

Auch Alloxanthin lässt sich analog wie Alloxan im Cadmium-reduktor zur Dialursäure reduzieren. Gegenüber dem Ausgangsstoff wird dadurch der Jodverbrauch in der hydrogencarbonatalkalischen Lösung verdoppelt und erfolgt nun nicht mehr in zwei getrennten Stufen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die jodometrische Titration von Harnsäure in hydrogencarbonatalkalischer Lösung untersucht. Zum Vergleich wurde die Titration in saurer Lösung mit Bromid-Bromat und die kolorimetrische Bestimmung in cyankalischer Lösung mit 2-Phosphor-18-Wolframsäure nach *Folin* herangezogen.

2. Auf Grund von orientierenden Versuchen wurde auf die Möglichkeit einer amperometrischen Bestimmung von kleinen Konzentrationen von Harnsäure hingewiesen, unter Verwendung einer blanken Platinelektrode als Anode.

3. Es wurde gezeigt, dass Alloxan bei ca. 80° in einem Cadmiumfilter leicht quantitativ zu Dialursäure reduziert werden kann. Die jodometrische Oxydation der Säure in hydrogencarbonatalkalischer Lösung führt in einem zweiwertigen Sprung wieder zurück zum Alloxan.

4. Zum Unterschied von der freien Dialursäure erfolgt die jodometrische Oxydation ihrer Molekelverbindung mit Alloxan, des Alloxanthins, in zwei scharf getrennten einwertigen Stufen zum Alloxan.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

230. Der Zustand von Diazoverbindungen bei verschiedenem pH. Azokupplungen in stark alkalischem Medium¹⁾

von C. Wittwer und Hch. Zollinger.

(11. IX. 54.)

Bis jetzt sind Kupplungsreaktionen nur in saurem oder schwach alkalischem Gebiet kinetisch gemessen worden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass bei pH-Werten zwischen 2,1 und 9,5 stets das Diazoniumion mit der alkalischen Form der Kupplungskomponente (Phenolation bzw. freies Amin) reagiert.

Wir interessierten uns nun für den Verlauf von Kupplungsreaktionen im stärker alkalischen Bereich. Wird eine Diazolösung

¹⁾ Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion, 8. Mitteilung. 7. Mitteilung vgl. *Helv.* **36**, 1730 (1953).

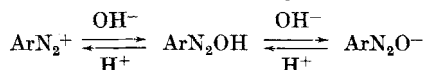
mit einer starken Base versetzt, so geht das Diazoniumion in das Diazotation über. Es wird erwartet, dass dabei als Zwischenstufe das Diazohydroxyd auftritt. Es interessierte uns zu erfahren, in welchem pH-Bereich die saure Form der Diazoverbindung in die alkalischen Formen übergeht.

1. Das Diazoniumion als zweibasische Säure.

*Wistar & Bartlett*¹⁾ haben das Diazoniumion als eine Säure betrachtet, als sie ihre Untersuchungen über den Mechanismus der Azokupplung durchführten.

Sie diskutierten in diesem Zusammenhang nur das einfache Gleichgewicht zwischen Diazoniumion und Diazohydroxyd; auf die Formulierung des Überganges in das Diazotat legten sie kein Gewicht, da alle ihre Kupplungsversuche in schwach saurem Medium ausgeführt wurden. In diesem Aciditätsbereich liegt ja die Diazokomponente praktisch ausschliesslich als Diazoniumion vor. Gleichgewichtsbestimmungen von Diazoverbindungen haben sich deshalb bei *Wistar & Bartlett* erübrigt. Wir wollen nun das Gleichgewicht zwischen diesen 3 Formen der Diazokomponente untersuchen und das Diazoniumion formal als eine zweibasische Säure diskutieren.

Das durch Aufnahme einer OH⁻-Gruppe aus dem Diazoniumion gebildete Diazohydroxyd geht nach Dissoziation des Protons ins Diazotat über gemäss der Formulierung:



Für das erste Gleichgewicht kann man schreiben:

$$K_1' = \frac{[\text{ArN}_2\text{OH}]}{[\text{ArN}_2^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{ArN}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ArN}_2^+] \cdot K_w}, \quad (1)$$

oder nach Übernahme von K_w in die Konstante:

$$K_1 = \frac{[\text{ArN}_2\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ArN}_2^+]}. \quad (2)$$

Entsprechend gilt für das zweite Gleichgewicht:

$$K_2 = \frac{[\text{ArN}_2\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ArN}_2\text{OH}]}. \quad (3)$$

Es sollen dabei $[\text{ArN}_2^+]$ usw. bei konstanter ionaler Stärke Konzentrationen der Gleichgewichtspartner bedeuten. Nach dieser Formulierung ist das Diazoniumion eine Säure, die mit ihrer korrespondierenden Base, dem Diazohydroxyd, im Gleichgewicht steht. Das Diazohydroxyd wiederum ist als Säure mit seiner korrespondierenden Base, dem normalen Diazotat, im Gleichgewicht.

Wir untersuchen nur den reversibeln Teil dieser Diazogleichgewichte. Die Betrachtungen beziehen sich also ausschliesslich auf

¹⁾ Am. Soc. **63**, 413 (1941).

solche Lösungen, in denen keine weiteren Umwandlungen, wie z. B. Verlust an Diazokomponente durch Zersetzung oder Umlagerung ins Isodiazotat, stattfinden.

Um zu verstehen, in welchem pH-Bereich die Verbindungen ArN_2^+ , ArN_2OH und ArN_2O^- zur Hauptsache vorhanden sind und um die Konzentrationsänderungen dieser Verbindungen mit dem pH kennenzulernen, betrachten wir die Neutralisationskurven von zwei Typen von zweibasischen Säuren. Im Zusammenhang damit werden die Änderungen der Konzentration von ArN_2^+ , ArN_2OH und ArN_2O^- in Abhängigkeit von der Acidität diskutiert. Es wird dabei einmal die Voraussetzung gemacht, dass, wie bei zweibasischen Säuren üblicherweise der Fall, die Dissoziationskonstante der ersten Säurestufe sehr viel grösser ist als die der zweiten. Als zweiter Fall werden die Konzentrationsverhältnisse unter der Annahme behandelt, dass $K_1 \ll K_2$ ist. Dieser zweite Fall kann nur unter besonderen Voraussetzungen auftreten; bei zweibasischen Protonensäuren, mit denen man es meist zu tun hat, ist ja üblicherweise $K_1 > K_2$. Im Falle, wo beide Säuregruppen genau gleich sind, ist schon aus statistischen Gründen $K_1 \geq 4 K_2$, und im unsymmetrischen Fall dissoziiert eben die stärkere Säure zuerst.

