

315. Eug. Bamberger: Zur Geschichte der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die von Hantzsch unlängst¹⁾ veröffentlichten, in erster Linie für die Verfasser chemischer Lehrbücher bestimmten »Berichtigungen über Diazokörper« veranlassen mich zur nachfolgenden Darstellung des wirklichen Thatbestandes.

Hantzsch sagt:

»Der einzige, an sich gewiss bemerkenswerthe experimentelle Beitrag Bamberger's zu dieser Frage [Formel der Diazosalze²⁾] besteht im Nachweis, dass die Salze $C_6H_5N_2X$ neutral reagiren. Allein diese Thatsache gestattet für sich allein gar keinen Schluss auf die Formel dieser Salze; die Neutralität könnte ebenso gut durch völlige Abwesenheit von Ionisation und diese wieder sogar recht gut durch die alte Azoformel mit dreiwertigem Stickstoff $C_6H_5.N:N.X$ erklärt werden.«

Als Hantzsch diese Worte niederschrieb, muss ihm momentan die allgemein bekannte, in seinem eigenen Züricher Institut 1890 durch H. Goldschmidt festgestellte³⁾ Thatsache entfallen gewesen sein, dass Diazosalze in verdünnter Lösung sich kryoskopisch analog den Kaliumsalzen verhalten und wie diese vollständig ionisirt sind. Diese Thatsache — in Verbindung mit den schon von Peter Griess festgestellten — gestattet allerdings einen Schluss auf die Formel der Diazosalze, nämlich den zuerst von Blomstrand und dann von mir gezogenen: dass diese Salze ein substituirtes Ammoniumradical, also fünfwerthigen Stickstoff, enthalten.

Im Jahre 1894, als noch kein Chemiker — auch Hantzsch nicht — die Diazoniumsymbole Blomstrand's benutzte, als noch die Kekulé'schen Formeln $Ar.N:N.X$ die unbestrittene Herrschaft führten, war bereits Folgendes mit absoluter Sicherheit festgestellt:

1. Die Diazosalze zeigen den Formeltypus echter Salze

[$Ar.N_2.Cl(Br, NO_3, HSO_4 \text{ etc.})$]

und besitzen auch die physikalischen Eigenschaften derselben (Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Aether . . .)

¹⁾ Diese Berichte 32, 1717.

²⁾ Diazosalze bedeutet in der heutigen Mittheilung immer nur Salze, ($ArN_2Cl, Br, NO_3, HSO_4 \text{ etc.}$; also keine Diazotate.

³⁾ Diese Berichte 23, 3220 [von mir schon früher (diese Berichte 28, 832) einmal citirt.] Goldschmidt hat diese Thatsache festgestellt, ohne indess daraus die nothwendige, theoretische Konsequenz (Unhaltbarkeit der Kekulé'schen Symbole, Nothwendigkeit der Diazoniumformeln) gezogen zu haben.

2. Der Formeltypus der Diazosalze entspricht demjenigen der Kalium- oder Ammonium-Salze; so wurden von Griess dargestellt: $(\text{ArN}_2)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{ArN}_2)\text{AuCl}_4$, $(\text{ArN}_2)\text{Br}_3$. . .

3. Die Diazosalze sind in wässriger Lösung hochgradig ionisirt; daher sind nicht nur sämtliche Ionenreactionen qualitativ und quantitativ¹⁾ constatirbar, sondern auch das kryoskopische Verhalten der Diazosalze ist dasjenige binärer Salze starker Basen²⁾.

4. Da die Diazosalze neutral reagiren, also durch Wasser nicht hydrolytisch zerlegt werden, ist die ihnen zu Grunde liegende Base $(\text{RN}_2)\text{OH}$ eine sehr starke³⁾.

Die Gesamtheit dieser Thatsachen war es, welche mich veranlasste, 1894 und noch bestimmter 1895 der in der Diazochemie alleinherrschenden Autorität Kekulé's entgegenzutreten und statt seiner, bis dahin in der Zeitschriftenlitteratur ausschliesslich benutzten Formeln $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$ die schon etwa 30 Jahre früher von Blomstrand empfohlenen und begründeten Symbole $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N} : \text{N}}{\underset{\text{X}}{\text{N}}}$ anzuwenden. Ich führte dieselben mit folgenden Worten ein⁴⁾:

In den Diazosalzen muss das mit dem negativen Ion verbundene Stickstoffatom fünfwerthig sein, denn man kennt keine salzartige Verbindung, in welcher ein dreiwerthiges Stickstoffatom mit einem negativen Complex, $(\text{NO}_3, \text{Cl} \dots)$, verbunden ist; die Fähigkeit zur Bildung metallähnlicher (Ammonium-) Radicale scheint also erst mit der Pentavalenz in Wirksamkeit zu treten. Die übliche Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$ steht im Widerspruch mit der Erfahrung.

Ich empfehle folgende Symbole, in welchen $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{SO}_4$ etc. ist:



Von diesen ist das erstere schon vor sehr langer Zeit von Blomstrand (Strecker, Erlenmeyer) aufgestellt worden — leider ohne die verdiente Würdigung gefunden zu haben. Welches den Vorzug verdient, möge zunächst dahingestellt bleiben. Ich werde im Folgenden allein das Blomstrand'sche benutzen.

Meiner Ansicht nach tritt das Radical $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$ in 2 isomeren Formen auf, welche ich als »Phenylazonium« resp. »Phenylazo« unterscheide:



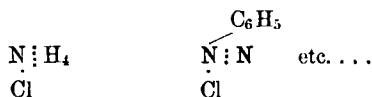
¹⁾ Knoevenagel, diese Berichte 23, 2997.

