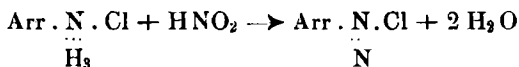


258. A. Hantzsch und M. Schumann: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Auffallender Weise liegen auch nur annähernd quantitative Bestimmungen über den Diazotirungsprocess¹⁾ und die Diazotirungsgeschwindigkeit der Anilinbasen noch nicht vor, obgleich dieser Vorgang zu den allerwichtigsten gehört, und ein genaueres Studium seiner Geschwindigkeit und ihrer Beeinflussung durch äussere Factoren wohl von allgemeinem Interesse ist. Das Vorhandensein dieser Lücke liegt zum Theil wohl darin, dass schon nach qualitativer Schätzung die Diazotirung ungemein rasch verläuft, zum Theil auch in dem Mangel einer geeigneten Methode, den Zustand dieses rasch veränderlichen Systems in einfacher Weise, und trotz der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze, mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Das Ende des Diazotirungsprocesses:



lässt sich bekanntlich qualitativ gut mit Jodkalium-Stärke-Lösung nachweisen. Für quantitative Messungen des zeitlichen Verlaufs eignete sich, nach verschiedenen, im speciellen Theil anzugebenden Orientirungsversuchen, am besten die colorimetrische Bestimmung der in der Diazotirungsflüssigkeit noch vorhandenen salpetrigen Säure nach Trommsdorf (mit Jodzinkstärkelösung), wobei die Fehlerquellen durch besondere Versuche thunlichst so weit eliminirt wurden, dass die noch vorhandene salpetrige Säure bis auf etwa 1 pCt. annähernd genau bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse der im experimentellen Theil angeführten Messungen sind kurz folgende:

1. Die Diazotirung der Anilinbasen verläuft, wenn man störende Nebenprocesse, vor allem Bildung von Diazoamidkörpern, ausschliesst, auch in sehr starker Verdünnung so gut wie vollständig.

¹⁾ Die gleichbetitelte Abhandlung von Bamberger (diese Ber. 27, 1948) bezieht sich auf die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf freie Anilinbasen: das interessante Resultat, dass hierbei sogen. Isodiazohydrate, d. i. primäre Phenylnitrosamine entstehen, hängt mit dem ausschliesslich in saurer Lösung verlaufenden eigentlichen Diazotirungsprocess aber insofern kaum zusammen, als unter demselben doch allgemein die Bildung von Diazoniumsalzen aus Aniliniumsalzen verstanden wird.

Auch Niementowski hat (diese Ber. 26, 49) zum Theil in Gemeinschaft mit Roszkowsky (Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 145) sich mit der Diazotirung des Anilins in neutraler und saurer Lösung beschäftigt, dabei aber hauptsächlich die Diazoamidbildung verfolgt. Auf diese Abhandlung werden wir im experimentellen Theil zurückkommen.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotirungsprocesses ist ausserordentlich gross; sie nimmt aber, wie zu erwarten, mit steigen-der Temperatur bedeutend zu.

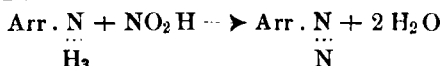
3. Die Diazotirungsgeschwindigkeit der von uns unter-suchten aromatischen Amine Anilin, *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, *p*-Brom-anilin, *p*-Nitranilin ist auffallender Weise fast gleich gross; sie wird also durch Einführung positiver oder negativer Gruppen in den Benzolrest der Anilinbase nicht merklich beeinflusst, sofern auch hier secundäre Reactionen, vor allem Diazoamidobildung, vermieden werden.

4. Die Diazotirungsgeschwindigkeit wird durch überschüssige Säure etwas vergrössert; mehr als 1 Molekül überschüssiger Säure hat jedoch auf die Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluss mehr, ist aber besonders bei schwachen Aminen (*p*-Nitranilin) wegen ihrer Schutzwirkung gegen secundäre Bildung von Diazoamidokörpern für den vollständigen Verlauf der Diazotirung erforderlich.

