cyanirte Säureamide (und ähnlich auch für Nitramide) folgendermaassen darstellen:

Wasserstoffverbindung

Alkaliverbindung

Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass der Zustand des undissoziierten Antheils in wässriger Lösung meist noch unbekannt ist, da derselbe nicht nur, wie oben, der Einfachheit wegen angenommen wurde, aus Pseudosäure bzw. ihrem Hydrat, sondern auch aus echter Säure, oder endlich, was vielleicht am wahrscheinlichsten ist, aus einem Gemisch aller drei Formen bestehen könnte.

38. A. Hantzsch: Affinitätsconstanten einiger Nitramine und Isonitramine.

(Eingegangen am 23. December 1901.)

Während die Stärke der meisten Nitramine bekannt ist¹⁾, liegen analoge Versuche über Isonitramine noch gar nicht vor; damit fehlte es auch an einem Vergleich zweier isomerer Nitramine und Isonitramine hinsichtlich ihrer Natur als Säuren. Diese Lücke sei hiermit durch Wiedergabe einiger, schon vor geraumer Zeit von Hrn. Dr. M. Buchner auf meine Veranlassung ausgeführter Messungen ausgefüllt, die sich auf Diazobenzolsäure (Phenylnitramin), das ihr isomere Nitrosophenylhydroxylamin (Phenylisonitramin) und auf Nitrosobenzylhydroxylamin beziehen. Die Zersetzlichkeit der beiden erst erwähnten Stoffe erforderte besondere Vorsichtsmaassregeln.

Phenylnitramin hat bereits Bamberger²⁾ messen lassen; die von ihm verwandten Präparate zersetzten sich jedoch schon während des Versuches unter Bildung von salpetriger Säure so erheblich, dass die Leitfähigkeit stark zunahm und eine einigermaassen befriedigende Constante überhaupt nicht zu berechnen gestattete.

¹⁾ Baur, Zeitschr. phys. Chem. 25, 409.

²⁾ Diese Berichte 26, 471 [1893].

Dieses Verhalten ist jedoch, ebenso wie die von Bamberger beobachtete Empfindlichkeit seiner Diazobenzolsäure im festen Zustande, nur durch geringere Mengen von Verunreinigungen bedingt und deutet an, dass völlig reine Diazobenzolsäure überhaupt noch nicht dargestellt zu sein scheint. Dieselbe erhält man nach Hrn. M. Buchner aus ihrem wiederholt umkrystallisirten Baryumsalz durch Uebergiessen mit der berechneten Menge eiskalter Normalsalzsäure, Auswaschen und Abpressen bei 0° und endlich durch öfters wiederholtes vorsichtiges Umkrystallisiren aus Ligroïn. Dieses Präparat zeigt zwar keinen höheren Schmelzpunkt, ist jedoch blendend weiss, am Licht und an der Luft beliebig lange ohne Bräunung haltbar und bildet in wässriger Lösung auch unter dem Einfluss des Wechselstromes keine Spur von salpetriger Säure.

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der Diazobenzolsäure konnte die Messung erst von v_{128} ab begonnen werden. Zwei derartige Lösungen von Präparaten verschiedener Herkunft ergaben nach Hrn. Buchner gut mit einander übereinstimmende Leitfähigkeitswerthe (μ_1 und μ_2) und Affinitätsconstanten.

Diazobenzolsäure bei 25°; $\mu_\infty = 351$.

v	μ_1	μ_2	100 m	K (Mittel)
128	19.08	18.76	5.34	0.0022
256	26.73	26.60	7.46	0.0023
512	37.50	37.34	10.60	0.0024
1024	51.24	52.03	14.42	0.0023

Nach Bamberger's Angaben war K bei v_{128} nur halb so gross (0.0012) und stieg bis v_{1024} auf mehr als das Doppelte. Diazobenzolsäure ist also etwas stärker als Essigsäure. Mit diesem sehr reinen Präparat wurde auch das Molekulargewicht in Benzollösung kryoskopisch bestimmt; Diazobenzolsäure ist danach monomolekular, lässt jedoch bei stärkeren Concentrationen eine beginnende Association erkennen.

In 100 g Benzol gelöste Diazobenzolsäure ($C_6H_5N_2O_2H = 138$).

I. 0.3133 g Sbst.: M.-G. gef. 137.7.	—	II. 0.3010 g Sbst.: M.-G. gef. 137.4.
0.6006 » » » » 141.1.	0.6003 » » » » 141.9.	
0.9200 » » » » 147.8.	1.3133 » » » » 147.2.	

Dass Diazobenzolsäure in undissociirtem Zustande, also auch in Benzollösung, ein wirkliches Nitramin ist, ist in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden; als Phenylnitramin, $C_6H_5.NH.NO_2$, verhält sie sich also auch kryoskopisch wie Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$. Wäre Diazobenzolsäure als echte Säure $C_6H_5.N:NO.OH$ in Benzol gelöst, so hätte man erwarten können, dass sie analog dem Phenylisonitromethan, $C_6H_5.CH:NO.OH$ ¹⁾, als Doppelmolekül auftreten würde.

¹⁾ Hantzsch und O. W. Schultze, diese Berichte 29, 2265 [1896].

Phenylisonitramin (Nitrosophenylhydroxylamin).

