

Bei der Elementaranalyse des  $\beta$ -Lävulins wurden im Mittel aus drei gut stimmenden Analysen 42.62 pCt. C und 6.52 pCt. H gefunden<sup>1)</sup>, Ergebnisse, welche sich mit der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  vereinen lassen, aber noch etwas besser mit der Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$  stimmen.

Da das im Vorigen beschriebene Kohlenhydrat nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen wesentliche Verschiedenheiten vom Lävulin zeigt, so schlagen wir vor, es künftig nicht  $\beta$ -Lävulin, sondern Secalose zu nennen. Eine ausführlichere Mittheilung über dasselbe soll demnächst an anderem Orte erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

### 653. A. Hantzsch: Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfonsäuren.

(Eingegangen am 21. December.)

Durch seine Kritiken meiner Abhandlungen über die Stereochemie der Diazokörper, die Natur der sogenannten Isodiazohydrate und der benzoldiazosulfonsauren Salze glaubt Bamberger<sup>2)</sup> erwiesen zu haben, dass die Isodiazohydrate nach wie vor als Nitrosamine und die von mir entdeckten labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure vielmehr als Diazobenzolsulfite aufzufassen seien.

An erster Stelle zu behandeln, weil direct zu widerlegen, sind Bamberger's Einwürfe gegen die Stereoisomerie der diazosulfonsauren Salze. Bamberger glaubt hier zunächst meine Angaben über das labile orangefarbene Syndiazosalz bezweifeln zu sollen, da es ihm nicht gelang, danach dieses Salz rein darzustellen und zu analysiren.

Benzolsyndiazosulfonsaures Kalium zeigt zunächst nicht nur das Verhalten der Explosivkörper, sondern auch der nahezu selbstzersetzlichen Substanzen. Die Art und Weise der Zersetzung und des Verfärbungsvorganges ist, wie danach zu erwarten, von minimalen, kaum ganz exact zu ermittelnden und zu beschreibenden Bedingungen der Herstellung, Aufbewahrung u. s. w. abhängig; bisweilen explodirt es in trockenem Zustande spontan, bisweilen zersetzt es sich ohne Explosion. In letzter Zeit ist es indess wiederholt gelungen, das aus reinstem Material sehr sorgfältig und nur in kleiner Menge hergestellte Salz über Phosphorpentoxyd längere Zeit auch in

<sup>1)</sup> Das für die Elementaranalyse benutzte Präparat war bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet worden. Es enthielt noch 0.9 pCt. Asche; die oben angegebenen Procentzahlen sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2582 u. 2930.

wasserfreiem Zustande intact zu erhalten, wobei sich nur die obersten Partien, anscheinend unter dem Einflusse des Lichtes, sehr langsam etwas dunkler färbten. Vielleicht ist diese Haltbarkeit des labilen Salzes, ähnlich wie die der auch sehr empfindlichen Synaldoximacetate, durch möglichsten Schutz selbst vor Spuren von Säuredämpfen erreicht worden. Jedenfalls zersetzen sich auch Proben dieses haltbaren Salzes an der Luft regelmässig unter Verfärbung; und auch die über Phosphorperoxyd glänzend und geruchlos gebliebenen Partien werden beim Herausnehmen und Wägen fast augenblicklich bräunlich und deuten die beginnende Zersetzung auch durch den Geruch an. Dass die Analyse eines solchen, zudem ziemlich rasch verwitternden Salzes, wie ich angab, »nur bei einiger Uebung« gelingen kann, ist danach wohl ebenso begreiflich, als der Misserfolg von fünf Versuchen Bamberger's, zumal hierbei von ihm das Salz »niemals in einem solchen Zustand gewogen« wurde, wie ich ihn ausdrücklich angegeben und beschrieben habe. Dies geschah nach seiner Angabe deshalb, weil man nicht überzeugt sein könne, dass »ein frisch abgesaugter Krystallbrei, auf Thon gestrichen, nach einigen Minuten analysentrocken sei.« Thatsächlich ist das Salz in krystallwasserhaltigem Zustande überhaupt nur unter diesen Bedingungen abzuwägen und zur Analyse zu bringen, ist aber auch wirklich alsdann annähernd lufttrocken (frei von mechanisch anhaftendem Wasser); denn erneute Kaliumbestimmungen führten ebenso, wie die früheren, zur Formel  $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K + H_2O$ :

Analyse: Ber. Procente: K 16.11.

Gef. » » 16.05, 15.97, 16.29 (früher 16.2 u. 16.3).

Die von Bamberger vermisste »Garantie für absolute Trockenheit« ist bei einem zuerst rasch verwitternden, dann sich weiter zersetzenden Salze billiger Weise wohl nicht zu verlangen. Die Wasserbestimmungen ergaben daher, wie auch früher, ziemlich schwankende Werthe. Immerhin betrug der Gewichtsverlust des nach Vorschrift lufttrocken gemachten Salzes auch bei neuen Proben von verschiedener Herkunft bis zur eben erkennbaren Verfärbung:

Analyse: Gef. Procente: 6.4, 7.9, 6.6, 6.6, 7.4 (früher 7.42 und 7.95), während sich für den Verlust eines Moleküls Wasser nach obiger Formel berechnen 7.4 pCt. Diese Zahlen sind also bei ihrer erklärlichen analytischen Ungenauigkeit nur als ein unzweideutiger Hinweis darauf zu betrachten, dass das Salz annähernd trocken zu erhalten ist, sein Krystallwasser sehr rasch verliert und sich alsdann unter Verfärbung weiter zersetzt.

Das über Phosphorperoxyd bisweilen längere Zeit intact gebliebene Salz ist wasserfrei. Die Probe, welche beim Herausnehmen aus dem Exsiccator und Wägen missfarbig wurde und nach Schwefeldioxyd roch, ergab diesem Verhalten entsprechend zu viel Kalium (Bestimmung I); wurde das Salz auch in einem mit Phos-

phorpentoxyd ausgetrockneten Wagegehäuse abgewogen, so blieb es vor dieser Zersetzung mehr bewahrt, und ergab dann auch einen etwas besser stimmenden Kalium-Gehalt (II).

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K$

Procente: K 17.14.

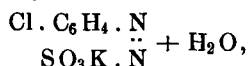
Gef. » I. » 17.87, II. 17.60.

Viel schärfere analytische Beweise dafür, dass das orange labile Salz nahezu völlig rein, und namentlich auch frei von dem isomeren stabilen Salz erhalten wird, werden später gegeben werden, und zwar nach einer Methode, nach welcher Bamberger für das von ihm dargestellte Salz nur einen Gehalt von 47 pCt. des labilen Isomeren ermittelte.

Angesichts dieses Umstandes dürfte es Bamberger wohl vielmehr aus einem anderen Grunde nicht gelungen sein, meine Beobachtungen und meine analytischen Werthe zu bestätigen. Jedenfalls habe ich in Vorstehendem meine Angaben durch neue Versuche bestätigt gefunden und aufrecht zu erhalten.

Andere labile, direct kuppelnde und dem orangefarbenen Benzol-salz durchaus analoge Salze sind erheblich beständiger, und daher zur Analyse und directen Untersuchung viel mehr geeignet. Dies gilt zunächst für die von Hrn. Schmiedel auf meine Veranlassung untersuchten Kaliumsalze von Para- und ortho-halogenisirten Benzol-syndiazosulfonsäuren.

*p*-Chlorbenzol-syndiazosulfonsaures Kalium,



entsteht genau so, wie ich es für das orange Benzolsalz beschrieben habe, und zwar in Form ausgesprochen hellrother Krystallfitter. Es ist ebenfalls, nach mehrmaligem Auswaschen mit Eiswasser, in dünner Schicht auf der Thonplatte ausgebreitet, lufttrocken und in diesem Zustande um so haltbarer, je reiner es ist. Verschiedene Proben liessen sich ohne Schwierigkeit stundenlang an der Luft, auch im Exsiccator halten. In der Regel verfärbt es sich aber auch nach einiger Zeit, welcher Punkt sich ebenfalls ganz deutlich erkennen lässt. Bei seiner viel grösseren Beständigkeit kann man es bei einiger Vorsicht an der Luft und im Exsiccator zu constantem Gewicht bringen, was bei kleineren Mengen meist nach etwa 10 Minuten der Fall ist. Das Salz entspricht alsdann stets genau der wasserhaltigen Formel, verwittert also nicht wie das Benzolsalz und lässt sich deshalb viel leichter und genauer analysiren. Der Schwefel wurde anfangs durch Oxydation mit Salpetersäure, später durch Bromwasser auf dem Wasserbade in Schwefelsäure übergeführt.

