

On a aussi dit que le coton-poudre était trop brisant et qu'il faisait éclater les armes à feu: C'est peut-être vrai; mais, pour le moment, ce fusil a bien résisté à l'épreuve. La démonstration sera plus concluante si tous les vingt-cinq ans mes successeurs répètent l'expérience avec les vingt cartouches qui restent dans cet étui.»

Diese Zeilen mögen Hrn. Will davon überzeugen, dass die Originalpräparate der Schönbein'schen Schiesswolle ihre Kraft völlig bewahrt haben und bei ungeschickter Berührung explodiren und treffen.

Basel, Februar 1904, Universitätslaboratorium I.

163. A. Hantzsch: Notiz über amphotere Elektrolyte und speciell über Kakodylsäure.

(Eingegangen am 7. März 1904.)

Vor kurzem hat v. Zawidzki¹⁾ die Kakodylsäure als einen amphoteren Elektrolyten erkannt, und er glaubt aus der Thatsache, dass diese sehr schwache Säure neutrale Alkalisalze liefert, den elektrochemisch sehr bemerkenswerthen oder vielmehr merkwürdigen Satz ableiten zu können: »dass das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manche amphotere Elektrolyte zutreffen kann.«

Dieser Satz würde eine sehr weittragende Bedeutung haben und eines der von mir als besonders wichtig hervorgehobenen elektrochemischen Charakteristika für Pseudosäuren seines Werthes berauben — wie denn auch Bamberger von diesem Standpunkte aus sofort die in der folgenden Notiz zu behandelnde Consequenz betr. der Constitution der Normaldiazotate daraus ziehen zu können geglaubt hat. Dieser Satz würde aber auch, abgesehen von einem ihm anhaftenden inneren elektrochemischen Widerspruch, mit allen bisher bekannten physikochemischen Untersuchungen über amphotere Elektrolyte²⁾ nicht harmoniren. Ich habe deshalb sowohl wegen der principiellen Bedeutung dieses Satzes als auch wegen seiner speciellen Anwendung auf das Gebiet der Diazokörper die experimentellen Grundlagen desselben nachprüfen lassen. Als Resultat hat sich ergeben, dass die Beziehungen zwischen der Kakodylsäure und ihren Alkalisalzen durchaus normale sind, dass also der obige Satz von Zawidzki auf einem

¹⁾ Diese Berichte 36, 3325 [1903].

²⁾ Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546, und Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289.

Irrthum beruht, und hiernach eben so wie die aus ihm von Bamberger gezogene Consequenz dahinfällt.

Der Satz von Zawidzki beruht auf folgenden Beobachtungen und Schlüssen: Die Kakodylsäure besitzt die sehr kleine Affinitätsconstante $k = 4.2 \times 10^{-7}$, sie gehört also zu den recht schwachen Säuren und steht hinsichtlich ihrer Stärke der Kohlensäure mit der Affinitätsconstante 3.0×10^{-7} am nächsten¹⁾. Zawidzki findet nun eine »Abnormität« darin, dass sich die so schwache Kakodylsäure mit Phenolphthalein als Indicator scharf titriren lässt und dass auch zufolge der Leitfähigkeitsmessungen das Natriumkakodylat den Charakter eines Neutralsalzes besitzt, also nicht messbar hydrolysiert sei.

Hiernach würde — nach Zawidzki's Ansicht — die Kakodylsäure bei der Salzbildung ein Verhalten aufweisen, das ich als »abnormes Neutralisationsphänomen« bezeichnet und als charakteristisch für Pseudosäuren nachgewiesen habe. Da nun die Kakodylsäure — vielleicht mit Ausnahme des abnorm hohen Temperaturcoefficienten — nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure, wohl aber die eines amphoteren Elektrolyten besitzt, so soll nach Zawidzki der obige Satz auch für amphotere Elektrolyte gelten.

