

Dementsprechend findet man nach Erhitzen der wässrigen Lösung (und auch der ätherischen) bei der Behandlung mit Wasserdampf im Destillate Stickstoffwasserstoffsäure und Jod, im Rückstande Jodsäure. Dass diese letztere Zersetzung des Triazojodids in wässriger Lösung in höherem Maasse stattfindet als die glatte Spaltung in Jod und Stickstoff, geht daraus hervor, dass unter diesen Bedingungen stets mehr als die Hälfte der berechneten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure (einmal 55 pCt., ein zweites Mal 62 pCt.) nach der oben beschriebenen Methode gefunden wurde.

Für die Ausführung dieser Versuche sage ich Hrn. Dr. M. Schümann meinen besten Dank.

#### 75. M. Schümann: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses und der salpetrigen Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Februar.)

Anschliessend an eine kürzlich in Gemeinschaft mit A. Hantzsch veröffentlichte Mittheilung: »Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses<sup>1)</sup>«, habe ich mittels der damals nur angedeuteten elektrischen Methode (Leitfähigkeitsbestimmungen) versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit des genannten Processes zu messen. Entsprechend der Reaktionsgleichung  $R \cdot NH_2 \cdot Cl + HNO_2 \longrightarrow R \cdot N_2Cl + 2H_2O$  war nämlich wegen des Ueberganges des sauren Systems (bestehend aus Anilinchlorhydrat und salpetriger Säure) in ein neutrales (Diazoniumchlorid) ein bedeutender Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten, und damit die Möglichkeit gegeben, mittels einer neuen Methode die früher mitgetheilten Resultate der colorimetrischen Messungen zu controlliren und zu erweitern. Es war früher nicht gelungen, die ersten Phasen des Processes zu verfolgen, weil die Messungen mit der betreffenden colorimetrischen Methode (Bestimmung der noch vorhandenen salpetrigen Säure nach Trommsdorf) zu viel Zeit beanspruchten. Dagegen kann man Einstellungen mit Telephon auf der Wheatstone'schen Brücke fast auf die Secunde genau machen und dadurch trotz der sehr grossen Reaktionsgeschwindigkeit die Zeitfehler viel mehr einschränken. Die nächstliegende Aufgabe war, die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei Diazotirung verschiedener Amine nach der elektrischen Methode zu vergleichen; da nämlich die substituirten Anilinchlorhydrate eine Affinitätsconstante von annähernd der gleichen Grössenordnung haben (wenn man von einigen stark negativ substituirten absieht) und die in der Reaction entstehenden Diazoniumsalze fast genau die gleiche Leitfähigkeit<sup>2)</sup> zeigen, so wird die Gesamt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1691.

<sup>2)</sup> Hantzsch, diese Berichte 28, 1789.

leitfähigkeit des im Sinne der Pfeilrichtung reagirenden Systems:  $R \cdot NH_3 \cdot Cl + HNO_2 \rightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2O$  nur unwesentlich von dem Radical des Aniliniumsalzes abhängen, und somit wird auch der Rückgang der Leitfähigkeit im Verlaufe des Processes bei Anwendung verschiedener Aniliniumsalze annähernd der gleiche sein. Das Experiment bestätigte diese Annahme vollauf, und es konnte der früher aufgestellte Satz bestätigt werden, »dass sich alle aromatischen Amine merklich gleich schnell diazotiren«.

Schwieriger gestaltete sich die Frage nach der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeitsconstanten. Bei den früher mitgetheilten colorimetrischen Messungen konnte die Hydrolyse des Anilinsalzes und die Dissociation der salpetrigen Säure durch überschüssige Salzsäure aufgehoben werden; man hatte somit einen reinen Process zweiter Ordnung und konnte die Geschwindigkeitsconstante nach der Gleichung  $C = \frac{x}{a(a-x)t}$  berechnen. Für die Leitfähigkeitsbestimmungen war überschüssige Salzsäure störend; denn es würde der Abfall der Leitfähigkeit bei zurückgedrängter Hydrolyse des Chlorhydrats und Dissociation der salpetrigen Säure nicht mehr deutlich hervortreten.

