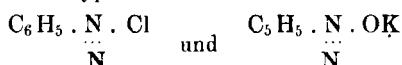


196. A. Hantzsch: Ueber das Diazonium.

(Eingegangen am 9. April.)

Ueber die chemische Natur und namentlich über die Stärke des in den Säuresalzen des Diazobenzols enthaltenen Diazoniums $C_6H_5 \cdot N \cdot Cl$ bestehen zufolge verschiedener Veröffentlichungen des Hrn. N

Bamberger¹⁾ noch immer unklare und unrichtige Vorstellungen. Es wird geleugnet, dass das Diazonium dem Ammonium oder Kalium hinsichtlich seiner Stärke zu vergleichen sei; es wird behauptet, das Diazonium könne in derselben ammoniumähnlichen Structur auch als säurebildender Complex in den normalen Diazometallsalzen vorhanden sein; Diazoniumsalze und normale Diazotate sollen danach auf ein und denselben Structurtypus



bezogen werden. Danach soll zwischen normalen und Iso-Diazoverbindungen Structurisomerie und nicht Stereoisomerie anzunehmen sein. Es sollen nur zwei Klassen von Diazokörpern (Diazoniumverbindungen und Diazoverbindungen) existieren, während tatsächlich drei Klassen (Diazoniumsalze, normale = Syn-Diazokörper, Iso = Anti-Diazokörper) bestehen.

Im Interesse allseitiger und hoffentlich definitiver Anerkennung dieser Theorie muss daher durch einheitliche Zusammenfassung des bisher verstreuten und z. Th. ungenügend hervorgehobenen Beweismaterials ein klares Bild über das statische und dynamische Verhalten des Diazoniums entwickelt werden. Im Gegensatz zu den obigen, durch keine einzige Thatsache gestützten Behauptungen kann evident nachgewiesen werden: dass das Diazonium ein zusammengesetztes Alkalimetall ist; dass es dem Kalium, bezw. dem Ammonium analog ist; dass es nicht in den normalen Diazotaten vorhanden sein kann; dass es, ähnlich unbeständig wie das Ammonium, durch Hydroxylionen (Alkalien) zerstört wird und dass es hierbei in Syndiato übergeht.

1. Diazonium ist ein zusammengesetztes Alkalimetall von der Stärke und dem Verhalten des Ammoniums oder Kaliums.

a) Stärke des Diazoniums. Nach zahllosen Versuchen von Kohlrausch, Ostwald u. a. zeigen alle Alkalosalze aller starken einbasischen Säuren, z. B. die Chloride, in wässriger Lösung ein völlig gleichartiges und ganz charakteristisches Verhalten. Sie sind schon bei

¹⁾ Diese Berichte 29, 446, 564 a. a. O.

mässiger Verdünnung elektrolytisch sehr weitgehend hydrolytisch, aber gar nicht dissociirt. Die Dissociation (und molekulare Leitfähigkeit) nimmt nur wenig und mit zunehmender Verdünnung immer weniger zu; der Zuwachs ist schon bei mässigen Verdünnungen fast Null; die völlige Dissociation ist erreicht. Genau so verhalten sich von den einwerthigen Metallen in Form ihrer Salze ausser den Alkalimetallen noch das Silber und das Thallium; von zusammengesetzten Complexen das Ammonium, sowie Mono-Di-Tri- und Tetralkylammonium; endlich Trimethylphenylammonium, nicht aber Phenylammonium, das Ion der Anilinsalze¹⁾. Erstere werden deshalb als »zusammengesetzte Alkalimetalle« bezeichnet. Genau so verhalten sich ferner nach W. Semple's Messungen²⁾ die Diazoniumsalze; sie besitzen denselben Dissociationsgrad bei gleicher Verdünnung und denselben Zuwachs des Leitvermögens für denselben Zuwachs der Verdünnung, wie die Alkalosalze. Der Zuwachs wird ferner mit wachsender Verdünnung in demselben Maasse kleiner, die Leitfähigkeit strebt demselben, schon bei mässigen Verdünnungen erreichbaren Grenzwerte, der völligen Dissociation zu. Diese Analogie zwischen Diazonium- und Alkalosalzen ist durch Zahlen bis in die Details nachgewiesen worden. Der Einwurf Hr. Bambergers, »dass der Dissociationsgrad wässriger Diazonium-Salzlösungen keinen Rückschluss auf die Affinitätsgrösse der Base gestattet«, ist schon danach unhaltbar; an einem Beispiel lässt sich dies noch überzeugender nachweisen: Auch Hr. Bamberger wird wohl die allgemeine Annahme nicht zurückweisen können, dass das Ammonium-Ion genau ebenso stark ist wie Kalium, und dass dies streng durch die Uebereinstimmung zwischen Kalium- und Ammoniumsalzen hinsichtlich ihres Dissociationsgrades bewiesen ist. Wer die Alkaliähnlichkeit des Ammoniums anerkennt, darf die des Diazoniums nicht in Abrede stellen. Denn dass in beiden Fällen die freien Hydrate $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{OH}$ nicht direct mit $\text{K} \cdot \text{OH}$ verglichen werden können, beruht beiderseits nur auf ihrer Unbeständigkeit, bat aber mit der Stärke der Ionen Ammonium und Diazonium nichts zu thun.