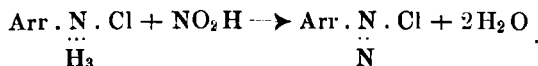
5. Aus der Diazotirungsgeschwindigkeit berechnet sich an-nähernd eine Constante nach der Gleichung zweiter Ordnung,

$$c = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$$

Daraus geht hervor, dass der Process sich ausschliesslich zwischen zwei Stoffen vollzieht. Diese zwei activen Stoffe können, mit Rücksicht darauf, dass der Process auch bei Anwesenheit überschüssiger Salz-säure sich vollzieht, nur Aniliniumionen einerseits und undissociirte salpetrige Säure andererseits sein. Die Diazotirung ist also folgender-maassen zu formuliren:



oder in üblicher Schreibweise:



In guter Uebereinstimmung damit steht, dass überschüssige Salz-säure den Process etwas beschleunigt; denn eine rein wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat enthält bekanntlich in Folge hydrolytischer Spaltung auch eine gewisse Menge freies, also gegenüber der Diazo-tirung inactives Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$. Dieser Bruchtheil wird durch überschüssige Salzsäure ebenfalls in Anilinium-Ionen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_3$, ver-wandelt und vermehrt somit die Masse der gegen salpetrige Säure activen Substanz und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.

Experimentelles.

Für die Lösung der Aufgabe, die Diazotirungsgeschwindigkeit der Anilinbasen womöglich quantitativ zu bestimmen und dabei gleich-zeitig den Einfluss der Verdünnung, der Säuremenge und der Tem-

peratur auf den Diazotirungsprocess möglichst genau festzustellen, lag, wie bereits erwähnt, die Hauptschwierigkeit darin, eine geeignete Methode zu finden, den jeweiligen Zustand des sehr rasch im Sinne der Pfeilrichtung $R \cdot NH_2 \cdot Cl + NO_2 H \rightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl + 2 H_2O$ sich verändernden Systems festzustellen. Hierfür kamen a priori folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Bestimmung des unveränderten Anilins.
2. Die Bestimmung der unväänderten salpetrigen Säure.
3. Die Bestimmung des gebildeten Diazoniumsalzes.
4. Directe Titration auf den neutralen Punkt, da der ursprüngliche Zustand eine saure, der Endzustand eine neutrale Lösung darstellt.

Dieser letzte Weg wurde als anscheinend der einfachste zuerst beschritten; doch waren genaue Resultate wegen Mangels eines geeigneten Indicators nicht zu erhalten; denn Lakmus und Phenolphthalein, mit denen man bekanntlich salzsaures Anilin genau wie freie Salzsäure titiren kann, werden durch die anwesende, freie, salpetrige Säure fast momentan zerstört; Methylorange, umgekehrt, ist zwar gegen salpetrige Säure beständig, gestattet aber nicht die genaue Bestimmung der Gesamttacidität.

Zudem würde diese Methode nur für diejenigen Anilinbasen, die sich auch bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure glatt diazotiren, also nur innerhalb beschränkter Grenzen, anwendbar sein.

Aus dem letzteren Grunde wurde auch von dem an sich vielleicht exactesten Wege abgesehen, die Diazotirungsgeschwindigkeit durch Leitfähigkeit, bezw. durch deren Abnahme in Folge Verschwindens von Wasserstoffionen, zu verfolgen.

Die Bestimmung des noch unveränderten Anilins könnte vielleicht durch Fällung als Tribromanilin erfolgen, wobei der Ueberschuss an Brom zurückzutitiren wäre. Da hierbei jedoch das entstandene Diazoniumsalz wahrscheinlich ebenfalls reagiren, d. i. in ein Perbromid übergeführt werden könnte, mindestens aber bei der Titration störend wirken würde, wurde von derartigen Versuchen abgesehen. Die directe Bestimmung des gebildeten Diazoniumsalzes erschien noch weniger aussichtsvoll; es blieb daher allein übrig: die directe Bestimmung der noch unveränderten salpetrigen Säure.