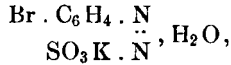
Frisch bereitetes, lufttrockenes Salz, von constantem Gewicht, aber unverfärbt, ergab Hrn. Schmiedel fast genau dieselben, zur wasserhaltigen Formel stimmenden Werthe, wie ein Salz, welches bis zur gerade beginnenden Verfärbung an der Luft, aber auch im Exsiccator, beobachtet und dann abgewogen wurde:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Cl.N_2.SO_3K, H_2O$ .

Procente: K 14.10, S 11.57.

Gef. » » 14.01, » 11.16, 11.28.

*p*-Brombenzol-Syndiazosulfonsaures Kalium,



ist hinsichtlich Gewinnung, Haltbarkeit und Eigenschaften dem Chlorderivat vollkommen analog. Die Analysen wurden mit zwei Präparaten ausgeführt, bei denen sich die äussersten Blättchen eben bräunlich zu färben begonnen hatten und von denen das eine an der Luft, das andere über Chlorcalcium gestanden hatte:

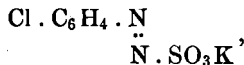
Analyse: Ber. für  $C_6H_4Br.N_2.SO_3K, H_2O$ .

Procente: K 12.14, S 9.96.

Gef. » » 12.06, » 9.95.

Wie im festen Zustande, so sind diese Salze auch in Lösung etwas beständiger als das analoge Benzolsalz. Sie verwandeln sich hierbei allerdings auch ziemlich rasch in die gelben, schwer löslichen, stabilen, nicht kuppelnden Antisalze.

*p*-Chlorbenzol-Antidiazosulfonsaures Kalium,



ist, wie das Fischer'sche Salz, wasserfrei. Die Schwefelbestimmung des in Nadeln krystallisirenden Salzes ergab nach der Oxydation mit Bromwasser:

Analyse: Ber. Procente: S 12.37.

Gef. » » 12.31.

Die Anwesenheit eines in Orthostellung befindlichen Halogenatoms ist der Existenz der labilen Synform nicht nur nicht hinderlich, sondern geradezu günstig.

*o*-Chlorbenzolsyndiazosulfonsaures Kalium,  $(o)Cl.C_6H_4.N \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} N, \\ KO_3S.N \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} N,$

ganz analog, wie die bisherigen Salze aus diazotirtem Orthochloranilin in concentrirter Lösung gebildet, ist intensiv roth und leichter löslich, als das Paraderivat, krystallisirt ohne Wasser und ist entschieden das beständigste der bisher erhaltenen labilen Isomeren. Es lässt sich ohne besondere Vorsicht längere Zeit an der Luft, beliebig lange im Exsiccator aufbewahren, ohne sein Gewicht und sein Ansehen zu ändern.

Analyse: Ber. Procente: K 15.08, S 12.37.

Gef. » » 14.96. » 12.59.

Das isomere Ortho-Chlor-Antisalz scheidet sich beim Kochen der wässrigen oder alkalischen concentrirten Lösung rasch ab, ist rein gelb und krystallisirt in Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: K 15.08.  
Gef. » » 15.08.

Bamberger glaubt ferner auf Grund von Titrationsversuchen schliessen zu sollen, dass das orange Salz »wahrscheinlich auch sofort nach dem Absaugen Beimengungen des zweiten (gelben Salzes) enthält«; das von ihm dargestellte Präparat ergab ihm nicht einmal die Hälfte an direct titirbarem, unveränderten Salze.

Meine Versuche mit dem sorgfältigst bereiteten orangefarbenen Salze ergaben nach einigen Vorversuchen und dadurch bedingten Modificationen ein ganz anderes Resultat. Das nach meinen Angaben »lufttrockene« Salz wurde in die Jodlösung eingetragen, die zweckmässig nicht  $\frac{1}{10}$ , sondern  $\frac{1}{100}$  normal gemacht und ausserdem noch, um das Salz rascher unter Schütteln lösen zu können, etwa mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt wurde. Die Menge des durch Zurücktitriren mit Thiosulfat ermittelten, verbrauchten Jods wurde auf Procente des 1 Mol. Wasser enthaltenden Salzes umgerechnet.

0.1281 g Salz, in dünner Schicht von der Thonplatte glatt abzuheben, eingetragen in 110.5 ccm einer  $\frac{1}{100}$  normal Jodlösung + 300 ccm Wasser, verbrauchten 101.8 ccm, gegen 105.8 ccm der Theorie. Das Salz war also 96.2procentig.

0.1520 g desselben Salzes verbrauchten in gleicher Weise von 150 ccm derselben Jodlösung + Wasser 123.5 ccm, gegen 125.6 der Theorie. Das Salz war also 98.3procentig.

Andere, auf dieselbe Weise angestellte Versuche ergaben zwar nicht dies über alle Erwartung scharfe Resultat, wohl aber fast stets erheblich über 90 pCt. direct titrimetrisch bestimmbares, orangefarbenes Salz. Dass sich bei der Lösung, die immerhin 2—3 Minuten erforderte, einige Procente in das labile Antisalz umwandeln und sich daher der Bestimmung durch Titration entziehen können, ist bei der von mir stets betonten leichten Umwandlung namentlich in wässriger Lösung nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich. Jedenfalls ist aber dadurch, entgegen der Aeusserung Bamberger's, bewiesen, dass das labile Synsalz im festen Zustande rein und ohne Beimengungen des stabilen Antisalzes erhalten werden kann.

Zugleich ist in den obigen Titrationsen natürlich auch eine viel grössere Garantie für Reinheit gegeben, als eine directe Analyse zu bieten vermöchte.

Ob die über 50 pCt. zu niedrigen Werthe, die Bamberger erhalten hat, auf Unreinheit eines Salzes (wie er selbst meint) oder auf Fehler seiner Methode (z. B. Anwesenheit von Bicarbonat) oder auf beides zurückzuführen sind, muss natürlich dahingestellt bleiben.

Ich habe mich nur davon überzeugt, dass, entgegen der Meinung Bamberger's, und in Uebereinstimmung mit den allgemein gemachten Erfahrungen, bei Anwesenheit von Bicarbonat leicht unrichtige Jodzahlen erhalten werden. Auch scheint es mir nicht vortheilhaft zu sein, das Salz durch Zutropfen der Diazolösung zur alkalischen Sulfitlösung darzustellen, wie es Bamberger that, weil alsdann das Salz länger in der Flüssigkeit verweilt und leichter umgewandelt werden kann. Das orange Salz wurde vielmehr stets durch rasches Eintragen der sehr gut gekühlten Diazoflüssigkeit erhalten und augenblicklich abgesaugt.

Durch Lösen des orangefarbenen Salzes in Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure und nachherige Titration durch Jodlösung bis zur Bläuung wurden, auch bei den zur Bestimmung freier schwefliger Säure vorgeschriebenen grossen Verdünnungen, weit weniger gute Werthe erhalten: es ergab sich z. B. ein Gehalt von 76.2, 80.7, 78.7 pCt. unverändertem Salz. Ebenso ist  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung deshalb ungünstig, weil das Salz alsdann viel längere Zeit braucht, um sich zu lösen, also mehr Gelegenheit zur Isomerisation findet.

Die obige Methode ist auch mit demselben guten Erfolg zum Nachweise der völligen Reinheit des *p*-chlorirten Salzes benutzt worden. Zwei Titrationen mit frisch bereitetem, auf der Thonplatte etwa 15 Minuten getrocknetem Salz ergaben Hrn. Schmiedel, dass dasselbe 92.5 pCt. bzw. 99.7 pCt. enthielt, also nahezu bzw. völlig rein war.