Thatsächlich sind aber diese Eigenschaften garnicht abnorm, sondern völlig normal; die irrige Auffassung von Zawidzki beruht, wie man aus seiner Arbeit erkennt, einfach darauf, dass er das Mononatriumkakodylat mit dem Dinatriumcarbonat statt mit dem Mononatriumcarbonat vergleicht — was natürlich ganz unzulässig ist. Man erkennt diesen Irrthum aus der Aeusserung, dass »die Natriumsalze der Kohlensäure (und des Phenols) bis zu 6 pCt. in freie Base und Säure hydrolytisch gespalten sind, wodurch ihre maassanalytische Bestimmung mit Phenolphthalein als Indicator verhindert wird.« Dies gilt aber bekanntlich (abgesehen vom Natriumphenolat) nur für das Dinatriumcarbonat, keineswegs für das Mononatriumcarbonat. Letzteres ist vielmehr nach meinen Leitfähigkeitsmessungen schon fast ein Neutralsalz²⁾; es ist so wenig hydrolysiert, dass es bekanntlich Phenolphthalein nicht mehr röthet, und dass somit schon die schwache Kohlen-

¹⁾ Die Angabe Zawidzki's (l. c. S. 3328), dass die Kakodylsäure nach der Leitfähigkeitsmessung eine Mittelstellung zwischen Phenol und Kohlensäure einnimmt, ist zu berichtigen; diese Angabe ist aus meinen Messungen an Phenolen (diese Berichte 32, 3066 [1899]) abgeleitet, die nicht mit reinstem Wasser angestellt und deshalb, wie F. Walker (Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137) nachwies, meist nicht unerheblich zu hoch ausgefallen sind. Thatsächlich ist Phenol ausserordentlich viel schwächer als die erwähnten Säuren (z. B. etwa 3000 Mal schwächer als Kohlensäure).

²⁾ Diese Berichte 32, 3085 [1899].

säure als einbasische Säure mit Phenolphthaleïn als Indicator mit hinlänglicher Genauigkeit titriert werden kann. Hierauf beruht ja auch eine Methode zur Bestimmung der freien Kohlensäure¹⁾. Wie befriedigende Resultate man durch dieses anscheinend zu wenig gewürdigte einfache Titrations-Verfahren erzielt, geht aus einigen von Hrn. P. Wiegner ausgeführten Bestimmungen hervor. Wässrige Kohlensäure-Lösungen von genau bekanntem Gehalt wurden durch Versetzen verdünnter Sodalösungen mit der berechneten Menge Salzsäure erhalten. alsdann wurde Phenolphthaleïn hinzugefügt und nun mit reinem Natron bis zur Röthung titriert. War in Folge genügender Verdünnung ein Verlust durch Entweichen von Kohlendioxyd ausgeschlossen, so ergab sich fast absolute Uebereinstimmung zwischen den verbrauchten und den für die Neutralisation der freien Kohlensäure zu Mononatriumcarbonat erforderlichen Cubikcentimetern Natron.

Schon hieraus folgt: wenn bereits Kohlensäure sich mit Phenolphthaleïn als einbasische Säure scharf titrieren lässt, so muss die noch etwas stärkere Kakodylsäure erst recht ein gegen denselben Indicator indifferentes Natriumsalz ergeben. Diese von Zawidzki gefundene Thatsache bestätigt also geradezu ihr normales Verhalten.

Natürlich ist trotzdem weder Natriumhydrocarbonat noch Natriumkakodylat in wässriger Lösung garnicht hydrolysiert; die Spaltung ist nur so gering, dass sie durch die obigen Methoden nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bekanntlich hat Walker²⁾ in einer von Zawidzki jedenfalls übersehenen wichtigen Arbeit »Die Beziehungen zwischen den Dissociationsconstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze« theoretisch und experimentell klargelegt: hiernach berechnet sich aus der Dissociationsconstanten der Kohlensäure HCO_3H ($k = 3040 \times 10^{-10}$) die Hydrolyse des Mononatriumcarbonats in Zehntelnormallösung bei 25° zu 0.06 pCt.; analog ergibt sich aus der Dissociationsconstanten der Kakodylsäure ($k = 4200 \times 10^{-10}$) die Hydrolyse des Natriumkakodylats unter gleichen Bedingungen zu 0.05 pCt. — Um nun den völlig sicheren Nachweis zu liefern, dass Natriumkakodylat nicht nur merklich hydrolytisch gespalten, sondern in (fast) demselben Umfange gespalten ist, der sich aus der Stärke der Kakodylsäure berechnet, hat Hr. P. Wiegner die Hydrolyse dieses Salzes durch die bekannte Aethylacetat-Methode nach Shields³⁾ quantitativ bestimmt.

¹⁾ Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 167.

