2)_2O$ , die wie später ausführlich gezeigt werden wird, nicht Diazoniumoxyde, sondern als Analoga des La Coste'schen Chinolinmethyloxyds nur normale Diazoxyde  $R \cdot N \cdot O \cdot N \cdot R$  sein können. Nun lässt sich aus obigen Imidformeln aber gar kein Anhydrid ableiten, sondern nur aus der Hydroxylformel  $R \cdot N \cdot O \cdot OH$ . Zweitens können die anderen »normalen« Diazoverbindungen (Diazocyanide und Diazo-sulfonate) überhaupt nicht auf einen Imidotypus bezogen werden (denn sie enthalten gar kein bewegliches Wasserstoffatom), sondern (wenigstens formell) höchstens auf den Diazoniumtypus. Derselbe ist aber gerade durch diese Arbeit für die analogen normalen Diazotate ebenso ausgeschlossen, als es die Typen der obigen Diazotatformeln für die normalen Cyanide und Sulfonate sind. Will man also die gleichartigen Beziehungen wie sie für alle drei isomere Gruppen (Diazotate, Diazocyanide, Diazosulfonate) tatsächlich bestehen, durch gleichartige Formeln ansdrücken, so ist dies nur durch die Annahme der Azoformel  $C_6H_5 \cdot N \cdot O \cdot R$  für alle normalen Diazokörper und damit durch die Annahme von Structaridentität zwischen normalen und Isodiazokörpern möglich.

Jedenfalls kann man unseres Erachtens bezüglich der Chemie der Diazokörper nach alledem gegenwärtig nur zwei Standpunkte einnehmen: entweder einer Erklärung aller ihrer Eigenthümlichkeiten durch die Annahme einer ganzen Reihe von unerklärlichen »Abnormitäten« ausweichen, oder diese Abnormitäten durch den angeblich

»aussichtslosesten von allen möglichen Erklärungsversuchen<sup>1)</sup> befriedigend erklären: durch die Verwandlungsfähigkeit von Diazonium in Syndiazo und durch das Bestehen von Stereoisomerie zwischen normalen und Iso-Diazokörpern.

### Experimentelles.

Fast alle unsere Versuche mussten wegen der Zersetzungsfähigkeit der Diazoniumlösungen nicht nur bei 0° angestellt werden, sondern es mussten auch die betreffenden Lösungen möglichst rasch auf 0° gebracht werden. Bei den Leitfähigkeitsbestimmungen wurde das Widerstandsgefäß zuerst in einem kleineren Glase mit sehr fein zerstossenem Eis umgeben und letzteres alsdann noch mit einem zweiten Mantel von grob gestossenem Eis umhüllt. Bei gewissen, sehr rasch auszuführenden Bestimmungen (z. B. der Mischungen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.Cl + n NaOH)) empfahl es sich, das Leitfähigkeitsgefäß samt der zu untersuchenden Flüssigkeit zuerst ungefähr 1 Minute in einer Kältemischung bei etwa -2°, alsdann noch zwei Minuten in einer zweiten Kältemischung bei -0.2° einzuröhren und erst dann in den oben beschriebenen doppelten Eismantel zur Untersuchung zu bringen. Als dann war die Temperatur und damit auch der Werth der Leitfähigkeit nach wenigen Minuten constant.

### Verhalten von Diazonium- (und Kalium-) Haloïden gegen Halogenwasserstoffsäuren.

Diese Versuche bezweckten, wie im allgemeinen Theil erwähnt, nachzuweisen, ob und in wie weit wässrige Diazoniumhaloïdlösungen durch Halogenwasserstoffsäuren anders beeinflusst werden, als Kaliumhaloïdlösungen.

Von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure waren bis jetzt keine Messungen der molekularen Leitfähigkeit bei 0° in den üblichen Verdünnungen vorhanden, ebensowenig von Bromkalium, Chlordiazonium und Bromdiazonium; doch genügte es zu dem oben angegebenen Zweck meist, die Messungen nur bei einer einzigen Verdünnung, nämlich v<sub>1,4</sub> auszuführen. Zum Vergleich und zur Controlle seien nach unseren, für 0° geltenden Zahlen auch die von Ostwald bei 25° erhaltenen Werthe und die nach der Formel  $\beta(0° - 25°) = \frac{\mu_{25°} - \mu_0}{\mu_{25°} \cdot 25}$  berechneten Temperaturcoefficienten für die drei Halogenwasserstoffsäuren angeführt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1930.

Substanz	v	$\mu^{00}$	$\mu^{250}$	$\beta (00 - 250)$
HCl . . . . .	64	239.4	374	0.0144
HBr . . . . .	64	244.2	377	0.0142
HJ . . . . .	64	241.3	377	0.0144
KCl . . . . .	32	70.8 (Davidson)		
» . . . . .	32	70.6 (Wood <sup>1)</sup>		
» . . . . .	64	72.6 »		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> .Cl <sup>2)</sup> . . .	32	54.1 (Davidson)		
» . . . . .	64	55.7		
KBr . . . . .	64	74.4		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> .Br . . .	64	58.9		

### Leitfähigkeit der Lösungen (RX + HX) bei 0° und v<sub>64</sub>.

	$\mu$ gef.	$\mu$ ber.	Dissociations- rückgang
	Salz	Säure	Einheiten Procente
KCl + HCl . . .	306.0	72.6 + 239.4 = 312.0	6.0 1.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> .Cl + HCl .	288.8	55.7 + 239.4 = 295.1	6.3 2.1
KBr + HBr . . .	315.6	74.4 + 244.2 = 318.6	3.0 1.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> .Br + HBr	297.0	58.9 + 244.2 = 303.1	6.1 2.0

Durch HCl und HBr werden also die Diazoniumhaloide bei gleicher Verdünnung gleichartig beeinflusst, wie die entsprechenden Alkalihaloide.

Etwas abweichend verhielt sich Diazoniumchlorid und Jodwasserstoffsäure:

	$\mu$ gef.	$\mu$ ber.	Rückgang
			Einheiten Procente
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> .Cl + HJ	274.0	55.7 + 241.3 = 297.0	23 7.7

Der bedeutend grössere Rückgang von 7.7 pCt. ist wohl dadurch zu erklären, dass eine theilweise Zersetzung stattfand. Die Lösung wurde beim Mischen gelblich und enthielt nachweislich etwas freies Jod.

### Leitfähigkeit von Diazoniumchlorid in absolutem Alkohol.

Der besonders gereinigte, fast wasserfreie Alkohol hatte die specifische Leitfähigkeit<sup>3)</sup>  $3.1 \times 10^{-7}$ , während die des Leitfähigkeitswassers ca.  $2.5 \times 10^{-6}$  betrug. Demnach leitete der absolute Alkohol

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 18, 521.

<sup>2)</sup> Die Leitfähigkeit dieser Salze ist zwar bereits von Semple bestimmt worden, aber bei +1°, und auch nicht unter bestimmt angegebenen Vorsichtsmaassregeln zur Einhaltung einer ganz constanten Temperatur; dasselbe gilt auch für die Messungen von Werner und Miolati für KCl; man kann sogar aus dem Temperaturcoefficienten berechnen, dass hierbei die Temperatur bisweilen etwas mehr als 1° betragen hatte.

<sup>3)</sup> Kohlrausch erhielt den Werth  $2 - 3 \times 10^{-7}$  bei 18° (Pogg. Ann. Ergbd. 8, 12, 1876. Völlmer:  $1.1 \times 10^{-7}$ , Wied. Ann. 52, 328, 1894).

etwa 8 Mal schlechter als reines Wasser; eine Correctur bei mässigen Verdünnungen ist also nicht anzubringen.

$C_6H_5.N_2.Cl$	$v = 32$	$\mu_{0^\circ} = 13.6$
	$v = 64$	$\mu_{0^\circ} = 15.7$

Berechnet man zum Vergleich aus den Völlmer'schen Leitfähigkeitsbestimmungen alkoholischer Lösungen von Alkalihaloïden, die bei verschiedenen höheren Temperaturen ausgeführt wurden, den Temperaturcoefficienten und aus letzterem die Leitfähigkeiten bei  $0^\circ$ , so ergiebt sich zufolge der hier nicht angeführten Rechnungen für

$LiCl$	$v = 60.5$	$\mu_{0^\circ} = 13.5$
$NaJ$	$v = 27.0$	$\mu_{0^\circ} = 15.4$
$KJ$	$v = 27.0$	$\mu_{0^\circ} = 16.2$

Diese Zahlen zeigen, dass Diazoniumchlorid in alkoholischer Lösung in etwa demselben Maasse ionisiert ist wie Alkalihaloïde. Die Werthe liegen zwischen denen des Lithiumchlorids und des Natriumjodids. Diese nahe Uebereinstimmung der Leitfähigkeitszahlen stimmt auch damit überein, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei  $0^\circ$  (23.7) beinahe gleich dem Mittel der Geschwindigkeiten des Lithiums und des Natriums (26.3) gefunden wurde<sup>1)</sup>.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei  $25^\circ$  lässt sich zum Vergleich mit den von Bredig für andere Ammoniumionen bestimmten Zahlen bei derselben Temperatur zwar nicht direct bestimmen, weil gewöhnliches Diazonium-Chlorid und -Nitrat sich bei  $25^\circ$  schon merklich zersetzen; wohl aber lässt sie sich nach W. Semple aus den von ihm für die beständigeren *p*-Brom diazoniumsalze bei  $+1^\circ$  und  $+25^\circ$  ermittelten Zahlen ableiten. Aus letzteren ergiebt sich nämlich in hier nicht im Detail anzugebender Weise der Temperaturcoefficient<sup>2)</sup>

$$\beta (1 - 25)^\circ = \frac{\mu_{1^\circ} - \mu_{25^\circ}}{\mu_{25^\circ} (1 - 25)} = 0.0188.$$

Derselbe Temperaturcoefficient wird aber auch für die gewöhnlichen (nicht bromirten) Diazoniumsalze sehr nahe gelten, da derselbe bekanntlich für Neutralsalze von annähernd gleicher Leitfähigkeit auch annähernd gleich ist<sup>3)</sup>. Danach lässt sich also die Leitfähigkeit

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. 18, 521.

