

0.31 g Sbst.: 0.2232 g Ag.

Ber. Ag 72.00. Gef. Ag 72.08.

Es entsteht also auch hier nichts anderes als Natriumcyanat, und die Beobachtungen von Ephraim wie die daran geknüpften Folgerungen sind unrichtig.

Die Bildung des Natriumcyanats in Benzol aus Natrium, und Urethan erfolgt so glatt und vollständig, die Isolierung ist so einfach, daß das Verfahren zur raschen und bequemen Darstellung dieses Salzes sich eignet.

648. J. C. Cain: Die Zersetzung von Diazolösungen.

(Eingegangen am 3. November 1908.)

In einer den gleichen Titel tragenden Abhandlung haben sich die HHrn. Hantzsch und Thompson¹⁾ bemüht, einige bezüglich der Zersetzung von Diazoverbindungen in wäßriger Lösung noch unaufgeklärte Punkte klar zu stellen, und hierbei eine besondere Beachtung der Frage zuteil werden lassen, ob die Gegenwart von freier salpetriger Säure auf den Verlauf dieser Reaktion irgend welchen Einfluß ausübt. Die genannten Autoren erinnern bei dieser Gelegenheit an die vor kurzem zwischen Hrn. Schwalbe²⁾ und mir³⁾ geführte Diskussion, in welcher ich den Standpunkt vertrat, daß die außerordentlich geringen Mengen freier salpetriger Säure, die in den auf die gewöhnliche Weise unter Kontrolle mit Jodkalium-Stärke-Papier dargestellten Diazolösungen vorhanden sind, keinen Einfluß auf den Gang der Zersetzung ausüben, während Schwalbe der Ansicht war, daß selbst diese so minimalen Mengen salpetriger Säure den Gang der Reaktion katalytisch beeinflussen können. Schwalbe zeigte, daß wenn man salpetrige Säure zu einer Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid hinzugibt, die Stabilität des letzteren abnimmt. Seine Versuche brachten aber keinen Vergleich in Bezug auf die Stabilität einer von salpetriger Säure absolut freien und einer die Jod-Stärke-Reaktion zeigenden, also minimale Mengen dieser Säure enthaltenden Diazoniumsalzlösung, obwohl dies praktisch der Ausgangspunkt unseres Streites war. Weiterhin zeigt dann Schwalbe jedoch, daß ein Hinzufügen von 0.19 g freier salpetriger Säure zu einer Lösung von 24.2 g *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid bereits eine geringe Wirkung — nämlich

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3519 [1908].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2196, 3071 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 2511 [1905].

1% Zersetzung innerhalb 24 Stunden bei 19° — zur Folge hatte, während bei Abwesenheit jeder Spur von salpetriger Säure die Zersetzung unter im übrigen gleichen Bedingungen nur den Betrag von 0.3% erreichte. Große Mengen salpetriger Säure wirkten stärker zersetzend.

Die HHrn. Hantzsch und Thompson weisen nun nach, daß Schwalbes Auffassung bezüglich einer katalytischen Wirkung der salpetrigen Säure sich nicht länger aufrecht erhalten läßt, und ihre Resultate bestätigen in jeder Beziehung die Ansicht, der ich bereits früher Ausdruck gegeben hatte. So sagen sie (S. 3522): »... wirken nur wägbare, nicht aber sehr geringe Mengen von HNO_2 merklich ein«. Die Wirkung dieser Bestätigung wird jedoch an einer späteren Stelle (S. 3530) sehr wesentlich wieder abgeschwächt, an der sie sagen: »Aber auch der angeblich negative Befund von J. Cain, wonach kleinere Mengen von salpetriger Säure die Zersetzlichkeit des gewöhnlichen Diazoniumchlorids nicht merklich beeinflussen sollen, ist nach den folgenden Versuchen nicht haltbar«. Bei den dann von Hantzsch und Thompson angeführten Versuchen handelte es sich um die Zugabe von 0.1 und 0.25 g salpetriger Säure zu der Diazobenzol-lösung, und ich möchte deshalb darauf aufmerksam machen, daß von mir so große Quantitäten freier salpetriger Säure bei meinen Versuchen niemals angewendet worden sind, und daß ich auch niemals angenommen oder behauptet habe, das Vorhandensein solcher Mengen dieser Säure sei ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Ich habe vielmehr auf S. 2512 vollkommen klar gesagt, daß »die Diazotierung (war) bis zur deutlichen Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier ausgeführt worden, also mit einem sehr geringen Überschuß an freier salpetriger Säure. . . . Einen besonderen Einfluß der freien salpetrigen Säure konnten wir durchaus nicht beobachten.« Dieser letztere Satz bezieht sich offenbar nur auf die erwähnte Menge von freier salpetriger Säure.

Ich bin aber gern bereit, mich den Schlußfolgerungen von Schwalbe, sowie auch Hantzsch und Thompson anzuschließen, soweit diese dahin lanten, daß die (verhältnismäßig) großen Mengen freier salpetriger Säure, welche sie zu ihren Diazolösungen hinzusetzten, einen nennenswerten Effekt auf die Zersetzung dieser Lösungen ausübten.