²⁾ Siehe Note 3 auf vorhergehender Seite.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 3417.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 444. In ähnlicher Weise hatte ich die neu eingeführten Formeln schon vorher begründet. Vergl. diese Berichte 27, 3417 (1894) und 28, 242.

Im Phenylazonium ist das eine Stickstoffatom fünfwerthig; das Radical ist — wie sein Name andeutet — elektropositiv und als Ion absaltbar; es findet sich in den Diazosalzen, in welchen die Pentavalenz des einen N durch die Negativität des damit verbundenen Radicals (NO_3 , Cl , HSO_4 etc.) bedingt ist — gerade so wie im Salmiak die nämliche Eigenschaft des Stickstoffatoms auf der Anwesenheit des negativen Chloratoms beruht:



Die Forderung der Pentavalenz des einen Stickstoffatoms in den Diazosalzen muss nach meinem Dafürhalten auf alle Fälle gestellt werden — unabhängig davon, wie sich die Isodiazofrage weiter entwickelt.«

Diesen Deductionen, welche sich mir aus dem schon damals vorliegenden, oben unter 1. bis 4. zusammengestellten Thatsachenmaterial zur Zeit der Alleinherrschaft der Kekulé'schen Formeln mit unabweisbarer Nothwendigkeit ergaben, schloss sich Hantzsch anfänglich nicht nur nicht an, er trat ihnen sogar entgegen¹⁾ und suchte seine bald wieder aufgegebene »Hydrattheorie« der Diazosalze an ihre Stelle zu setzen²⁾. Erst später³⁾ überzeugte er sich von der Richtigkeit jener Argumente; er acceptirte das quaternäre Radical ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \vdots \text{N}$), ersetzte den von mir eingeführten Namen »Phenylazonium« durch den zweckmässigeren »Diazonium«⁴⁾ und bestätigte nun die oben unter 1. bis 4. aufgeführten Thatsachen durch zahlreiche (meist physico-chemische) Versuche⁵⁾. *Er bestätigte sie, hat aber denselben keine einzige hinzugefügt, welche in der Frage nach der Formel der Diazosalze als ein neues Moment gelten könnte*⁶⁾. So sehr die Bestätigung sicherer Facta zu begrüßen ist, so wenig darf man den Werth solch bestätigender Untersuchungen überschätzen. Die Diazoniumformeln waren bereits vor den zahlreichen Arbeiten Hantzsch's

¹⁾ Diese Berichte 28, 679 und 686.

²⁾ ibid. 685 und 686.

³⁾ Diese Berichte 28. 1735.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1735.

⁵⁾ Vergl. sein Citat: diese Berichte 32, 1717.

⁶⁾ Ich gebe gern zu, dass die Thatsachen, welche man als factische Grundlagen der Diazoniumsymbole zu betrachten hat, durch Hantzsch's physico-chemische Messungen noch exactere Form erhalten haben und dass diese Messungen der Wiedereinführung der Blomstrand-Symbole sehr förderlich waren. Gleichwohl bleibt das unlängbare Factum bestehen, dass jene Grundlagen sämmtlich bereits vor seinen Untersuchungen existirten und als solche erkannt waren.

so sicher fundirt, dass die letzteren gar keinen irgendwie wesentlichen Einfluss auf die Formelfrage mehr gewinnen konnten¹⁾.

Ich erkenne Hantzsch's grosse Verdienste um die Chemie der Diazokörper gerne an; aber ich muss Verwahrung einlegen gegen die Behauptung: »der Nachweis von der quaternären Natur des Diazoniums und damit der Blomstrand'schen Formel ist nur in den zahlreichen Arbeiten von mir (Hantzsch) und meinen Schülern enthalten«.

Eine derartige Behauptung entspricht den Thatsachen selbst dann nicht, wenn man das »nur« fortlässt. Der Nachweis der quaternären Natur des Diazoniums liegt in dem längst durch Griess, Goldschmidt etc. festgestellten Thatsachenmaterial und in der kritischen Verwerthung desselben durch Blomstrand und Andere.

Zürich, Juli 1899.

¹⁾ Wenn Hantzsch beispielsweise den Grad der elektrolytischen Disso-
 ciation der Diazoniumsalze durch Leitfähigkeitsbestimmungen nochmals (wenn
 auch etwas exacter) ermittelt, nachdem derselbe von anderer Seite bereits
 kryoskopisch bestimmt war, so ist das für die Formelfrage ohne Bedeutung;
 ebenso, wenn er den Griess'schen Diazonium-Chloroplatinaten, -Chlorauraten
 etc., die den Typus der entsprechenden K- oder (NH₄)-Salze besitzen, noch einige
 Diazoniumquecksilbersalze etc. hinzufügt oder wenn er den Nachweis führt,
 dass in wässriger Lösung Diazonium-Carbonate (Nitrite etc.) existiren. Letzteres
 ist für eine starke Base, von welcher man weiss, dass sie hochgradig ionisirbare
 und neutral reagirende Salze bildet, so selbstverständlich, dass die besondere
 Constatirung dieser Thatsache wohl kaum nöthig ist. Ebenso entbehrlich ist
 der besondere Nachweis, dass eine wässrige Lösung des (noch immer nicht
 isolirten) Diazoniumhydrats ein Aequivalent Salzsäure zur Neutralisation be-
 nöthigt, denn dieser Nachweis war implicite bereits in der längst bekannten
 Thatsache enthalten, dass das (stark ionisirbare) Diazoniumchlorid, C₆H₅N₂Cl,
 neutral reagirt. Nebenbei bemerkt war eben dieser Nachweis (was Hantzsch
 wohl übersehen hatte) bereits vorher (diese Berichte 29, 575) von mir durch
 gewisse, zu anderen Zwecken ausgeführte Titrationsen erbracht worden.