<sup>2)</sup> Loeb und Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 963, und Kohlrausch, Ann. Phys. 154, 228. Näheres s. Dissertation von W. Semple, Würzburg 1896.

<sup>3)</sup> Vergl. Le Blanc, Elektrochemie S. 88.

der gewöhnlichen Diazoniumsalze bei  $25^\circ$  ( $\mu_{25^\circ}$ ) aus deren Leitfähigkeit bei  $+1^\circ$  nach der Formel:

$$\mu_{25^\circ} = \frac{\mu_{1^\circ}}{1 + \beta(1 - 25)} = \frac{\mu}{0.5488}$$

berechnen und alsdann aus  $\mu_{25^\circ}$  der Grenzwerth  $\mu_\infty$  in bekannter Weise extrapoliiren. Man erhält so:

Diazoniumchlorid,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl^1$ .

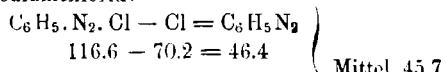
v	$\mu_{1^\circ}$ (beob.)	$\mu_{25^\circ}$ (ber.)	$\mu_\infty$ (extrapol.)
32	56.9	103.7	117.7
1024	61.8	112.6	115.6
	$J_{1^\circ} = 4.9$	$J_{25^\circ} = 8.9$	Mittel 116.6

Diazoniumnitrat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3^1$ .

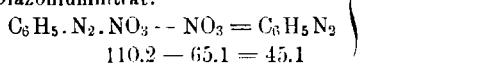
v	$\mu_{1^\circ}$ (beob.)	$\mu_{25^\circ}$ (ber.)	$\mu_\infty$ (extrapol.)
32	52.2	95.1	109.1
64	54.4	99.1	110.1
128	56.6	103.1	111.1
256	57.4	104.6	110.6
512	58.4	106.4	110.4
1024	58.8	107.3	110.3

Aus den oben abgeleiteten Werthen von  $\mu_\infty$  ergibt sich nun die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei  $25^\circ$ :

1. Aus Diazoniumchlorid:



2. Aus Diazoniumnitrat:



<sup>1)</sup> Ganz ähnlich ergibt sich für:

Tribromdiazoniumnitrat,  $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot NO_3$ .

v	$\mu_{1^\circ}$ (beob.)	$\mu_{25^\circ}$ (ber.)	$\mu_\infty$ (extrapol.)
32	43.7	79.9	93.7
64	45.7	83.3	94.3
128	47.7	86.9	94.7
256	48.6	88.6	94.6
512	49.3	89.8	93.8
1024	49.7	90.6	93.6
	$J_{1^\circ} = 6.0$	$J_{25^\circ} = 10.9$	Mittel 94.2

Die Leitfähigkeit des Tribromnitrats kann bei raschem Arbeiten auch bei  $25^\circ$  annähernd genau bestimmt werden. Zwei Präparate von verschiedener Darstellung ergaben  $\mu_{32} = 79.6$  und 81.5, also eine genügende Ueber-einstimmung mit der Rechnung. Diese für  $25^\circ$  extrapolierten Leitfähigkeitszahlen zeigen auch, dass die Differenz  $\mu_{1024} - \mu_{32}$  bei  $25^\circ$  für Diazoniumsalze an-

Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums und verschiedener anorganischer Ionen bei 0°.

Bei den später folgenden Leitfähigkeitsversuchen mit Diazoniumhydrat bei 0° handelte es sich zunächst um die Bestimmung der Affinitätskonstante. Um dieselbe berechnen zu können, war es nothwendig, vorher die Wanderungsgeschwindigkeit  $a$  des Diazoniums bei 0° zu bestimmen und auch die des Hydroxyls bei 0° möglichst genau zu berechnen. Da letztere aus der Leitfähigkeit des Natrons abgeleitet wird, so musste auch  $a$  für Natrium bei 0° ermittelt werden. Auch hier sollen die dazu erforderlichen Einzelberechnungen der Temperaturcoefficienten<sup>1)</sup> nicht wiedergegeben werden. Dieselben ergaben im Mittel aus den Leitfähigkeiten bei 0° (Wood und Davidson) und bei 25° (Bredig, Ostwald, Kohlrausch, Walden) innerhalb der Verdünnungen  $v_{32} - v_{1.24}$  folgende Werthe:

$$\begin{aligned} \text{KCl} &: \beta (0^\circ - 25^\circ) = 0.0179 \text{ (Davidson)}, \\ \text{NaCl} &: \beta (0^\circ - 25^\circ) = 0.0185 \text{ ( » )}, \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} &: \beta (1^\circ - 25^\circ) = 0.0188 \text{ (Semple)}. \end{aligned}$$

Wie man sieht, bestätigt sich auch für Diazoniumsalze die Arrhenius'sche Regel, dass der Temperaturcoefficient von Neutralsalzen annähernd umgekehrt proportional ihrer Leitfähigkeit ist. Denn die Diazoniumsalze mit geringster Leitfähigkeit haben den grössten, die Kaliumsalze mit grösster Leitfähigkeit den kleinsten Coefficienten. Ebenso bestätigen auch verschiedene, in der Dissertation von W. Semple enthaltene, hier nicht wiedergegebene Bestimmungen und Rechnungen, dass wie bei allen normalen Salzen auch bei Diazoniumsalzen der Temperaturcoefficient mit steigender Temperatur steigt.

---

nähernd ebenso gross ist, wie für die entsprechenden Alkali- oder Ammonium-Salze. Man hat z. B. bei 25°:

Chloride	$\beta_{1024-32}$	Nitrate	$\beta_{1024-32}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{Cl}$	8.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$	12.2
K . Cl	10.0	$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$	11.0
$\text{H}_4\text{N} : \text{Cl}$	10.6	$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$	10.9
$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} \cdot \text{Cl}$ ( $\text{CH}_3)_3$ )	11.5	K . $\text{NO}_3$	12.9

Vergleicht man endlich die Geschwindigkeiten des einfachen Diazoniums mit denen der bromirten Diazoniumionen bei 25° ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 = 45.7$ ,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 = 36.5$ ,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2 = 29.1$ ), so ersieht man, dass auch hier durch Eintritt eines Bromatoms die Geschwindigkeit in normaler Weise um ca. 9 Einheiten vermindert wird, dass aber auch hier dreimaliger Eintritt des Halogens nicht die dreifache Wirkung hervorbringt, sondern erheblich geringeren Einfluss (Verminderung nicht um  $3 \times 9$ , sondern nur um 16.6 Einheiten) ausübt. (Näheres s. Dissertation von W. Semple.)

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem., 18, 521.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 100.

Aus den obigen Werthen erhält man nun die Wanderungsgeschwindigkeit  $a'$  der einzelnen Ionen bei  $0^\circ$  nach der Gleichung:

$$a_{0^\circ} = a_{25^\circ} \cdot (1 - 25 \cdot \beta_{(0^\circ - 25^\circ)})$$

und zwar:

$$\begin{aligned} \text{aus } \text{Cl}'_{25^\circ} \dots &= 70.2, \quad \text{Cl}'_{0^\circ} \dots = 38.8, \\ \Rightarrow \text{K}'_{25^\circ} \dots &= 70.6, \quad \text{K}'_{0^\circ} \dots = 39.0, \\ \Rightarrow \text{Na}'_{25^\circ} \dots &= 49.2, \quad \text{Na}'_{0^\circ} \dots = 26.4, \\ \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2'_{25^\circ} \dots &= 45.7, \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2'_{0^\circ} \dots = 24.2. \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeit des Diazoniums bei  $0^\circ$  lässt sich aber auch ohne Benutzung eines Temperaturcoëffizienten auf folgende Weise berechnen:

Durch Addition der Differenz  $\mu_{\infty} - \mu_{32}$  für  $\text{NaCl}$  (7.9) zu der Leitfähigkeitszahl  $\mu_{32}$  für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$  (54.1) ergibt sich  $\mu_{\infty}$  für Diazoniumchlorid bei  $0^\circ$  zu  $54.1 + 7.9 = 62.0$  und daraus durch Abzug der Geschwindigkeitszahl für  $\text{Cl}$  (38.8):  $a'$  für Diazonium =  $62.0 - 38.8 = 23.2$ .

Hiernach beträgt also die Wanderungsgeschwindigkeit  $a'_{0^\circ}$  von Diazonium bei  $0^\circ$  im Mittel 23.7.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei  $0^\circ$  lässt sich nicht so genau berechnen, weil bekanntlich die Grenzwerte für starke Basen, z. B.  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$ , sich nicht experimentell bestimmen lassen. Denn die molekulare Leitfähigkeit dieser Basen wird bei grossen Verdünnungen nicht mehr grösser, sondern im Gegentheil kleiner, was übereinstimmend und mit Recht auf die nicht zu vermeidende Absorption von Kohlensäure aus der Luft zurückgeführt wird.