Im Gegensatz zu der Behauptung des Hrn. Bamberger³⁾ »keine Thatsache spricht dafür, dass die Affinitätsgrösse beim Diazonium und Kalium von gleicher Ordnung ist«, verhält sich also Diazonium ebenso stark positiv wie K, NH_4 , $\text{N}(\text{CH})_4$, $\text{N}(\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_5$, Ag oder Tl.

b) Verhalten des Diazoniums. Die von mir nachgewiesene Existenz des Diazoniumcarbonats (und anderer wasserlöslicher Diazoniumsalze schwacher Säuren), sowie die von mir nachgewiesene formelle Analogie und ausgesprochene Aehnlichkeit vieler Diazonium-

¹⁾ Bredig, Phys. Chem. 13, 289.

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1737.

³⁾ Diese Berichte 29, 456.

(Doppel)salze mit entsprechenden Kalium- und Ammonium(Doppel)salzen beweist ferner, erstens dass das Diazonium-Ion dem Ammonium- und Kalium-Ion speciell ähnlicher ist als dem Ion des Silbers und auch des Thalliums; zweitens dass Diazonium nicht nur als Ion reelle Existenz in Lösung hat, sondern dass es im festen Zustand die
 C_6H_5
Constitution $\begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array}$ besitzt (was keineswegs nothwendiger Weise
der Fall zu sein brauchte).

c) Specielle Eigenthümlichkeiten des Diazoniums. Das Ergebniss dieser Untersuchung: Diazonium = zusammengesetztes Alkalimetall, ist von einem allgemeineren Standpunkt aus nicht ohne Interesse: sehr auffallend ist die ausserordentliche Stärke des »Phenyldiazoniums«, $C_6H_5 \cdot N \equiv N$, schon an sich und namentlich im Vergleich mit der sehr geringen Stärke des »Phenylammoniums«, $C_6H_5 \cdot H_3 \equiv N$. Durch Substitution dreier im Allgemeinen als positiv geltender Wasserstoffatome durch ein im Allgemeinen als negativ geltendes Stickstoffatom wird also gegen die Erwartung der positive Charakter eminent gesteigert. Diese Thatsache selbst ist natürlich für die vorliegende Beweisführung bedeutungslos, da sie es nur mit dem Factum an sich und nicht mit seiner Ursache zu thun hat. Das Diazonium hat zudem sein Analogon in den Jodoniumbasen. Wie durch Zusammentritt der zwei an sich negativen Componenten ($2C_6H_5 + J$) ein »zusammengesetztes Blei« gebildet wird, so durch Zusammentritt der zwei an sich negativen Componenten. ($C_6H_5 + 2N$) ein »zusammengesetztes Kalium«.

Als Benzolderivat ist also das Diazonium nicht dem Phenylammonium, sondern dem Phenyltrimethylammonium gleichwerthig. Diazoniumsalze müssen sich danach wie quaternäre aromatische Ammoniumsalze verhalten und nicht wie Anilinsalze.