Von *Schwarzenbach*¹⁾ ist gezeigt worden, dass unter Umständen $K_1 < K_2$ sein kann. Dies ist dann möglich, wenn der Säurecharakter nicht durch die Abgabe eines Protons, sondern durch die Fähigkeit zur Aufnahme eines Hydroxylions gegeben ist. Dieser Fall ist von *Schwarzenbach* unter der Bezeichnung: „2 Hydroxylionen in einem Schritt“ diskutiert worden.

In Fig. 1 sind Neutralisationskurven für zweibasische Säuren dargestellt. Kurve 1 zeigt den Fall einer „normalen“ zweibasischen Säure, nämlich eine Säure, bei der $K_1 \gg K_2$ ist (berechnet für $K_1/K_2 = 10^4$). Die Kurve 2 ist unter der umgekehrten Annahme berechnet, dass $K_1 \ll K_2$ ist ($K_1/K_2 \leq 10^{-4}$).

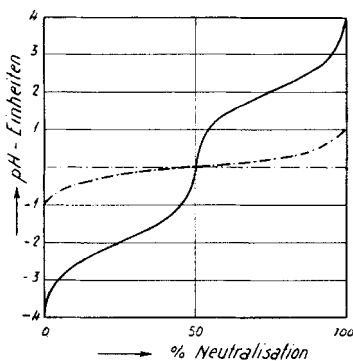


Fig. 1.

Neutralisationskurven von zweibasischen Säuren.

————— $K_1 = 10^4 K_2$ - - - - - $K_1 \ll K_2$

Betrachtet man eine zweibasische Säure A, die über B in C übergeht ($A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$), so kann man fragen, in welchem pH-Gebiet und in welcher Menge die Partikel B existent ist. Die Partikel B entspricht hier dem Diazohydroxyd.

Im Falle 1 ($K_1 \gg K_2$) erhält man nach Zugabe eines Äquivalents Lauge die Säure B in praktisch 100-proz. Ausbeute. Sie ist in einem grösseren pH-Bereich vorherrschend (s. Fig. 2a). Im Falle 2 ($K_1 \ll K_2$) jedoch tritt die Zwischenstufe nie in grösserer Konzentration auf. Die maximale Konzentration an B wird auch hier nach Zugabe von einem Äquivalent Lauge erhalten. Diese höchste Konzentration an B kann nach dem verein-

¹⁾ Helv. **26**, 420 (1943).

fachten Ansatz: $[B] \approx \frac{1}{2} c_s \sqrt{K_1/K_2}$ berechnet werden, wenn c_s die analytische Konzentration der Säure ist. Es ergibt sich dabei folgendes Bild:

$K_1:K_2$	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}
$[B]$	$5 \cdot 10^{-2} \cdot c_s$	$5 \cdot 10^{-3} \cdot c_s$	$5 \cdot 10^{-4} \cdot c_s$

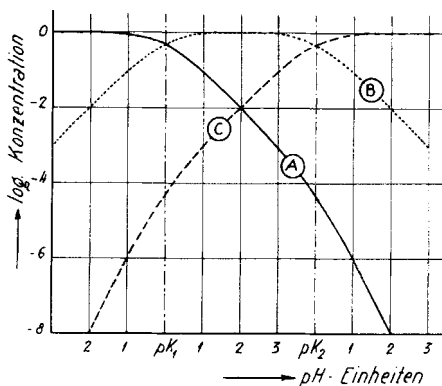


Fig. 2a.

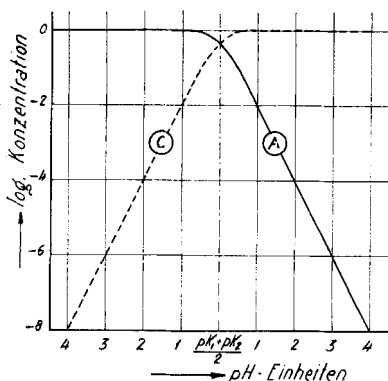


Fig. 2b.

Konzentrationskurven für die Neutralisation von zweibasischen Säuren ($A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$).

a) $K_1 = 10^4 K_2$

b) $K_1 \ll K_2$

Für $K_1/K_2 = 10^{-4}$ ist also die maximale Konzentration an B nur 0,5% der analytischen Gesamtmenge der Säure. Im Falle 2 ($K_1 \ll K_2$) geht die Säure A somit praktisch direkt in die Base C über, ohne dass B in grösserem Anteil entsteht. Dieses Verhalten ist in Fig. 2b dargestellt.

Fragt man nach der Konzentrationsänderung der Säure A — diese entspricht dem Diazoniumion — in einem weiteren pH-Bereich, so nimmt im Normalfall ($K_1 \gg K_2$) die Konzentration an A im pH-Gebiet zwischen pK_1 und pK_2 um eine Zehnerpotenz und erst bei pH-Werten oberhalb pK_2 um 2 Zehnerpotenzen pro pH-Einheit ab.

Im Falle 2 ($K_1 \ll K_2$) beginnt A eine pH-Einheit vor dem Punkte $(pK_1 + pK_2)/2$ abzunehmen, ist eine pH-Einheit nach diesem Punkte auf 1% der Anfangskonzentration gefallen und nimmt von da ab um zwei Zehnerpotenzen pro pH-Einheit ab.

Die experimentelle Bestimmung der Neutralisationskurven von Diazoniumionen, worüber in dieser Arbeit berichtet wird, hat nun gezeigt, dass diese Gleichgewichtsfolge dem Falle 2 ($K_1 \ll K_2$) entspricht. Das bedeutet: Das Diazoniumion geht nach Erreichen des nötigen pH-Gebietes direkt in das Diazotat über. Das Diazohydroxyd entsteht entgegen der bisherigen Annahme nur in verschwindend kleinem Anteil. Der Übergang des Diazoniumions in das normale Diazotat gehorcht somit der Gleichung:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} + \frac{1}{2} \log \frac{[ArN_2O^-]}{[ArN_2^+]}. \quad (4)$$

Das Glied $(pK_1 + pK_2)/2$ ist aus dem pH-Wert am Mittelpunkt der Neutralisationskurve zu bestimmen. Die den Säuren ArN_2^+ und ArN_2OH entsprechenden Werte pK_1 und pK_2 lassen sich acidi-

metrisch nicht ermitteln, da bei kleinen Werten von K_1/K_2 die Neutralisationskurven sich einer Grenzkurve nähern. Die Grenzkurve ist innerhalb des experimentellen Fehlers bei den untersuchten Diazoverbindungen erreicht.

Wir haben keine Abweichungen von der Grenzkurve gefunden, sind aber nicht ganz sicher, ob bei allen Diazoverbindungen diese Grenzkurve erhalten wird. Sollte der experimentell gefundene Wert einmal von dem Grenzwert abweichen, so könnten K_1 und K_2 einzeln bestimmt werden. In einem solchen Fall könnte auch die Konzentration an Diazohydroxyd, die dann einen Anteil von über 1% erreichen muss, berechnet werden.