Für  $\text{NaOH}$  bei  $18^\circ$  liegen Messungen von Kohlrausch, bei  $25^\circ$  von Ostwald vor; wir haben sie bei  $0^\circ$  ausgeführt, um daraus den Temperaturcoëffizienten  $\beta(0^\circ - 25^\circ)$  für  $\text{NaOH}$  zu berechnen:

v	NaOH		
	(Davidson)	(Ostwald)	$\beta(0^\circ - 25^\circ)$
8	$\mu_{0^\circ}$	$\mu_{25^\circ}$	0.0163
16	118.0	199.3	0.0162
32	122.0	205.0	0.0163
64	125.0	210.7	0.0163
	126.0	212.4	0.0163
$\beta(0^\circ - 25^\circ)$ im Mittel: 0.0163.			

Nehmen wir nun die von Bredig<sup>1)</sup> für  $\text{OH}$  geschätzte Geschwindigkeit  $a' = 167$  bei  $25^\circ$  als Basis und multiplicieren diese

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 13 293.

Zahl mit dem Factor 1—25 (0.0163), so erhalten wir  $a'$  für OH bei  $0^\circ = 98.9$ . Allein diese Zahl ist entschieden zu klein. Wenn man nämlich zu diesem Werthe (98.9) den Werth  $a'_{0^\circ}$  für Na (26.3) addirt, so erhält man für NaOH:  $\mu \infty$  bei  $0^\circ = 26.3 + 98.9 = 125.2$ , während sich tatsächlich schon für  $\mu_{64}$  bei  $0^\circ$  ein grösserer Werth (126) ergiebt. Die Geschwindigkeit des Hydroxyls muss also schon hiernach mindestens  $126.0 - 26.3 = 99.7$ , wahrscheinlich aber sogar einige Einheiten mehr, betragen. Dieser Widerspruch röhrt daher, dass Bredig die von Ostwald und Kohlrausch erhaltenen Maximumwerthe, z. B.  $\mu_{256}$  für KOH bei  $25^\circ = 233.1$  und  $\mu_{256}$  für NaOH = 216.7, als Grenzwerthe zur Berechnung von  $a'$  für OH bei  $25^\circ$  angenommen hat<sup>1)</sup>. Diese Werthe müssen aber zu klein sein, da doch sicher anzunehmen ist, dass die molekularen Leitfähigkeiten der starken Basen bei  $v_{256}$  in normaler Weise wie die der starken Säuren bei steigender Verdünnung noch etwas zunehmen würden, wenn der Kohlensäurefehler eliminiert werden könnte.

Der am exactesten bestimmte und zugleich relativ grösste Werth für OH beträgt nach Kohlrausch bei  $18^\circ = 165$  (also nur 2 Einheiten weniger, als der für die viel höhere Temperatur  $25^\circ$  geltende Werth von Bredig). Wir gehen also von Kohlrausch's Werth aus. Um aus dieser für  $18^\circ$  geltenden Grösse die Wanderungsgeschwindigkeit bei  $0^\circ$  abzuleiten, mussten zuerst die Temperaturcoëffizienten  $\beta (0^\circ - 18^\circ)$  bestimmt und hierzu wieder die von Kohlrausch für willkürliche Verdünnungen ermittelten Zahlen auf die von uns bei  $0^\circ$  benutzten Ostwald'schen Verdünnungen extrapoliert werden. So ergiebt sich:

v	NaOH		
	(Davidson)	(Kohlrausch)	
		$\mu_{0^\circ}$	$\mu_{18^\circ}$
		extrapolirt	$\beta_{(0^\circ - 18^\circ)}$
8	118.5	169	0.0166
12.8	121.5	171	0.0161
16	122.0	172	0.0162
21 $\frac{1}{3}$	123.0	175	0.0165
32	125.0	179	0.0168
$\beta (0^\circ - 18^\circ)$ im Mittel = 0.0164.			

Somit ergiebt sich aus dem Werthe von Kohlrausch OH' bei  $18^\circ = 165$  nach der Formel  $a'_{0^\circ} = a'_{18^\circ} \times [1 - (18 \times 0.0164)]$  annähernd die Wanderungsgeschwindigkeit von OH' bei  $0^\circ = 116$ .

Leitfähigkeit und Stärke des Diazoniumhydrats.

Diazoniumhydratlösung wurde in der von Hantzsch angegebeneu Weise durch Schütteln von Diazoniumchlorid mit möglichst geringem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 293.

Ueberschuss frisch gefällten Silberoxyds bei 0° bereitet, wobei mit Rücksicht auf die unvermeidliche gleichzeitige Bildung von unlöslichem normalem Silberdiazotat das stark alkalisch reagirende Filtrat auf den Gehalt an »Diazoniumhydrat« entweder titrimetrisch mit Methylorange oder volumetrisch durch Bestimmung des Diazostickstoffs in der vorher angesäuerten Flüssigkeit untersucht wurde. Wegen der Veränderlichkeit der anfangs gelben, aber selbst bei 0° rasch sich bräunenden Lösungen wurde sowohl der Procentgehalt als auch die Leitfähigkeit möglichst rasch bestimmt. Deshalb wurden auch die bei 0° erhaltenen Filtrate von  $C_6H_5.N_2.Cl + AgOH$  sofort nach der Gehaltsbestimmung auf Leitfähigkeit untersucht, also in einer willkürlichen zufälligen Verdünnung; die Herstellung der üblichen Ostwald'schen Verdünnungen  $v_{32} - v_{1024}$  hätte zu viel Zeit erfordert.

Von den zahlreichen Versuchen sei nur ein einziger genauer beschrieben:

0.4390 g reines, neutrales Diazoniumchlorid wurde in etwa 50 ccm Eiswasser gelöst, mit Silberoxyd bis zum nahezu völligen Verschwinden der Chlor-Reaktion möglichst rasch geschüttelt, und das mit Eiswasser ausgewaschene Filtrat bei 0° auf 100 ccm verdünnt. Zwei Bestimmungen des Diazostickstoffs, mit je 25 ccm Lösung ausgeführt, ergaben, dass die Lösung  $\frac{1}{46}$ -normal war, statt wie sich bei glatter Ueberführung des Diazoniumchlorids in Diazoniumhydrat berechnen würde,  $\frac{1}{32}$ -normal. Der Rest war also als  $C_6H_5.N_2.OAg$  mit dem Chlorsilber im Niederschlage fixirt worden. Die weiteren, in derselben Weise ausgeführten Versuche finden sich mit dem ersten in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der analytischen Resultate:

Menge des auf 100 ccm verwendeten $C_6H_5.N_2.Cl$	Verdünnung der Diazohydratlösung			Procente des erhaltenen $C_6H_5.N_2.OH$
	v (ber. auf $C_6H_5.N_2.Cl$ )	v (gef. durch Titer)	v (gef. d. N- Bestimmung)	
0.4390	32	—	46.3	71.9
0.4390	32	—	51.7	61.8
0.4390	32	—	70.5	45.4
0.4390	32	—	36.3	88.0
0.2195	64	—	77.7	82.4
0.2195	64	76.2	—	84.0
0.2195	64	—	76.4	83.8
0.5620	25	33.8	31.4	76.7
0.5620	25	35.7	34.3	71.4
0.5620	25	33.0	30.5	78.4

Die Berechnung der Affinitätsconstanten geschah in bekannter Weise;  $\mu \infty$  für  $C_6H_5.N_2.OH$  ergibt sich nach den obigen Bestimmungen bei 0° zu  $(C_6H_5N_2 = 13.7) + (OH = 116) = 139.7$ .

## Diazoniumhydrat.

$\nu$	$\mu$	100 $\mu$	100 k
31.9	24.9	17.8	0.121
32.6	25.3	18.1	0.123
35.0	26.1	18.7	0.123
36.3	26.5	19.0	0.123
46.3	32.0	22.9	0.146
51.7	32.1	22.9	0.130
70.5	35.4	25.4	0.123
76.2	36.4	26.2	0.123
76.5	38.4	27.5	0.134
77.7	35.2	25.2	0.110
231.5	57.7	41.2	0.125
363	67.5	48.2	0.124
463	71.9	51.4	0.117
517	73.2	52.3	0.112

$$K = 0.123.$$

Die Werthe für k weichen zwar bei den Einzelbestimmungen weit mehr unter einander ab, als in ähnlichen Fällen; doch ist dies unvermeidlich und erklärlich durch die Zersetzungskinetik der Lösungen, deren Gehalt an  $C_6H_5.N_2.OH$  ausserdem niemals ganz scharf zu bestimmen war (vergl. die in der ersten Tabelle enthaltenen Differenzen zwischen den aus der Titration und der Diazostickstoffbestimmung berechneten Zahlen).

Die zum Vergleich anzuführenden Affinitätsconstanten anderer Basen sind von Bredig, wie erwähnt, aus der zu niedrigen Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei  $25^\circ = 167$  abgeleitet worden. Die richtigere Wanderungsgeschwindigkeit von Hydroxyl ergiebt sich aus der Zahl  $OH'$  bei  $0^\circ = 116$  unter Benutzung des Temperaturcoefficienten  $\beta.(0^\circ - 25^\circ) = 0.0163$  zu

$$OH'_{25^\circ} = 116. [1 - 25(0.0163)] = 196.$$

Unter Benutzung dieses erheblich grösseren Werthes ergeben sich folgende Constanten der wichtigsten Ammoniakbasen, die rund 20 pCt. kleiner sind, als die in Parenthese daneben gesetzten Bredig'schen Zahlen:

Ammoniak	$k = 0.0018$ (0.0023).
Benzylamin	$\rightarrow = 0.0018$ (0.0024).
Methylamin	$\rightarrow = 0.0038$ (0.050).
Piperidin	$\rightarrow = 0.115$ (0.158).
Diazoniumhydrat	$\rightarrow = 0.123$ .

