

wahrscheinlich zu CS_2Br_4 vereinigen. Dieses reagirt dann wohl in folgender Weise weiter: $18 \text{CS}_2\text{Br}_4 = \text{C}_9\text{S}_4\text{Br}_4 + 2\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6 + 5\text{CBr}_4 + 26\text{SBr} + 5\text{Br}_2$. Theilweise wird das Tetrabromid vollständig zersetzt in Brom bezw. Bromschwefel und Kohlenstoff, welcher Letzterer in dem blauen Rückstand enthalten ist. Das Carbothiohexabromid und Tetrabromkohlenstoff lösen sich in dem Bromschwefel bezw. Brom auf und gehen so bei verhältnissmässig niedriger Temperatur über. Wird dieses Brom abdestillirt bezw. ausgetrieben, so siedet die Flüssigkeit — wie bemerkt — bedeutend höher, etwa bei der Siedetemperatur des Bromschwefels. Diese Flüssigkeit löst sich in Aether, woraus das Carbothiohexabromid durch Alkohol, der Tetrabromkohlenstoff aus dem Filtrat durch Wasser ausgefällt werden kann.

Ich gedenke, diese Reaction demnächst mit Selen und auch event. mit Tellur vorzunehmen, und behalte mir deshalb diese Versuche vor.

Königl. ung. chem. Central-Versuchsstation. Budapest.

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

Hrn. John Cannell Cain zur Entgegnung.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

In einer in Heft 11 dieser Berichte¹⁾ erschienenen Veröffentlichung beschäftigt sich Hr. John Cannell Cain mit einer kleinen Mittheilung, die ich über die Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids in Heft 9²⁾ gemacht habe. Ich hatte darauf hingewiesen, dass bei den Formeln für die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze ein, meinen Versuchen nach, wesentliches Moment nicht berücksichtigt worden ist. Wie meine Tabelle³⁾ zeigt, ist ein Gehalt der Diazolösung an freier, salpetriger Säure von ganz ausserordentlichem Einfluss auf die Haltbarkeit. Geringe Mengen wie 0.019 und 0.038 pCt. vermögen katalytisch zu wirken und eine bedeutende Beschleunigung des Zersetzungs Vorganges hervorzurufen. Mit diesem wesentlichen Inhalt meiner Arbeit beschäftigt sich Hr. Cain jedoch kaum in seiner Entgegnung. Er schreibt: »einen besonderen Einfluss der freien, salpetrigen Säure konnten wir durchaus nicht beobachten⁴⁾, und ferner: »Da ich indessen die Versuche des Hrn.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2511 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 2196 [1905].

³⁾ a. a. O. Seite 2199.

⁴⁾ a. a. O. Seite 2512.

Schwalbe nicht wiederholt habe, so will ich seinen Angaben nicht allzu bestimmt widersprechen¹⁾.

Eine Widerlegung meiner Versuche kann ich in diesen Aeusserungen nicht entdecken. Hr. Cain sucht nun meine Angaben dadurch zu entkräften, dass er die ausgezeichnete Uebereinstimmung seiner Zahlenwerthe, mit salpetrigsäurehaltigen Lösungen erhalten, mit denjenigen von Hantzsch, an absolut reinen Diazoverbindungen ermittelt, hervorhebt. Danach könnte also der Gehalt an freier, salpetriger Säure von keinem bemerkbaren Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit sein. Beide Autoren benutzten zur Bestimmung des Zersetzungsgrades die gleiche Methode: Messung des entwickelten Stickstoffquantums. Nach meiner Ueberzeugung lässt diese Methode nicht ohne weiteres einen Rückschluss zu auf das, worauf es für den Techniker allein ankommt, wieviel kuppelungsfähige Diazoverbindung nach einer bestimmten Zeit noch vorhanden ist. Für technische Zwecke werden also in erster Linie diejenigen Methoden maassgebend sein, die die Kuppelungsfähigkeit der sich zersetzenden Flüssigkeit prüfen. Nun ist freilich Hr. Cain der Ueberzeugung, dass die Methode der Titration mit kuppelnden Azocomponenten — in dem von mir allein behandelten Fall des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids das β -Naphtol — sehr ungenau ist. Hr. Cain schreibt²⁾: »Nicolli und ich erprobten die Methode, verliessen sie aber nach sorgfältigen Vorversuchen als unzuverlässig, obwohl der Eine von uns in dieser Methode durch Ausübung in der Technik eine mehrjährige Erfahrung besitzt«. Die mehrjährige Erfahrung kann auch ich für mich in Anspruch nehmen, da ich in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik während 5 Jahren fast täglich Gelegenheit hatte, derartige Titrationen durchzuführen. Ich weiss nicht, welche Diazoverbindung Hr. Cain mit β -Naphtol titirt hat und bei welcher er ungenaue Zahlen erhielt³⁾. Für das *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid behaupte ich jedenfalls, dass die Methode der Titration mit β -Naphtol allen, auch wissenschaftlichen Ansprüchen an Genauigkeit genügt, wie die nachfolgende eingehende Beschreibung zeigen wird:

In einem 3-Litergefäss (Becherglas oder besser Batterioglas »Stutzen«) werden 1.44 g sublimirtes β -Naphtol⁴⁾ mit 2 ccm concentrirter Natronlauge von 30–35 pCt. Gehalt versetzt, 10–20 ccm warmes Wasser hinzugefügt und bis zur völligen Lösung umgerührt. Nunmehr wird mit warmem (ca. 25–30°)

¹⁾ a. a. O. Seite 2517.

²⁾ a. a. O. Seite 2512.

³⁾ Die Auswahl der Componenten muss natürlich von Fall zu Fall getroffen werden!

⁴⁾ Merck-Darmstadt liefert ein absolut reines Präparat. Für vergleichende Versuche ist die absolute Reinheit übrigens nicht von grundlegender Bedeutung.

Wasser auf 2—2½ Liter verdünnt, mit Essigsäure bis zur sauren Reaction auf Lakmus angesäuert und ca. 50 g krystallisirtes Natriumacetat dazugegeben¹⁾. Bei diesem Verdünnungsgrade fällt das β -Naphthol aus der sauren Lösung nicht mehr aus. Aus einer Bürette lässt man dann die zu titirende Diazolösung unter tüchtigem Umrühren hinzufließen. Der in Wasser total unlösliche Farbstoff fällt fast augenblicklich — eine Wirkung des Salzzusatzes — aus. Nähert man sich mit dem Zusatz der Diazolösung dem muthmaasslichen Ende der Kuppelung, so beginnt man mit Tüpfelproben. Ein Tropfen der Farbstoffbrühe wird auf Filtrirpapier gebracht und der farblose Auslauf- raud mit Diazolösung betupft.

Tritt noch momentane Rothfärbung an, so ist weiterer Zusatz von Diazolösung in Mengen von 0.5 ccm nöthig. Ist aber die Rothfärbung undeutlich oder gar verschwunden, so filtrirt man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstoffbrühe ab, theilt das Filtrat in 2 Hälften, fügt zur einen 1 Tropfen Diazolösung, zur zweiten 1 Tropfen β -Naphthollösung. Auf weisser Unterlage kann man mit aller Schärfe sogar bei künstlicher Beleuchtung die Roth- oder Rosa- färbung beobachten. Man macht etwa 4—6 derartige Proben. Wird das Filtrat auch durch β -Naphthol roth, so ist das Ende der Reaction erreicht, das angewendete β -Naphthol ist völlig verbraucht, und die richtige Zahl von Cubikcentimetern Diazolösung liegt zwischen den zwei zuletzt gemachten Ablesungen. Man kann 0.1 ccm Diazolösung noch deutlich wahrnehmen.

Der Verlust von etwa 20 ccm bei der Probeentnahme macht bei 2 Litern keinen bemerkbaren Fehler; auch kann man bei Rothfärbung der Diazolösung die zweite Hälfte der Filtratprobe sparen, kommt also mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen aus. Bei einem Verbrauch von 100 ccm Diazolösung kann man bis etwa 99 ccm mit der Tüpfelprobe auskommen. Erst dann muss man Filtratproben entnehmen. In 2 Litern Flüssigkeit sind dann aber nur noch 0.0144 g β -Naphthol in 20 ccm Flüssigkeit, 0.000144 g β -Naphthol = 0.01 pCt.! Analog entsprechen den Ablesungen 99.9 und 100.1 Abweichungen von nur 0.1 pCt. Da 0.1 ccm bequem abgelesen und an dem Grade der Rothfärbung unterschieden werden kann, geht die Genauigkeit bis etwa 0.05 pCt.