Auch über die Haltbarkeit der labilen Salze im trockenen Zustande kann man sich auf dieselbe Weise Aufschluss verschaffen, indem von ein und derselben Partie des Salzes zu bestimmten Zeiten abgewogene Mengen titrimetrisch untersucht werden. Diese Proben ergaben mit benzolsyndiazosulfonsaurem Kalium:

15 Minuten nach der Bereitung	einen Gehalt von	92.1 pCt.	ursprüngl. Salz.
25 » » » » » » »		88.8 »	» » »
50 » » » » » » »		83.9 »	» » »
75 » » » » » » »		71.6 »	» » »

Diese Zahlen machen natürlich keinen Anspruch auf übermässige Genauigkeit; allein sie beweisen wenigstens, dass sich das labile Synsalz im festen Zustande zwar nicht unerheblich, immerhin aber doch nicht so rasch in das gelbe Antisalz umwandelt, als dass man es nicht selbst an der Luft einige Zeit nahezu intact erhalten könnte.

In wässriger Lösung wird natürlich der Isomerisationsprocess sehr beschleunigt. Aber auch hier ist das »ungefähre Bild von der Schnelligkeit (d. i. Geschwindigkeit) des Isomerisationsvorganges«, welches Bamberger nach seinen Versuchen entwirft, ziemlich unrichtig.

Eine Lösung des von ihm bereiteten Salzes hatte nach 7 Minuten, bei 0—5° nur noch 2.5 bezw. 2.4 pCt. unverändertes oranges Salz erhalten; 97.5 pCt. hätten sich danach zum gelben Salz isomerirt.

Bei meinen Versuchen löste ich das Salz in einem bestimmten Volum Eiswasser, hielt die Lösung auf 0° und liess zu bestimmten Zeiten je 10 ccm derselben in überschüssige  $\frac{1}{100}$  normal-Jodlösung einfließen, worauf das unverbrauchte Jod zurücktitrirt wurde. Hierbei vergingen, trotz möglichst raschen Arbeitens, vom Augenblicke des Wasserzusatzes zum festen Salze bis zu dem der Lösung und der ersten Titration immerhin einige Minuten, sodass die Lösung des Salzes, von dem eine trockene Probe 96procentig gefunden wurde, alsdann nur noch rund 33 pCt. unverändertes labiles Salz enthielt. Trotzdem ergab sich für die weitere Umwandlung folgendes Bild:

1. Titration ergab	33.3 pCt.	7. Titration nach	4.5 Min.	19.3 pCt.
2. » nach 0.5 Min.	30.2 »	8. » »	5.5 »	17.7 »
3. » » 1.0 »	28.2 »	9. » »	6.5 »	15.5 »
4. » » 1.5 »	25.3 »	10. » »	11.5 »	10.2 »
5. » » 3.0 »	22.9 »	11. » »	22.5 »	6.2 »
6. » » 3.5 »	21.5 »	12. » »	31.5 »	3.5 »

Wie man sieht, war selbst eine vorher nur 33procentige Lösung nach etwa 7 Minuten immerhin noch etwa 15procentig, und war selbst nach dreimal so langer Zeit noch nicht auf den von Bamberger erhaltenen Werth von 2.5 pCt. gesunken. Diese vorläufigen Versuche sollen nur zeigen, wie schwierig das Arbeiten mit einem so veränderlichen Salze ist; aber auch, wie wenig gerechtfertigt die abfällige Kritik Bamberger's über meine Analysen danach erscheinen muss.

Die halogenisirten Syndiazosalze documentiren auch unter diesen Umständen ihre grössere Beständigkeit; sie wandeln sich in wässriger Lösung viel langsamer in die Antisalze um. Hierüber einige quantitative Versuche mit *p*-Bromsyndiazosalz. Obgleich dasselbe erheblich schwerer löslich ist, also mehr Zeit vom Augenblick des Wasserzusatzes bis zur völligen Lösung (meist über 5 Minuten) erforderte, ergaben verschiedene, unabhängig neben einander bei 0° bereitete Lösungen bei der ersten Titration fast denselben Gehalt von

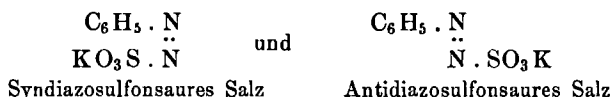
78.0, 75.0, 75.5, 78.5 pCt.,

also reichlich drei Viertel unverändertes Synsalz. Ueber die Umwandlungsgeschwindigkeit des bromirten Salzes wird man durch folgende Tabelle orientirt: 0.3783 g Salz in 250 ccm Wasser bei 0° gelöst; Titration von je 25 ccm Lösung ergab

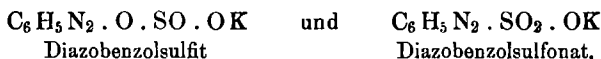
nach etwa 10 Min.	62.3 pCt.	nach 60 Min.	23.3 pCt.
nach 20 »	47.0 »	» 85 »	18.6 »
» 30 »	39.0 »	» 155 »	5.9 »
» 40 »	31.8 »	» 175 »	4.2 »
» 50 »	25.9 »		

Andere Versuchsreihen geben ähnliche Werthe; genau übereinstimmend und zur Berechnung einer Constante brauchbar waren sie natürlich deshalb nicht, weil die Lösung des Salzes nie gleichartig erfolgt, das System also gerade zu Anfang stets verschiedene Concentration und deshalb verschiedene Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen muss.

Die Isomerie der neuen, labilen Salze, welche ich überhaupt nur auf Grund meiner sterischen Auffassung der Isodiazverbindungen entdeckt habe, sowie ihre Beziehungen zu den gelben, stabilen Salzen wird bekanntlich nach meiner Auffassung durch die Configurationsformeln



wiedergegeben; nach Bamberger durch die Structurformeln



Dagegen, dass diese Isomerie zwischen echten schwefelsauren Salzen und sulfonsauren Salzen ein Unicum sei, führt Bamberger die Isomerie.



an. Dieser Vergleich würde die Analogie zwischen Estern und Diazosalzen voraussetzen haben. Allein normale Diazoverbindungen mit der Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$  sind bekanntlich echte Salze; der normale Diazocomplex  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$  verhält sich nicht wie ein unbeweglich fixirtes, nicht ionisirbares Alkoholradical, sondern wie ein ionisirbares Metall; er ist hierin dem Ammonium vergleichbar, wie denn auch Diazosalze in wässriger Lösung annähernd so stark, wie Alkalisalze, dissociirt sind <sup>1)</sup>.

Alkylschwefligsäure und Alkylsulfonsäure repräsentiren aber, genau wie Aethylsulfit  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$  und Aethylsulfonsäureäther  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  isomere Ester. Die Isomerie »Diazosulfit und Diazosulfonat« ist also gar nicht der Alkohol-Isomerie zu vergleichen; sie würde der Isomerie zwischen echten, symmetrischen schwefligsauren Salzen (z. B.  $\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OK}$ ) und asymmetrischen schwefligsauren Salzen, (z. B.  $\text{NH}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$ ) zu vergleichen sein, und diese ist eben noch nie beobachtet worden.

Ich habe weiterhin betont, dass ein Diazobenzolkaliumsulfrit in alkalischer Lösung nicht entstehen und bestehen könne — wozu Bamberger bemerkt:

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 3220.