Da der Dissociationsgrad in der Regel unabhängig von der Temperatur ist, so werden diese bei  $25^\circ$  ermittelten Constanten mit der

bei 0° bestimmten Constanten des Diazoniumhydrats wenigstens annähernd verglichen werden können.

Diazoniumhydrat ist danach also sogar noch etwas stärker, als Piperidin und damit stärker, als alle bisher bekannten Basen der Ammoniakgruppe, immerhin aber natürlich sehr viel schwächer, als die Alkalihydrate.

### Diazoniumhydrat aus Diazoniumchlorid und Natriumhydrat.

Die Reaction zwischen Diazoniumchlorid und Natronlauge lässt sich nur in ziemlich verdünnter wässriger Lösung studiren. Denn in Folge der Zersetzung des gebildeten Diazoniumhydrats färben sich etwas concentrirtere Lösungen von Diazoniumchlorid durch Zusatz der berechneten Menge von Natron auch bei 0° sogleich gelb, werden rasch dunkelbraun und zersetzen sich nach kurzer Zeit unter Stickstoffentwickelung und Ausscheidung eines harzigen Productes. Erst bei der Verdünnung  $v = 64$  bleibt die Lösung kurze Zeit fast unzersetzt und gestattet eine Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Dem entsprechend wurden gleichmolekulare Lösungen der Componenten von der Verdünnung  $v_{32}$  möglichst bei 0° gemischt, dadurch auf die Verdünnung  $v_{64}$  gebracht und möglichst rasch gemessen:

$v$	$\mu$ ( $C_6H_5.N_2.OH + NaCl$ )	
64	1) 89.8	2) 90.3 (Mittel 90.1)
128	101.0.	

Der Rückgang der Dissociation des Systems ( $C_6H_5.N_2.OH + NaCl$ ) durch gegenseitige Beeinflussung der Componenten lässt sich wegen der schwierigen Herstellung einer Diazoniumhydratlösung von bestimmter Concentration direct nicht scharf genug bestimmen. Doch gelang dies indirect dadurch, dass eine Base von fast gleicher Stärke unter gleichen Bedingungen untersucht wurde, nämlich das Piperidin, oder richtiger das Piperidiniumhydrat. Es ergab sich bei 0° und  $v_{64}$ :

Piperidin allein gef.  $\mu = 27.7$ ;  $NaCl$  allein = 59.1.

Piperidin +  $NaCl$  gef.  $\mu = 84.9$  }  
Piperidin +  $NaCl$  ber.  $\mu = 85.8$  } Rückgang 1.9 = 2.2 pCt.

Hieraus ergeben sich die corrigirten Werthe

$$\mu_{64} \ C_6H_5.N_2.OH + NaCl = 90.1 + 2.0 = 92.1.$$

$$\mu_{128} \ C_6H_5.N_2.OH + NaCl = 101.0 + 2.2 = 103.2.$$

und durch Abzug von  $\mu_{64}$  bezw.  $\mu_{128}$   $NaCl$ :

$$\mu_{64} \ C_6H_5.N_2.OH: 92.1 - 59.1 = 33.0.$$

$$\mu_{128} \ C_6H_5.N_2.OH: 103.2 - 60.1 = 43.1.$$

Aus den directen Leitfähigkeitszahlen von Diazoniumhydrat erhalten wir durch Extrapolirung:  $\mu_{64} = 34.0$ ,  $\mu_{128} = 45.5$ , also genügend übereinstimmende Werthe. Hierdurch ist bewiesen, dass die Mischung

$(C_6H_5.N_2.Cl + NaOH)$  sich nahezu vollständig in eine Lösung von Diazoniumhydrat und Chlornatrium  $(C_6H_5.N_2.OH + NaCl)$  umsetzt.

### Die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats

gestattet die Concentration der Hydroxyl-Ionen in der aus gleichmolekularen Mengen von Diazoniumchlorid und Silberoxyd erhaltenen Lösung annähernd zu ermitteln. Da jedoch die Diazolösung sich rasch zersetzt, besonders durch den bei der Verseifung neben Diazoniumacetat gebildeten Alkohol,  $(C_6H_5.N_2.OH + CH_3.COOC_2H_5 = CH_3.COON_2.C_6H_5 + C_2H_5.OH)$ , so wurde erst nach vielen vergeblichen Versuchen ein passender Ester und eine geeignete Concentration gefunden und so eine wenigstens einigermaassen glatte und rasche (ca. 3 Stunden dauernde) Verseifung ermöglicht.

Am geeignetsten erwies sich das Aethylacetat und zwar im zehnfachen Ueberschuss gegenüber einer  $1/128$ -norm. Diazolösung. Gleichmolekulare Mengen von Diazoniumhydrat und Ester reagirten viel zu langsam, sodass die Zersetzung der Base einen zu störenden Einfluss ausübte. Ferner sind die Messungen nicht direct mit Diazoniumhydrat, sondern mit einer Mischung von Diazoniumchlorid und Natronlauge ausgeführt worden. Je 25 ccm einer  $1/32$ -norm. Lösung von Diazoniumchlorid und einer  $1/32$ -norm. Natronlauge wurden in einer Flasche von 100 ccm Inhalt bei  $0^\circ$  gemischt. Zu dieser Lösung wurden 50 ccm einer  $1/64$ -norm. wässrigen Aethylacetatlösung bei  $0^\circ$  zugesetzt; von dieser dadurch auf  $1/128$ -normal gebrachten Diazolösung wurden nach verschiedenen kurzen Zeitintervallen je 10 ccm mit  $1/128$ -norm. Salzsäure titriert. Da die Temperatur einen grossen Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit hat, so mussten hier nicht nur die Lösungen, wie in der Einleitung beschrieben, möglichst genau auf  $0^\circ$  gehalten, sondern auch die Pipetten beim Hinein- und Heraus-pipettiren mit einem Eismantel umgeben werden. Allein trotzdem war es kaum möglich, kleine Schwankungen der Temperatur zu vermeiden. Als Indicator musste Phenolphthalein verwendet werden; denn da die Diazolösung schon gelb ist und mit der Zeit noch dunkler wird, ist das an sich viel mehr geeignete Methylorange nicht verwendbar. Phenolphthalein hat nämlich den Nachtheil, dass es von Diazoverbindungen unter Entfärbung langsam zerstört wird. Deshalb würde der Titer etwas kleiner oder grösser ausfallen, je nachdem man Phenolphthalein schon am Anfang oder erst kurz vor dem Ende der Titration und in grösserer oder kleinerer Menge zusetzt. Zur möglichst Verkleinerung dieses Fehlers wurde deshalb nur möglichst wenig Phenolphthalein und möglichst nahe am Schluss der Titration hinzugefügt. Auch wurden, um den Titer

vorher annähernd festzustellen, jedesmal zwei Versuchsreihen neben einander gemacht, und die zweite, mit späterem Zusatze des Indicators, als die genauere angenommen. In den folgenden Tabellen sind verzeichnet: in der ersten Verticalreihe die laufende Nummer der Titration, in der zweiten die Zeit  $t$  in Minuten nach der ersten Titration gerechnet (eingeklammert ist bei Titration 1 die Zeit in Minuten nach dem Mischen angegeben), in der dritten der Titer ( $a$ ) in ccm einer  $1/128$ -norm. Salzsäure ausgedrückt, und in der vierten die Constante  $K$ . Letztere war wegen des grossen zehnfachen Ueberschusses an Aethylacetat nach der Formel für eine Reaction erster Ordnung zu berechnen:

$$K = \frac{\log (a_0 - A) - \log (a_n - A)}{t_n}$$

in welcher bedeutet:  $A$  den Endtiter (hier  $A = 0$ ),  $a_0$  den Anfangstiter 1),  $a_n$  den Titer nach  $n$  Minuten, und  $t_n$  die Zeit in Minuten. Von den sechs Versuchen seien zur Charakteristik des Verseifungsverlaufes nur zwei ausführlich, von den anderen vier dagegen nur die Mittelwerthe von  $K$  wiedergegeben.