Mit Hilfe des Wertes $(pK_1 + pK_2)/2$ ist man in der Lage, die Konzentration an Diazoniumion bei jedem pH anzugeben. Entsprechend ist die Konzentration an normalem Diazotat bekannt. Für die Bestimmung der Konzentration an Diazohydroxyd würden die Werte von pK_1 und pK_2 einzeln benötigt. Da diese nicht bestimmbar sind, können für das Diazohydroxyd nur relative Werte geschätzt werden. Es liegt bei den untersuchten Diazoverbindungen am Punkte der maximalen Konzentration in einem Anteil von höchstens 1% der analytischen Konzentration der Diazoverbindung vor.

Der Übergang von Diazoniumion ins normale Diazotat findet bei negativ substituierten Diazoverbindungen im mittelstark alkalischen Gebiet, bei den übrigen im stärker alkalischen Bereich statt. Die Bestimmung der Neutralisationskurven gelingt am besten bei mittelstark sauren Diazoniumverbindungen (Substitution des Benzolkernes durch Chlor- und Sulfogruppen). Bei sehr schwach sauren Verbindungen (positive Substituenten) reicht die Messgenauigkeit nicht für exakte acidimetrische Bestimmungen, während bei stark sauren Substanzen (Nitrobenzoldiazoniumionen) die Messungen durch den irreversiblen Übergang der Diazoverbindung in das Iso-Diazotat bzw. ins Nitrosamin erschwert werden¹⁾. Wie Vorversuche gezeigt haben, lässt sich die Umlagerung auf Grund der bei den acidimetrischen Bestimmungen gewonnenen Erkenntnisse auch aus dem UV.-Spektrum abschätzen. Die spektroskopische Methode ist daher eher geeignet, die Umlagerung bei diazotiertem Anilin und positiv substituierten Derivaten, die acidimetrisch nicht mehr genau verfolgbare ist, zu bestimmen.

Die Umlagerungskonstanten einiger Diazoverbindungen sind in der folgenden Tab. zusammengestellt:

	Temperatur	Ionenstärke	$\frac{pK_1 + pK_2}{2}$
Diazo-benzol-3-sulfosäure	0°	0,73	$10,8_4 \pm 0,05$
Diazo-4-chlorbenzol	0°	0,73	$10,6_1 \pm 0,05$
Diazo-4-chlorbenzol-2-sulfosäure . . .	20°	0,02 ₂	$10,1_7 \pm 0,01$

¹⁾ Der Zustand von solchen stark sauren Diazoniumsalzen ist von russischen Chemikern untersucht worden. Uns waren nur die Referate aus den Chem. Abstr. zugänglich, die kein klares Bild der Arbeiten ergeben. Grachev, Chem. Abstr. **41**, 1251b (1947); **42**, 5866d (1948); **43**, 169h (1949); 595f (1949); 2491h (1949).

Die Umlagerung ist beim Übergang von 0° zu Raumtemperatur um etwa $\frac{1}{2}$ pH-Einheit nach der sauren Seite verschoben. Die Konstante von Diazo-p-chlorbenzol ist praktisch unabhängig von der ionalen Stärke der Lösung, weil der Übergang von einem einwertigen Kation zu einem einwertigen Anion stattfindet, während die Konstanten der Sulfosäuren (elektrisch neutrales Diazoniumion geht über in zweiwertig negativ geladenes Diazotat) von der ionalen Stärke der Lösung beeinflusst wird.

2. Existenz des Diazohydroxyds.

Aus unseren Messungen ergibt sich, dass das Diazohydroxyd in wässrigem Medium nur in einem sehr geringen Prozentsatz der gesamten Diazoverbindung vorhanden sein kann. Es ist darum verständlich, dass eine solche Verbindung bisher nicht aus einer wässrigen Lösung isoliert werden konnte. *Hantzsch* glaubte, das Diazohydroxyd in Wasser hergestellt zu haben, indem er ein Diazoniumsalz mit der äquivalenten Menge einer starken Base versetzte¹⁾.

In nachfolgenden Arbeiten mit *Davidson*²⁾ und *Engler*³⁾ wurde auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen in solchen Lösungen sowie kryoskopischen Daten auf die Basizitätskonstanten der Diazohydroxyde geschlossen. Wir wissen jetzt, dass die Voraussetzung von *Hantzsch* unrichtig war. Was er in Händen hatte, war eine Lösung von Diazoniumion und Diazotation, denn die Diazohydroxyde sind in Wirklichkeit starke Basen, die in wässriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert sind. *Hantzsch* selbst lag diese Annahme nahe. Um trotzdem eine Deutung für seine Messungen zu geben, postulierte er, dass es ein stark basisches Diazoniumhydrat gäbe, das sich schnell zu einer „Pseudobase“, dem Syndiazohydrat, isomerisiere. Diese Annahme ist von verschiedener Seite übernommen worden⁴⁾, während andere Autoren ohne diese Erklärung auskommen⁵⁾. Dieses Diazoniumhydrat soll nach *Hantzsch* aus Ionen zusammengesetzt sein. Das bedeutet aber, dass diese Verbindung in Wasser vollkommen dissoziiert und nichts anderes ist als Diazoniumion in schwachalkalischem Medium. Die Pseudobase entspräche dem Diazohydroxyd. Als weiteren Nachweis des Diazohydroxyds betrachtete *Hantzsch*⁶⁾ das Spektrum einer „sehr verdünnten“ (d. h. nur schwach alkalischen) Lösung von Diazoniumion, die mit der äquivalenten Menge Lauge versetzt worden war: Das Spektrum war mit dem des Diazoniumions identisch. Dies ist aber lediglich ein Beweis dafür, dass unter den Messbedingungen das Diazoniumion noch nicht in das Diazotat übergegangen ist.

Nach den Arbeiten von *Hantzsch* ist dem Problem der Existenz des Diazohydroxyds nicht mehr eingehend experimentell nachgegangen worden. Man hat aber bisher allgemein dessen Existenz in wässrigem Medium als gesichert angenommen. Die neueren Handbücher der theoretischen organischen Chemie gehen entweder auf das hier behandelte Problem nicht ein oder nehmen das Diazohydroxyd als normale, d. h. beständige Zwischenstufe an. Einzig *C. K. Ingold*⁷⁾ vermutet, dass die Protonabspaltung aus dem Diazohydroxyd ausserordentlich leicht erfolgen könnte. Die polarographischen Untersuchungen von

¹⁾ *A. Hantzsch*, B. **31**, 340 (1898).

²⁾ *A. Hantzsch & W. B. Davidson*, B. **31**, 1612 (1898).

³⁾ *A. Engler & A. Hantzsch*, B. **33**, 2147 (1900).

⁴⁾ *K. Holzach*, Die aromatischen Diazoverbindungen, Stuttgart 1947. — *E. Müller*, Neuere Anschauung der organischen Chemie, Berlin 1940.

