

varda) sehr genaue und richtige Resultate liefern,

2. was die schnelle Arbeit anbelangt, so empfehle ich in erster Reihe das Nitrometer von Lunge. Mit demselben kann man unter Anwendung der Nitratlösungen und Salpetersäure bei vollkommener Gewandtheit im Umgehen mit dem Apparate die ganze Analyse in 30 bis 40 Minuten durchführen. Was Alberti und Hempel an dieser Art der analytischen Bestimmung mit Nitrometer ausstellen, hat unter den angeführten Verhältnissen der Analyse keine Bedeutung.

3. In zweiter Reihe kann man die Reductionsmethode mit Devarda's Legirung unter Anwendung des oben abgebildeten Apparates anempfehlen. Die Devarda'sche Legirung kann jeder leicht vorbereiten. In einem hessischen Tiegel werden 50 Th. Kupfer, sodann 45 Th. Aluminium geschmolzen und zu der flüssigen Mischung noch 5 Th. Zink zugesetzt. Somit ist die Legirung fertig.

Die von Devarda vorgeschlagene Art der Bestimmung des Stickstoffs in alkalischer Lösung wurde dadurch in ein günstiges Licht gestellt. In einer Stunde ist die Analyse beendet und was sehr wichtig ist, dass die Methode verlässliche Resultate liefert.

### Bemerkungen zur Darstellung von Benzidin.

Von

Dr. Ernst Erdmann.

In Heft 3 dieser Zeitschrift veröffentlichte Herr H. Teichmann Angaben zur Darstellung von Benzidinsulfat, welche mich zu einigen Bemerkungen veranlassen.

Vor neun Jahren, als nach Entdeckung der ersten substantiven Baumwollfarbstoffe die chemische Industrie ihre Aufmerksamkeit den aromatischen Diaminbasen, in erster Linie dem Benzidin, zuzuwenden begann, und als es sich darum handelte, ein Recept für die technische Gewinnung des Benzidins auszuarbeiten, habe ich eine Reihe von Versuchen zu diesem Zwecke angestellt und kann für den Laboratoriumsgebrauch ein von dem Teichmann'schen etwas abweichendes Verfahren empfehlen, welches weniger zeitraubend ist und verhältnismässig gute Ausbeute liefert. Der Unterschied besteht hauptsächlich darin, dass man eine grössere Menge und eine viel concentrirtere Natronlauge anwendet; die Reactionswärme

wird dann beim Eintragen des Zinkstaubs so gross, dass eine äussere Erwärmung nicht nötig ist, und man nur für ein gutes Durcheinandermischen der Substanzen Sorge zu tragen hat.

Ich habe mich zum Zwecke der Reduction des Nitrobenzols mit Vortheil eines hohen Thoncyliners bedient, welcher oben mit seitlichem Tubus versehen und mit einem Deckel zu verschliessen war. Zum Durchmischen dient eine an langem Stiel befestigte, mehrfach durchlöcherte Scheibe von Holz oder Eisen. Dieselbe passt in den Thoncyliner hinein, ihr Stiel führt durch ein im Deckel befindliches Loch nach aussen, so dass der Apparat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Butterfasse besitzt<sup>1)</sup>. Der erwähnte Tubus wird mit einem abwärts gerichteten Kübler verbunden und nun der Thontopf beschickt mit

2 k Nitrobenzol,  
6 l Natronlauge von 40° Bé.  
2 l Wasser,  
1 l Alkohol.

Der Zusatz von Alkohol ist zwar nicht unbedingt erforderlich und wird meines Wissens bei fabrikmässiger Darstellung des Benzidins nicht mehr angewandt, für die Darstellung im kleinen Maassstabe lässt er jedoch nach meinen Erfahrungen die Reduction glatter und gleichmässiger verlaufen.

In den wie beschrieben beschickten Apparat werden unter Lüften des Deckels bez. durch einen im Deckel befindlichen Tubus allmäthlich 3,4 k Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und die Substanzen durch Auf- und Niederbewegen des Rührers durcheinander gemischt. Bald erwärmt sich bei fortgesetztem Eintragen die Masse, und es beginnt eine lebhafte Reaction, während nitrobenzolhaltiger Alkohol abdestillirt. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, dass die Reaction im Gange bleibt, ohne doch so heftig zu werden, dass etwa ein Überschäumen der Masse stattfinden könnte. Die Wärmeentwicklung ist bei dieser Reaction sehr stark, und kann bei grossen Posten sogar zu Explosionen Anlass geben,

<sup>1)</sup> An Stelle des beschriebenen Apparates aus Thon kann natürlich für die Reduction kleinerer Mengen Nitrobenzol ebensowohl ein grosser Glaskolben dienen, durch dessen Stopfen ein Rohrstrutzen geführt ist; letzterer wird durch Gummischlauch mit einem Rückflusskübler verbunden, so dass der Kolben nach Belieben geschüttelt werden kann.  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  k Nitrobenzol lässt sich auf diese Weise in einem 3- bis 5-l-Kolben gut reduciren. Andauerndes kräftiges Schütteln ist für einen guten Verlauf wesentlich.

wenn der Zinkstaub unvorsichtig zugesetzt wird, und die Durchmischung der Substanzen keine genügende ist. — Nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden ist die Reduction beendet; man lässt (über Nacht) erkalten, verdünnt die breiförmige Masse mit Wasser und isoliert das Hydrazobenzol am besten durch ein feines Sieb, welches den Zinkoxydschlamm durchlässt, während die gröberen Krystallmassen des Hydrazobenzols zurückbleiben. Dasselbe wird mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, gut ausgewaschen und, wenn man es ganz rein haben will, mit Alkohol extrahirt.