Die gebräuchlichen Methoden, welche auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure, oder Reduction zu Ammoniak beruhen, waren wegen der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze von vornherein zu verwerfen. In Betracht kamen also nur colorimetrische Methoden, von welchen natürlich noch diejenigen ausschieden, bei welchen die salpetrige Säure auf zugesetztes primäres Amin diazotirend

wirkt, und die Diazoverbindung durch ein Phenol in einen Azofarbstoff verwandelt wird. Zur Verwendung blieben somit nur zwei Methoden:

1. Die von Kopp zuerst angegebene, welche auf der Blaufärbung einer Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure durch salpetrige Säure beruht, und welche von L. Spiegel (*Zeitschr. f. Hyg.* 1887, 189) genau ausgearbeitet worden ist. Leider ist ihre Brauchbarkeit in diesem Falle deshalb sehr beschränkt, weil beim Eintragen der wässrigen Diazotirungsflüssigkeit in die concentrirte Schwefelsäure die Diazotirung durch die starke Erwärmung momentan sehr beschleunigt wird. Man kann diesen Fehler zwar durch Kühlung der Schwefelsäure und Vergrößerung der angewandten Menge Diphenylamin im Verhältniss zu der salpetrigen Säure verringern, aber leider nicht so weit, dass brauchbare Resultate erzielt werden. Nur der Endpunkt der Reaction — also das völlige Verschwinden der salpetrigen Säure — konnte so annähernd bestimmt werden.

2. Die Trommsdorff'sche Methode, welche auf der Blaufärbung von Jodzinkstärke durch salpetrige Säure beruht. Ihr haftet der Uebelstand der Diphenylamin-Methode nicht an, da sie in wässriger Lösung ausgeführt wird; sie gestattet ferner, was geradezu nothwendig ist, die salpetrige Säure auch in sehr verdünnten Lösungen genügend scharf zu bestimmen, da nur bei stärkster Verdünnung die Diazotirungsgeschwindigkeit, als relativ gering, nicht mehr wesentliche Zeitfehler bedingt. Die Empfindlichkeit der Methode ist so gross, dass eine $\frac{1}{100000}$ -Normallösung von salpetriger Säure noch eine deutliche Blaufärbung hervorruft, die zwar nicht momentan eintritt, aber nach einigen Minuten so intensiv wird, dass sie zum Vergleiche geeignet ist. Es erwies sich nun als praktisch, die Normalfärbung und Farbentwicklung stets in dieser Concentration 1:100000 hervorzurufen. Die passendste Verdünnung für die Diazotierungsflüssigkeit ergab sich aus folgenden Vorversuchen. Wie später gezeigt wird, ist die Diazotirung selbst bei 0° in $\frac{1}{100}$ -Normallösung in $\frac{1}{2}$ Stunde schon annähernd vollständig, verläuft also viel zu schnell, als dass in dieser Verdünnung der Reactionsverlauf messend zu verfolgen wäre. Dagegen ergaben die Versuche in $\frac{1}{1000}$ -Normal-Lösung die gewünschte Verzögerung der Reactionsgeschwindigkeit, sodass stets in dieser Verdünnung ($\frac{1}{1000}$ -norm.) diazotirt wurde. In $\frac{1}{100000}$ -normaler Lösung verläuft die Diazotirung dagegen, namentlich in ihren späteren Stadien, bereits äusserst langsam. Da nun andererseits die salpetrige Säure nach Trommsdorff noch in dieser Verdünnung genügend scharf bestimmt werden kann, so wurde die Bestimmung der letzteren in den von $\frac{1}{1000}$ - auf $\frac{1}{100000}$ -normal verdünnten Lösungen vorgenommen, und damit merkliche Zeitfehler durch das weitere Fortschreiten des

Diazotirungsprocesses so gut wie ausgeschlossen, zumal die salpetrige Säure bei dem stets vorhandenen, relativ grossen Ueberschuss von Jodzinkstärke nahezu vollständig mit dieser, und kaum mehr mit der noch unveränderten Anilinbase reagierte.