Dieses noch leichter zersetzliche Isomere der Diazobenzolsäure wurde auch sehr häufig aus Ligroin umkrystallisirt, liess sich alsdann Monate lang im Dunkeln unverändert aufbewahren, zersetzte sich aber, auch in Form der reinsten Präparate, selbst bei 0° bei Vornahme der Leitfähigkeitsbestimmungen unter Bildung von salpetriger Säure. Diese Zersetzung ist jedoch nicht, wie anfangs vermuthet wurde, durch den Wechselstrom, sondern nur durch das auf den Elektroden abgelagerte Platinschwarz hervorgerufen, denn dieselbe Lösung des Isonitramins reagirte durch blosser Berührung mit diesen Elektroden nach gleicher Zeit etwa gleich stark mit Jodkaliumstärke, wie die dem Strom ausgesetzte Flüssigkeit.

Dagegen zersetzte sich die Lösung in Berührung mit blanken Platinelektroden, wenigstens bei 0°, weder beim blossen Stehen, noch beim Durchleiten des Wechselstroms.

Vor der Bestimmung der Säure bei 0° musste indess noch $\mu\infty$ bei 0° ermittelt werden aus der

Leitfähigkeit von Phenylisonitraminnatrium bei 0°.

v	128	256	512	1024
μ	66.6	68.4	69.7	70.0

Hieraus berechnet: $\mu\infty$ für $C_6H_5N_2O_2H$ bei 0°: 221.

Die Leitfähigkeit der freien Säuren wurde zur Erzielung eines guten Minimums bei blanken Elektroden in einem Gefäss mit grosser Entfernung und geringerem Querschnitt der Elektroden und mit Hülfe von Chaperon-Widerständen bestimmt. Zwei Messungen ergaben betriedigende Uebereinstimmung.

Phenylisonitramin bei 0°; $\mu\infty = 221$.

v	μ_1	μ_2	100 m	K
128	5.43	5.65	2.5	0.00046
256	7.69	8.06	3.6	0.00053
512	11.74	11.68	5.3	0.00057.

Obgleich die Constante mit der Zeit merklich steigt, ist doch das Isonitramin hiernach vier Mal so schwach wie das isomere Nitramin, wobei freilich Ersteres bei 0°, Letzteres bei 25° untersucht wurde.

Dass aber die Affinitätsconstante der Isonitramine bei 0° nicht, wie die der Nitramine, erheblich kleiner ist als bei 25°, zeigt sich aus den Bestimmungen der

Leitfähigkeit von Nitrosobenzylhydroxylamin, $C_6H_5.CH_2.N<\begin{smallmatrix} OH \\ NO \end{smallmatrix}$.

Bei 0°	ν_{512}	$\mu = 11.75$	$K = 0.000583$
» 25°	ν_{512}	$\mu = 19.60$	$K = 0.000645.$

Die Constante des Isonitramins steigt also von 0 — 25° noch nicht einmal um 10 pCt., während die der Nitramine nach Baur sehr viel stärker, manchmal fast um 100 pCt., wächst.

Da nun das Phenylnitramin eine Pseudosäure mit Ionisationsisomerie, das Phenylisonitramin aber, gleichviel welcher Structurformel es wirklich entsprechen mag, in jeder Form eine Hydroxylverbindung, also eine echte Säure, ist (vgl. die vorangehende Abhandlung), so ist hiermit ein weiteres Beispiel für die zuerst bei der Violursäure nachgewiesene Erscheinung erbracht, dass sich Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie durch abnorm starkes Wachsthum der Affinitätsconstanten bei wachsender Temperatur auszeichnen.

39. B. Dybowski und A. Hantzsch: Ueber die angebliche Isomerie der Diazothiosulfonate.

(Eingegangen am 23. December 1901.)

Zufolge einer im Journ. für prakt. Chemie erschienenen, sehr umfangreichen Arbeit von T. Troeger und E. Ewers¹⁾ sollen die Producte aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und verschiedenen Diazoniumsalzen, also die »Benzolthiosulfonsauren Diazosalze« von der Formel $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot N_2 \cdot Ar$, die gemäss der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot K + Ar \cdot N_2 \cdot Cl = KCl + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot N_2 \cdot Ar$$

gebildet werden, vielfach in zwei verschiedenen Formen existiren. Bei dieser Reaction entstehen zuerst gut krystallisirte Verbindungen, die sich alsdann von selbst allmählich in amorphe Modificationen verwandeln. Da Repräsentanten beider Reihen von den genannten Autoren analysirt wurden und sich hierbei als gleich zusammengesetzt erwiesen, wurde diese anscheinende Umwandlung aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand bei den Diazothiosulfonaten, $Ar \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, in Parallele zu der von dem Einen von uns entdeckten Stereoisomerie der Diazosulfonate, $Ar \cdot N_2 \cdot SO_2 \cdot Me$, gebracht, deren labile Synformen sich bekanntlich leicht in die stabilen Antiformen umwandeln.

Da diese Parallele jedoch von Troeger und Ewers nur angedeutet wurde, und da ausserdem der doch zu erwartende Nachweis nicht erbracht wurde, ob, bezw. in wie weit diese beiden Modificationen der Diazothiosulfonate den beiden stereoisomeren Diazosulfonaten wirklich analog sind, so haben wir diese angebliche Isomerie an besonders geeigneten Repräsentanten genauer untersucht. Dadurch sind wir freilich zu einem ganz anderen Resultat gekommen:

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 369—430.