Auch lässt sich das gesammte Zinkoxyd durch Auflösen in Salzsäure vom Hydrazobenzol trennen, wenn man für gehörige Verdünnung und Abkühlung durch Eis auf 10 bis höchstens  $15^{\circ}$  Sorge trägt und keinen erheblichen Überschuss an Salzsäure zusetzt (auf obigen Ansatz sind etwa 18 l conc. Salzsäure erforderlich). Unter diesen Umständen findet gar keine oder nur geringe Benzidinbildung statt. Bei einem derartigen Versuch wurden an Ausbeute erhalten 1170 g reines Hydrazobenzol neben 128 g Benzidin. Da aus 2 k Nitrobenzol theoretisch 1,496 k Hydrazobenzol entstehen können, so verläuft dieser Theil der Reaction recht glatt. An Anilin fanden sich 1,8 bis 4,1 Proc. vom angewandten Nitrobenzol vor, falls mit Alkohol gearbeitet wurde, wesentlich mehr,  $12\frac{1}{2}$  bis 14 Proc., wenn die Reduction ohne Alkohol stattfand, und am meisten, bis zu 33 Proc., wenn in eisernen Gefässen ohne Alkoholzusatz reducirt wurde. Die Berührung mit Eisen scheint die Wirkung des alkalischen Reduktionsmittels energischer zu machen.

Die Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin durch Kochen mit Salzsäure erfolgt weniger glatt. Einmal bildet sich bei dieser Umlagerung wieder etwas Anilin, vornehmlich aber entstehen als Nebenproduct nicht unerhebliche Mengen an Diphenylin. Diese dem Benzidin isomere, von Dr. G. Schultz entdeckte Base bildet bekanntlich ein leicht lösliches Sulfat, bleibt also bei dem Umkochen des Hydrazobenzols und Ausfällen des Benzidins mit Glauber-salz in Lösung. Man gewinnt sie, indem man 500 g Hydrazobenzol durch Kochen mit 800 g conc. Salzsäure und 1 l Wasser umlagert, von dem ausgeschiedenen salzsauren Benzidin abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, sodann eingetragen, schwach alkalisch macht, das Anilin abtreibt und den Rückstand filtrirt. Die halbweiche ölige Masse, welche auf dem

Filter zurückbleibt, wird in Schwefelsäure heiss gelöst. Das schwefelsaure Salz des Diphenylin krystallisiert dann in nadelförmigen Krystallen aus. Aus dem Sulfat lässt sich die freie Base durch Alkali abscheiden, mit Äther ausschütteln (eine durch Emulsionsbildung häufig etwas erschwerte Operation) und nach Verdunsten des Äthers durch Destilliren reinigen. Die Azofarbstoffe aus Diphenylin haben übrigens, so weit ich sie untersuchte, keinerlei technischen Werth.

Da sich 8 bis 10 Proc. des angewandten Hydrazobenzols an reinem Diphenylin erhalten lassen, die in Wirklichkeit entstehende Quantität aber in Folge der bei der Gewinnung unvermeidlichen Verluste wesentlich höher veranschlagt werden muss, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Ausbeute an Benzidin über 50 Proc. des angewandten Nitrobenzols nicht hinausgeht, während die Theorie 74,8 Proc. beträgt.

Das rohe Gemisch von Zinkoxyd, Natronlauge und Hydrazobenzol direct mit überschüssiger Salzsäure zu kochen, halte ich nicht für empfehlenswerth; das Benzidinsulfat fällt aus solchen Laugen immer stark zinkhaltig aus, und dieser Zinkgehalt geht leicht in die freie Base über, wenn dieselbe mit Alkali aus dem Sulfat abgeschieden wird. Nach meinen Erfahrungen ist es besser, das Hydrazobenzol vor der Umlagerung von Zinkoxyd und der alkalischen Lauge in der oben angedeuteten Weise zu trennen.

Bei der Umlagerung des Hydrazobenzols, — noch mehr bei der des Hydrazotoluols (aus o-Nitrotoluol), — durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt eine lebhafte Reaction ein. Die Reindarstellung der entstandenen Base aus zinkfreier Lauge hat, in Anbetracht ihrer grossen Krystallisierungsfähigkeit, keine Umstände.

Die Löslichkeit des Benzidins in kochendem Wasser ist 11 g im Liter, in kaltem Wasser 0,4 bis 0,5 g. Die quantitative Bestimmung lässt sich sehr genau ausführen durch Titriren mit einer etwa 1 proc. Lösung von salpetrigsaurem Natron unter Benutzung von Jodkaliumstärkepapier als Indicator. Man lässt zu der mit überschüssiger Salzsäure angesäuerten Benzidinlösung soviel Titrirungsflüssigkeit aus einer Bürette hinzufliessen, dass noch nach 5 Minuten langem Stehen eine schwache Bläuerung des Indicatorpapiers erfolgt. Die Natriumnitritlösung ist mit Hilfe einer genau abgewogenen Menge von reinem, trockenem Benzidin einzustellen.

Halle a. S., Privatlaboratorium.