Hiernach ergab sich folgende Versuchsanordnung:

Die flüssigen Anilinbasen wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre ätherische Lösung als Chlorhydrate gefällt, letztere nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz in der entsprechenden Menge titrierter Salzsäure zu einer $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung von gleichen Molekülen Aminchlorhydrat plus Salzsäure gelöst; feste Aniline, wie *p*-Nitranilin wurden direct in der berechneten Menge (also mindestens 2 Mol.-Gew.) Salzsäure gelöst. Andererseits wurde carbonatfreies, neutral reagirendes Natriumnitrit mit Kaliumpermanganat titriert und ebenfalls auf $\frac{1}{10}$ -normale Lösung gebracht¹⁾. Um bei der grossen Verdünnung volumetrische Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde jeder Versuch in einem entsprechend grossen Volumen ausgeführt. Je 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Aminchlorhydrat plus 1 Molekül Salzsäure einerseits, und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Natriumnitrit andererseits wurden einzeln auf 500 ccm verdünnt, auf die Versuchstemperatur (also meist auf 0°) gebracht und rasch mit einander vermischt. Die erste colorimetrische Bestimmung wurde in der Regel erst nach Verlauf einer halben Stunde vorgenommen, um die beim Reaktionsbeginn besonders grossen Zeitfehler möglich auszuschliessen.

Die Bestimmungen wurden in Standcylindern von 100 ccm Inhalt ausgeführt, die auf gleichmässige Calibrirung untersucht waren, sodass beim Anfüllen bis zur Marke 100 die Flüssigkeitssäulen in allen Cylindern gleich hoch waren. Um nun einen colorimetrischen Vergleich auszuführen, wurden etwa 5 Cylinder mit je 3 ccm der Trommsdorff'schen Jodzinkstärkelösung, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser bis zur Marke 100 beschickt; dann wurde möglichst gleichzeitig in einen Cylinder 1 ccm einer $\frac{1}{100}$ -Normal-Natriumnitritlösung, in die anderen wechselnde, aber auf $\frac{1}{10}$ ccm genau gemessene Mengen der Mischung: Aminchlorhydrat plus salpetrige Säure gegeben und die Entwicklung der Blaufärbungen verglichen. Durch Wiederholung der Versuche in engeren Grenzen gelang es leicht, diejenige Menge der Diazotirungsflüssigkeit bis auf $\frac{1}{10}$ ccm genau zu finden, welche in der gleichen Zeit eine gleich intensive Blaufärbung wie die $\frac{1}{1000}$ -Normal Nitritlösung hervorrief. Wurden beispielsweise von der Diazo-

¹⁾ Derartige Natriumnitritlösung zeigte bei Sommerwärme meist schon nach einigen Tagen Pilzwucherungen. Zur Eindämmung derselben erwies sich der Zusatz von etwas Aether oder einer Spur von Chloroform sehr vorthellhaft.

tirungsflüssigkeit 2 cem hierzu gebraucht, so waren in ihr noch 50 pCt. an unveränderter salpetriger Säure vorhanden gewesen. Wie bereits angedeutet, tritt die Blaufärbung bei der nothwendiger Weise angewandten hohen Verdünnung nicht momentan ein, sondern erst nach einigen Minuten; nach etwa einer $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Intensität zum Vergleichen am besten geeignet; diese nimmt dann noch während einiger Stunden bedeutend zu, und wenn die Entwicklung der Blaufärbung bis zu Ende verfolgt wurde, waren allerdings die Lösungen, welche aus der Diazotierungsflüssigkeit herstammten, an Intensität der Blaufärbung stets hinter der direct aus der Normal-Nitritlösung bereiteten Flüssigkeit zurückgeblieben. Derartige Unterschiede waren jedoch niemals vor Ablauf einer Stunde bemerkbar; somit waren nennenswerthe Zeitfehler durch das Fortschreiten der Diazotirung in der Vergleichsflüssigkeit ausgeschlossen, da bei den wirklichen Bestimmungen die Entwicklung der Blaufärbung nur etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang verfolgt wurde.