I.			
	$t$	$a$	$K$
1	0 ( $3^{1/2}$ )	6.97	
2	$4^{1/4}$	6.15	0.0128
3	$9^{3/4}$	5.30	0.0122
4	16	4.45	0.0122
5	$22^{1/2}$	3.77	0.0119
6	29	2.83	0.0135
7	$38^{1/2}$	1.70	0.0159
8	$45^{1/2}$	1.45	0.0150
	$\infty$	0.00	

II.			
	$t$	$a$	$K$
1	0 ( $3^{1/2}$ )	7.05	
2	$4^{1/4}$	6.16	0.0138
3	$8^{1/2}$	5.47	0.0130
4	$11^{3/4}$	4.71	0.0146
5	$18^{3/4}$	3.75	0.0145
6	$22^{1/2}$	3.31	0.0146
7	$31^{3/4}$	2.40	0.0147
8	38	1.59	0.0170
9	$47^{1/2}$	1.10	0.0170
	$\infty$	0.00	

III.	Mittelwerth aus 3 Bestimmungen:	$K = 0.0121$
IV.	$\rightarrow \rightarrow 5 \rightarrow$	$K = 0.0135$
V.	$\rightarrow \rightarrow 2 \rightarrow$	$K = 0.0126$
VI.	$\rightarrow \rightarrow 3 \rightarrow$	$K = 0.0125$
	Mittel der Verseifungsgeschwindigkeit	$K = 0.0128$

Wie man sieht, schwanken die Werthe der Constanten in Folge der oben erwähnten unvermeidlichen Fehlerquellen weit mehr, als in ähnlichen Fällen; außerdem nehmen sie aber (siehe die Einzelbestimmungen in Versuch I und II) mit der Zeit stark zu, während die meisten analogen Basen, z. B. Piperidiniumhydrat, in Folge ihres Dissociationsrückganges durch das gebildete essigsaurer Salz eine langsam abnehmende Constante ergeben. Doch ist dieses entgegengesetzte Verhalten im vorliegenden Falle leicht dadurch zu erklären, dass Diazoniumhydrat sich beim längeren Stehen und besonders bei Anwesenheit des durch die Verseifung erzeugten Alkohols unter Stickstoffentwickelung zersetzt. Dadurch verschwinden ebenso wie durch die Verseifung Hydroxyl-Ionen. Da man aber nur die letztere Ursache bei der Berechnung berücksichtigt, so müssen die Titer mit zunehmender Zeit immer kleiner und die Constanten immer grösser werden; deshalb sind die letzten Zahlen nicht zur Berechnung der Durchschnittsconstante benutzt worden.

Um einen Vergleich bezw. ein Maass für die Verseifungsconstante  $k = 0.0128$  des Diazoniumhydrats zu erhalten, wurden dieselben Versuche mit Natronlauge unter gleichen Bedingungen angestellt.

#### Verseifungsgeschwindigkeit von Natronlauge bei 0°.

50 ccm einer  $\frac{1}{64}$ -norm. Natronlauge wurden zu 50 ccm einer  $\frac{1}{6.4}$  norm. Aethylacetatlösung bei 0° zugegeben und die dadurch auf  $\text{V}_{128}$  gebrachte, bei 0° gehaltene Lösung von Zeit zu Zeit gegen  $\frac{1}{128}$ -norm. Salzsäure mit Phenolphthalein titriert.

I.			
	t	a	k
1	0( $9\frac{1}{2}$ )	4.50	
2	14	1.94	0.0261
3	$20\frac{1}{2}$	1.28	0.0266
4	$29\frac{1}{2}$	0.80	0.0265
5	$36\frac{1}{2}$	0.62	0.0236
6	$45\frac{1}{2}$	0.45	0.0218
	∞	0.00	

II.			
	t	a	k
1	0( $9\frac{1}{2}$ )	4.02	
2	$12\frac{1}{2}$	1.74	0.0291
3	$19\frac{1}{2}$	1.18	0.0273
4	29	0.74	0.0253
5	37	0.48	0.0249
6	$45\frac{1}{2}$	3.45	0.0208
	∞	0.00	

Da die Verseifungsgeschwindigkeit des Diazoniumhydrats mit einer aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$  hergestellten Lösung ermittelt wurde, die also ausser  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$  noch  $\text{NaCl}$  enthielt, so wurde, um bei

Natron dieselbe Bedingung zu erfüllen, bei zwei weiteren Versuchen eine  $\frac{1}{64}$ -norm. ( $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ ) Lösung verwendet. Eine merkliche Veränderung der Constanten trat aber, wie zu erwarten, nicht ein.

Versuch III ergab im Mittel  $k = 0.0267$ .

$$\text{IV} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{k} = 0.0264.$$

Die Constante des Natrons lässt sich im vorliegenden Falle deshalb nicht sehr genau bestimmen, weil die Verseifung zu schnell vor sich geht; allein wegen der Zersetzungskinetik des Diazoniumhydrats musste auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Natrons unter den gleichen, an sich für das Alkali ungünstigen Bedingungen ermittelt werden. Der Durchschnittswert der vier Constanten 0.0261, 0.0267, 0.0267 und 0.0265 ergibt als Verseifungsgeschwindigkeit des Natrons 0.0265.

Die Concentration der Hydroxylionen in einer  $1/128$ -norm. Diazo-niumhydratlösung verhält sich also zu der Concentration der Hydroxylionen in einer  $1/128$ -norm. Natronlauge wie 128 zu 265. Der Dissociationsgrad für Diazoniumhydrat bei gleicher Verdünnung ergibt sich aus der Leitfähigkeit

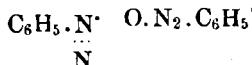
$$\frac{\mu_{128}}{\mu_2} = \frac{45.5}{139.7} = 32.6 \text{ pCt.},$$

während der Dissociationsgrad für  $\text{I}_{126}$ -norm. Natronlauge

$$\frac{\mu_{128}}{\mu_p} = \frac{126}{142.3} = 88.5 \text{ pCt.}$$

beträgt.

Aus der Verseifungsgeschwindigkeit ergiebt sich also, da dieselbe der Zahl der Hydroxylionen proportional ist, der procentische Dissoziationsgrad des Diazoniumhydrats nach der Formel:  $128/265 \times 88.5 = 42.7$  pCt., während er aus der Bestimmung der Leitfähigkeit zu 32.6 pCt. abgeleitet wurde. Warum die erstere Methode für die Concentration der Hydroxylionen in der Diazolösung einen merklich grösseren und ungenaueren Werth als die Leitfähigkeitsbestimmung in Folge der entgegengesetzten Wirkung der unvermeidlichen, relativ sehr grossen Fehlerquellen ergeben muss, ist bereits oben entwickelt worden. Da aber zu Folge der Verseifungsgeschwindigkeit sogar noch mehr Hydroxylionen in der Diazoniumhydratlösung enthalten wären, als sich aus ihrer Leitfähigkeit berechnen, so wird dadurch wenigstens sicher bewiesen, dass die Leitfähigkeit der Diazohydratlösung im Wesentlichen nur auf die Anwesenheit einer Hydroxylverbindung, d. i. des Diazoniumhydrats, zurückgeführt werden kann, und dass erhebliche Mengen der Ionen des salzartigen »Diazoniumdiazotats«



in ihr nicht vorhanden sein können.

**Zustand der Systeme ( $C_6H_5.N_2.OH + nNaOH$ ); Bildung und Leitfähigkeit von normalem Natriumdiazotat.**

Syndiazobenzolnatrium ist bekanntlich auch nicht annähernd rein im festen Zustande zu isoliren. Zur Ermittelung der Bedingungen seiner Bildung und seines Verhaltens in wässriger Lösung wurden wegen der grösseren Genauigkeit und Bequemlichkeit auch hier nicht Mischungen von Diazoniumhydrat mit Natron, sondern solche von Diazoniumchlorid und Natron untersucht, und zwar von 1 Mol. des Chlorids mit je 2, 4, 5 und 6 Mol. Natronlauge. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Es wurden je 10 ccm einer  $\frac{1}{32}$ -norm. Diazoniumchlorid-Lösung mit je 10 ccm einer  $\frac{2}{32}$ -,  $\frac{3}{32}$ -,  $\frac{4}{32}$ -,  $\frac{5}{32}$ - und  $\frac{6}{32}$ -norm. Natronlauge bei  $0^\circ$  vermischt und sofort gemessen. Diese Mischungen waren also in Bezug auf Chlor und Diazonium  $\frac{1}{64}$ -normal, aber in Bezug auf Natrium und Hydroxyl von wechselnder Concentration. Dies ist bei der Berechnung von  $\mu$  aus der specifischen Leitfähigkeit berücksichtigt worden. Auch bedeutet  $\mu$  hier und in ähnlichen Fällen die Summe der molekularen Leitfähigkeiten der in verschiedener Verdünnung vorhandenen Componenten.

Die Bestimmungen ergaben Folgendes:

$C_6H_5.N_2.Cl + 2NaOH = C_6H_5.N_2.ONa + NaCl + H_2O$	" 131.0	$\xrightarrow{J}$	83.4
" + 3 " = " + NaCl + NaOH + H <sub>2</sub> O " 214.4			
" + 4 " = " + NaCl + 2NaOH + H <sub>2</sub> O " 332.0		$\xrightarrow{J}$	117.6
" + 5 " = " + NaCl + 3NaOH + H <sub>2</sub> O " 452.2		$\xrightarrow{J}$	120.2
" + 6 " = " + NaCl + 4NaOH + H <sub>2</sub> O " 568.6		$\xrightarrow{J}$	116.4

Das wesentliche Ergebniss dieser Versuche ist aus der Grösse von  $J$  (äußerste Column rechts) ersichtlich; der durch 2 Mol. NaOH in der ersten obigen Gleichung ausgedrückte Process ist also noch nicht vollständig, wird es aber durch Ueberschuss von Natronlauge; denn von da ab ist die Differenz zwischen zwei unter einander stehenden Reihen ungefähr constant und beträgt durchschnittlich etwa 118 Einheiten, d. i. annähernd die molekulare Leitfähigkeit der successiv im Ueberschuss von je 1 Mol. zugesetzten Natronlauge bei  $v_{64}$ . Da aber reine Natronlauge den Werth  $\mu_{64} = 126$  hat, müssen wir die Differenz  $126 - 118 = 8$  auf einen Rückgang der Dissociation zurückführen. Zur Berechnung der Leitfähigkeit des Syndiazobenzolnatriums bei  $v_{64}$  aus den obigen Zahlen musste zunächst dieser Rückgang direct annähernd bestimmt werden durch Messung der Leitfähigkeit von  $NaCl + nNaOH$ .