Dies wird durch zwei Thatsachen bestätigt. Erstens: Das Diazonium-Ion wird gleich dem des Phenyltrimethylammoniums durch Halogene nicht angegriffen und zerstört wie das des Phenylammoniums; die Halogene treten additionell zum Säure-Ion. Denn, wie ich gezeigt habe¹⁾, sind die auf diese Weise entstehenden Diazotrihaloide tatsächlich Diazoniumtrihaloide, und den Alkali-(Caesium)-Tribaloïden vollkommen analog. Auch hierin zeigt sich also wiederum die Alkaliähnlichkeit des Diazoniums.

Zweitens: Nach den bisherigen Untersuchungen, namentlich Bredig's, sind alle Ionen der quaternären Ammoniumbasen, merkwürdiger Weise, gleich stark, gleichviel aus welchen Componenten sie gebildet werden. Die Ionen eines primären, secundären und tertiären Ammoniums werden in scharfem Gegensatz hierzu durch chemische Ver-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2754.

änderung auch elektrisch sehr stark verändert. So ist Phenylammonium durch Eintritt dreier Bromatome höchst unbeständig und äusserst schwach geworden (minimale Beständigkeit der Tribromanilinsalze). Das Phenyl-diazonium wird dagegen durch Eintritt der Halogenatome nicht im geringsten alterirt; Trichlor- (und Brom-) -Diazonium sind zufolge meiner citirten Leitfähigkeitsbestimmungen noch genau ebenso stark. Das Diazonium hat also als Ion ein eindeutiges Verhalten; es ist ein echtes quaternäres Ammonium.

Im Gegensatz zu der Behauptung des Hrn. Bamberger¹⁾, »wie wenig sicher man den chemischen Charakter neuartiger, analogieloser Atomcombinationen beurtheilen kann«, ist also völlig sicher bewiesen:

Diazonium ist in Folge der Leitfähigkeit und Natur seiner Salze ein »zusammengesetztes Alkalimetall« wie Ammonium. Auf Grund dieser von mir festgestellten neuen Thatsachen muss ich mich auch gegen die in Hrn. Bamberger's Publicationen mindestens dreimal in ähnlicher Weise wiederkehrende Behauptung, ich hätte »die von ihm empfohlene Formel angenommen« und etwas längst bekanntes »abermals festgestellt«, verwahren und erlaube mir folgende historische Bemerkung:

Die Blomstrand'sche Ammonium-(Diazonium)-Formel ist Jahre lang ebenso wenig von Hrn. Bamberger und von mir, wie von den meisten Chemikern gewürdigt worden. Abgesehen von den allgemeinen theoretischen und jetzt wohl allgemein als richtig erkannten Gründen des schwedischen Altmeisters, ist sie zunächst von H. Goldschmidt²⁾ gewissermaassen qualitativ bestätigt worden; durch dessen kryoskopische Bestimmungen erwiesen sich diese Diazoverbindungen als normale, sehr stark dissocierte Salze. Ein Beweis der Alkaliähnlichkeit des Diazoniums war damit indess noch nicht geliefert worden, wie man denn auch noch lange Zeit das sogen. Diazobenzol ähnlich dem Amidobenzol für eine schwache Base hielt. Erst durch meine oben zusammengestellten Versuche ist der Inhalt der Blomstrand'schen Formel zu voller Bedeutung gelangt. Hr. Bamberger hat dieser Formel — mit Ausnahme der Entdeckung der neutralen Reaction der Diazoniumsalze — keine neue Thatsache hinzugefügt. Ja, das, was er theoretisch als wesentlich neu hinzugefügt hat, die Uebertragung dieses Ammoniumtypus auf die sogen. normalen Diazoverbindungen, ist gemäss den unmittelbar folgenden Entwicklungen nicht richtig:

2. Diazonium kann nicht in den sogen. normalen Diazotaten gemäss der Formel R.N.O Me enthalten sein.



Denn die Annahme, dass derselbe Complex, der in Verbindung mit Säureradicalen den stärkst positiven Metallen äquivalent ist, als

¹⁾ Diese Berichte 29, 609.