»mit der Behauptung, ein Sulfit  $C_6H_5N_2 \cdot SO \cdot OK$  könne nicht in alkalischer Lösung entstehen, verstösst Hantzsch doch wohl gegen einen Satz der allgemeinen Chemie. Er vergisst, dass das Salz sich momentan als schwer lösliche Fällung ausscheidet und dass auch schwächere Basen stärkere deplaciren können, wenn die entstehenden Verbindungen Gelegenheit zur Ausscheidung haben.«

Ein einfacher Versuch zeigt, dass sich Bildung und Existenz der orangefarbenen Salze auch in entsprechend verdünnten, trotzdem aber sehr viel überschüssiges Kaliumcarbonat enthaltenden Lösungen nachweisen lässt, aus denen sie sich garnicht ausscheiden, Weitere Parallelversuche mit Lösungen von echten Diazosalzen (Chlorid, Sulfat) einerseits und gleich concentrirten Lösungen des angeblichen »Diazosulfits« andererseits lassen ferner den Unterschied beider Lösungen gegen alkalische Flüssigkeiten auf den ersten Blick erkennen: im Gegensatz zu der bekannten Empfindlichkeit der echten Diazosalze zeigen die orangen Salze diese Zersetzung auch bei grossem Ueberschuss des Alkalis bezw. Carbonats niemals, obgleich sie als Diazosulfite nach den Gesetzen der Massenwirkung und ihrer momentanen Aeusserung zwischen ionisirten Stoffen Diazobenzolhydrat bezw. dessen Zerstörungsproducte liefern sollten. Diese Stabilität gegen Alkali zeigt sich zwar schon bei dem Benzolsalz deutlich; besonders frappant aber, wie oben erwähnt, bei den halogenisirten Salzen, die sogar in alkalischer Lösung kurze Zeit erwärmt bezw. gekocht werden können, ohne ihr Kuppelungsvermögen einzubüssen.

Die labilen orangefarbenen Salze entstehen und bestehen also, wie ich von jeher betont habe, in alkalischer Lösung. Sie sind »alkalisch stabil«, sie können nicht echte Diazosalze mit der Gruppe  $C_6H_5N_2 \cdot O$  sein, sie können nicht das (Ion)  $N_2 C_6 H_5$  enthalten.

Die Salze sind aber andererseits ebenso sicher keine echten Sulfite, d. i. keine echten schwefligsauren Salze von dem Typus  $RO \cdot SO \cdot OK$ . Denn gewisse typische Sulfitreactionen bezw. Fällungen bleiben entweder aus, oder treten nicht momentan, sondern erst allmählich ein; es kann also das Sulfit-Ion  $SO_3$  von vornherein nicht vorhanden sein, sondern nur durch Zersetzung eines anderen Ions, d. i. von  $(C_6 H_5 N_2 SO_3)$  erst secundär erzeugt werden. Diese Erscheinungen werden bei dem orangefarbenen Benzolsalze durch seine grosse Zersetzlichkeit getrübt; so giebt es mit Barytsalzen ziemlich rasch, immerhin aber, namentlich in ammoniakalischer Lösung eine sich erst langsam vermehrende Fällung von Baryumsulfit<sup>1)</sup>. Sehr deutlich aber zeigt sich die Erscheinung bei den halogenisirten Synsalzen. *p*- und *o*-Chlorsyndiazosalz geben in der Kälte, auch bei ziemlicher Concentra-

<sup>1)</sup> Ob die von mir als Barytsalz angesehene gelbe Fällung (diese Berichte 27, 1728) wirklich ein solches ist, muss bei der grossen Veränderlichkeit derselben dahingestellt bleiben und ist auch unwesentlich.

tion, mit Chlorbaryum keine Fällung, und behalten ihren intensiven Farbenton bei. Erst allmählich, rasch natürlich beim Erhitzen, wird Baryumsulfid gefällt, indem gleichzeitig die Flüssigkeit heller und schliesslich ganz entfärbt wird. Ein Beweis, dass in der wässrigen Lösung kein Sulfid (bezw. nicht das Sulfid-Ion  $\text{SO}_3$ ) enthalten ist, sondern nur eine Gruppe, die sich leicht unter Bildung dieses Ions zersetzt.

Die labilen Salze  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$  und  $\text{Cl}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2:\text{SO}_3\text{K}$  sind also sicher weder echte Diazosalze, noch echte schweflige Säure Salze; sie können also sicher nicht diazschweflige Säure Salze oder Diazokaliumsulfite sein. Sogar Bamberger scheint eine ähnliche Ansicht durch eine ganz am Schlusse seiner Abhandlung befindliche Anmerkung andeuten zu wollen: »streng genommen ist das orange Salz, wenn es die von mir empfohlene Formel besitzt, nicht als »Sulfid« zu bezeichnen, es ist ein »complexes Diazobenzolsulfid«. In der That wird sogleich gezeigt werden, dass die labilen Synsalze den bekannten complexen Salzen der schwefligen Säure ganz analog sind; allein gerade daraus folgt, dass sie nicht die Sulfidformel, sondern nur die Sulfosäureformel besitzen können. Denn die complexen Salze der schwefligen Säure sind, was ich als bekannt voraussetzte, nachgewiesener Massen keine Sulfite, sondern Salze von Sulfonsäuren  $\text{R}\cdot\text{SO}_2\text{OMe}$ , welche den durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisbaren Complex R (bezw. das entsprechende Metall) an Schwefel gebunden enthalten.

Diese bereits früher für wahrscheinlich erachtete Auffassung ist von Barth <sup>1)</sup> bewiesen worden.

Gerade die bestuntersuchten hierher gehörigen Salze zeigen die weitgehendsten Analogien mit den labilen diazobenzolsulfonsäuren Salzen.

Es bestehen scheinbare Doppelsalze von Quecksilbersulfid und Alkalisulfiden, z. B. ein Quecksilberkaliumsulfid, welches als  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Hg}(\text{SO}_3)_2$  dem angeblichen Diazobenzolkaliumsulfid,  $\text{K}_2\text{SO}_3 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{SO}_3$ , zunächst formell analog ist. Dieses complexe Salz ist aber kein Doppelsalz, sondern das einheitliche Salz der Quecksilbersulfosäure,  $\text{Hg}\left\langle\begin{matrix} \text{SO}_3\text{K} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{matrix}\right\rangle$ . Dies wurde von Barth sowohl kryoskopisch als auch durch die Leitfähigkeit bewiesen: es zerfällt nicht in die fünf Ionen  $\text{Hg}$ ,  $2\text{SO}_3$  und  $2\text{K}$ , sondern in die drei Ionen  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$  und  $2\text{K}$ . Damit stimmt aber auch sein chemisches Verhalten völlig überein. Da es das Ion  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$  enthält, kann, solange dasselbe intakt bleibt, weder Quecksilber noch schweflige Säure durch die gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen werden; es ist weder ein echtes Quecksilberoxydsalz, noch ein echtes schweflige Säure Salz. Das Queck-

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 9, 195.

silber ist nicht durch Alkali oder Alkalicarbonate fällbar. Das Salz ist »alkalisch stabil«. Es reagiert ferner neutral, und verhält sich überhaupt wie die Salze der organischen Sulfonsäuren oder auch der anorganischen Sulfonsäuren des Stickstoffs. Nur ist gegenüber den sehr beständigen organischen Ionen, z. B.  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , das Ion  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$  unter gewissen Bedingungen sehr unbeständig. Das in alkalischer Lösung stabile Salz zersetzt sich durch Säuren sehr leicht; das Ion zerfällt alsdann und zwar wohl primär in die Ionen  $\text{Hg}$  und  $\text{SO}_3^-$ ; es verhält sich also deshalb in saurer Lösung im Allgemeinen wie ein Sulfit; ja es wird auch durch Oxydationsmittel angegriffen, wie ein echtes Sulfit.

Die labilen Salze der Syn-Diazosulfonsäuren sind nun die vollkommenen Analoga der quecksilbersulfonsauren Salze.

Diese Parallele zwischen den Syndiazobenzolsulfonsäuren und den Metallsulfonsäuren ist auch durchaus begreiflich. Gewöhnliche d. i. Syndiazosalze sind den anorganischen Salzen vergleichbar. Der Syndiazocomplex  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{---}$  verhält sich überhaupt wie ein Metall, und speciell gegen Sulfit wie Quecksilber oder Silber, die mit den Ionen  $\text{SO}_3^-$  complexe Ionen,  $(\text{R SO}_3^-)$ , von Sulfonsäuren bilden.

Syndiazosulfonsaure Salze sind, wie quecksilbersulfonsaure Salze alkalisch stabil; die Ionen,  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3^-$ , bleiben gegen Alkalimetallionen intakt.

Die Salze reagieren weiterhin völlig neutral, wie die Quecksilberverbindungen.