Hydrolyse von Natriumkakodylat bei 25° und v_{40} .

| Minuten | Concentr. d. Kakodylats | Concentr. d. gebildeten Na-Acetats | Concentr. d. Aethylacetats | Constante nach Shields |
|---------|----------------------------|--|-------------------------------|------------------------------|
| 1. 0 | 2.50 | — | 51.31 | — |
| 2. 1016 | 2.32 | 0.18 | 51.13 | 233×10^{-10} |
| 3. 2338 | 2.23 | 0.27 | 51.04 | 214×10^{-10} |
| 4. 3840 | 2.15 | 0.35 | 50.96 | 224×10^{-10} |
| 5. 5204 | 2.09 | 0.41 | 50.90 | 232×10^{-10} |
| 6. 9445 | 1.93 | 0.57 | 50.74 | 257×10^{-10} |

Hydrolyse des Salzes (in $\frac{1}{40}$ -norm. Lösung).

Ermittelt aus der Verseifungsgeschwindigkeit:

nach Versuch: 2) 0.097 pCt., 3) 0.093 pCt., 4) 0.095 pCt., 5) 0.096 pCt., 6) 0.099 pCt.

Berechnet aus der Dissociations-Constante: 0.11 pCt.

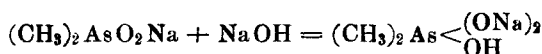
Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht des geringen Umfangs der Hydrolyse sehr befriedigend, namentlich da bei den Versuchen die Luftkohlensäure nicht völlig ausgeschlossen war, und somit ein wenig Natron gebunden, also die Hydrolyse ein wenig zu klein gefunden werden musste.

Aus alledem ergibt sich: Die Behauptung v. Zawidzki's vom »Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren« ist durch das Verhalten der Kakodylsäure und ihres Natriumsalzes nicht nur nicht begründet, sondern direct als unrichtig erwiesen. Die Kakodylsäure, die auch die Bezeichnung einer »kaum leitenden« Säure kaum verdient, liefert vielmehr ein Natriumsalz, welches in demselben Umfange hydrolysirt ist, der ihrer Affinitätsconstanten entspricht.

Deshalb ist auch der aus dem oben citirten Vordersatz von Zawidzki hergeleitete Nachsatz — dass deshalb die Kakodylsäure entweder eine Pseudosäure oder ein amphoterer Elektrolyt sein müsse — an sich gegenstandslos: die Kakodylsäure ist eben als einbasische Säure vollkommen normal.

Eine weitere Frage ist allerdings die, ob die Kakodylsäure überhaupt streng einbasisch ist. Und diese Frage ist von Zawidzki nicht aufgeworfen worden, obwohl sie zu dem Neutralisationsphänomen doch in viel näherer Beziehung steht, als die von ihm zur Erklärung der angeblich (aber nicht factisch) vorhandenen abnormen Salzbildung der Kakodylsäure geprüfte Möglichkeit, dass sie in wässriger Lösung etwa anhydrisirt sein oder eine Pseudosäure oder endlich einen amphoteren Elektrolyten darstellen könne. Denn da nicht nur Arsensäure, sondern auch arsenige Säure im Maximum dreibasisch fungiren, ja sogar Monomethylarsensäuren, $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{H}$, und Trimethylarsenoxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$, wenigstens durch die Existenz der festen Natrium-

salze, $\text{CH}_3\cdot\text{As}(\text{ONa})_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{ONa})_2^1$, darthun, dass sogar diese sehr schwachen Säuren mehrbasisch auftreten können, so war dasselbe auch für die Dimethylarsensäure (Kakodylsäure) zu erwarten. In der That besitzt sie eine — freilich nur schwache — Tendenz, ein zweites Natriumatom zu binden, also als (sehr schwache) zweibasische Säure, wohl von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3$, zu fungiren. Den experimentellen Nachweis verdanke ich den Versuchen des Hrn. Stanislaus Pilat; er beruht darauf, dass, nach den folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen, das System $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na} + \text{NaOH}]$ in nicht zu verdünnter wässriger Lösung eine erheblich geringere Leitfähigkeit besitzt, als sie sich additiv berechnet. Diese Annahme der Leitfähigkeit kann nur davon herrühren, dass gemäss der Gleichung



eine gewisse Menge von Hydroxylionen (Natron) durch Salzbildung verschwunden sind; sie ist also ein Hinweis darauf, dass auch die Kakodylsäure nicht streng einbasisch ist.