²⁾ Diese Berichte 23, 3220.

Hydrat gleichzeitig sauer functioniren könne, ist ebenso absurd, als wenn $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ oder KOH auch als Säuren auftreten könnten. Und wenn Hr. Bamberger¹⁾ »das Bleihydroxyd als Beweis dafür anführt, dass eine Substanz gleichzeitig starke Alkalität und zugleich Acidität besitzen kann«, so ist der Vergleich zwischen Diazonium und Blei und damit auch die Schlussfolgerung, »dass daher diese Möglichkeit auch für das Diazonium nicht zu bestreiten ist«, unhaltbar: Denn die Säuresalze dieser »amphibischen«, säure- und alkalilöslichen Hydrate sind eben im Gegensatz zu den nur elektrolytisch gespaltenen und neutral reagirenden Diazoniumsalzen stets mehr oder minder hydrolytisch gespalten und von saurer Reaction. Aber vor Allem sind einfache, dem normalen Diazobenzolkalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{OK}$ entsprechende Alkalosalze, z. B. $\text{Pb}(\text{OK})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})(\text{OK})$ u. s. w. entweder überhaupt noch nicht im festen Zustand bekannt, oder sie werden, wie z. B. $\text{Zn}(\text{OK})_2$, durch Wasser vollständig hydrolytisch in Hydrat und Alkali gespalten²⁾, ja schon durch Alkohol zersetzt. Normale Diazotate sind aber nach Gerlowski's Untersuchungen³⁾ in concentrirter wässriger Lösung überhaupt nicht merklich hydrolysirt. Also ist die weitere Behauptung des Hrn. Bamberger (S. 609)

»Hält man es für möglich, dass ein substituiertes Ammoniumhydroxyd mit Metallhydroxyden Salze bildet, so muss man von vornherein erwarten, dass diese Salze in wässriger Lösung nur in sehr geringem Grade hydrolytisch zerlegt sind«

hinsichtlich ihrer Prämisse eben nicht möglich und deshalb hinsichtlich ihrer Consequenz nicht haltbar. Unannehmbar ist es auch, die geringe Hydrolyse der Salze auch der schwächsten Säuren (Blausäure, Borsäure, Phenol) nach Hrn. Bamberger in Beziehung zu der ebenfalls geringen Hydrolyse der Diazotate zu bringen, und damit die Möglichkeit zu begründen, Diazonium könne gleichzeitig auch sauer functioniren. Bilden etwa derartige sehr schwache Säuren nach Art des Diazoniums mit starken Säuren neutral reagirende Salze vom Charakter der Alkalosalze?

Im vorliegenden Falle handelt es sich einfach um das niemals durchbrochene Princip, dass ein und derselbe Complex, der den Alkalimetallen gleichwertig ist, nicht als Hydrat Metallsalze bilden kann, die in wässriger Lösung kaum hydrolytisch gespalten sind.

Aus Abschnitt 2 folgt endlich:

3. a) Diazonium (obgleich so stark wie K und NH_4) ist bei Abwesenheit von Säureionen höchst unbeständig (analog wie NH_4).

¹⁾ Diese Berichte 29, 456.

²⁾ Comey und Jackson, diese Berichte 22, Ref. 480.

³⁾ Diese Berichte 29, 749.

b) Diazonium verwandelt sich durch Hydroxylionen (Alkalien) in Syndiazo.

a) Die specielle Parallele zwischen Ammonium und Diazonium zeigt sich in der Labilität der Hydrate $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{OH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{...}}{\text{N}} \cdot \text{OH}$.