Ich halte diese Thatsache zugleich auch wieder für einen directen Beweis gegen die Sulfitformel. Denn alle sogen. neutralen Sulfit derjenigen Metalle, welche neutral reagierende Chloride und Nitrate liefern, reagieren stark alkalisch. Da nun nicht nur  $\text{K Cl}$ , sondern auch  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{N}_2 \text{Cl}$  in wässriger Lösung völlig neutral reagiert, würde ein echtes Sulfit,  $\text{SO} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{ON}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right. \text{C}_6\text{H}_5$  alkalisch reagieren müssen — oder wiederum ein Unicum sein.

Aber auch die Unbeständigkeit der labilen diazosulfonsauren Salze zeigt sich unter denselben Bedingungen und gegenüber denselben Agenzien, wie die der quecksilbersulfonsauren Salze. Die Ionen  $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{SO}_3^- \\ \text{SO}_3^- \end{smallmatrix} \right.$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  werden nur durch Alkali-Ionen nicht gespalten, indess mehr  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_3^-$  oder minder leicht durch Säure-Ionen, wohl wegen deren Affinität zu den Spaltstücken  $\text{Hg}$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Ebenso werden beide Sulfonsäure-

Ionen durch dieselben Oxydationsmittel, auch in neutraler Lösung, zerstört; wohl wegen der Neigung des Theil-Ions ( $\text{SO}_3$ ), in  $\text{SO}_4$  überzugehen.

Gerade durch den genauen Vergleich der labilen Diazosulfonsauren Salze mit dem quecksilbersulfonsauren Salze werden diese Analogien völlig klar, zugleich aber auch die Versuche Bamberger's auf ihre wahre Bedeutung zurückgeführt, die er anzustellen für nöthig hielt, um die Berechtigung der Sulfitformel zu prüfen. Diese Reactionen bestehen im Wesentlichen darin, dass das orange, nicht aber das gelbe Salz, erstens mit Säuren Schwefeldioxyd entwickelt, zweitens Jodlösung und drittens Permanganatlösung momentan entfärbt.

Dass das orange Salz, welches nach meiner Veröffentlichung bereits in trockenem Zustande von selbst Schwefeldioxyd abspaltet und z. B. mit Silbernitrat Silbersulfit liefert, sich gegen die genannten, chemisch viel wirksameren Agenzien ebenso verhalten werde, ist eigentlich selbstverständlich.

Allein es ist ebenfalls zum Theil bekannt, zum Theil durch genauere Versuche von Hrn. F. M. Perkin festgestellt worden, dass die nach Bamberger's Meinung »typischen Sulfitreactionen« sämmtlich dem quecksilbersulfonsauren Kalium fast ganz genau so zu kommen.

Quecksilbersulfonsaures Kalium wird durch Säuren bekanntlich leicht zerlegt. Beim Zufügen von Jod wird diese Zersetzung so vollständig, dass es sich in schwefelsaurer Lösung ebenso glatt titriren lässt, wie ein echtes Sulfit.

Die Jod-Titration bekannter Lösungen des nach Barth bereiteten Salzes  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ergab, in der für die Bestimmung von Schwefeldioxyd erforderlichen starken Verdünnung:

Analyse:	Ber. Procente:	$\text{SO}_2$	29.22,
	Gef.	»	» 29.38, 29.03, 28.93.

Quecksilbersulfonsaures Kalium wird aber auch schon in neutraler Lösung durch Jod und Jodkalium angegriffen, wie ein Quecksilbersulfit. Durch Jodkalium wird Quecksilberjodid gefällt; das complexe Ion  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2$  also zuvor in die Ionen  $\text{Hg}$  und  $2\text{SO}_3$  gespalten. Dem entsprechend wird auch Jodlösung schon in der Kälte momentan entfärbt. Diese Oxydation ist der des labilen Diazosalzes ganz analog; sie scheint zufolge der Titration allerdings in concentrirter Lösung nicht ganz vollständig zu sein; vermuthlich bildet sich etwas jodquecksilbersulfonsaures Salz ( $\text{J. Hg. SO}_3\text{K}$ ), welches dem von Barth beschriebenen chloresulfonsauren Salz analog, und gegen Jod weniger empfindlich sein dürfte. Allein in verdünnter Lösung ist auch hier die Zersetzung vollständig:

Analyse:	Ber. Procente:	$\text{SO}_2$	29.22
	Gef.	»	» 29.30, 28.93, 29.29.

Quecksilbersulfonsaures Kalium wird endlich auch durch Permanganat schon in neutraler Lösung zersetzt: es verhält sich also auch in dieser Weise genau wie das labile Salz  $C_6H_5N_2SO_3 \cdot K$ .

Syndiazobenzolsulfonsaure Salze geben bekanntlich schon durch Doppelzersetzung mit gewissen anderen Metallsalzen mehr oder minder leicht Sulfite, und besonders mit Silbernitrat fast augenblicklich Silber-sulfit. Quecksilbersulfonsaures Kalium verhält sich wiederum ganz ähnlich; sein Silbersalz ist unbeständig und leicht in Silbersulfit zu verwandeln. Die complexen Metallsulfonsäure-Ionen  $Hg(SO_3)_2$  und  $(C_6H_5 \cdot N_2SO_3)$  sind anscheinend gerade gegenüber solchen Metall-Ionen besonders empfindlich, welche selbst Metallsulfonsäuren bilden; wie denn auch Silbersulfit mit Kaliumsulfit eine alkalistabile Lösung bildet und sich in dieser als silbersulfonsaures Kalium verhält.

Man ersieht hieraus, dass die nach Bamberger »typischen Sulfitreactionen, welche dem orangen Salze eigen sind«, sämmtlich auch den metallsulfonsauren Salzen eigen sind. Diese Thatsachen sind keineswegs »ein wichtiges Argument für die Sulfitformel des Hantzsch'schen Salzes«; sie sind vielmehr für die Entscheidung der Frage ohne jede Bedeutung.

Der directe Beweis dafür, dass das »Kaliumquecksilbersulfit« nur ein sulfonsaures Salz sein kann, ist bekanntlich von Barth durch Bestimmung der Leitfähigkeit und des Gefrierpunktes erbracht worden. Das Salz ist in die drei Ionen  $Hg(SO_3)_2$  und  $2K$  gespalten, nicht in die fünf Ionen  $Hg$ ,  $2SO_3$  und  $2K$ .

Für die isomeren Salze  $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K$  kann derselbe Beweis geliefert werden. Die Verhältnisse liegen hier folgendermaassen: Das stabile, gelbe, unzweifelhafte diazosulfonsaure Kalium wird in die zwei Ionen  $(C_6H_5N_2 \cdot SO_3)$  und  $K$ , bei genügender Verdünnung, dissociirt sein. Ist das orangefarbene Salz ebenfalls ein diazosulfonsaures Kalium, so muss es unter gleichen Bedingungen ebenfalls diese zwei Ionen liefern, während es als echtes Diazobenzolkaliumsulfit,  $C_6H_5N_2O \cdot SO \cdot OK$ , in die drei Ionen  $C_6H_5N_2$ ,  $SO_3$  und  $K$  gespalten sein müsste.

Wegen der leichten Isomerisation des orangen Benzol-Salzes zum gelben, namentlich bei höherer Temperatur, bot die Bestimmung der Ionenzahl auf kryoskopischem Wege grössere Sicherheit und Durchsichtigkeit der Resultate dar, als die Untersuchung der Leitfähigkeit. Immerhin waren auch so noch einige Schwierigkeiten bei diesen, ebenfalls von Hrn. F. M. Perkin ausgeführten Versuchen zu überwinden.

Zunächst handelte es sich um Herstellung und kryoskopische Untersuchung so verdünnter Lösungen, dass die fraglichen Salze, und auch das als Vergleichsobject dienende quecksilbersulfonsaure Kalium, praktisch als völlig dissociirt anzunehmen sind.