Die Methode sollte also in Bezug auf ihre Genauigkeit auch zur Ableitung der Formel genügen. Bei dem von mir beobachteten Einfluss der salpetrigen Säure auf die Haltbarkeit handelt es sich aber garnicht um Zehntelprocente, sondern 15—30 pCt. Es wäre sehr zu wünschen, dass Hr. Cain seine so sorgfältigen, mühsamen und zahlreichen Versuche zur Feststellung einer Formel für die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Anwendung der beschriebenen Methode an derjenigen Diazoverbindung wiederholt, die unstreitig die technisch wichtigste ist, das *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Werden doch jährlich über 1 Million Kilogramm *p*-Nitranilin diazotirt und zur Kuppelung mit β -Naphthol auf der Faser verbraucht!

¹⁾ Man erkennt die saure Reaction auch schon am völligen Verschwinden der blauen Fluorescenz.

Wenn Hr. Cain als weiteren Beweis der Unzuverlässigkeit der technischen Titrirmethoden anführt, dass die von Hirsch gefundenen Zahlen, wenn man sie nach der Formel umrechnet, recht sehr von einander abweichen, so möchte ich entgegenen, dass eben diese Formel, ihre Richtigkeit für technische Verhältnisse, erst bewiesen werden muss, man also doch nicht diese Formel als Beweis für die Unrichtigkeit entgegenstehender experimenteller Daten ansehen kann!

Hr. Cain legt ferner grossen Werth darauf zu beweisen, dass er durchaus »technisch« gearbeitet habe mit technischem *p*-Nitranilin, mit technischem Nitrit. Er vergisst dabei nur, dass er im Laboratorium von ein und derselben Nitritlösung genau gleiche Cubikcentimeter-Zahlen zu ein und demselben *p*-Nitranilin hinzufügt, während im Grossbetriebe heute ein anderes *p*-Nitranilin, aus einer anderen »Partie« herstammend, als morgen und bald ein mehr, bald ein weniger wasserhaltendes Nitrit zur Anwendung kommt. Dadurch gelangt man aber zu wechselnden Mengen salpetriger Säure und damit zu wechselnder Haltbarkeit der Diazolösung. Es ist durchaus nicht verwunderlich, dass bei genau gleich bleibender Arbeitsweise der Einfluss der salpetrigen Säure nicht erkannt wurde, ihre Menge war eben ziemlich constant. Zudem hat Hr. Cain 4½ Mol.-Gew. Salzsäure angewendet, gerade der Ueberschuss an Salzsäure drängt aber die schädliche Wirkung der salpetrigen Säure, wie ich gleich zeigen werde, beträchtlich zurück. Man braucht bei richtiger Wahl der Concentrationsverhältnisse zur Diazotirung nur eine Kleinigkeit mehr als die theoretischen 2 Mol.-Gew. Wenn man in der Technik zuweilen beträchtlich mehr anwendet, so geschieht das, weil einmal eine Diazotirung bei Säureüberschuss sehr viel weniger heikel ist, und dann ferner, weil die Haltbarkeit der Diazolösung erhöht wird. Hr. Cain führt eine Anzahl Versuche mit Benzoldiazoniumchlorid an, die beweisen sollen, dass grössere oder geringere Säuremengen ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit sind. Ich möchte diesen Zahlen diejenigen der folgenden kleinen Tabelle entgegenstellen:

Diazover- bindung	Gehalt im Liter in Grammen				Zeit in Stdn.	Tem- peratur	Ab- nahme in Pro- centen	No. des Ver- suchs
	Freie Salzsäure	Freie salpetr. Säure	Natrium- acetat	Salz				
24.4	1.2	0.19	—	—	22	22°	6.8	7a
24.4	2.4	0.19	—	—	22	22°	1.5	7b
17.2	2.1	0.07	—	—	24	22°	0.84	8a
88.2	10.5	0.35	—	—	24	22°	2.4	8b
18.7	1.2	0.19	30	—	22	22°	50.8	9a
25.4	1.2	0.19	30	—	22	22°	54.6	9b

Man ersieht aus Versuch No. 7a und b die ausserordentlich günstige Wirkung des Salzsäureüberschusses. Für Schwefelsäure giebt Hr. Cain die günstige Wirkung zu, versucht jedoch, diese durch Affinität der Säure zum Wasser, wodurch die normale Reaction des Diazosalzes mit dem Wasser beeinträchtigt werde, zu erklären. Für Salzsäure ist diese Erklärung aber wohl nicht stichhaltig.