⁵⁾ *R. Wistar & P. D. Bartlett*, Am. Soc. **63**, 413 (1941). — *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, New York 1940.

⁶⁾ B. **45**, 3011 (1912).

⁷⁾ *C. K. Ingold*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, New York-London 1953, Seite 583.

Atkinson et al.¹⁾, aus denen gewisse Schlüsse über die Geschwindigkeit der Übergänge zwischen den verschiedenen Formen der Diazokörper gezogen werden, sind bereits von P. Rüetschi & G. Trümpler²⁾ kritisch betrachtet worden.

3. Kupplungen im alkalischen Bereich.

Um die obigen Überlegungen zu bestätigen, wurden Kupplungen in stärker alkalischem Medium ausgeführt. Die Ergebnisse ermöglichen zu entscheiden, welches im wesentlichen die in wässrigem Medium reagierenden Formen der Diazokomponente sind. Man kann zeigen, dass im Normalfall nur das Diazoniumion in wässriger Lösung der reagierende Anteil der Diazokomponente ist³⁾. Es muss in diesem Falle für die Bildung des Azofarbstoffs die folgende kinetische Gleichung gelten:

$$\frac{d(Az)}{dt} = k \cdot [ArN_2^+] \cdot [K]. \quad (5)$$

Dabei bedeuten (Az) die Konzentration an Azofarbstoff, $[ArN_2^+]$ die an Diazoniumion und $[K]$ die Konzentration der alkalischen Form der Kupplungskomponente, d. h. des Phenolats bzw. des Amins. k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Bei der praktischen Kupplung interessiert weniger die kinetische Gleichung in bezug auf die reagierenden Ionen, denn die Kupplungsgeschwindigkeitskonstante ist bei Verwendung dieser Gleichung unabhängig vom pH. Die Konstante in bezug auf die eingesetzten analytischen Konzentrationen der Komponenten ist jedoch eine Funktion des pH. Die pH-Abhängigkeit macht sich durch langsame oder schnelle Kupplung bemerkbar. Für die Kupplung in bezug auf die analytischen Konzentrationen gilt die Gleichung:

$$\frac{d(Az)}{dt} = k_s \cdot (D) \cdot (K). \quad (6)$$

k_s ist eine pH-abhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

(D) die analytische Konzentration der Diazokomponente,

(K) die analytische Konzentration der Kupplungskomponente.

Der Verlauf der Kupplungsgeschwindigkeit mit dem pH wird sich im Idealfall folgendermassen darstellen: Die Kupplungsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem pH um eine Zehnerpotenz pro pH-Einheit, entsprechend der Zunahme an Amin bzw. Phenolat, zu, bleibt nach Überschreiten des pK-Wertes der Kupplungskomponente konstant und sinkt nach dem Passieren des Puffergebietes der Diazo-Umlagerung um 2 Zehnerpotenzen pro pH-Einheit, entsprechend der Abnahme an Diazoniumion.

¹⁾ E. R. Atkinson, H. H. Warren, P. I. Abell & R. E. Wing, Am. Soc. **72**, 915 (1950); E. R. Atkinson, C. E. Garland & A. F. Butler, Am. Soc. **75**, 983 (1953).

²⁾ Helv. **36**, 1650 (1953).

³⁾ Hch. Zollinger & C. Wittwer, Helv. **35**, 1211 (1952); Hch. Zollinger, Helv. **36**, 1726 (1953).

Es werden 3 Messdaten benötigt, um den Verlauf der Kupplungsgeschwindigkeit berechnen zu können: Eine kinetische Messung bei beliebigem pH, der pK-Wert der Kupplungskomponente, der Wert $(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$ der Diazokomponente. Aus diesen 3 Werten ist z. B. die Kupplungsgeschwindigkeit der Kupplung von diazotierter Metanilsäure auf 2-Naphtol-6-sulfosäure berechnet worden. Die berechnete Kurve ist in Fig. 3 eingetragen. Zur Kontrolle wurden weitere kinetische Messungen ausgeführt und die Resultate mit den berechneten Werten verglichen.

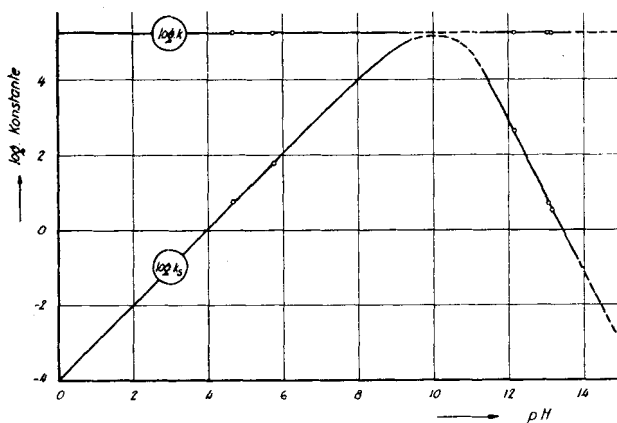


Fig. 3.

Geschwindigkeit der Kupplung von diazotierter Metanilsäure
mit 2-Naphtol-6-sulfosäure (0° , $\mu = 0,73$).
(Erklärung im Text.)

Der Abfall der Kupplungsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet ist nicht bei allen Kupplungen genau proportional der Abnahme der Diazoniumionkonzentration. Die Kupplungsfähigkeit kann grösser als die berechnete sein. Dabei kann bei Kupplungen mit einer bestimmten Diazokomponente die Reaktion mit einer Kupplungskomponente genau den berechneten Verlauf nehmen, während mit einer anderen Kupplungskomponente die Geschwindigkeit alkalisch zu gross gegenüber der Rechnung gefunden wird.

Der Grund der relativ zu grossen Kupplungsgeschwindigkeit ist noch nicht abgeklärt. Die Ursache mag in der Konstitution der betreffenden Kupplungskomponente (2-Naphtol-6,8-disulfosäure) liegen, die es ermöglicht, dass Nebenreaktionen stattfinden.

Besonders auffallend ist der starke Abfall der Kupplungsgeschwindigkeit auf der alkalischen Seite. In diesem Verhalten weicht die Kupplungsfähigkeit im alkalischen Gebiet von der Voraussage von Wistar & Bartlett ab¹⁾, die einen Abfall der Geschwindigkeit um eine Zehnerpotenz pro pH-Einheit erwartet hatten. Dies lag daran, dass sie ihren Überlegungen einen Übergang des Diazoniumions ins Diazohydroxyd statt ins Diazotat zugrunde gelegt hatten.

Es ergibt sich, dass in wässriger Lösung die Kupplungsgeschwindigkeit proportional der Diazoniumionkonzentration ist. Das normale Diazotat kuppelt nicht oder doch nur viel langsamer als das

¹⁾ Am. Soc. **63**, 413 (1941).