Barth hat im Minimum 2.18proc. und 1.75 procentige Lösungen des letzteren Salzes untersucht, und kryoskopisch die Ionenzahlen 2.58 und 2.69 gefunden. Das Salz war also in dieser Verdünnung zwar weitgehend, aber doch noch nicht völlig ionisirt. Hr. Perkin hat deshalb zunächst rund zehnmal stärker verdünnte Lösungen in derselben Weise untersucht. Das lufttrockene Salz, welches zwei Mol. Wasser enthält, wurde in entsprechender Menge abgewogen, in 100 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und von dieser Lösung je 20 ccm kryoskopisch untersucht. Bei dieser grossen Verdünnung sind die Differenzen des Gefrierpunktes von Wasser und Lösung nur gering; Ablesungsfehler von einigen Tausendstel Graden beeinflussen das Resultat daher schon recht erheblich. Diese Beobachtungsfehler sind geradezu unvermeidlich, wenn man nicht mit eigens construirten genauen Thermometern und unter all' den Cautelen arbeiten kann, deren sich, ausser Kohlrausch, Harry C. Jones bei seinen systematischen Untersuchungen über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen<sup>1)</sup> bedient hat. Diese Fehler wurden dadurch z. Th. paralyisirt, dass die unten folgenden Bestimmungen wiederholt und jedesmal mit frisch dargestellten Lösungen möglichst rasch ausgeführt wurden.

Es bedeutet: S = Substanzmenge in Procenten, abgewogen als wasserhaltiges, berechnet als wasserfreies Salz. E = Erniedrigung des Erstarrungspunktes. M = gefundenes Moleculargewicht. i = Ionenzahl (Quotient aus dem gefundenen und dem berechneten Moleculargewicht 438.8.

S	E	M	i	
0.1538	0.0185	157.10	2.79	} Mittel i = 2.98
0.2023	0.0278	137.54	3.19	
0.1618	0.0230	132.92	3.30	
0.2855	0.0327	165.01	2.66	
0.2826	0.0365	146.34	2.99	
0.1850	0.0219	159.44	2.75	

Wie man sieht, geben diese Werthe, trotz starker Abweichung im Einzelnen, unzweifelhaft das Resultat, dass in den gewählten Verdünnungen das quecksilbersulfonsaure Kalium völlig in drei Ionen, aber auch nur in diese, gespalten ist.

Sodann wurde zunächst das gelbe antidiazosulfonsaure Kalium etwa unter gleichen Bedingungen, ausserdem aber auch bei wachsender Concentration untersucht; es ergab sich:

S	E	M	i
0.1210	0.0220	103.95	2.16
0.6125	0.1110	104.10	2.14
0.9160	0.1525	113.50	1.97
0.3155	0.0550	108.40	2.06
0.8035	0.1500	108.80	2.06
1.4570	0.2335	118.00	1.89
0.3450	0.0605	107.75	2.07
0.4450	0.2295	119.40	1.88

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 111.

Das Salz verhält sich, wie zu erwarten, völlig normal; etwas stärkere Concentrationen geben die bekannten, wegen unvollständiger Iouisirung etwas niedrigeren Werthe; sehr geringe Concentrationen umgekehrt etwas zu hohe Werthe, was aber bekanntlich häufig beobachtet wird.

Bei dem eigentlichen Versuchsobject, dem orangefarbenen Symsalz, musste, um die Isomerisation möglichst zu beschränken, abweichend verfahren werden. Das noch feuchte Salz wurde (da es sich viel rascher löst als das trockene) ungewogen zu einem bestimmten Volum Eiswasser gelöst, davon 20 ccm sofort in den Gefrierapparat gebracht, der Erstarrungspunkt möglichst rasch bestimmt und nachträglich der Procentgehalt der Lösung durch die Kalibestimmung ermittelt.

Drei von einander unabhängige, unmittelbar auf einander folgende Versuche ergaben:

S	E	M	i
0.2555	0.0470	102.75	2.18
0.2926	0.0502	112.70	2.08
0.4260	0.0762	105.50	2.12

Die Werthe sind um den gleichen geringen Betrag höher als bei dem gelben Antisalz bei gleicher Verdünnung. In diesen Lösungen sind also ebenfalls nur zwei Ionen enthalten. Allein man hat zu berücksichtigen, dass diese Lösungen bei der oben nachgewiesenen grossen Isomerisations-Geschwindigkeit des labilen Salzes zum stabilen Salze jedenfalls schon erheblich viel Molekeln dieses letzteren enthalten, obgleich gerade deshalb so rasch gearbeitet wurde, dass die ersten Gefrierpunktsbestimmungen nur 2—3 Minuten erforderten. Dem gegenüber gilt folgende Ueberlegung: Wäre das labile Salz in drei Ionen dissociirt, so müssten, entsprechend seiner allmählichen Umwandlung in das stabile Salz, welches nur zwei Ionen besitzt, der Gefrierpunkt ein und derselben Lösung anfangs tiefer liegen, allmählich aber steigen. Der Gefrierpunkt der obigen drei Lösungen blieb aber (von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern abgesehen) von Anfang an beliebig lange constant, wie folgende Ablesungen an der willkürlichen Thermometerskala beweisen:

I	II	III
3.845	4.190	3.316
3.847	4.189	3.312
3.845	4.191	3.315
	4.194	
	4.191	

Dieses Ergebniss ist unzweideutig. Das orange labile Salz besitzt dieselbe Ionenzahl wie das gelbe stabile; beide Salze enthalten zwei Ionen.

Die directen Bestimmungen mit dem labilen Bromdiazosalz ergaben:

S	E	M	i
0.2798	0.0875	141.0	2.15,
diejenigen mit dem labilen Ortho-Chlordiazosalz:			
0.1272	0.0197	122.0	2.11
0.1390	0.0194	135.4	1.90

Diese Ionenzahl ist in beiden Fällen nahezu noch die der unveränderten labilen Salze, da, wie früher bestimmt wurde, sogar länger gestandene Lösungen noch über 75 pCt. derselben enthalten.

Damit ist nachgewiesen: Die labilen Salze sind, gleich den stabilen, nur in die zwei Ionen  $C_6H_5.N_2SO_3$  und K gespalten.

Das Ion der stabilen Salze ist nun unzweifelhaft azoartig constituirt; es ist das Diazosulfonsäure-Ion,  $C_6H_5.N:N.SO_3$ ; es ist ferner ebenso unzweifelhaft farbig, wie das Diazo-Ion,  $C_6H_5.N:N$ , ebenso unzweifelhaft farblos ist<sup>1)</sup>. Dasselbe für das Ion  $C_6H_5.N_2SO_3$  des labilen, orangefarbenen Salzes schliessen zu dürfen, habe ich mich mit Rücksicht auf allgemein anerkannte Anschauungen ohne weiteres für berechtigt gehalten und mich dementsprechend etwa so geäußert: das orangefarbene Salz könne eben wegen seiner farbigen Beschaffenheit (die es auch in Lösung beibehält) kein Diazosulfit sein, weil alle echten Diazosalze farbloser Säuren ebenfalls farblos sind.

Auch gegen diese Schlussfolgerung wendet sich Bamberger-Jodblei sei trotz der Farblosigkeit der meisten Bleisale gelb, auch manche Diazoamidokörper seien gelb, manche farblos; er hält deshalb »die Farbe in der ganzen Frage für bedeutungslos«.

Diesen Äusserungen gegenüber citire ich zunächst aus Ostwald's allgemeiner Chemie, Bd. I, S. 798 folgenden Passus über die Farbe der Salzlösungen:

»Eine Eigenschaft, welche sonst (d. i. bei Nicht-Elektrolyten) von ganz vorherrschend constitutiver Beschaffenheit ist, zeigt sich bei Salzlösungen gleichfalls additiv«, ferner »die Farbe der Salzlösungen ist somit im Wesentlichen die Farbe der in ihnen enthaltenen Theilmolekeln oder Ionen, und alle Salzlösungen, welche ein bestimmtes Ion enthalten, müssen auch die entsprechende Färbung zeigen«.

Der Beweis für diesen von Nernst mit Recht als fundamental bezeichneten Satz ist von Ostwald in seiner Abhandlung »über die Farbe der Ionen« erbracht worden.

<sup>1)</sup> Gegenüber den eigenartigen Fragen Bamberger's: » $C_6H_5.N_2.SO_3K$  die Formel eines Azokörpers und daher die Farbe? Hat Hantzsch vergessen, dass die wesentliche Atomgruppe der Azoverbindungen  $C.N:N.C$  ist« sei nur darauf hingewiesen, dass dieses Salz von E. Fischer als diazosulfonsaures, von Paal als azosulfonsaures Salz bezeichnet wird und eben farbig ist, trotzdem es nicht die Gruppe  $C.N:N.C$  enthält.