Wir geben hier nur die Endergebnisse der Messungen und Berechnungen, indem wir bezüglich der Details (Bestimmungen der additiv berechneten Leitfähigkeit von  $\mu_{64} NaCl + n\mu_{64/n} NaOH$ ) auf Davidson's Dissertation (Würzburg, 1898, S. 108—110) verweisen.

	Ber.	Gef.	Rückgang Einheiten	Procente
NaCl + NaOH	185.1	177.7	7.4	= 4.0
NaCl + 2 NaOH	309.1	297.8	11.3	= 3.6
NaCl + 3 NaOH	428.1	415.5	12.6	= 2.9
NaCl + 4 NaOH	547.1	533.7	13.4	= 2.4
NaCl + 5 NaOH	667.1	654.0	13.1	= 1.9

Die Leitfähigkeit des normalen Diazotats ergibt sich nun durch Abzug dieser Werthe von den oben bereits mitgetheilten Leitfähigkeitsbestimmungen von ( $C_6H_5.N_2.Cl + nNaOH$ ). Die constante Verdünnung  $v_{64}$  bezieht sich natürlich auf das stets in gleicher Concentration angewandte Diazoniumchlorid bezw. das gebildete Diazotat und Chlornatrium, nicht auf die wechselnde Menge Natron.

Aus den oben bereits angedeuteten Gründen wird der Zustand der aus ( $C_6H_5.N_2.Cl + 2NaOH$ ) erhaltenen Lösung erst später behandelt werden, da in ihr die Umsetzung in ( $C_6H_5.N_2.ONa + NaCl + H_2O$ ) noch nicht total ist. Dagegen ergibt sich aus den alkalireicheren Mischungen die Leitfähigkeit des Natriumsyndiazotats folgendermaassen:

Mischung:  $C_6H_5.N_2.Cl + 3NaOH$ .

Umsetzung:  $C_6H_5.N_2.Cl + NaCl + NaOH$  „ (mittel) 214.4

$NaCl + NaOH$  „ „ 177.7

Leitfähigkeit von  $C_6H_5.N_2.ONa$   $v_{64}$  36.7

Die in gleicher Weise aus den noch alkalireicheren Mischungen ( $C_6H_5.N_2.Cl + 4-6NaOH$ ) berechneten Werthe sind mit den obigen in folgender Tabelle zusammengestellt:

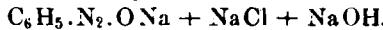
	Gef.	abzuziehen für „ $v_{64}(NaCl + nNaOH)$ “	$C_6H_5.N_2.ONa$
$C_6H_5.N_2.Cl + 3NaOH$	214.4	177.7	36.7
„ + 4 „	332.0	297.8	34.2
„ + 5 „	452.3	415.5	36.8
„ + 6 „	568.6	533.7	34.9
$v_{64} C_6H_5.N_2.ONa$ : im Mittel 35.6.			

Dieser Werth ist natürlich insofern ungenau, als der durch die nothwendige Anwesenheit überschüssigen Natrons verursachte Rückgang der Dissociation einseitig auf ( $NaOH + NaCl$ ) bezogen ist, während natürlich auch das Diazotat hiervon betroffen wird. Doch kann diese Abweichung nur gering sein; denn die Einzelwerthe 36.7, 34.2, 36.8 und 34.9 werden tatsächlich von dem stets wachsenden Ueberschuss des Natrons nicht merklich beeinflusst.

#### Hydrolyse des normalen Natriumdiaziotats.

Da die soeben ermittelte Leitfähigkeit des Syndiazotats bei constanter Verdünnung, aber wechselnder Menge des Alkalies ziemlich constant bleibt, so kann bei  $v_{64}$  schon bei Anwesenheit von 1 Molekül über-

schüssigen Natrons das Diazotat nicht stark hydrolysiert sein, da gegentheiligen Falls bei steigender Natronmenge die Leitfähigkeit merklich zurückgehen würde; allein wenn man, selbst bei Ueberschuss von Alkali, die Leitfähigkeit im System  $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 3NaOH = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot ONa + NaCl + H_2O)$  bei steigender Verdünnung untersucht, so ergeben sich die folgenden, sehr bemerkenswerthen Resultate:



v	$\mu$ (gef.)	$\mu$ (NaCl + NaOH)	$\mu_{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot ONa}$
64	214.4	177.7	36.7
128	227.1	ea. 180	47
256	258.0	ea. 180	78
[1024]	301.3	ea. 180	121 $\frac{1}{2}$

Da die Zahl  $\mu$  (NaCl + NaOH) bei den grösseren Verdünnungen nicht bestimmt worden ist, so ist die hierfür eingesetzte Zahl (180) nur ein Annäherungswert; ebenso ist der Werth bei  $v_{1024}$  aus bekannten Gründen unsicher. Allein die gefundenen Zahlen lassen dennoch mit aller Sicherheit so viel erkennen, dass das anfangs nicht merklich hydrolysierte Natriumdiazoat mit steigender Verdünnung trotz Anwesenheit überschüssigen, also schützend wirkenden Alkalis so weitgehend hydrolytisch gespalten wird, wie dies bisher bei keinem anderen hydrolysbaren Salze bekannt ist. Diese Verhältnisse treten, wie zu erwarten, noch mehr und deutlicher zu Tage bei Abwesenheit überschüssigen Alkalis und spielen eine besondere Rolle in System  $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + NaOH)$  — oder mit anderen Worten, beim

#### Uebergang von Diazoniumhydrat in Syndiazotat durch Natron.

Aequivalente Mengen von frisch bereiteter Diazoniumhydratlösung und Natronlauge ergaben bei  $0^\circ$



Dieser Werth zeigt, dass Diazoniumhydrat durch wässriges Alkali nicht unverändert bestehen bleibt, da in diesem Falle die Leitfähigkeit einer Lösung von Diazoniumhydrat mit Natronlauge in gleichmolekularen Mengen bei  $v_{60}$  annähernd etwa 160, d. i.  $\mu_{60} C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH = 34 + \mu_{60} NaOH = 126$  hätte betragen müssen. Ferner muss, da die Leitfähigkeit der Mischung sogar weit unter die des Natrons gesunken ist, sicher eine beträchtliche Salzbildung stattgefunden haben.

Bequemer beobachten lässt sich der Vorgang aber auch hier am System  $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2NaOH)$ . Man hat sich hierbei zu erinnern, dass aus  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 1NaOH$  nahezu vollständig  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + NaCl$  wird, sodass das System  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2NaOH$  tatsächlich die Reaction zwischen  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH + NaOH$  darstellt. Daher ist an dieser Stelle das Ergebniss des Versuches I in der Reihe  $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + nNaOH)$  auf S. 1639 zu interpretiren.

Wird von dem daselbst gefundenen Werthe = 131.0 der Werth für  $\text{NaCl}$  bei  $v_6 = 59.1$  subtrahirt, so ergiebt sich für  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + \text{NaOH}) = 71.9$  ein Werth, der mit dem aus der reinen Hydrat-Lösung  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + \text{NaOH})$  ermittelten sehr gut übereinstimmt und damit zugleich wieder bestätigt, dass auch Diazoniumchlorid durch Natron nahezu vollständig in Diazoniumhydrat übergeführt wird.

Diese Werthe (rund 71.5) zeigen aber auch, dass bei Abwesenheit überschüssigen Natrons Diazoniumhydrat noch nicht vollständig in normales Diazobenzolnatrium übergeht; denn dessen Leitfähigkeit ist bei  $v_{64}$  zu 36 bestimmt worden. Obgleich nun zur genauen Berechnung des Zustandes im System ( $C_6H_5N_2OH + 1 NaOH$ ) die bis jetzt noch nicht bestimmmbare Wanderungsgeschwindigkeit des normalen Diazo-Ions ( $C_6H_5N_2O$ ) nötig wäre, so lässt sich dennoch ziemlich genau bestimmen, dass die Umwandlung von  $C_6H_5N_2OH$  in  $C_6H_5N_2ONa$  durch 1 Mol. Natronlauge bei  $v_{64}$  zu rund 80 pCt. erfolgt; denn nur unter dieser Annahme stimmt die Summa der für Diazoniumhydrat, Natronlauge und Diazobenzolnatrium berechneten Leitfähigkeitszahlen mit der gefundenen Zahl 71.5 überein.

Alsdann ergiebt sich nämlich der Werth  $\mu = 70$ :

$$80 \text{ pCt. } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ONa} + 20 \text{ pCt. } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH} + 20 \text{ pCt. } \text{NaOH.}$$

$$\frac{4}{5} \mu 80 + \frac{1}{5} \mu 320 + \frac{1}{5} \mu 320$$

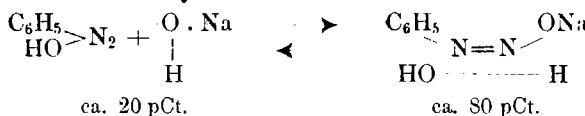
$$32 + 13 + 25 = 70.$$

Jedes anderes Verhältniss würde zu erheblich abweichenden Zahlen führen. Nehmen wir z. B. an, dass nur 70 pCt. Diazobenzolnatrium gebildet seien, so würde sich die viel zu grosse Zahl 83 ergeben:

$$70 \text{ pCt. } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ONa} + 30 \text{ pCt. } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH} + 30 \text{ pCt. } \text{NaOH}$$

$$\begin{array}{ccc} 7_{10} \mu 91 & + & 3_{10} \mu 213 \\ 29 & + & 17 \\ & & + 37 = 83. \end{array}$$

Es besteht also das System  $C_6H_5.N_2.OH + NaOH$  bei  $v_{64}$  an-nähernd in folgendem Gleichgewichte:



Im Sinne der Ionentheorie ist dies so auszudrücken: Während die Hydrat-Lösung  $C_6H_5.N_2.OH$  bei  $v_{64}$  zu etwa  $\frac{1}{4}$  aus Hydroxyl- und Diazonium-Ionen, und zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus einem undissozierten Hydrat besteht, sind durch die Einwirkung gleicher Moleküle Natron rund  $\frac{4}{5}$  Natron- und Syndiazo-Ionen  $(\begin{smallmatrix} C_6H_5 & O \\ N & N \end{smallmatrix})$  unter Salzbildung erzeugt worden.