Diazoniumion. Dass von dieser Verbindung trotzdem Kupplungsfähigkeit behauptet wurde, liegt daran, dass im Gleichgewicht Diazoniumion vorhanden ist.

Anders ist es mit dem Diazohydroxyd. Der Anteil dieser Verbindung neben der gesamten analytischen Diazokonzentration ist klein. Falls das Diazohydroxyd kupplungsfähig ist, macht sich diese Fähigkeit bei den untersuchten einfachen Kupplungen nicht bemerkbar.

Nach den Überlegungen von *Wistar & Bartlett* darf nur das Diazoniumion, nicht aber das Diazohydroxyd, Kupplungsfähigkeit besitzen. Tatsächlich ist aber eine Kupplungsfähigkeit des Diazohydroxyds nicht ausgeschlossen, da Kupplungsfähigkeit kovalenter Diazoverbindungen in nichtwässrigem Medium nachgewiesen ist. Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass nicht mit *Wistar & Bartlett* die Fragestellung darum geht, ob Diazoniumion oder Diazohydroxyd kuppeln, sondern dass man in wässrigen Lösungen nur die Kupplungsfähigkeit von Diazoniumion und Diazotat betrachten kann. Damit wird die Frage nach dem Kupplungsvermögen des Diazohydroxyds weder in positivem noch in negativem Sinne beantwortet. Es zeigt sich lediglich, dass das Problem der Kupplungsfähigkeit des Diazohydroxyds beim Arbeiten in wässrigem Medium mit Diazoverbindungen, die den von uns verwendeten Beispielen entsprechen, nicht gelöst werden kann.

Experimenteller Teil.

a) Reaktionskomponenten. Diazokomponenten: Es wurden jeweils 0,1-n. Diazostamm Lösungen, die 0,05-m. überschüssige Säure enthielten, auf üblichem Wege hergestellt. Das p-Chloranilin hatte einen Erstarrungspunkt von 69,9°; die Metanilsäure wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und war nach der papierchromatographischen Prüfung frei von Isomeren. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Diazotieren.

Kupplungskomponenten: Die technischen Produkte von G-Säure (2-Naphthol-6,8-disulfosäure), NW-Säure (1-Naphtol-4-sulfosäure) und *Schäffer*-Säure (2-Naphthol-6-sulfosäure) wurden wiederholt als Na-Salze aus Wasser umkristallisiert. Die gereinigten Produkte waren gemäss der papierchromatographischen Prüfung isomerenfrei. Der Gehalt der Produkte wurde durch Kuppeln mit diazotiertem p-Nitranilin in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung bestimmt.

b) Ionale Stärke. Für alle Messungen betrug die ionale Stärke $\mu = 0,73$. Diese hohe ionale Stärke ergab sich daraus, dass bei Pufferung in stärker alkalischem Gebiet (Phosphat- oder Laugepuffer) grosse Ionenkonzentrationen vorhanden sind. Auf die Löslichkeit der Farbstoffe oder der Reaktionskomponenten wirkt sich die hohe ionale Stärke ungünstig aus. Mitunter wurden die Messungen wegen Aussalzeffekten (z. B. Kupplung Diazo-p-Chloranilin auf *Schäffer*-Salz) verunmöglicht.

c) Puffersysteme. Es wurden mit steigendem pH folgende Puffersysteme verwendet: Essigsäure-Acetat, Dihydrogenphosphat-Hydrogenphosphat, Borsäure-Borat, Hydrogencarbonat-Carbonat, Hydrogenphosphat-Phosphat und Laugepuffer. Die Pufferkapazität war so gross, dass während der Kupplungsreaktion die pH-Änderungen nicht mehr als 0,01 pH-Einheiten betrugen. Die ionale Stärke wurde entweder durch den Puffer selbst oder mit Zusatz von KCl eingestellt.

d) Temperatur. Alle Messungen wurden bei $0^\circ (\pm 0,2^\circ)$ durchgeführt. Bei höherer Temperatur (z. B. 20°) sind die Nebenreaktionen, z. B. Verlust an Diazokomponente durch Zersetzung, zu gross. Obwohl aus anderen Gründen, z. B. der leichteren und genaueren pH-Messung, Raumtemperatur vorzuziehen gewesen wäre, arbeiteten wir wegen der Empfindlichkeit der Diazokomponente bei 0° .

e) pH-Messung. Im sauren Bereich fanden *Beckman*-Normal-Glaselektroden, im alkalischen Gebiet *Beckman*-E-Glaselektroden Verwendung. Als Bezugselektrode diente eine bei 0° gesättigte Kalomelektrode. Zur Messung wurde ein Metrohm pH-Meter, Typ E 148 C, benützt.

Wir bezogen uns auf einen Hydrogencarbonat-Carbonatpuffer nach *Bates* von pH = 10,32 bei 0° . Das richtige Ansprechen der Glaselektrode bei höherem pH wurde nach *Harned & Owen*¹⁾, Tabellen 15–1–1 und 15–2–1 A, mit Laugepuffern verglichen: 0,01-m. NaOH in KCl-Lösung, $\mu = 0,7_3$, pH berechnet 12,69, gefunden $12,6_8 \pm 0,03$; 0,0256-m. NaOH, $\mu = 0,7_3$, pH berechnet 13,09, gefunden $13,1_4 \pm 0,05$. Die Einstelldauer betrug 10–30 Min.

f) Messung der Dissoziationskonstanten der Kupplungskomponenten. Es wurden CO_2 -freie Lösungen von 0,100-n. NaOH und $4 \cdot 10^{-3}$ -m. Naphtholsulfosäure hergestellt und mit KCl zu einer ionalen Stärke von $0,7_3$ ergänzt. Es wurden verschiedene Punkte der Neutralisationskurve ausgemessen. Die Konstanten der Naphtholsulfosäuren betragen bei 0° und $\mu = 0,7_3$: 1-Naphtol-4-sulfosäure: $\text{pK} = 8,1_8 \pm 0,05$; 2-Naphtol-6-sulfosäure: $\text{pK} = 9,2_0 \pm 0,05$; 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: $\text{pK} = 8,9_0 \pm 0,05$. Die Einzelwerte liessen sich mit grösserer Genauigkeit, $\pm 0,02$ Einheiten, reproduzieren. Wegen der diversen Fehlerquellen beim Messen bei 0° müssen wir trotzdem mit einer Fehlermöglichkeit von $\pm 0,05$ pH-Einheiten rechnen.

g) Messung der Dissoziationskonstanten der Diazokomponenten. Man verwendete CO_2 -freie Lösungen von 1,00 und 0,100-n. NaOH und von $4 \cdot 10^{-2}$ - bzw. $4 \cdot 10^{-3}$ -m. Diazokomponente. Es wurde mit KCl auf eine ionale Stärke von $\mu = 0,7_3$ eingestellt. Die Diazolösung ist in ihrem Puffergebiet sehr zersetzlich. Deshalb wird durch schnelles Mischen der Diazolösung, der vorher die nötige Menge KCl zugefügt worden ist, mit NaOH eine Lösung von bestimmtem Neutralisationsgrad hergestellt, deren pH sofort gemessen wird. Etwa eine Min. nach dem Mischen hat sich für wenige Min. ein konstantes pH eingestellt. Durch schnelles Rücktitrieren mit HCl der 1–2 Min. alten Pufferlösung lässt sich zeigen, dass in diesem Zeitraum kein messbarer Verlust an Diazokomponente eingetreten ist. Es wurden auf diese Art die Punkte der Neutralisationskurve genau gemessen, die nach Zugabe von 0,5, 1,0 und 1,5 Äquivalenten Lauge pro Mol Diazoverbindung erhalten werden. Aus diesen wurde der Wert $(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$ ermittelt.