Hierzu vorher Folgendes: Alkalihydrate und alle quaternären Ammoniumhydrate sind nicht nur, was bekannt ist, die stärksten Basen, sondern sie sind auch als Basen sämmtlich gleich stark, was Hrn. Bamberger nicht bekannt zu sein scheint, da er nur von deren »beträchtlicher Affinitätsgrösse« spricht (S. 456). Wie also $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ äquivalent sein müsste $\text{K} \cdot \text{OH}$, aber in wässriger Lösung nur deshalb sehr viel schlechter leitet als Kali, weil in ihr $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{OH}$ grösstenteils in $\text{NH}_3 + \text{HOH}$ zerfallen ist, so folgt aus der von Gerilowski und mir ermittelten Leitfähigkeit alkalischer Diazolösungen, dass sie unmöglich noch das alkaligleiche Diazonium enthalten können. Wie also das Ion H_4N^+ durch Hydroxylionen grösstenteils zerstört, d. i. in H_3N^+ und H_2O verwandelt wird, so muss auch das Ion Diazonium durch Hydroxylionen, d. i. in alkalischer Lösung zerstört und metamorphosirt werden. Die principielle Ursache dieser Unbeständigkeit ist für Ammonium und Diazonium gleich: Ammoniumhydrate sind bekanntlich nur dann existenzfähig, wenn sie sich in Folge specifischer Constitution nicht spontan zersetzen können.

b) Die nach dem Vorangehenden nothwendiger Weise annehmende intramolekulare Veränderung des Diazoniums ist nun durch D. Gerilowski's Untersuchungen über die normalen Diazotate sowie durch meine Untersuchungen über die normalen Diazocyanide und Diazo-sulfonate eindeutig bestimmt¹⁾ und zwar in der gleichzeitig auch von H. Goldschmidt²⁾ für nothwendig erachteten Richtung. Da die normalen Diazotate, über die man nach der Ansicht des Hrn. Bamberger (S. 447) »so gut wie nichts weiss«, nach unseren eingehenden Arbeiten structurell die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{...}}{\text{N}} \cdot \text{N} \cdot \text{OR}$ und sterisch die Configuration der Syntypie besitzen, so folgt betr. der Umwandlung des Diazoniums durch Hydroxylionen:

Aehnlich wie sich die Zersetzung des Ammoniumchlorids unter Auslassung der Zwischenphase »Ammoniumhydrat« folgendermaassen darstellen lässt:



¹⁾ Angesichts der Behauptung (diese Berichte 29, 446): »Zur Erklärung der Isomerie der Diazometallsalze sind übrigens auch noch andere Formeln möglich« muss Hr. Bamberger zur Mittheilung dieser Formeln aufgefordert werden.

²⁾ Diese Berichte 28, 2024.

erfolgt die des Diazoniumchlorids durch überschüssiges Kali ganz analog, wenn man ebenfalls der Einfachheit wegen das »Diazoniumhydrat« ausser Betracht lässt:



wobei hier natürlich das Diazohydrat sogleich in Diazometallsalz übergeht. Diese Art der Formulirung besitzt zugleich direct sterische Bedeutung, da sie zeigt, dass die normalen Diazotate als primäre Umwandlungsproducte der Diazoniumsalze Syndiazoverbindungen sein müssen.

Das ammoniumähnliche Diazonium verwandelt sich also durch Alkali in die oximähnliche und gleich dieser säureähnliche Syndiazogruppe.

Wenn Hr. Bamberger diesen Beweisen gegenüber auf Grund von rein chemischen Reactionen und von Umsetzungen der Diazoniumsalze immer und immer wieder den »Unterschied des Diazoniums von den Alkalimetallen« hervorhebt, so ist dies ein direchter Trugschluss. Dadurch, dass die »Stärke« des Diazoniums und seine »Beständigkeit«, zwei scharf zu sondernde und von einander unabhängige Begriffe, fortdauernd mit einander vermengt und verwechselt werden, wird ein an sich ganz klarer Sachverhalt getrübt. Mit demselben Recht, mit dem Hr. Bamberger das Diazonium als ein »gewissermaassen unechtes« Ammonium von ganz besonderer Art ansehen will, könnte man auch das einfachste Ammonium NH_4 im Vergleich zum $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ als »unecht« bezeichnen.