Die Quantitäten freier salpetriger Säure, die Hantzsch und Thompson, wie auch Schwalbe anwendeten, sind nämlich in Wirklichkeit als groß zu bezeichnen, besonders im Vergleich zu denjenigen Beträgen, die nötig sind, damit die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier eintritt. Schon ein Tropfen Natriumnitritlösung ist völlig

hinreichend, um diese Reaktion hervorzurufen, und zwar läßt sich aus meinen Versuchen über die Zersetzung des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids¹⁾ leicht berechnen, daß ein Tropfen der Nitritlösung, die aus 1.73 g Salz in wahrscheinlich ungefähr 20 ccm Wasser (die genaue Wassermenge ist l. c. leider nicht angegeben) bestand, etwa 0.00425 g Natriumnitrit enthalten würde, wenn man das Volumen eines solchen Tropfens zu 0.05 ccm annimmt. Diese schon an und für sich sehr geringe Menge freier salpetriger Säure würde sich dann noch auf die gesamte Diazolösung (700 ccm) verteilen; da nun von dieser nur je 70 ccm zu den einzelnen Versuchen benutzt wurden, so wären in den betreffenden Lösungen jeweils nur 0.000425 g Natriumnitrit vorhanden gewesen, die 0.00029 g freier salpetriger Säure entsprechen würden. Die von Hantzsch und Thompson hinzugefügten Quantitäten freier salpetriger Säure (0.1 und 0.25 g) sind im Vergleich mit diesen minimalen Mengen sehr groß gewesen; da von den genannten Autoren jedoch das Gewicht des zu dem Versuch benutzten Benzoldiazoniumchlorids nicht angegeben ist, so läßt sich die genaue Verhältniszahl leider nicht berechnen.

Obleich die HHrn. Hantzsch und Thompson mit mir darin übereinstimmen, daß sehr kleine Mengen salpetriger Säure auf die Zersetzung von Diazolösungen keinen Einfluß ausüben, so bringen sie hierüber doch keine experimentellen Belege bei; ebenso wenig sind von Schwalbe Versuche in dieser Richtung ausgeführt worden. Ein Vergleich meiner Versuche mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit denen von Hantzsch und Thompson ergibt jedoch gute Übereinstimmung. Diese Autoren bestimmten den Zersetzungsgrad einer Diazolösung bei 50°, die sie aus reinem festem Chlorid, das in farblosen Nadeln gefällt worden war und naturgemäß keine freie salpetrige Säure enthielt, hergestellt hatten; ich habe dagegen bei 80° mit einer Diazolösung gearbeitet, die direkt aus technischem *p*-Nitro-anilin hergestellt worden war und die, wie ihre Reaktion mit Jodkalium-Stärke-Papier erkennen ließ, den geringen, oben roh berechneten Betrag an freier salpetriger Säure enthielt. Will man unsere beiderseitigen Resultate bei derselben Temperatur vergleichen, so kann man den von mir bei 80° für *K* ermittelten Wert (0.00736) auf dem schon mitgeteilten Wege²⁾ umrechnen; man erhält dann für *K* bei 50° die Zahl 0.00018, die mit dem von Hantzsch und Thompson gefundenen Wert 0.00020 bestens übereinstimmt. Diese Übereinstimmung ist sogar bei den Versuchen Nr. 1 und 2 von Hantzsch und

1) Journ. Chem. Soc. 81, 1432 [1902].

2) Journ. Chem. Soc. 81, 1436 [1902].

Thompson, deren Einzelheiten mitgeteilt werden, noch besser; aus diesen ergeben sich nämlich für K bei 50° 0.000184 und 0.000181, doch führen Hantzsch und Thompson als Mittelwert aus fünf Versuchen die Zahl 0.00020 an.

Dieser Vergleich liefert den experimentellen Beweis für die von Hantzsch und Thompson, wie auch von mir selbst aufgestellte Behauptung, daß eine von salpetriger Säure vollkommen freie Diazolösung und eine solche, welche nur die geringen, zum Nachweis mittels Jodkalium-Stärke-Papiers eben erforderlichen Mengen dieser Säure enthält, sich in ganz gleicher Weise zersetzen; demgemäß erscheinen so geringe Mengen salpetriger Säure, wie sie in den auf gewöhnlichem Wege dargestellten Diazolösungen anzunehmen sind, ohne irgend welchen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung dieser Lösungen.

London, 31. Oktober 1908.

649. J. C. Cain:

Meine Theorie der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze. (Eine Antwort an Hrn. Hantzsch.)

(Eingegangen am 3. November 1908.)

In seiner Kritik meiner Theorie der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze führt Hr. Hantzsch¹⁾ zunächst einen Satz an, der sich bei Bischoff in der Besprechung meines Buches: »Chemistry of Diazocompounds« findet und in welchem ich mich angeblich über, den »unvollständigen Stand der Diazochemie« beklage. Der betreffende Satz enthält jedoch lediglich eine ungenaue Übersetzung des von mir gebrauchten Wortes »account«. Ferner würde ich es außerordentlich bedauern, wenn Hr. Hantzsch gegen irgend etwas, was ich über ihn in meinem Buch gesagt habe, Einwendungen erheben müßte; denn ich habe mich in dem erwähnten Werk ganz besonders bemüht, einen absolut unparteiischen Bericht über den augenblicklichen Stand der Diazochemie zu erstatten²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3532 [1908].

²⁾ In der Vorrede zu meinem Buch habe ich Hrn. Eibner als Schüler von Hantzsch bezeichnet, und zwar auf Grund der Eindrücke, die ich über ihn aus dem Studium der Literatur gewonnen hatte; ich bedaure, daß ich mich in dieser Hinsicht eines Irrtums schuldig gemacht habe.