Andererseits glaubte ich anfänglich, es müsse gelingen, aus den gefundenen Leitfähigkeiten in einfacher Weise die jeweilig umgesetzten Mengen zu berechnen, unter der Annahme nämlich, dass die salpetrige Säure, als sehr schwacher Elektrolyt, gegen die durch hydrolytische Spaltung auftretende Salzsäure zu vernachlässigen sei. Es wurden deshalb Messungen der Leitfähigkeit der salpetrigen Säure und Bestimmung ihrer Affinitätsconstanten nothwendig, da Angaben hierüber bisher nicht vorliegen<sup>1)</sup>. Die unter besonderen Vorsichtsmaassregeln (s. u.) angestellten Messungen ergaben für die salpetrige Säure eine Affinitätsconstante  $K = 0.045$ ; sie ist also doppelt so stark wie Ameisensäure ( $K = 0.021$ ) und fast genau so stark wie *p*-Nitrobenzoesäure ( $K = 0.040$ ); unter den bekannten anorganischen Säuren besitzt sie kein Analogon. Aus dieser Grösse des *K*-Werthes der salpetrigen Säure musste eine merkliche Zurückdrängung der Hydrolyse des Anilinsalzes gefolgert werden, und somit war es unmöglich,

<sup>1)</sup> Zwar liegen indirecte Messungen vor: Kieseritzky (Z. phys. Chem. 28, 421) glaubt für Quecksilbernitrit die Stickstoff-Quecksilber-Bindung nachgewiesen zu haben, und folgert daraus, dass salpetrige Säure entsprechend eine Imidverbindung ist. Diese Ansicht nun ist sicher widerlegt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Quecksilbernitrits durch H. Ley und Kissel (diese Berichte 32, 1363); danach ist Quecksilbernitrit in wässriger Lösung nicht unbeträchtlich elektrolytisch dissociirt, enthält also sicher die Ionen des Sauerstoffsalzes  $Hg(ONO)_2$ . Ausserdem haben genannte Autoren die interessante Thatsache gefunden, dass die Quecksilbersalze vieler Säuren

die Leitfähigkeit des Systems additiv aus den Componenten zu berechnen. Eine rechnerische Verwendung der gefundenen Leitfähigkeiten wurde daher nicht versucht.

### Elektrische Messungen der Diazotirungsgeschwindigkeit.

Wegen der sehr grossen Reaktionsgeschwindigkeit war hier, wie schon bei den früheren colorimetrischen Versuchen, eine hohe Verdünnung anzuwenden und rasch zu operiren. Als Versuchstemperatur eignete sich 20° am besten, annähernd die Zimmertemperatur, da so am sichersten Temperaturfehler beim Pipettiren vermieden werden konnten. Von den zu untersuchenden Aminen wurden  $\frac{1}{500}$ -n. Lösungen der salzsauren Salze plus ein Mol.-Gew. Salzsäure hergestellt, dazu  $\frac{1}{500}$ -n. Lösung von Natriumnitrit. Von den im Thermostaten auf 20° vorgewärmten Lösungen wurden stets je 10 ccm in das Widerstandsgefäss pipettirt. So konnte der Beginn der Reaction freilich nicht scharf fixirt werden, da das Ausfliessen der Pipette 40 Secunden dauerte; doch wurde stets vom vollendeten Ausfliessen die Zählung begonnen. Einstellungen auf der Brücke wurden anfangs von Minute zu Minute gemacht, später in grösseren Intervallen. In der folgenden Tabelle sind die bei der Diazotirung sechs verschiedener Amine beobachteten specifischen Leitfähigkeiten multiplicirt mit  $10^6$  aufgezeichnet; der Werth für Chlornatrium ist überall abgezogen.

System:  $R \cdot NH_3Cl + HNO_2 \rightarrow RN_2Cl + 2H_2O$ ; Werthe von  $\lambda \cdot 10^6$ .

Zeit	2'	3'	4'	5'	10'	20'	30'	60'	100'	Endwerth	
<i>p</i> -Anisidin .	230	223	217	212	192	172	160	143	133	102	constant
<i>p</i> -Toluidin .	241	232	225	219	197	175	163	144	134	114	constant
<i>p</i> -Bromanilin	244	235	228	221	199	177	165	150	146	146	constant
Anilin . . .	237	230	223	217	197	176	165	152	145	—	wieder ansteigend
<i>o</i> -Toluidin .	231	224	218	212	194	177	170	169	—	—	wieder ansteigend
$\psi$ -Cumidin .	240	230	224	217	200	179	171	164	—	—	wieder ansteigend

ihrer Leitfähigkeit nach sich ebenso ordnen, wie die betreffenden Säuren selbst, speciell dass Quecksilbernitrit ungefähr die gleiche Leitfähigkeit besitzt wie Quecksilberacetat, und sind deshalb geneigt, beiden Säuren die gleiche Constante zuzuschreiben. Wegen der Tautomerie des Quecksilbernitrils kann nun dieser Schluss nicht ohne Weiteres gezogen werden, weil möglicher Weise in wässriger Lösung ein Gleichgewichtszustand der beiden Formen  $Hg(NO_2)_2 \rightleftharpoons Hg(O \cdot NO)_2$  vorliegt, von denen nur eine,  $Hg(O \cdot NO)_2$ , Ionen liefern und die Leitfähigkeit bedingen würde.

In dieser Tabelle sind die Amine geordnet nach der Vollständigkeit, mit der sie unter den gegebenen Bedingungen diazotirbar sind. Völlig glatt diazotirbar, d. i. ohne dass Nebenreactionen auftreten, sind von den angezogenen nur *p*-Anisidin und *p*-Toluidin. Beim Anilin, *o*-Toluidin,  $\psi$ -Cumidin wird der Abfall der Leitfähigkeit schon frühzeitig gehemmt, und zwar in allen 3 Fällen, weil die betreffenden Diazoniumsalze bei 20° schon langsam gespalten werden nach:  $\text{RN}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{R.OH} + \text{HCl} + \text{N}_2$ ; es wird also durch diesen secundären Process die durch Diazotirung verbrauchte Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Unter dieser Wirkung fällt die Leitfähigkeit bis zu einem Minimum, um dann wieder bis zu derjenigen des Systems  $\text{R.OH} + \text{HCl}$  anzusteigen.

Genau die gleiche Erscheinung ruft die Diazoamidobildung hervor; auch durch diese secundäre Reaction wird wiederum 1 Molekül Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Während jedoch bei der Phenolspaltung das primäre Reactionsproduct, das Diazoniumsalz, mit der Zeit vollständig vernichtet wird, tritt bei der secundären Diazoamidobildung eine Concurrrenz um das jeweilig noch vorhandene Anilinchlorhydrat ein, wodurch dieser Nebenprocess in gewissen Schranken gehalten wird und zu einem Gleichgewichtszustand führt, nachdem das Anilinsalz völlig umgesetzt ist. Das Beispiel des *p*-Bromanilins zeigt diese Verhältnisse; die Leitfähigkeit fällt bis zur 30. Minute in normaler Weise und wird nach 100 Minuten constant.

Während nun beim *p*-Bromanilin der Diazoamidokörper (nach den früheren Messungen) nur in wenigen Procenten auftritt, bildet dieser das Hauptproduct bei der Diazotirung der beiden Naphtylamine. Bereits beim Mischen ihrer Chlorhydrate mit Natriumnitrit tritt Rothfärbung ein, und nach wenigen Minuten fallen beträchtliche Mengen der Amidoazoverbindung aus.

Folgende Werthe für  $\lambda \cdot 10^6$  wurden beobachtet:

	2'	3'	4'	5'	10'	30'	90'	120'
$\alpha$ -Naphtylamin . . . .	251	248	237	233	217	200	196	198
$\beta$ -Naphtylamin . . . .	248	246	245	245	—	—	—	—

Beim  $\alpha$ -Naphtylamin ist der Abfall der Leitfähigkeit schon von Anfang an verlangsamt, hält aber über eine Stunde an, während beim  $\beta$ -Naphtylamin schon nach 5 Minuten der niedrigste Punkt erreicht ist, von welchem an die Leitfähigkeit wieder steigt.

Dass beim *p*-Anisidin und *p*-Toluidin die Diazotirung wirklich vollständig verläuft, geht daraus hervor, dass der nach ca. 4 Stunden beobachtete Endwerth (der noch viele Stunden constant blieb) von

der Grössenordnung der einfach substituirten Diazoniumsalze<sup>1)</sup> ist; so findet man z. B. für *p*-Bromanilin  $\mu_{1000}$  bei 20° annähernd gleich 100, während die Diazotirung von *p*-Anisidin und *p*-Toluidin die Endwerthe 102 resp. 114 ergab. Obgleich nun bei den 4 anderen, untersuchten Anilinbasen der Rückgang der Leitfähigkeit nicht bis zum theoretischen Endwerth führte, zeigen doch alle 6 Amine in den ersten Stadien eine durchgehende Gleichmässigkeit im Abfall der Leitfähigkeit und daher im Reactionsverlauf, der besser hervortritt, wenn man diese Rückgänge in Zeitabschnitten bis zur 20. Minute, da secundäre Einflüsse noch zurücktreten, zusammenstellt. Die Tabelle zeigt, dass alle untersuchten Amine annähernd den gleichen Rückgang in gleichen Zeitabschnitten erleiden.

Die auftretenden Abweichungen können nur Versuchsfehler sein, weil sie nicht mit der Zeit anwachsen, sondern gleichmässig auf die Zeitabschnitte vertheilt sind.

Abfall der Leitfähigkeiten in Einheiten von  $\lambda \cdot 10^6$ .

Minuten	1—2	2—4	3—4	4—5	5—10	10—20	2—10	2—20
<i>p</i> -Anisidin . . . . .	11	13	6	5	20	20	38	70
<i>p</i> -Toluidin . . . . .	10	16	7	6	22	22	44	66
<i>p</i> -Bromanilin . . . . .	12	16	7	7	22	22	45	67
Anilin . . . . .	10	14	7	6	20	21	40	61
<i>o</i> -Toluidin . . . . .	10	13	6	6	18	17	37	(54)
$\psi$ -Cumidin . . . . .	10	16	7	6	17	21	40	61

Am besten stimmen die 3 ersten Amine überein, während bei den 3 letzten sich in gewissem Grade doch schon die geringe Beständigkeit der betr. Diazoniumsalze bemerklich macht. Jedenfalls ergibt sich aus den angeführten Messungen auf's Neue mit Sicherheit der Schluss, dass sich Aniliniumsalze gleich schnell diazotiren, so lange eine secundäre Störung des Processes ausgeschlossen ist. Während dieser Satz für den Fall der völlig durch überschüssige Salzsäure zurückgedrängten Hydrolyse wohl streng richtig ist, erleidet er eine Einschränkung für den Fall der Abwesenheit überschüssiger Säure dahin, dass die in Frage kommenden Basen gleich stark sein müssen. In welcher Weise die hydrolytische Dissoziationsconstante ( $\alpha$ ) den Verlauf des Processes beeinflusst, erkennt man, wenn man die Reaktionsgleichung aufstellt.

Da der hydrolytisch gespaltene Antheil des Anilinsalzes sich an der Reaction nicht theiligt<sup>2)</sup>, so sind, wenn man die äquivalente Anfangsconcentration von Aniliniumsalz und salpetriger Säure  $a$ , die

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 28, 1739.

<sup>2)</sup> Hantzsch u. Schumann, diese Berichte 32, 1691.

zur Zeit  $t$  umgesetzte Menge  $x$  nennt, die wirksamen Mengen zur Zeit  $t$ :



daraus folgt die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)^2 (1 - \alpha) k,$$

wobei die Rückdrängung der Hydrolyse durch die salpetrige Säure nicht ausgedrückt ist. Ob jedoch die Neigung der Anilinbasen zur Diazoamidobildung allein von dem Betrage der hydrolytischen Spaltung ihrer Salze abhängt und nicht etwa auch durch constitutive Unterschiede beeinflusst wird (vielleicht bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin?), bleibt dahingestellt.

#### Leitfähigkeit und Affinitätsconstante der salpetrigen Säure.

Grundbedingung war die Beschaffung eines einwandfreien Natriumnitrits. Käufliches, kalifreies Natriumnitrit wurde mehrfach aus Wasser mit Alkohol und Aether fractionirt ausgefällt, bis ein Präparat erhalten wurde, welches gemäss Titration mit Permanganat 99.9-procentig, also frei von Nitrat und Carbonat war. Obgleich die Leitfähigkeit des Natriumnitrits bereits von Roczkowsky und Niementowsky gemessen wurde, erschien eine Wiederholung der Versuche doch wünschenswerth, da genannte Autoren keine Angaben über die Reinheit ihres Präparates machen. Folgende Werthe der molekularen Leitfähigkeit wurden bei  $25^\circ$  erhalten (die Zahlen, von den citirten Autoren erhalten, sind in Klammern beigefügt).

$\text{NaNO}_2$  bei  $25^\circ$ ; spec. Leitfk. des Wassers ( $1.5 \cdot 10^{-10}$ ) abgezogen.

$\nu$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta_{1024-32}$
$\mu$	(103.2)	(105.6)	(108.5)	(111.3)	(114.1)	(117.5)	(14.3)
$\mu$	102.0	104.4	107.2	109.6	110.8	113.0	11.0
$d$	14.	11.	8.	6.	4.	3.	
$\mu_\infty$	116	115.4	115.2	115.6	114.8	116.0	

Die Rubrik unter  $\nu d$  bezeichnet nach Ostwald die Werthe  $\mu_\infty - \mu_\nu$  für Neutralsalze, unter ihr stehen die aus  $\mu_\nu + d$  gefundenen Werthe für  $\mu_\infty$ , welche bis  $\mu_{1024}$  gute Uebereinstimmung aufweisen und deren Mittel ist:  $\mu_\infty = 115.5$ . Der Werth von  $\Delta_{1024-32}$  ist um wenig grösser als der für Chlornatrium; das Salz kann nur minimal hydrolytisch sein, zumal es, wie von H. Ley<sup>1)</sup> kürzlich beschrieben, in kohlen-säure-freiem Wasser gelöst, gegen empfindliche Lakmuslösung eben sichtbar alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral reagirt.

Die Werthe von Roczkowsky und Niementowsky liegen, namentlich in den grösseren Verdünnungen, höher, und ergeben demgemäss einen grösseren Werth für  $\Delta_{1024-32} = 14.3$ .

<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. 30, Heft 2.

Diese wohl sicher zu hohen Zahlen sind vielleicht auf ein nicht völlig reines Salz zurückzuführen.

Da nun für  $\text{NaNO}_2$  gefunden wurde:  $\mu_\infty = 115.5$  ergibt sich für das Anion  $\text{NO}_2$ :  $a' = 115.5 - 49 = 66.5$ ; hieraus für salpetrige Säure:  $\mu_\infty = a' + a' = 66.5 + 325 = 391.5$ .

Die Leitfähigkeit der salpetrigen Säure selbst wurde bestimmt durch Messung des Systems:  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HNO}_2$ . Diese Bestimmungen waren freilich nicht von  $v = 32$  anfangend ausführbar, weil an den Elektroden eine rapide Oxydation der salpetrigen Säure stattfand; bei  $v = 256$  war die Oxydation nur noch ganz schwach bemerklich, und bei  $v = 512$  blieb die Leitfähigkeit schon längere Zeit völlig constant. Es wurden daher Messungen in der Verdünnung 512, 1024, 1536 ausgeführt, wie folgt.

Für jede Verdünnung wurden die erforderlichen Lösungen von Natriumnitrit und Salzsäure (die genau die Ostwald'schen Leitfähigkeits-Werthe ergaben) besonders hergestellt, auf  $25^\circ$  vorgewärmt, äquivalente Mengen in einen Glaskolben pipettirt, gemischt und sofort im Widerstandsgefäß gemessen. Nach Abzug des  $\text{NaCl}$ -Werthes wurde gefunden:

$\text{HNO}_2$ bei $25^\circ$ ; $\mu_\infty = 391.5$					
$v$	$\mu_1$	$k_1$	$\mu_2$	$k_2$	
512	151.2	0.00047	150.1	0.00046	} $K = 0.045$
1024	190.5	0.00045	187.5	0.00043	
1536	217.0	0.00045	—	—	

Controllversuche durch Messung des Systems:  $\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$ , gelangen nicht, da bei der langsamen Umsetzung eine theilweise Oxydation der salpetrigen Säure unvermeidlich war.

## 76. Eugen Bamberger und Adolf Hill: Directe Oxydation von Jodarylen.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nachdem das neue, von Caro entdeckte Oxydationsmittel<sup>1)</sup> zur unmittelbaren Verwandlung des Anilins in  $\beta$ -Phenylhydroxylamin vortreffliche Dienste geleistet hatte<sup>2)</sup>, ist seine Anwendbarkeit — mit freundlicher Einwilligung des Hrn. Hofrath Caro — nach verschiedenen Richtungen im hiesigen Laboratorium studirt worden. So hat

<sup>1)</sup> Ztschr. für angew. Chem. 1898, 845.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1675.