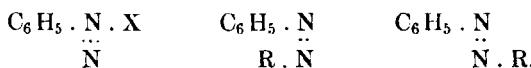
Als wichtigstes allgemeines Ergebniss geht endlich aus meinen Beweisführungen hervor: die verschiedene Structur der Diazoniumsalze und normalen Diazoverbindungen einerseits, sowie die identische Structur von normalen und Isodiazoverbindungen andererseits (und damit die Stereoisomerie dieser letzteren) ist bei der ausserordentlichen Labilität dieser Molekülen nur durch ihre Untersuchung im unveränderten Zustand, also durch statische, physikalische Methoden nachzuweisen und nachgewiesen worden. Es sind das dieselben Methoden, denen Hr. Bamberger »nur eine ganz untergeordnete Bedeutung beilegt, weil ihnen in Bezug auf den Chemismus wenig oder nichts (S. 447) zu entnehmen ist«. Allein gerade umgekehrt: Durch blosse Untersuchung dynamischer Verhältnisse, also ausschliesslich durch rein chemische Reactionen, durch welche Hr. Bamberger nach wie vor »Beweise« oder »Gegenbeweise« zu erbringen glaubt¹⁾, lässt sich für die Diazo- und für die Stickstoffverbindungen überhaupt in allen an sich zweifelhaften Fällen nicht das geringste beweisen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 752.

So wird durch die ausserordentlich leichte und glatte Verwandlung von Diazoniumsalz in Syndiazotat durch Alkali und durch die ebenso glatte Umkehrung dieser Processe durch Säure — wodurch nach Hrn. Bamberger angeblich „der wichtigste Beweis zu Gunsten der Diazometallsalzformel und zu Gunsten der sterischen Auffassung zusammenfällt“ — gar nichts bewiesen, als dass eine ähnlich innige genetische Beziehung zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazoderivaten besteht, wie zwischen Ammoniumsalzen und Ammoniakderivaten. Normale Diazotate lassen sich z. B., wie gleichzeitig mit Hrn. Bamberger publicirt wurde¹⁾ rasch und glatt durch 2 Mol. Salzsäure zu neutralem Diazoniumchlorid und Alkalichlorid titriren, genau wie wässriges Ammoniak durch 1 Mol. Salzsäure zu neutralem Ammoniumchlorid. Da der erstere Process nach Hrn. Bamberger für die Diazoniumformel der normalen Diazotate sprechen soll, würde der letztere mit demselben Rechte dafür sprechen, dass wässriges Ammoniak eine unveränderte Lösung von Ammoniumhydroxyd darstelle. Dies ist bekanntlich unrichtig; die Schlussfolgerung des Hrn. Bamberger ist also ebenfalls unrichtig.

Aus der Ammoniumnatur des Diazoniums und der oximähnlichen Natur der normalen Diazotate folgt meines Erachtens — unter gleichzeitiger Berücksichtigung meiner Versuche über die isomeren Diazosulfonate und Diazocyanide — mit Nothwendigkeit:

Diazoniumsalze und normale Diazoverbindungen sind trotz inniger genetischer Beziehungen zwei scharf gesonderte Körperklassen von verschiedener Constitution; normale und Isodiazoverbindungen andererseits zwei Körperklassen von identischer Constitution und von verschiedener Configuration. Man kennt also drei Klassen von Diazokörpern:



Die vorstehenden Entwicklungen habe ich objectiven Beurtheilern zur Prüfung vorlegen wollen. Etwaigen Einwürfen oder sachlichen Berichtigungen zu dieser Beweisführung sehe ich gern entgegen. Unbewiesene und unbegründete Behauptungen, welche mit den hier in logischem Zusammenhang entwickelten Thatsachen in Widerspruch stehen, werde ich nicht mehr beachten.

¹⁾ Vollkommen unverständlich ist es, inwiefern die von Hrn. Bamberger als Diazoniumoxyde angesehenen Körper $\text{RN}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2\text{R}$ (diese Berichte 29, 446 — 473) für die Theorie der Diazokörper von Wichtigkeit sein sollen, zumal die dieser Bezeichnung entsprechende Formel $\text{R} \cdot \underset{\text{N}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{O} \cdot \underset{\text{N}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{R}$ nicht nur nicht bewiesen ist, sondern mit Rücksicht auf die Natur des Diazoniums und die Eigenschaften dieser Anhydride sogar viel weniger wahrscheinlich ist, als die von Hrn. Bamberger nirgends discutirte Formel $\text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{R}$.