## Einfluss der Verdünnung auf das System



Dass die Hydrolyse einer normalen Diazotatlösung selbst bei Anwesenheit von 1 Mol. überschüssigem Alkali bei zunehmender Verdünnung abnorm wächst, geht bereits aus den obigen Messungen des Systems ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.Cl} + 3\text{NaOH}$ ) hervor; es war gefunden bzw. berechnet worden:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.ONa} + \text{NaOH}$	v	64	128	256	1024
	$\mu$	36.7	47	78	(121).

Wie zu erwarten, werden normale Diazotatlösungen bei Abwesenheit von Alkali bei zunehmender Verdünnung ihrer wässrigen Lösungen aber noch weit mehr in die Hydrate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.OH}$  und  $\text{NaOH}$  gespalten; denn es ergab sich:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.OH} + \text{NaOH}$	v	60	125	650
	"	71.2	98.9	147.2.

Der hohe Werth  $\mu_{650} = 147$  ist deshalb besonders wichtig, weil er sogar den der Leitfähigkeit des freien Natrons unter gleichen Bedingungen übertrifft. Dadurch wird geradezu bewiesen, dass durch Einwirkung von Wasser auf Syndiazotat nicht nur eine einfache Hydrolyse in (nicht leitendes) Syndiazohydrat und freies Natron stattfindet, sondern dass dieses primär erzeugte Syndiazohydrat secundär theilweise ionisiertes, leitendes Diazoniumhydrat erzeugt; denn nur auf die Anwesenheit dieses gut leitenden, stark basischen Hydrats kann der oben erwähnte Ueberschuss des Leitvermögens über den des Natrons zurückgeführt werden.

Dieses eigenthümliche Verhalten alkalischer Diazolösungen ist also wohl sicher Folge einer Hydrolyse des normalen Diazotats, die bei keinem anderen, hydrolytisch gespaltenen Salz so enorm mit der Verdünnung wächst. Die quantitative Untersuchung der Hydrolyse ist beim »Syndiazobenzolnatrium« zwar noch nicht möglich, da die aus dem stabilen Isodiazotat abzuleitende Ionenbeweglichkeit des Anions  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$  noch unbekannt ist.

Günstiger und durchsichtiger aber liegen diese Verhältnisse, wie W. Semple berechnet hat, bei demjenigen normalen Diazotat, welches auch das einzige ist, das in fester Form rein erhalten werden konnte; bei dem Synnatriumsalz der Diazosulfanilsäure,  $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{NaO.N}$

Geht man von der wohl berechtigten Voraussetzung aus, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden (stereoisomeren) Ionen des Syn- und des Anti-Salzes ( $\text{SO}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{O}$ ) gleich gross sind, so lässt sich aus den Gerilowski'schen Leitfähigkeitsbestimmungen der beiden Salze bei  $0^\circ$  der hydrolytische Zersetzungssgrad (x) des Syn-

salzes bei den Verdünnungen (v) nach Walker<sup>1)</sup> bzw. Shield's<sup>2)</sup> berechnen nach der für den vorliegenden Fall modifizierten Formel

$$x = \frac{\mu_{\text{Synsalz}} - \mu_{\text{Antisalz}}}{\mu_{\text{NaOH}} - \mu_{\text{Antisalz}}},$$

wobei  $\mu_{\text{NaOH}}$  (Grenzwerth der molekularen Leitfähigkeit) bei  $0^\circ$  zu 130 angenommen wurde. Hieraus ergiebt sich nach der Arrhenius-schen Gleichung,  $\frac{k_3}{k_4} = \frac{v(1-x)}{x^2}$ , wobei  $k_3$  die Dissociationsconstante der betreffenden schwachen Säure und  $k_4$  die Dissociationsconstante des Wassers bedeutet:

v	$\mu_{\text{Antisalz}}$	$\mu_{\text{Synsalz}}$	100 x	$k_3 : k_4$
8	37.3	37.4	—	$\infty$
16	40.2	40.1	0.2	fast nicht zu berechnen
32	43.2	42.6	0.6	893.000
64	46.0	44.6	1.6	200.000
128	48.8	46.3	3.0	130.000
512	55.7	48.5	8.8	47.000

Aus diesen Zahlen folgt zunächst, dass das Synsalz der Diazobenzolsulfonsäure,  $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2$ , weit weniger hydrolytisch gespalten wird, als das Synsalz des einfachen Diazobenzols  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa}$ , dass also der Syndiazocomplex in ersterem stärker sauer ist, als in letzterem<sup>3)</sup>. Vor allem aber bemerkenswerth ist, dass  $k_3 : k_4$  hier auch nicht annähernd constant ist, wie bei allen anderen hydrolytisch gespaltenen Salzen — wofür zum Vergleich die von Semple für KCN bei  $24^\circ$  aus Shield's Zahlen berechneten Werthe angeführt seien:

KCN				
v	1	4.5	10	45
100 x	0.31	0.72	1.12	2.35
$k_3 : k_4$	103.000	80.000	70.000	80.000

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 319.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 167.

<sup>3)</sup> Bei dieser Gelegenheit werde in Kürze noch auf die Natur der aus Diazosulfanilsäure + 1 NaOH entstandenen Lösung zurückgekommen. Letztere zeigt nach Gerlowski einen sehr starken Dissociationsrückgang (von 72 Einheiten), woraus ich geschlossen habe, dass in ihr nicht ein Salz mit einer freien Diazoniumhydratgruppe, sondern nur ein solches mit einer freien Syndiazohydratgruppe (nicht  $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ , sondern  $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{HO} \cdot \text{N}$ ) enthalten sein könnte. Wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht, wird durch den in dieser Arbeit erbrachten Nachweis über die starke Dissociation der Diazoniumhydrate diese heftig bekämpfte Auffassung, zu der angeblich nicht die geringste Veranlassung vorliegen sollte (diese Berichte 29, 566), durchaus bestätigt, sicher aber die gegentheilige Diazoniumhydratformel unmöglich.

Der Quotient  $k_3 : k_4$  ist nach dieser Methode natürlich stets nur ein grober Annäherungswert und namentlich bei geringer Hydrolyse mit grossen Fehlerquellen behaftet. Während sich aber für die Blausäure und auch die Kohlensäure eine Constante ergiebt (für letztere rund 8000), erscheint das Syndiazohydrat in der Diazosulfanilsäure anfangs (bis  $v_{12}$ ) annähernd unendlich stark und bei  $v_{32}$  noch rund zehnmal stärker als Blausäure, sinkt aber bei steigender Verdünnung erheblich unter diesen Werth, wird also sogar schwächer als Blausäure.

Die Erklärung dieser »abnormen« Hydrolyse kann, wie im allgemeinen Theile bemerkt, nur auf der den normalen Diazohydraten  $R.N.OH$  specifischen Eigenthümlichkeit beruhen, sich in Folge der Massenwirkung des Wassers in zunehmendem Masse in die Ionen von Diazoniumhydraten zu verwandeln.

Dass aber auch umgekehrt das Verhalten des »Diazoniumhydrats« gegen Natron dieser Verbindung ganz eigenthümlich ist und keiner anderen Stickstoffbase zukommt, zeigen die folgenden Versuche mit anderen Basen, namentlich mit Piperidin, welches sich deshalb besonders gut zum Vergleich eignet, weil es fast dieselbe Stärke und molekulare Leitfähigkeit wie Diazoniumhydrat besitzt.

Piperidin(iumhydrat-) und Natron bei 0°.

a)	Leitfähigkeit von Piperidin allein bei $v_{34}$	$\mu = 22.2$
	»    »    »    » $v_{64}$	$\mu = 27.7$
b)	»    » $Piperidin + 1 NaOH$ $v_{68}$	$\mu = 131.6$
	Dieselbe additiv berechnet, $\mu = 28 + 126 =$	$154.0$
	Mithin Dissociationsrückgang	22.4
c)	Leitfähigkeit von $Piperidin + 2 NaOH$ bei $v_{64}$	$\mu = 249.3$
	Dieselbe additiv berechnet $\mu = 27.7 + 2 \cdot 126 =$	$277.7$
	Mithin Dissociationsrückgang	28.4

Hieraus berechnet sich, dass die Mischung (Piperidiniumhydrat + 1 Natron) einen Gesamtrückgang der Dissociation von 14.6 pCt. erleidet, der sich durch ein zweites Molekül Natron nur um 3.8 pCt. vermehrt. Dieser Rückgang ist nun praktisch ausschliesslich dem Piperidin, d. i. der Umwandlung von dissociirtem Piperidiniumhydrat  $C_5H_{10}NH_3^+ + OH^-$  in nichtdissociirtes Piperidin  $C_5H_{11}N$  und  $H_2O$  zuzuschreiben<sup>1)</sup>), und beträgt darnach durch 1 Molekül Natron ca. 80 pCt. des ionisierten Piperidins, bezw. durch ein zweites Molekül Natron noch weitere 20 pCt., sodass ( $Piperidin + 2 NaOH$ ) nicht stärker leitet als Natron allein.