Die Konstanten $(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$ der Diazokomponenten betragen bei 0° und $\mu = 0,7_3$: für Diazo-4-chlorbenzol: $11,6_1 \pm 0,05$; für Diazo-benzol-3-sulfosäure: $10,8_4 \pm 0,05$.

In einem Fall wurde auch die Umlagerung bei 20° gemessen, weil hier aus der pH-Messung nur geringe Fehler herkommen. Wir bezogen uns auf einen Hydrogencarbonat-Carbonatpuffer von *Bates*²⁾, dessen pH-Wert ohne Fehler: ($< 0,01$ pH-Einheiten) reproduziert werden konnte: Diazo-4-chlorbenzol-2-sulfosäure: $c = 4 \cdot 10^{-3}$ -n.; $\mu = 0,0022$; Temperatur: $20,0^\circ$.

% Neutralisation	25	50	75
pH	9,92	10,16	10,38
$(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$	10,17	10,17	10,17

$$\frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = 10,17 \pm 0,01.$$

1) *H. S. Harned & B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, New York 1943.

2) *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **45**, 418 (1950).

h) Kinetische Messungen. Berücksichtigung des Verlustes an Diazokomponente: Es war nicht möglich, kinetische Messungen in stärker alkalischem Gebiet durchzuführen, ohne dass auch ein Teil der Diazokomponente zerstört wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Verlust an Diazo als Funktion des pH oder auch z. B. katalysiert durch die Kupplungskomponente eintritt. Der Verlust der Diazokomponente folgt einer komplizierten Reaktionsgleichung. Es ist nicht gerechtfertigt, bei jedem pH eine Reaktion 1. Ordnung dafür vorauszusetzen. Man kann aber, besonders im sauren Gebiet, wo die Zersetzung gering ist, eine Reaktion erster Ordnung für die Zerfallsgeschwindigkeit einsetzen¹⁾. Der Verlust an Diazokomponente musste berücksichtigt werden. Es wurde deshalb einerseits in bestimmten Zeitabständen die Menge des durch Kupplung gebildeten Azofarbstoffs, andererseits nach schnellem Durchkuppeln die Menge des gebildeten Farbstoffes samt der noch kupplungsfähigen Diazokomponenten bestimmt.

Ausführung der Messung: In einem Glasgefäß wird eine Lösung von Kupplungskomponente und Puffer (996 ml) bei 0° vorgelegt. Es werden unter lebhaftem Rühren 4,0 ml Diazokomponente in die Lösung eingeblasen. In bestimmten Zeitabständen wird der Reaktionslösung ein aliquoter Teil (80 ml) entnommen und in Salzsäure eingestürzt (10 ml 5-n. HCl). Es erfolgt hierbei ein momentaner Stillstand der Kupplung. Ein anderer Anteil der Reaktionslösung wird sehr schnell durchgekuppelt, indem ein bestimmtes Volumen zu einem Boraxpuffer gegeben wird. Es wird darauf geachtet, dass innerhalb von einer Minute mindestens 99% der Diazokomponente reagiert haben; notfalls wird dem Boraxpuffer zur Beschleunigung der Kupplung noch Kupplungskomponente zugesetzt. Nach ca. 10 Min. wird die boraxalkalische Lösung mit HCl sauergestellt. Es wird dann die Extinktion der beiden Farbstofflösungen im Lumetronkolorimeter, Mod. 402 E, bei einer passenden Wellenlänge bestimmt. Die Extinktionen ergeben die Konzentration an zu dem bestimmten Zeitpunkt gebildetem Azofarbstoff einerseits und die Konzentration an vorhandener Diazokomponente plus gebildetem Farbstoff andererseits. Ausserdem wird das pH der Reaktionslösung gemessen.

i) Auswertung der kinetischen Daten. Der grösseren Einfachheit wegen wurden die kinetischen Messungen mit solchen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt, dass die Reaktion nach 1. Ordnung ablaufen konnte. Im sauren Bereich wurde mit überschüssiger Kupplungskomponente gekuppelt. Die Gleichung (6) von Seite 1960 geht dann über in

$$\frac{d(Az)}{dt} = k_s' \cdot (D). \quad (7)$$

Aus dem gemessenen k_s' berechnen sich die Konstanten:

$$k_s = \frac{k_s'}{(K)} \quad \text{und} \quad k = \frac{k_s'}{[K]} = k_s \frac{(K)}{[K]}. \quad (8)$$

Im alkalischen Bereich wurde meist ebenfalls mit überschüssiger Kupplungskomponente gearbeitet. Dann ist wieder:

$$k_s = \frac{k_s'}{(K)} \quad \text{und} \quad k = \frac{k_s'}{(K) \cdot [ArN_2^+]} = \frac{k_s}{[ArN_2^+]}. \quad (9)$$

Wenn im alkalischen Gebiet mit überschüssiger Diazolösung gearbeitet wird, lautet die kinetische Gleichung:

$$\frac{d(Az)}{dt} = k_s'' \cdot (K); \quad (10)$$

daraus findet man:

$$k_s = \frac{k_s''}{(D)} \quad \text{und} \quad k = \frac{k_s''}{[ArN_2^+]} = \frac{(D)}{[ArN_2^+]} \cdot k_s. \quad (11)$$

¹⁾ Hch. Zollinger, Helv. **36**, 1733 (1953).

Im pH-Bereich maximaler Kupplungsgeschwindigkeit ist $(K) = [K]$ und $(D) = [ArN_2^+]$; in diesem Gebiet ist auch $k_s = k$. Es können aber $[ArN_2^+]$ und $[K]$ nur dann gleichzeitig in maximaler Konzentration vorhanden sein, wenn die beiden Puffergebiete mindestens 3 pH-Einheiten Differenz haben. Im sauren Gebiet, wo kein grösserer Diazoverlust eintritt, kann die Konstante 1. Ordnung auf die übliche Weise ermittelt werden. Für Messungen im alkalischen Gebiet muss aber der Diazoverlust mitberücksichtigt werden. Für ein bestimmtes Zeitintervall wird der Mittelwert der Summe von freier Diazokomponente plus gebildetem Farbstoff, E_m , und der Zuwachs an Farbstoff, ΔE , gemessen. Aus diesen Daten wird die Konstante 1. Ordnung berechnet:

$$k_s' = \frac{2,303}{\Delta t} \log \frac{E}{E - \Delta E} \quad (12)$$

Δt = Zeitintervall in sec.