Leitfähigkeit bei $v = 9.6$ und 25° .

| | Na-Kakodylat | NaOH | Na-Kakodylat + NaOH | | Δ |
|---------|--------------|-------|---------------------|-------|----------|
| | | | additiv ber. | gef. | |
| μ_1 | 56.8 | 202.0 | 258.0 | 232.8 | 25.2 |
| μ_2 | 56.8 | 201.9 | 257.9 | 233.1 | 24.8 |

Wie man sieht, beträgt die Differenz zwischen dem additiv berechneten Werthe (258.8) und dem beobachteten Werthe (233.0) rund 25 Einheiten. Von diesem Betrage ist jedoch abziehen die durch Aenderung des Mediums (Anwesenheit des freien Natrons) hervorgerufene Verringerung der Ionenbeweglichkeit. Behufs Schätzung derselben wurden zwei Natriumsalze steng einbasischer Säuren mit der äquivalenten Menge Natron unter gleichen Bedingungen gemessen, und zwar einerseits Natriumchlorid als Salz einer der stärksten Säuren und andererseits Natriumacetat als Salz einer schwachen, der Kakodylsäure näher stehenden Säure gewählt.

Leitfähigkeit bei $v = 9.6$ und 25° .

| | Na-Chlorid | NaOH | Na-Salz + NaOH | | |
|---------|------------|-------|----------------|-------|------|
| | | | additiv ber. | gef. | |
| μ_1 | 107.1 | 202.0 | 309.1 | 296.5 | 12.6 |
| μ_2 | 106.9 | 201.9 | 308.8 | 296.5 | 12.3 |
| | Na-Acetate | | | | |
| μ | 71.9 | 202.0 | 273.9 | 258.7 | 15.2 |

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1903, S. 1245.

Somit ist der Leitfähigkeitsrückgang im System (Na-Kakodylat + NaOH) = 25.0 rund noch einmal so gross als der Rückgang in den Systemen (NaCl + NaOH) und (Na-Acetat + NaOH); der Minderbetrag ist also der Bildung eines Dinatrium-Kakodylats zuzuschreiben. Doch ist diese Neigung, höher basisch aufzutreten, bei der Kakodylsäure nur sehr schwach ausgeprägt und schon bei mässig starker Verdünnung nicht mehr wahrnehmbar; denn bei $v = 48$ wurde gefunden:

| Na-Kakodylat | | NaOH | Na-Kakodylat + NaOH | |
|--------------|------|-------|---------------------|-------|
| | | | additiv ber. | gef. |
| μ | 64.0 | 220.0 | 284.0 | 283.2 |

Endlich kann betreffs der sauren Natur der Kakodylsäure noch eine letzte anscheinende Abnormität beseitigt werden: sie soll mit Ammoniak kein Salz zu bilden vermögen. Diese Angabe ist irrthümlich und jedenfalls dadurch entstanden, dass das Ammoniumsalz sehr zerfliesslich und leicht zersetzlich ist und deshalb aus wässriger Lösung schwer krystallisirt. Sättigt man aber eine concintrirte alkoholische Lösung von Kakodylsäure mit Ammoniak und setzt dann Aether hinzu, so fällt das Ammoniumsalz in schönen Krystallen aus, die auch beim Trocknen im Exsiccator nur langsam Ammoniak verlieren.

Endlich ist die Kakodylsäure als amphoterer Elektrolyt noch etwas genauer zu charakterisiren, da auch hier einige Punkte klar zu stellen sind, namentlich wegen der Consequenzen, die sich für die von Bamberger hiermit in Zusammenhang gebrachte Diazofrage ergeben.

Die Kakodylsäure bildet als Base mit Salzsäure und Salpetersäure Salze; dieselben entsprechen aber in festem Zustande nicht den Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{ONO}_2$, sondern den Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2 \cdot \text{ONO}_2$, leiten sich also nicht von der eigentlichen Kakodylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, sondern von dem Trihydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3$ ab. Sie werden also nicht das Kation $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2$ bilden, sondern das Kation $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2$, das auch Zawidzki seinen Berechnungen (l. c. S. 3331) zu Grunde legt. Hieraus folgt zunächst, dass das Anion der Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2$ schwerlich durch einfachen Verlust von Sauerstoff, sondern nur unter gleichzeitiger chemischer Veränderung in das Kation der Kakodylsäure übergeht, worauf in der folgenden Mittheilung Bezug genommen werden wird.