Bamberger übersieht bei seinen Einwürfen wiederum (wie bei dem Vergleich der Isomeren von Diazosalzen und Alkylverbindungen) diesen fundamentalen Unterschied zwischen ionisierbaren Stoffen und nicht ionisierbaren Stoffen — vor allem in wässriger Lösung. So ist die Frage betr. der gelben Farbe des (festen) Jodbleis dadurch erledigt, dass die Lösungen des Jodbleis bekanntlich farblos sind, wie sie es gemäss der Theorie der Lösungen sein müssen. So ist der Vergleich von Diazoamidverbindungen mit Diazosalzen und diazofsulfonsauren Salzen hinsichtlich der Farbe deshalb unstatthaft, weil erstere nicht ionisierbar, letztere ionisierbar sind. Diazoamidverbindungen werden spezifische Absorptionsspectra besitzen und können deshalb sowohl eine direct wahrnehmbare Körperfarbe zeigen, als auch derselben ermangeln. In scharfem Gegensatz hierzu sind echte Diazosalze farbloser Säuren, mindestens in wässriger Lösung, stets farblos: das Ion  $C_6H_5N_2$ , welches nachgewiesenermaassen in diesen elektrolitisch äusserst stark dissociirten Lösungen enthalten ist, ist also sicher farblos.

Die labilen Salze  $C_6H_5N_2 \cdot SO_3K$  sind nun aber im Gegensatz zu den echten Diazosalzen (wie auch zu Jodblei u. s. w.) selbst in den verdünntesten Lösungen, in denen die Dissociation praktisch vollendet ist, farbig. Dieser Zustand ist nach Harry E. Jones<sup>1)</sup> sowie nach den obigen Versuchen F. M. Perkin's auch für die in drei Ionen zerfallenden Salze, wie  $BaCl_2$ ,  $H_2SO_4$  und für quecksilbersulfonsaures Kalium in  $\frac{1}{1000}$  Normallösungen nahezu vollständig. Die Lösungen der labilen kuppelnden Salze sind aber sämmtlich nicht nur in  $\frac{1}{10000}$  und  $\frac{1}{20000}$  Normallösungen noch deutlich farbig; die  $\frac{1}{40000}$  Lösung ist noch direct und die  $\frac{1}{80000}$  Lösung gegenüber Wasser von gleicher Schichtendicke noch wahrnehmbar gelblich. Alle diese, sehr rasch mit Eiswasser bereiteten Lösungen kuppelten noch ebenso deutlich, enthielten also noch unveränderte labile Salze. Ebenso sind auch die direct aus Diazobenzolchlorid und Kaliumsulfid in grösster Verdünnung entstehenden Lösungen vom ersten Augenblick an farbig, also ehe die Isomerisation zum gelben Salz überhaupt beginnt.

Die labilen Salze dissociiren also unter keinen Umständen als Diazobenzolkaliumsulfite, da sie hierbei in die drei farblosen Ionen  $C_6H_5$ ,  $SO_3$  und  $K$  zerfallen, d. i. farblose Lösungen bilden müssten.

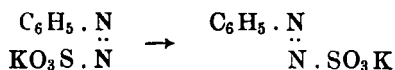
Bei der entscheidenden Wichtigkeit dieses Punktes für die ganze Chemie der Diazoverbindungen muss ich noch auf Folgendes eingehen:

Bamberger räumt zwar ein, das labile Salz könne ein »complexes Diazosulfid« sein, fügt aber gleichzeitig hinzu, dass diese Auffassung »auch mit der Sulfidformel vereinbar sei und dass ein diazobenzolschwefligsaures Kalium auch in Form der beiden Ionen ( $C_6H_5N_2 \cdot OSO_2$ ) und  $K$  in (alkalischer) Lösung bestehen könnte«.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 110 u. 529.

Diese letztere Behauptung steht in directem Widerspruch zu der ersteren, und ist durchaus unhaltbar. Die Formel  $C_6H_5N_2O \cdot SO \cdot OK$  giebt erstens nicht den geringsten Unterschied zwischen einem echten und einem complexen Sulfit zu erkennen; sie ist nach wie vor die eines echten Sulfits. Sie drückt nicht aus, warum sich die labilen Salze in wässriger Lösung ganz anders verhalten, wie echte Diazosalze, z. B.  $C_6H_5N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$  oder  $C_6H_5N_2 \cdot O \cdot NO_2$ , da doch danach überall die Gruppe  $C_6H_5N_2O$  vorhanden wäre, und alle echten Diazosalze eben das Ion  $C_6H_4N_2$  liefern. Eine Ionisirung des »Diazobenzolkaliumsulfits in die Ionen  $C_6H_5N_2OSO_2$  und K ist danach unmöglich<sup>1)</sup>. Die Formel  $C_6H_5N_2O \cdot SO \cdot OK$  würde zu einer analogen Formel für das quecksilbersulfonsaure Kali  $Hg(OSO \cdot OK)_2$  führen, also gerade den typischen, durch die Sulfonsäureformel vollkommen richtig ausgedrückten Unterschied des »complexen« Sulfits von einem echten Sulfit beseitigen. Endlich gelten die für die Auffassung der complexen Sulfiten als sulfonsaure Salze stichhaltigen Gründe nicht nur in gleichem Grade für die labilen kuppelnden Salze, sondern es kommt bei diesen, was bei den metallsulfonsauren Salzen nicht möglich ist, noch als ebenso directes Argument die farbige Natur dieser Diazoverbindungen hinzu. Das Ion von der Structur  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3$  ist, wie die stabile Salzreihe darthut, farbig. Da das Ion der labilen Salzreihe ebenfalls farbig ist, folgt unter Berücksichtigung seines obigen Verhaltens, dass es dieselbe Constitution hat, wie jenes, in das es sich so leicht umwandelt: es ist ebenfalls das Diazosulfonsäureion; das heisst: die labile Salzreihe besitzt dieselbe Structur wie die stabile, beide Reihen sind Diazosulfonate. Sie können in Folge ihrer Structuridentität nur stereoisomer sein.

Aus der Stereoisomerie der labilen und stabilen Salze, der Zuweisung der ersteren zur Synreihe und der letzteren zur Antireihe, lassen sich aber auch die Eigenschaften, vor allem die grössere Indifferenz der stabilen diazosulfonsauren Salze, befriedigend erklären. Der Syndiazocomplex ist metallähnlich, der Antidiazocomplex metalloïdähnlich. Durch die Umlagerung des orangen Salzes in das gelbe



wird aus der »Metallsulfonsäure« eine »Metalloïdsulfonsäure« vom Charakter der Stickstoffsulfonsäuren, z. B. der Amidosulfonsäure oder der Hydroxylaminsulfonsäuren, welche auch in freiem Zustande erhalten werden können und durch Jod, Permanganat u. s. w. nicht oder nur

<sup>1)</sup> Da Diazosalze etwa den Dissociationsgrad der Alkalisalze zeigen, müsste Diazobenzolkaliumsulfid schon bei mässiger Concentration, wie Alkali-Doppelsulfite, in drei Ionen gespalten sein (Barth, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 190).

schwierig angegriffen werden. Genau so verhält sich die isolirbare Säure des gelben Salzes, die Benzolantidiazosulfonsäure.

Ich habe endlich behauptet, dass die labilen, zersetzlichen, direct kuppelnden, dunkler gefärbten Salze das Verhalten der normalen Diazoverbindungen zeigen; dass die stabilen, nicht direct kuppelnden, heller gefärbten Salze somit Isodiazoverbindungen seien.