$E = E_m - E_a$.

E_a = Farbstoffmenge zu Beginn des Zeitintervalls.

Experimentelle und rechnerische Gründe führen dazu, nur den ersten Teil der Reaktion auszuwerten, z. B. für eine Konstante $k_s' = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ den Bereich zwischen 0 und 5 Min.

Zur rechnerischen Auswertung werden die gefundenen Extinktionen in einer graphischen Aufstellung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer aufgetragen und daraus die Werte von E_a und E_m ermittelt.

Beispiel einer Messung im sauren Bereich, Kupplung Diazo-Metanilsäure auf Schäffer-Salz: Reaktionslösung: Essigsäure 50 ml 1,0-n.; Natriumacetat 50 ml 1,0-n.; KCl 50,4 g; Schäffer-Säure, Na-Salz, $5 \cdot 10^{-3}$ Mol; Diazo-Metanilsäure 4,0 ml $5 \cdot 10^{-3}$ -m.; mit H_2O zu 1000 ml ergänzt.

Kinetische Daten:

t (sec)	Extinktionen ($\cdot 1000$)	
	Gebildeter Farbstoff	Diazokomponente + gebildeter Farbstoff
30	18	
60		498
120	36,4	
150		494
240	60,8	
270		478
480	100,4	
510		479
900	162,4	

Die Extinktionswerte sind auf gleiche Schichtdicke umgerechnet. Es wurde mit verschiedener Schichtdicke gemessen, um bei den wechselnden Farbstoffkonzentrationen immer im Bereich grosser Messgenauigkeit des Kolorimeters zu bleiben. pH der Reaktionslösung = 4,6₈ ($\pm 0,05$) (0,0°); Konzentration an Naphtolat = $1,51 \cdot 10^{-7}$ -m.

Berechnung von k_s' aus der graphischen Darstellung, z. B. Zeitintervall 90 zu 330 sec, $E_m = 479$, $E_a = 30$, $\Delta E = 47$, $k_s' = 4,60 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; k_s' (mittel) = $4,50 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; $k = 2,9 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \pm 0,3 \cdot 10^3$ aus Fehler der pH-Messung bei der Kupplung; $\pm 0,3 \cdot 10^3$ aus Fehler der pK-Bestimmung der Kupplungskomponente.

Beispiel einer Messung im alkalischen Bereich, Kupplung Diazo-Metanilsäure auf Schäffer-Salz: Reaktionslösung: 26 ml NaOH 1,0-n.; Schäffer-Säure, Na-Salz, $6 \cdot 10^{-3}$ Mol; KCl 51,4 g; Diazo-Metanilsäure (0,45-n. an NaOH) 5,0 ml $5 \cdot 10^{-3}$ -m.; mit H_2O zu 1000 ml ergänzt.

Kinetische Daten:

t (sec)	Extinktionen ($\cdot 1000$)	
	Gebildeter Farbstoff	Diazokomponente + gebildeter Farbstoff
30	26,4	
60		636
120	55,2	
150		622
240	90,4	
270		606
420	138	
450		585
720	202	
750		564

pH der Reaktionslösung = 13,08 ($\pm 0,05$) (0,0⁰). Konzentration an Naphtolat = $6,0 \cdot 10^{-3}$ -m.

Berechnung von k_s' aus der graphischen Darstellung, z. B.: Zeitintervall 60 zu 240 sec, $E_m = 622$, $E_a = 38$, $\Delta E = 55$, $k_s' = 5,48 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$; k_s' (mittel) = $5,55 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$; $(\text{ArN}_2^+)/(\text{D}) = 3,31 \cdot 10^{-5}$; $k = 2,7 \cdot 10^3 \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$; $\pm 0,7 \cdot 10^3$ aus Fehler der pH-Messung bei der Kupplung; $\pm 0,7 \cdot 10^3$ aus Fehler der pK-Bestimmung der Diazokomponente.

i) Fehlerquellen. *Kolorimetrische Messungen*: Durch graphische Darstellung der Extinktionsdaten in Funktion der Zeit gelingt es, experimentelle Fehler innerhalb der einzelnen Bestimmungen auszugleichen. Der Fehler der kolorimetrischen Messungen kann deshalb neben den übrigen vernachlässigt werden.

pH-Messung: Die grössten Fehler kommen von der pH-Messung bei der Kupplung und bei der pK-Bestimmung.

pK-Bestimmung der Kupplungskomponente: Oberhalb des Puffergebietes der Kupplungskomponente wird die Naphtolatkonzentration vom pH unabhängig, während sie im sauren Gebiet eine Funktion des pH ist. Für den Fehler bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich für das Beispiel der Kupplung von Diazo-Metanilsäure auf *Schäffer*-Salz folgendes Bild:

Analytische Konzentration *Schäffer*-Salz = $5 \cdot 10^{-3}$ -m.; pH der Lösung = 4,6₈; pH der Kupplungskomponente = 9,2₀; $k_s' = 4,5_0 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$.

ΔpK eingesetzt	0,00	+ 0,02	+ 0,05
Naphtolat konz. $\cdot 10^{-7}$ -m .	1,51	1,44	1,35
$k \cdot 10^3$	2,98	3,13	3,35
Fehler %	0	5	12

pK-Bestimmung der Diazokomponente: Im sauren Gebiet ist die Diazoniumionkonzentration unabhängig vom pH der Reaktionslösung. Innerhalb und oberhalb des Umwandlungsgebietes der Diazokomponente ist dagegen die Diazoniumionkonzentration in sehr starkem Masse vom pH der Lösung abhängig. Für das Beispiel der Kupplung von Diazo-Metanilsäure auf *Schäffer*-Salz wird folgendes Schema erhalten:

Analytische Konzentration *Schäffer*-Salz = $6 \cdot 10^{-3}$ -m.; analytische Konzentration Diazo-Metanilsäure = $2,5 \cdot 10^{-5}$ -m.; pH der Lösung = 13,0₈; pH der Umwandlung = 10,8₄.