Zweitens sind aber diese Säureadditionsproducte der Kakodylsäure nicht normal dissociirte Salze, was aus Zawidzki's Messungen und Berechnungen hervorgeht, aber von ihm anscheinend übersehen worden ist. Zawidzki erwähnt selbst (l. c. S. 3331), dass »die Leitfähigkeit

dieser Salze in Folge wachsender Zusätze der Kakodylsäure stetig abgenommen hatte, ohne jedoch bei nicht allzugrossem Ueberschuss der Säure das gesuchte Minimum zu erreichen, welches der Leitfähigkeit des nicht hydrolysirten Salzes entsprechen würde. Dies deutet bereits auf eine Abnormität hin; und eine solche ist in der That aus Zawidzki's Versuchen und Rechnungen abzuleiten. Denn für die Kakodylsäure als Base wird die Dissociationsconstante 4.05×10^{-13} angegeben; sie sollte demnach, trotz ihrer grossen Schwäche, doch immerhin noch eine stärkere »Base« sein als Dimethylpyron ($K = 2.7 \times 10^{-13}$). Danach müsste wiederum Kakodylsäure-Chlorhydrat in wässriger Lösung weniger weitgehend hydrolysirt sein, also weniger gut leiten, als Dimethylpyron-Chlorhydrat. Nun ist aber gerade das Umgekehrte der Fall, wie sich durch Gegenüberstellung der Messungen von Zawidzki für das Kakodylsäure-Chlorhydrat und der auf meine Veranlassung schon vor geraumer Zeit von Dr. W. Graf in Würzburg ausgeführten Messungen für Dimethylpyron-Chlorhydrat bei 25° ergibt.

| Versuche von Zawidzki. | | | Versuche von W. Graf. | | | |
|------------------------|-------|-------|-------------------------|-------|---------|---------|
| HCl Kakodylsäure + HCl | | | HCl Dimethylpyron + HCl | | | |
| v | μ | μ | v | μ | μ_1 | μ_2 |
| 16 | 368 | 220 | 16 | 370 | 356 | 350 |
| 32 | 374 | 259 | 32 | 382 | 369 | 369 |
| 64 | 379 | 300 | 64 | 390 | 378 | 380 |

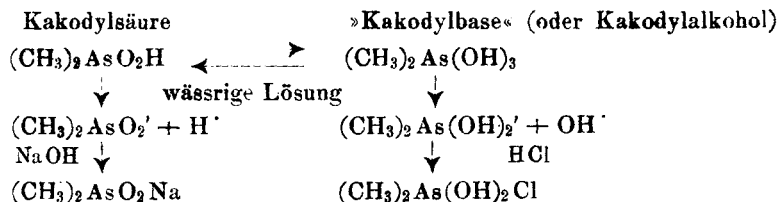
Salzsaures Dimethylpyron ist also unter gleichen Bedingungen in wässriger Lösung fast total, salzsaure Kakodylsäure erheblich weniger hydrolysirt; Kakodylsäure scheint also, entgegen den Bestimmungen der Dissociationsconstanten, als Base erheblich stärker zu sein. Der Widerspruch ist nur durch die Annahme zu lösen, dass die Säureadditionsproducte der Kakodylsäure, ähnlich den Quecksilberhaloïden und dem Arsenrichlorid gar keine normal dissociirenden Salze sind. Somit verhält sich aber auch die Kakodylsäure garnicht wie eine normale Base sondern erinnert eher an einen polyvalenten Alkohol, dem sie auch in der Form des Trihydrats, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3$, vergleichbar ist. Danach erscheinen diese »Salze« der Kakodylsäure mit starken Säuren gewissermaassen als Ester, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{X}$, die sich nur durch eine ausserordentlich grosse Bildungsgeschwindigkeit auszeichnen und darin den Salpetrigsäure-Estern anschliessen würden. Vielleicht sind sie am richtigsten als Zwischenglieder zwischen Salzen und Estern anzusehen. Jedenfalls geht aber hieraus hervor, dass die sogen. basische Natur der Kakodylsäure das Product verschiedener, anscheinend recht complicirter Factoren ist.

Es sind aber auch Anzeichen dafür vorhanden, dass schon in der wässrigen Lösung der Kakodylsäure Veränderungen vorgehen. Wie

Zawidzki¹⁾ auf Veranlassung von Bredig in seiner zweiten Mittheilung berichtigt hat, besitzt die Kakodylsäure als Base (und wahrscheinlich auch als Säure) einen abnormen Temperaturcoefficienten. Dies ist nach meinen Untersuchungen ein Characteristicum für solche Pseudosäuren und Pseudobasen, welche »Ionisationsisomerie« zeigen, oder allgemeiner: ein Characteristicum für irgend welche intramolekulare Veränderung in wässriger Lösung. Dies deutet im speciellen bei wässrigen Kakodylsäure-Lösungen auf das Vorhandensein eines Gleichgewichts der beiden Formen:



bezw. der aus ihnen hervorgehenden Ionen und auf Verschiebung dieses Gleichgewichtes mit der Temperatur. Da nun $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ den Metallsalzen, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na}$, zu Grunde liegt, also der Anionen bildende Theil ist, und $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_3$ den Säuresalzen, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{X}$, zu Grunde liegt, also der Kationen bildende Theil ist, so werden sich die Verhältnisse etwa folgendermaassen veranschaulichen lassen:



Wenn daher Zawidzki in seiner zweiten Notiz den in der ersten Arbeit noch betonten Unterschied zwischen amphoteren Elektrolyten einerseits und Pseudosäuren bezw. Pseudobasen andererseits durch die Erklärung annullirt, dass zwischen diesen beiden Klassen kein principieller Gegensatz bestehe²⁾, so ist dies vollkommen richtig, aber insofern nicht neu, als damit nur dasselbe Resultat bestätigt wird, das sich aus meiner Untersuchung »über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten«³⁾ bereits ergeben hat — insofern danach bei bei-

¹⁾ Diese Berichte 37, 153 [1904].

²⁾ Doch wird man die Ansicht Zawidzki's, dass Pseudosäuren und Pseudobasen nur einen Specialfall der amphoteren Elektrolyte darstellen, mindestens vorläufig als viel zu weitgehend ansehen. Denn danach wäre z. B. die Verbindung CHN_3O_6 , die als echtes Nitroform, $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$, eine Pseudosäure und als Isonitroform, $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \text{H}$, eine echte Säure ist, zugleich auch ein amphoterer Elektrolyt; dann müsste das echte Nitroform basische Functionen aufweisen; eine Annahme, die wohl mindestens so lange als unwahrscheinlich bezeichnet werden muss, als sie nicht experimentell begründet wird.

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289.

den Klassen von amphoteren Elektrolyten eine Veränderung des Ionenzustandes mit einer Veränderung der Constitution Hand in Hand geht. Hierauf muss in der anschliessend folgenden Notiz nochmals Bezug genommen werden.

164. A. Hantzsch: Zur Isomerie der Diazotate.

(Eingegangen am 7. März 1904.)

In einer gleichbetitelten Notiz¹⁾ glaubt Hr. Bamberger zu seiner inzwischen von ihm selbst aufgegebenen Ansicht²⁾, dass die Normaldiazotate Diazoniummetallsalze seien, zurückkehren zu dürfen; aus der »ganz neuen und unerwarteten Thatsache, dass das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manche amphotere Elektrolyse zutreffen kann,« wird gefolgert, dass auch »das Diazoniumhydrat als amphoterer Elektrolyt sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze zu bilden vermag.« Wie in der vorangehenden Notiz gezeigt worden ist, ist diese Prämisse unrichtig, und somit auch die Consequenz hinfällig. Die aus meinen Untersuchungen abgeleiteten, auch für Hrn. Bamberger bis dahin »maassgebenden Gründe für seinen Meinungswechsel«, wonach (Ann. d. Chem. 313, 98) ausdrücklich zugegeben wird, dass »eine Base von der Affinitätsgrösse des Diazoniumhydroxyds nicht zugleich Säure, sondern nur Pseudosäure sein kann,« bleiben also nach wie vor in vollem Umfange bestehen. Damit ist natürlich auch Bamberger's

Diazoniumformel der Normaldiazotate
$$\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}.\text{OMe}$$
 nach wie vor un-

haltbar und jede weitere Widerlegung derselben überflüssig. Trotzdem sei bei dieser Gelegenheit ausgeführt, dass gerade das Verhalten und die Natur der amphoteren Elektrolyte einschliesslich der Kakodylsäure mit Bamberger's Annahme nicht vereinbar ist, wonach in den Metallsalzen des Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{OMe}$ dasselbe structurell unveränderte Diazonium als Anion vorhanden sei, das in den Säuresalzen des Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{X}$ von mir als Kation nachgewiesen worden ist, und dass gerade die Beziehungen zwischen »amphoteren Anionen und Kationen« zu der in meiner Syndiazoformel enthaltenen Annahme führen, dass die Normaldiazotate eben nicht mehr unverändertes, sondern (zu Syndiazo) isomerisirtes »Pseudo«-Diazonium enthalten.

Nach Bamberger's Auffassung würden beim Uebergang der Diazoniumsalze in Normaldiazotate die sehr stark positiven, zum

¹⁾ Diese Berichte 36, 4054 [1903]. ²⁾ Ann. d. Chem. 313, 98.