Dass die Methode trotz alledem mit vielen Fehlerquellen behaftet bleibt, ist leicht ersichtlich; dies zeigt sich auch in den zum Theil erheblichen Abweichungen bei den unten folgenden Einzelbestimmungen. Der Zustand der Diazotierungsflüssigkeit wurde stets zeitlich so lange verfolgt, bis der Gehalt an salpetriger Säure auf etwa 1 pCt. gesunken war, falls sich nicht vorher schon secundäre Reactionen — vor allem Diazoamidobildung — bemerkbar machten. Fast alle Versuche wurden bei 0° ausgeführt, um so Complicationen durch Zersetzung des Diazoniumsalzes zu vermeiden; nur mit dem *p*-Bromanilin konnten wegen der Beständigkeit des *p*-Bromdiazoniumchlorids Versuche selbst bei + 20° angestellt werden. Bei 0° wurden folgende Basen untersucht: Anilin, *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, *p*-Bromanilin, *p*-Nitranilin, also zwei stärkere und zwei schwächere Basen, als das Anilin. In allen Fällen, in denen die Diazotirung bei 0° durchgeführt wurde, konnten glücklicherweise auch die colorimetrischen Bestimmungen bei einer Lufttemperatur von annähernd 0° im Monat December im Freien ausgeführt werden, sodass auch Temperaturfehler so weit wie möglich vermieden wurden.

Zur Orientirung über die Geschwindigkeit des Diazotirungs-Processes wurden zunächst Versuche in $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösungen angestellt. Für diese Verdünnung ist die Trommsdorfsche Methode wegen ihrer zu grossen Empfindlichkeit in den Anfangsstadien, also bei Vorhandensein von noch viel freier salpetriger Säure, nicht gut anwendbar, und die Diphenylamin-Methode erschien als zu unsicher. Es konnten deshalb nur gegen das Ende der Reaction in beiden Methoden Vergleichsbestimmungen ausgeführt werden, von denen ein Beispiel gegeben sei.

(1 Mol. *p*-Bromanilin + 1 Mol. HCl) + 1 Mol. HNO₂ bei 0°
und $v = 100$.

Umgesetzte Mengen.

Zeit:	Diphenylamin-Methode:	Trommsdorf'sche Methode:
5 Min.	ca. 90 pCt.	ca. 80 pCt.
10 "	» 97 "	» 98 "
15 "	» 99 "	» 98 "

Zu ähnlichen, hier nicht angeführten Resultaten führten Versuche mit Anilin und Toluidin.

Man sieht, dass die Diphenylamin-Methode aus dem oben angeführten Grunde, wegen Temperaturerhöhung durch das Vermischen der wässrigen Diazotirungsflüssigkeit mit der concentrirten Schwefelsäure zu hohe Werthe giebt, dass aber beide Methoden das Ende der Reaction gleichmässig anzeigen.

Die Versuche mit Anilin und *p*-Toluidin ergaben ferner gleichmässig, dass in $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösungen bei 0° ohne Ueberschuss an Säure die Diazotirung in einer halben Stunde so gut wie beendet ist.

Nach der bereits citirten Arbeit von Niemcewicz und Roszkowsky soll sich bei der Diazotirung des Anilins in $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösung unter Anwendung der theoretischen Menge Salzsäure und bei 0° Diazoamidobenzol in nicht unerheblicher Menge abscheiden. Diese Angabe konnte jedoch bei wiederholter genauer Ausführung des Versuches nicht bestätigt werden; die Diazotirung des Anilins verlief unter den genannten Bedingungen gerade insofern ganz glatt, als in keinem Falle die geringste Abscheidung von Diazoamidobenzol erfolgte; bei später mitzutheilenden analogen Versuchen bei der zehnmal so grossen Verdünnung 1000 hatte sich die Lösung (Anilinchlorhydrat + HNO₂) nach 24 Stunden zwar gelb gefärbt, hatte jedoch auch kein Diazoamidobenzol abgeschieden, während bei den schwächeren Basen *p*-Bromanilin und *p*-Nitrilanilin trotz der grossen Verdünnung auch dann reichliche Abscheidungen von Diazoamidokörpern erfolgten.