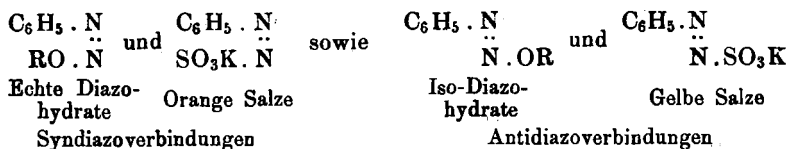
Bamberger bestreitet die Zugehörigkeit der stabilen Salze zur Isoreihe, weil sie »das allein als charakteristisch erkannte Verhalten« der Isodiazokörper, nach Zusatz von [Säure, in Folge der Isomerisation zu normalen Diazokörpern, wieder zu kuppeln, nicht zeigen«. Bamberger verwechselt hierbei (wie auch an anderen Stellen) zunächst die zwei scharf auseinander zu haltenden Begriffe Isodiazoverbindungen und Isodiazohydrate. Isodiazoverbindungen sind ganz allgemein isomere Diazoverbindungen, welche die typischen Reactionen der echten Diazoverbindungen nicht zeigen. Isodiazohydrate und auch Isodiazosulfonsäuren sind specielle Untergruppen, die ausser diesen allgemeinen Eigenschaften auch noch specielle zeigen, entsprechend der Verschiedenheit ihrer Constitution. Es ist aber bekanntlich logisch unzulässig, vom Speciellen unbedingt aufs Allgemeine zu schliessen.

Isodiazohydrate und Isodiazosulfonsäuren müssen sich aber sogar hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den isomeren normalen Diazoverbindungen genau so verhalten, wie sie es factisch thun:

Iso=Antidiazohydrate gehen deshalb beim Ansäuern in normale, kuppelnde Syndiazosalze über, weil sie das normale Diazo-Ion  $C_6H_5N_2$  zu bilden vermögen, welches in der Syn-Configuration bekanntlich stark positiv ist.

Iso=Antidiazosulfosäuren bzw. deren Salze bilden dagegen das Ion  $C_6H_5N_2 \cdot SO_3$ , welches nicht nur in der Iso (Anti-) Reihe, sondern auch in der normalen (Syn-) Reihe sauer fungirt. Die Bedingungen zur augenblicklichen Isomerisation durch Säuren sind also bei der Isodiazosulfonsäure garnicht vorhanden; sie kann die nach Bamberger »allein charakteristische Isodiazoreaction« nicht »unter den Bedingungen, unter denen Isodiazosalze umgelagert werden«, zeigen. Denn diese Reaction ist in dieser speciellen Art überhaupt nicht eine allgemeine Reaction der Isodiazoverbindungen, sondern nur eine specielle Reaction der Isodiazohydrate. Zu verlangen, dass sich alle Isodiazoverbindungen genau so verhalten sollten, ist nicht nur unberechtigt, sondern geradezu widersinnig.

Abgesehen hiervon stehen also die beiden Salze genau in derselben Beziehung, wie normale Diazohydrate zu Iso-Diazohydraten bzw. deren Derivaten. Diese Analogie kann nur sterisch durch die Constitutionsformeln

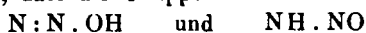


ausgedrückt werden. Structurell geht die Analogie durch Bamberger's Auffassung der Isodiazoderivate völlig verloren.

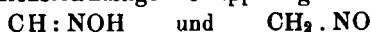
Damit würde ich zur Kritik von Bamberger's Auffassung der Isodiazohydrate als echte Nitrosamine und von seinen Einwänden gegen ihre sterische Deutung als Antidiazohydrate gelangen. Allein ich gehe auf dieselben mit Rücksicht auf möglichste Kürze nicht im einzelnen ein, sondern begnüge mich, Folgendes festzustellen:

Die Annahme structurisomerer Salze  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ . und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$  ist nach wie vor ein Unicum.

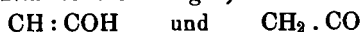
Die Annahme, dass die Gruppen



die Ursache der Verschiedenheit zwischen normalen und Isodiazoverbindungen bedingen sollen, ebenfalls. Denn die denselben hiernach vergleichbaren kohlenstoffhaltigen Gruppierungen



repräsentiren bekanntlich nicht zwei isomere Typen (Oximidverbindungen und echte Nitrosoverbindungen). Selbst die Gruppierungen



scheinen sich in den wenigen Fällen, wo sie realisirt werden konnten, nur dann als deutlich gesonderte Formen haltbar zu sein, wenn sich gleichzeitig mit dem Uebergang von  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  in  $\text{CH} : \text{COH}$  auch die Bindungs-Verhältnisse anderer Atome verändern müssen<sup>1)</sup>.

Man müsste danach also annehmen, dass der Stickstoff unter denselben Bedingungen Structurisomerie erzeuge, unter denen nicht einmal der Kohlenstoff, das typische Structurisomerie erzeugende Element, diese Isomerie aufweist.

Endlich genüge gegenüber der nach Bamberger fundamental wichtigen und angeblich nur durch die Nitrosaminformel erklärlichen säureähnlichen Natur der Isodiazohydrate nur der Hinweis auf die untersalpetrige Säure, die bekanntlich, trotz ihrer sauren Natur, allgemein als echte Diazoverbindung angesehen wird. Ja, da es bei der geringen Verschiedenheit des Einflusses von  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{OH}$  auf den elektrischen Charakter des Moleküls kaum zu verstehen wäre, dass aus dem stark positiven Diazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  durch blosse Substitution von  $\text{C}_6\text{H}_5$  durch  $\text{OH}$  eine echte Säure  $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  werden sollte,

<sup>1)</sup> Betr. des von Bamberger angeführten Beispielles der Isomerie zwischen Carvol und Carvacrol muss bemerkt werden, dass nach Baeyer das Carvol überhaupt nicht die ihm von Bamberger zuertheilte Constitution besitzt.

spricht gerade auch die Thatsache für die Hydroxylformel der Isodiazohydrate. Denn danach wäre die untersalpetrige Säure, wenigstens in Form ihrer Salze, nicht dem normalen, sondern dem säureähnlichen (oder phenolähnlichen) Antidiazobenzol analog:



Jedenfalls steht so viel fest, dass es keine Erscheinung giebt, die der Auffassung der Isodiazohydrate als wirkliche Hydrate entgegensteht; gerade die gegentheilige Auffassung als Nitrosamine würde jeder Analogie entbehren.

Das Ergebniss der Untersuchung ist also folgendes:

Die isomeren Salze  $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Me}$  sind beide diazosulfonsaure Salze  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ ; sie sind structuridentisch. Die isomeren Verbindungen  $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OH}$  (bezw. ihre Metallverbindungen) sind den isomeren Diazosulfonsäuren hinsichtlich der Art ihrer Isomerie sehr analog. Da nun analoge Erscheinungen auf analoge Ursachen zurückzuführen sind, so ist man berechtigt, auch diese letzteren als structuridentische Diazohydrate  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  aufzufassen; um so mehr, als hierdurch auch die Analogie zwischen isomeren Diazohydraten und isomeren Oximen  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$  hervortritt, wonach gerade die »Isodiazohydrate«, wie die »Isooxime«, tautomer reagiren.

Die Verschiedenheit und das Verhalten der sicher structuridentischen Diazosulfonsäuren und der so gut wie sicher structuridentischen Diazohydrate lässt sich nur durch Annahme von Stereoisomerie<sup>1)</sup>, alsdann aber völlig befriedigend, erklären.

Und da in der Chemie, wie in jeder Disciplin der Naturwissenschaft, absolute Beweise nicht geliefert werden können, da vielmehr eine Anschauung als bewiesen angesehen wird, wenn sie die zur Zeit bekannten Erscheinungen auf einfachste Annahme zurückführen und dadurch erklären kann, so glaube ich, ebenso wie früher die Stereoisomerie der Kohlenstoffverbindungen (Oxime), so auch jetzt die Stereoisomerie der Doppelstickstoff- (Diazo-) Verbindungen bewiesen zu haben.

Hrn. Dr. C. Philipp, welcher die Untersuchung des labilen Benzolsalzes und die Analysen unter Mitwirkung von Hrn. Dr. H. Wislicenus ausgeführt hat, danke ich für seine Unterstützung auch hierdurch aufs Beste.

Würzburg, im December 1894.

<sup>1)</sup> Ich stelle bei dieser Gelegenheit mit Vergnügen fest, dass Angelo Angeli (Atti dei Lincei 1894, III, 75) unabhängig und fast gleichzeitig auf die Möglichkeit stereoisomerer Diazoverbindungen hingewiesen hat.