Eine grosse Zahl von Versuchen hat mein Herr Gegner angeführt, um darzuthun, dass die Gegenwart von Natriumacetat ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Bereitet man sich zwei Diazolösungen gleicher Concentration, deren eine jedoch mit Natriumacetat versetzt ist, so kann man sich schon durch den Augenschein von dem höheren Zersetzungsgrade der acetathaltigen Lösung überzeugen. Nicht ohne Grund findet sich in allen Diazotirvorschriften der grossen Farbenfabriken der Vermerk, dass man der mineral-sauren Lösung erst unmittelbar vor dem Gebrauch Natriumacetat zusetzen dürfe. Die in meiner ersten Mittheilung gegebene Tabelle zeigt zur Genüge zahlenmässig die ausserordentlich beschleunigte Zersetzung.

Bezüglich des Einflusses der Concentration liegt die Sache ähnlich. Die wissenschaftliche Forschung hat ergeben, dass die Concentration ohne Einfluss ist; dem gegenüber steht aber die technische Erfahrung, dass hoch concentrirte Diazolösungen zu rascher Zersetzung neigen. Weil ich für diese Widersprüche in dem bisher für bedeutungslos angesehenen Gehalt an salpetriger Säure einen möglichen Grund zu erkennen glaubte, habe ich diesen Punkt zur Sprache gebracht. Die Versuche No. 8 und 9 der oben gegebenen Tabelle beweisen meine Behauptung.

Bezüglich der von Hrn. Cain beigebrachten Zahlen über gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze verschiedener Säuren möchte ich vor der Hand nur constatiren, dass die technische Erfahrung auch in diesem Punkte sich nicht mit dem Ergebniss der Cain'schen Versuche im Einklang befindet. Die Ursache der mangelnden Uebereinstimmung wird, wie ich oben ausführte, wohl in der Untersuchungsmethode liegen.

Wie ich zum Schluss zusammenfassend noch einmal betonen möchte, wird die Haltbarkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids verringert

1. durch den Gehalt der Lösungen an freier, salpetriger Säure,
2. durch hohe Concentration der Diazolösung,
3. durch Abwesenheit von Mineralsäuren,

4. durch Einwirkung des Lichtes, insbesondere des directen Sonnenlichtes;

sie wird erhöht

5. durch Gegenwart überschüssiger Mineralsäure,

6. durch Anwesenheit grösserer Mineralsalzmengen.

Darmstadt, den 12. August 1905.

542. K. Brand: Ueber die Herstellung von β -Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduction von aromatischen Nitrokörpern.

[Mittheilung a. d. physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen. (Prof. Dr. K. Elbs)].

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Gelegentlich der Untersuchung der elektrochemischen Reduction von aromatischen Dinitrokörpern, über die ich in einiger Zeit berichten werde, fand ich eine Methode zur Herstellung von β -Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduction aromatischer Nitrokörper, die ich schon jetzt mittheilen möchte.

Auf chemischem Wege gelingt die Herstellung der β -Arylhydroxylamine nach der bekannten Wohl-Bamberger'schen Methode¹⁾ sehr leicht. Auf elektrochemischem Wege gelang es Haber²⁾, das β -Phenylhydroxylamin als Zwischenproduct bei der Reduction des Nitrobenzols zu fassen. Er reducirte das eine Mal Nitrobenzol in 50-procentiger Essigsäurelösung, das andere Mal in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, der er zur Verminderung der Hydroxylionenconcentration Chlorammonium zufügte. Als Kathode fand beide Male eine hohle Platinspirale Verwendung, die gleichzeitig als Kühler diente. Nach der ersteren Methode erhielt er ca. 10 pCt., nach der letzteren etwa 38 pCt. Ausbeute an Phenylhydroxylamin.

In recht guter Ausbeute und ohne grosse Kosten in Bezug auf Apparatur lässt sich die Herstellung der Arylhydroxylamine erreichen, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von Essigsäure und Natriumacetat in Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln anwendet. Natriumacetat drängt bekanntlich die Wasserstoffionenconcentration in

¹⁾ Diese Berichte 27, 1347, 1548 [1894]. D. R.-P. 84138 [1893]; diese Berichte 31, 2543 [1898].

²⁾ Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 506 ff. [1897/98]; 5, 77, [1898/99]; Haber und Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 271 ff.