ΔpK eingesetzt	0,00	– 0,02	– 0,05
$[ArN_2^+] \cdot (D) \cdot 10^{-5}$	3,31	3,02	2,63
$k \cdot 10^3$	2,77	3,05	3,48
Fehler %	0	10	26

Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion: Die Genauigkeit wird beeinträchtigt bei Reaktionen, die zu schnell oder zu langsam ablaufen. Beträgt die Halbwertszeit unter 5 Min., so entstehen grössere Fehler aus der Zeitmessung; ist die Halbwertszeit grösser als 30 Min., so ist bei alkalischen Messungen der Anteil der Nebenreaktionen zu gross, wodurch die Genauigkeit verringert wird. Wir haben deshalb versucht, die Reaktionsgeschwindigkeiten in den entsprechenden Grenzen zu halten, indem wir die Konzentration der Reaktionspartner entsprechend auswählten. Die Messungen waren aber in dem Gebiet der maximalen Kupplungsgeschwindigkeit zwischen den Puffergebieten des Naphtols und der Diazokomponente trotzdem nicht mit grosser Genauigkeit durchzuführen, weil dort die Reaktionsgeschwindigkeit bei den untersuchten Kupplungen gross ist. In stark saurem und stark alkalischem Gebiet liessen sich die Konzentrationen nicht immer so erhöhen, dass genügend grosse Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten wurden.

Nebenreaktionen: Die Nebenreaktionen beeinträchtigen die Genauigkeit. Im sauren bis schwach alkalischen Gebiet sind diese gering. In stärker alkalischem Gebiet sind die Nebenreaktionen in verschiedener Weise vom pH und von Zusätzen der Reaktionslösung abhängig, wodurch die Messungen im alkalischen Gebiet weniger genau werden als solche bei tiefen pH-Werten.

k) Resultate.

Diazokomponente	Kupplungskomponente	pH	k_s ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	k ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
Diazobenzol-3-sulfosäure	1-Naphtol-4-sulfosäure . .	4,5 ₈	$5,0_0 \cdot 10^{-1}$	$2,0_0 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	1-Naphtol-4-sulfosäure . .	12,1 ₆	3,5 ₈	$1,5_7 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	1-Naphtol-4-sulfosäure . .	13,2 ₁	$4,9_5 \cdot 10^{-2}$	$2,7_3 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6-sulfosäure . .	4,6 ₈	$9,2_0 \cdot 10^{-2}$	$3,0_5 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6-sulfosäure . .	5,7 ₁	$8,9_4 \cdot 10^{-1}$	$2,7_7 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6-sulfosäure . .	12,1 ₇	6,9 ₂	$3,1_7 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6-sulfosäure . .	13,0 ₈	$9,1_7 \cdot 10^{-2}$	$2,7_7 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6-sulfosäure . .	13,1 ₆	$6,1_2 \cdot 10^{-2}$	$2,6_7 \cdot 10^3$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	6,5 ₈	$5,9_7 \cdot 10^{-2}$	$1,2_6 \cdot 10$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	10,8 ₅	7,9 ₂	$1,6_4 \cdot 10$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	12,2 ₀	$9,7_3 \cdot 10^{-2}$	$3,9_2 \cdot 10$
Diazobenzol-3-sulfosäure	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	13,2 ₂	$5,5_3 \cdot 10^{-3}$	$2,0_0 \cdot 10^2$
Diazo-4-chlorbenzol . .	1-Naphtol-4-sulfosäure . .	4,5 ₅	$9,5_0 \cdot 10^{-2}$	$4,1_0 \cdot 10^2$
Diazo-4-chlorbenzol . .	1-Naphtol-4-sulfosäure . .	13,3 ₀	$2,5_0 \cdot 10^{-1}$	$5,3_4 \cdot 10^2$
Diazo-4-chlorbenzol . .	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	7,3 ₇	$1,0_8 \cdot 10^{-2}$	$3,8_3 \cdot 10^{-1}$
Diazo-4-chlorbenzol . .	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	10,2 ₀	$5,0_0 \cdot 10^{-1}$	$5,1_7 \cdot 10^{-1}$
Diazo-4-chlorbenzol . .	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	11,5 ₀	1,2 ₂	1,9 ₅
Diazo-4-chlorbenzol . .	2-Naphtol-6,8-disulfosäure	13,2 ₅	$1,4_8 \cdot 10^{-2}$	$2,8_2 \cdot 10$

Für die Konstanten, die bei tiefem pH gefunden wurden, ist eine Fehlermöglichkeit von $\pm 12\%$ aus der pK- und von $\pm 12\%$ aus der pH-Messung zu berücksichtigen, während auf der stark alkalischen Seite je 25% Fehlermöglichkeit einzusetzen sind.

Zusammenfassung.

Die Säurenatur des Diazoniumions wird diskutiert. Am Beispiel von p-Chlorphenyldiazoniumion und m-Sulfophenyldiazoniumion lässt sich zeigen, dass das Diazoniumion sich wie eine zweibasische Säure verhält, deren erste Dissoziationskonstante sehr viel kleiner ist als die zweite.

Es folgt daraus, dass das Diazoniumion beim Erreichen des Umlagerungsgebietes direkt in das normale Diazotat übergeht. Die Zwischenstufe, das Diazohydroxyd, wird dabei nur in verschwindend kleinem Anteil gebildet.

Die Abhängigkeit der Konzentration des Diazoniumions vom pH wird berechnet. Nach der Umlagerung ins Diazotat nimmt die Konzentration des Diazoniumions um 2 Zehnerpotenzen pro pH-Einheit ab.

Die Kupplungsgeschwindigkeit ist im Bereich von pH = 4,5 bis 13,2 proportional der Diazoniumionkonzentration, sie nimmt deshalb oberhalb des Gebietes der Diazo-Umwandlung ebenfalls um 2 Zehnerpotenzen pro pH-Einheit ab.

Das normale Diazotat kuppelt nicht, oder nur mit sehr geringer Geschwindigkeit. Da das Diazohydroxyd in Wasser nur in einem sehr geringen Anteil der gesamten Diazokomponente existieren kann, kann dessen eventuelles Kupplungsvermögen nicht nachgewiesen werden.

Analytische und wissenschaftliche
Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

231. Über weitere aus Calebassen isolierte quartäre Alkaloide.

11. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen¹⁾

von H. Asmis, E. Bächli, E. Giesbrecht, J. Kebrle, H. Schmid und P. Karrer.

(16. IX. 54.)

Die folgenden Ausführungen schliessen an unsere Abhandlung über die Isolierung der Alkaloide aus Calebassen an, welche in *Helv.* **35**, 1864 (1953) veröffentlicht worden war. Das Alkaloidgemisch jener Calebassen, die aus dem oberen Amazonas-Gebiet stammten, war mittels Papierchromatographie in 5 Hauptfraktionen T₅ bis T₁ unterteilt worden²⁾. Aus den Fraktionen T₅, T₄ und T₃ hatten wir 20 quartäre Calebassenalkaloide isoliert³⁾ (C-Alkaloid A, C-Alkaloid B,

¹⁾ 10. Mitteilung *Helv.* **37**, 553 (1954).

²⁾ *Helv.* **35**, 1866 (1952).

³⁾ Vgl. dazu auch *Helv.* **30**, 2081 (1947) (Aufarbeitung der „wasserlöslichen Reinekate“).