Dass hier völlig normale Verhältnisse vorliegen, ergiebt sich auch daraus, dass nach den Versuchen des Hrn. Kissel eine molekulare

<sup>1)</sup> Hierüber sind entscheidende Versuche im hiesigen Laboratorium im Gange.

Mischung von Monochloressigsäure (mit annähernd gleicher Affinitätskonstante wie Piperidin  $K = 0.155$ ) und der wohl ebenso stark wie Natron dissocierten Salzsäure bei  $v_{128}$  und  $25^\circ$  ebenfalls einen fast gleich starken Rückgang der Dissociation erleidet, nämlich 14.6 pCt. der Leitfähigkeit der Gesamtsäuren.

Die etwa gleich starken Basen Piperidin und Diazoniumhydrat verhalten sich also ganz verschieden gegen Natron, indem nur die letztere einer Salzbildung fähig ist<sup>1)</sup>. Aber sogar weit schwächere, also gewissermaassen negativere Basen, zeigen unter gleichen Bedingungen nur eine äusserst geringe »Salzbildung«, wie nach Versuchen von Hrn. Kissel ersichtlich ist aus dem Verhalten von

### Quecksilberäthylhydrat und Natron bei 25°.

Leitfähigkeit von $C_2H_5.Hg.OH$ allein bei $v_{64}$ :	$\mu = 1.7^{\circ}$
»      » $NaOH$ allein bei $v_{64}$ :	" = 212
»      » $C_2H_5.Hg.OH + NaOH$ ber.	213.7
»      »      »      »      gef.	196
Mithin Dissociationsrückgang:	18

Hieraus lässt sich, wie bier im Detail nicht ausgeführt werde, berechnen, dass durch Verschwinden von OH-Ionen und Bildung von Anionen ( $C_2H_5HgO$ ) höchstens etwa 12 pCt. des Salzes  $C_2H_5HgO \cdot Na$  entstehen. Der Unterschied vom Hydrat  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$  ist frappant. Wenn eine Base, wie  $HgC_2H_5 \cdot OH$ , die zu den schwächsten gehört, und etwa 1000—10000 mal negativer sein dürfte als Diazoniumhydrat, unter gleichen Bedingungen dennoch weit weniger Salz, d. i. Ionen ( $C_2H_5HgO$ ), bildet, als das Hydrat  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$  Ionen ( $C_6H_5N_2O$ ) erzeugt, so kann das viel stärker negative Anion der normalen Diazoate unmöglich analog, d. i. durch einfachen Uebertritt des Sauerstoffs an das so stark positive Diazonium entstehen; es muss hierbei vielmehr gleichzeitig eine intramolekulare Veränderung erfolgen, der zu Folge

dieses Ion die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \ddot{\text{O}} \cdot \text{N}$  besitzt.

## Calorimetrische Versuche mit Diazoniumchlorid + Natron.

Die Bestimmung der bei Einwirkung von Natron auf Diazoniumchlorid entstehenden Wärmetonungen wurde nach dem Verfahren von Berthelot ausgeführt. Doch konnte nicht, wie hierbei üblich, mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Lösungen gearbeitet werden, da sich so concentrirte alkalische Diazolösungen rasch unter Stickstoffentwickelung zersetzen. Man erhält

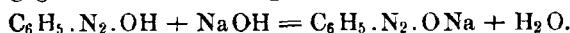
1) Tetramethylammoniumhydrat + Natron wirken zu Folge eines Leitfähigkeitsversuches, wie zu erwarten, garnicht auf einander ein.

2) Bredig fand (Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 303)  $\mu_{64} = 1.30$ , konnte aber die Basis aus Quecksilberäthylchlorid und Silberoxyd nicht chlorfrei erhalten, was uns jedoch ohne Schwierigkeit gelang.

erst mit  $\frac{1}{3}$ -Normal-Lösungen messbare Werthe. Auch so musste noch die Lösung des Diazoniumchlorids möglichst kalt bereitet und dann möglichst rasch auf die Zimmertemperatur des Calorimeters gebracht werden. Versuche wurden gemacht mit 1 Mol.  $C_6H_5.N_2.Cl$  + 1, 2,  $2\frac{1}{2}$  und 3 Mol. NaOH. Da es sich hier hauptsächlich um relative Temperaturerhöhungen handelt, und da die erforderlichen, relativ grossen Mengen (ca. 20g) von Diazoniumchlorid sich schwer in ganz reinem Zustand darstellen lassen, so wurde bei den einzelnen Versuchsreihen (Zusatzwechselnder Mengen Natron) stets ein und dasselbe Präparat verwandt. Je 200 ccm der Lösungen des Salzes und der Lauge wurden vermischt, und die Temperatur stets nach der üblichen Zeit abgelesen, nach der sie bei den analog ausgeführten Bestimmungen der Neutralisationswärme das Maximum erreicht. Merkwürdigerweise erhöhte sich aber nach dieser Zeit die Temperatur in allen diesen Mischungen noch etwas mehr, und zwar mit zunehmender Concentration der Natronlauge in steigendem Maasse, um erst alsdann wieder zu sinken. Diese Maximaltemperaturen sind in folgender Tabelle bei der Versuchsreihe III unter b angegeben.

	Temperaturerhöhungen:				
	I.	II.	III. (IIIb).	IV.	V.
$C_6H_5.N_2.Cl + NaOH$	0.294	0.334	0.342 (0.352)	—	—
» + 2 »	0.591	0.617	0.592 (0.637)	—	—
» + $2\frac{1}{2}$ »	—	0.668	0.628 (0.718)	—	—
» + 3 »	0.600	—	0.608 (0.677)	0.609	0.616
» + 4 »	0.561	—	—	—	—

Eine Erklärung für dieses abnorme Verhalten kann vorläufig nicht gegeben werden; aber so beträchtlich diese Differenzen auch an sich sind, so sind sie doch für den vorliegenden Fall nicht wesentlich. Denn die thermischen Zahlen zeigen trotzdem unzweideutig, dass eine erhebliche Wärmemenge erzeugt wird, nicht nur bei der Einwirkung von Natronlauge auf gleichmolekulare Mengen Diazoniumchlorid durch Bildung von Diazoniumhydrat und Chlornatrium, sondern auch, dass der Zusatz eines zweiten Moleküls Natron eine weitere Vergrösserung der Wärmemenge verursacht, und zwar um beinahe das Doppelte. Danach vollzieht sich also auch hiernach eine wahre Salzbildung gemäss der Gleichung:



Wie schon durch die elektrische Methode bewiesen worden ist, geht diese letztere Reaction aber durch nur 1 Mol. NaOH noch nicht quantitativ vor sich. Dies wird auch durch die calorimetrischen Versuche bestätigt, indem die für Mischung von Diazoniumchlorid mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. NaOH gefundene Temperaturerhöhung um 0.051 bzw. 0.036°, also rund um 8 pCt. grösser ist, als diejenige einer Mischung  $C_6H_5.N_2.Cl$  mit 2 NaOH. Dass die Temperaturen, nachdem sie bei  $2\frac{1}{2}$  Mol. Natron

ein Maximum erreicht haben, mit steigender Concentration der Natronlauge (3 und 4 Mol. Natron) ein wenig zurückgehen, ist wohl auf negative Dissociationswärme zurückzuführen. Doch können diese calorimetrischen Messungen wegen der Zersetzungswertigkeit der Diazolösungen überhaupt nur als Annäherungswerte betrachtet werden. Bei eventueller genauer Prüfung dieser Verhältnisse von anderer Seite, die sehr erwünscht wäre, ist auf die Gefahr des Manipulirens mit grossen Mengen von Diazoniumchlorid aufmerksam zu machen.

Man ersieht aber schon durch diese calorimetrischen Annäherungsversuche:

Das Hydrat  $C_6H_5.N_2.OH$  entwickelt mit Natron eine »Neutralisationswärme«, ganz ähnlich wie eine Säure. Da nun aber Diazoniumchlorid eine starke Base ist, so kann das säureähnlich fungirende Hydrat nicht identisch mit Diazoniumhydrat sein — es muss also bei der Salzbildung das durch Umstellung erzeugte oximähnliche Syndiazhydrat reagirt haben.

Ein erheblicher Theil dieser Versuche, namentlich die Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit und die calorimetrischen Messungen sind von dem Einen von uns (Davidson) in Ostwald's Laboratorium und unter specieller Mitwirkung des Hrn. Dr. Bredig ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle unser bester Dank abgestattet sei.

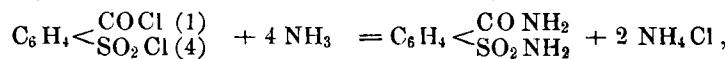
---

**267. R. List und M. Stein: Ueber die isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure, ein interessanter Fall von Tautomerie.**

(Eingeg. am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon vor längeren Jahren haben wir uns auf Veranlassung von C. Fahlberg mit dem näheren Studium des Patentes 35717 zur Darstellung des Benzoësäuresulfinides aus Sulfobenzoësäure beschäftigt. Nach diesem Verfahren erhält man durch Chloriren eines trocknen Gemisches der Alkalosalze der *o*- und *p*-Sulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid die Dichloride beider Säuren, die gegen trocknes Ammoniak ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

Während das *p*-Sulfobenzoësäuredichlorid glatt in das Diamid übergeführt wird, entsprechend der Gleichung:



gibt das *o*-Dichlorid das Ammonsalt des Benzoësäuresulfinids:

