

Fehlerquellen ihrer Methode die Dissociationsverhältnisse in den Legierungen nicht erkennen.

Besondere Beachtung verdient es, dass auch die Farbe der Legierungen nicht bei den Formeln  $\text{CuZn}_2$  und  $\text{CuZn}$ , sondern bei den Aenderungen der Lösungstensionen entsprechenden Zusammensetzungen starke Aenderungen erleidet. Bis zu einem Gehalt von 40 pCt. Cu sind nämlich die Legierungen grau wie Zink, bis zu einem Gehalt von 60 pCt. Cu röthlich-gelb, und erst oberhalb dieser Zusammensetzung zeigen sie die dem Messing eigenthümliche, rein gelbe Farbe.

Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. Th. Paul, auf dessen Veranlassung ich diese Untersuchungen ausgeführt habe, bin ich für sein stetes Interesse zu grösstem Danke verpflichtet.

#### 384. Carl Schwalbe: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids.

(Eingegangen am 2. Juni 1905.)

Vor einigen Jahren haben John Cannell Cain und Frank Nicoll<sup>1)</sup> die Zersetzungsgeschwindigkeit einer Reihe aromatischer Diazoverbindungen bestimmt und auf Grund eines grossen, experimentellen Materials eine Formel für die Ermittlung des Zersetzungsgrades aufgestellt. Diese Autoren sind nun der Meinung, dass man vermittelst ihrer Formel und mit Hilfe der von ihnen aufgestellten Tabellen im Stande sei, die Zersetzung einer Diazoverbindung während irgend eines Zeitraums und irgend einer Temperatur rechnerisch im voraus zu bestimmen. Es mag dies für völlig reine Diazoverbindungen zutreffen, für technische Diazolösungen bedürfen jedoch diese Behauptungen von Cannell Cain und Nicoll einiger Einschränkung. Die Autoren betonen freilich, dass sie es gerade im Interesse der Industrie der »Eisfarben« für nothwendig erachtet haben, die genauen Bedingungen kennen zu lernen, unter denen Diazoverbindungen unzersetzt bleiben. Indem sie jedoch allem Anschein nach von absolut reinen Basen ausgingen, haben sie einige Fehlerquellen übersehen, die

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 1412 [1902]. Weitere Literatur über Haltbarkeit von Diazolösungen vergl. Hirsch, diese Berichte 24, 324 [1891]. — Buntrock, Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie 1898, 608—609. — Chem. Centralblatt 1899, I, 313.

die Anwendbarkeit ihrer Formel für technische Zwecke fraglich erscheinen lassen.

Schon vor etwa 5 Jahren habe ich als Chemiker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gefunden, dass ein Gehalt der Diazolösungen an freier, salpetriger Säure die Haltbarkeit auf das ungünstigste beeinflusst. Wenn man nun überlegt, dass es technisch fast unmöglich ist, gerade mit der theoretischen Menge Nitrit bei der Diazotirung auszukommen<sup>1)</sup>, dass ferner, da das technische Nitrit schwankend im Gehalt und als hygroskopischer Körper sich leicht im Wirkungsgrade ändernd, schon deswegen im geringen Ueberschuss angewendet werden muss, wird man leicht einsehen, dass technische Diazolösungen stets freie, salpetrige Säure führen. Wird doch in den meisten Diazotirungsvorschriften die deutliche Jodkaliumstärkereaction direct vorgeschrieben. Freie, salpetrige Säure ist aber, wie aus den Zahlen der unten folgenden Tabelle über die Haltbarkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids hervorgeht, ein recht kräftiger Katalysator; die Wirkung tritt noch deutlicher hervor, wenn es sich um essigsäure Diazolösungen handelt. Diese Lösungen haben Cannell Cain und Frank Nicoll nicht in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen; gerade die Haltbarkeit essigsaurer Diazolösung — nur solche sind im allgemeinen zur Kuppelung brauchbar — ist aber technisch von grösstem Interesse.

Aber noch ein zweiter Factor bedingt grössere oder geringere Zeretzlichkeit der Diazolösungen. Es wird die Haltbarkeit merklich beeinflusst durch den Salzgehalt der Lösungen. Zwar haben Hausser und Muller<sup>2)</sup> die Vermuthung ausgesprochen, dass Neutralsalze von keinem beträchtlichen Einfluss seien; für ihre Anschauung spricht aber nur ein einzelner Versuch mit *m*-Diazotoluol. Wie die Firma Cassella & Co. in Frankfurt a/Main<sup>3)</sup> gefunden hat, vergrössert ein Salzzusatz die Haltbarkeit der Diazolösungen. In der Patentschrift wird allerdings hauptsächlich auf die der Diazotirung günstige, Temperatur erniedrigende Wirkung der Salze Werth gelegt. Wie aber ebenfalls aus der unten gegebenen Tabelle hervorgeht, übt der Salzgehalt auch bei der Aufbewahrung der Lösungen einen conservirenden

<sup>1)</sup> Um einer Bildung von Diazoamidoverbindung vorzubeugen, muss man Ueberschuss anwenden; auch ist man bei technischen Operationen gezwungen, mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Salzsäure, höchstens 3 Mol., auszukommen. Die citirten Autoren verwenden  $4\frac{1}{2}$  Mol.!

<sup>2)</sup> J. Hausser und P. Th. Muller, Bull. soc. chim. [3] 721 [1892].

<sup>3)</sup> H. Bucherer, Zeitschr. für Farben- u. Textil-Chemie 2, 225 [1903].

Einfluss aus. Bucherer<sup>1)</sup> hat bei einer Nachprüfung der Cassella'schen Angaben keine deutlich hervortretende Beeinflussung des Zersetzungsgrades durch Salze beobachten können. Vermuthlich hat er die salzsaure Lösung untersucht, bei der auch ich ein negatives Resultat erhielt. Bei der essigsäuren Lösung tritt jedoch der Nutzen eines Salzgehaltes klar hervor.

Die Haltbarkeit der Diazolösungen ist nach Hantzsch<sup>2)</sup> unabhängig von ihrer Concentration. Ich habe, wie ich noch diesen Erörterungen hinzufügen möchte, bei sehr zahlreichen Darstellungen technischer *p*-Nitranilin-Diazolösungen stets beobachtet, dass concentrirte Diazolösungen beträchtlich weniger haltbar sind, als verdünnte<sup>3)</sup>. Allerdings handelt es sich dabei um Concentrationsgrade, die weit über den im Laboratorium für die Bestimmung von Zersetzungsgeschwindigkeiten üblichen Gehalt im Liter hinausgehen. Es gelingt nämlich, Diazotirungen derartig auszuführen, dass die festen Diazoverbindungen direct herausfallen. Bringt man diese eben wieder in Lösung durch Wasserzusatz, so sind die resultirenden Lösungen sehr zersetzlich. Ich betone nochmals, dass es sich um technische, Salz und salpetrige Säure enthaltende Diazolösungen handelt, während Hantzsch seine Beobachtungen an Lösungen durchführte, die aus absolut reinen, festen Diazochloriden bereitet waren.

Der ausserordentlich beschleunigende Einfluss des Lichtes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazolösungen tritt nach meinen Beobachtungen bei salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeiten ganz besonders hervor. Da aber die Sonne als Lichtquelle zu unregelmässig in ihrer Wirkung und ausserdem noch diese durch Form und Dicke der Glasgefässe modificirt wird, habe ich von einer zahlenmässigen Bestimmung der Lichtwirkung abgesehen. Die Werthe der Tabelle sind alle bei Aufbewahrung im Dunkeln erhalten. Zur Beurtheilung der angegebenen Werthe sei betont, dass es möglich ist, aus sorgfältig gereinigtem Nitrosaminroth (*p*-Nitro-*anti*-diazobenzolnatrium) völlig von salpetriger Säure freie Diazolösungen herzustellen. Ueber deren Bereitung, sowie über die Versuchsanordnung — die Zahlen wurden titrimetrisch durch Kuppelung mit  $\beta$ -Naphtol bestimmt —, beabsichtige ich in der Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie ausführlich zu berichten.

<sup>1)</sup> Cassella & Co., Französisches Patent No. 323981. Vgl. Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 2, 225 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2525 [1900].

<sup>3)</sup> Die technische Erfahrung lehrt ferner, dass ein Gehalt der Diazolösung an freier Mineralsäure die Haltbarkeit günstig beeinflusst. Vgl. dagegen Hantzsch, loc. cit. 2525.

Gehalt im Liter in Grammen					Zeit in Stunden	Tem- peratur	Ab- nahme in Pro- centen	No. des Ver- suchs
Diazover- bindung	Freie Salzsäure	Freie HNO <sub>2</sub>	Natrium- acetat	Salz				
25	2	—	—	—	24	ca. 19 <sup>o</sup>	0.1	1a
25	2	—	—	90	24	19 <sup>o</sup>	0.45	1b
18	1.2	—	30	—	24	19 <sup>o</sup>	9.3	2a
18	1.2	—	30	60	24	19 <sup>o</sup>	4.1	2b
24.2	1.6	—	—	—	24	19 <sup>o</sup>	0.3	3a
24.2	1.6	0.19	—	—	24	19 <sup>o</sup>	1.0	3b
18	1.2	—	30	—	24	19 <sup>o</sup>	8.0	4a
18	1.2	0.19	30	—	24	19 <sup>o</sup>	15.8	4b
18	1.2	0.19	30	—	24	19 <sup>o</sup>	18.1	5a
18	1.2	0.19	30	60	24	19 <sup>o</sup>	11.8	5b
18	1.2	0.19	30	—	24	20 <sup>o</sup>	19.9	6a
18	1.2	0.38	30	—	24	20 <sup>o</sup>	31.1	6b

Zum Schlusse möchte ich nochmals hervorheben, dass alle Zahlenwerthe sich auf das *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid beziehen, und dass eine Verallgemeinerung der gewonnenen Ergebnisse, ihre Anwendung auch auf andere aromatische Diazolösungen, wohl höchst wahrscheinlich zulässig, experimentell aber weder durchgeführt noch beabsichtigt ist.

Darmstadt, 30. Mai 1905.

### 385. H. Ley: Ueber colloïdales Kupferoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Mai 1905.)

Colloïdale Hydroxyde bezw. Oxyde mehrwerthiger z. B. drei- und vier-werthiger Metalle sind durch Dialyse der Metallchloride oder besser der Metallnitrate<sup>1)</sup> in einigen Fällen leicht darstellbar. Dieses Verfahren setzt voraus, dass die Salze selbst in relativ concentrirter Lösung eine merkliche Hydrolyse in Säure und Base oder Säure und basisches Salz aufweisen. Da nun im allgemeinen die Hydrolyse der Salze niederwerthiger Metalle geringer ist als die höherwerthiger, so werden (mit einigen Ausnahmen) nach dieser Methode die colloïdalen Hydroxyde ein- und zwei-werthiger Metalle in einigermaassen grösseren Concentrationen schwierig herstellbar sein.

Derartige Verhältnisse scheinen bei Cuprisalzen vorzuliegen; wenn auch die Methoden zur Messung der Hydrolyse bei Cuprisalzen starker Säuren keine genauen Resultate geben, so weisen doch qualitative

<sup>1)</sup> Siehe besonders W. Biltz, diese Berichte 35, 4431 [1902].