Wie aus obigen Versuchen ersichtlich, ist bei der Verdünnung $v = 100$ schon in einigen Minuten etwa $\frac{9}{10}$ des Amins diazotirt, so dass eine Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit unmöglich wäre; dagegen findet bei der Verdünnung $v = 1000$ die gewünschte Verlangsamung statt. Begonnen wurde mit dem einfachsten System: Arr. NH₃Cl + HNO₂; hierbei mussten aber *p*-Bromanilin und *p*-Nitrilanilin bald ausgeschaltet werden, weil diese Amine bei fehlendem Säureüberschuss Diazoamidoverbindungen abscheiden und sich dementsprechend nicht glatt diazotiren lassen.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen die Procente der links nebenstehenden Anilinbase, welche in den darüber angegebenen Zeiten in Diazoniumsalz verwandelt worden sind.

I. System Arr. $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + \text{NO}_2\text{H}$ bei 0° , $v = 1000$.

Bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure, also beim Vermischen von $\frac{1}{500}$ -Normal-Aminchlorhydrat plus 1 Molekül Salzsäure mit $\frac{1}{500}$ -Normal-Natriumnitrit ergab sich Folgendes:

Tabelle I.

	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	16 Stdn.
<i>m</i> -Xylidin	47	58	67	73	74	97
<i>p</i> -Toluidin	55	66	75	79	82	96
Anilin	52	62	69	78	82	88
<i>p</i> -Bromanilin	51	65	69	70	(72)	—
<i>p</i> -Nitrilanilin	52	68	(72)	—	—	—

Diese Zahlen lassen an Uebereinstimmung zwar sehr zu wünschen übrig, namentlich fallen die Werthe für *m*-Xylidin (vielleicht wegen mangelnder Reinheit des Präparates) heraus — zeigen aber doch, dass die Diazotirungsgeschwindigkeit in den ersten Stadien bei allen untersuchten Basen nicht wesentlich verschieden sein kann, während gegen das Ende — und zwar sicher in Folge von Diazoamidobildung — Abweichungen hervortreten. Bei *m*-Xylidin und *p*-Toluidin ist die Diazotirung nach 16 Stunden fast vollendet; beim Anilin waren zu derselben Zeit noch 12 pCt. salpetriger Säure vorhanden, und das Ende der Reaction überhaupt nicht so deutlich abzusehen; doch muss constatirt werden, dass auch die Anilinlösung hierbei in keinem Falle einen Niederschlag abgesetzt hatte, obgleich der bleibende Ueberschuss unverbrauchter salpetriger Säure darauf hinweist, dass doch wohl eine Spur von in Lösung bleibendem Diazoamidobenzol gebildet sein könnte.

Beim *p*-Bromanilin und *p*-Nitrilanilin kommt die Reaction, wie ersichtlich, bei weitem nicht zu Ende; die eingeklammerten Zahlen zeigen den Beginn der Trübung an; am Ende hatten sich beträchtliche Mengen von Diazoamidokörpern abgesetzt, welchen natürlich eine bleibende Menge von unveränderter salpetriger Säure entsprach. Es wird demnach aus der Tabelle die aus qualitativ angestellten Versuchen gefolgerte bekannte Ansicht quantitativ bewiesen, dass die Anilinbasen sich bei Abwesenheit überschüssiger Säure um so glatter diazotiren lassen, je stärker basisch sie sind.

II. System $(\text{R} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}) + \text{NO}_2\text{H}$ bei 0° und $v = 1000$.

Tabelle II.

	$\frac{1}{2}$ Std	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	16 Stdn.
Anilin	65	72	82	86	88	99
<i>p</i> -Toluidin	66	73	82	88	88	99
<i>m</i> -Xylidin	67	73	81	89	91	99
<i>p</i> -Bromanilin	64	75	84	89	92	98

Die Diazotirung bei Anwesenheit von 1 Mol.-Gew. überschüssiger Salzsäure erfolgt, wie aus der Tabelle ersichtlich, weit glatter. Die Zahlen der einzelnen Bestimmungen stimmen, namentlich im Vergleich mit denen der ersten Tabelle, unter einander sehr gut überein. Die Tabelle II ergibt mit Sicherheit, dass die Diazotirung bei den vier verschiedenen Aminen in gleichen Zeiten gleich schnell fortschreitet. Alle Zahlen der einzelnen Verticalreihen weichen nur innerhalb der Versuchsfehler von einander ab.

Leider ist es nicht möglich, die ersten Stadien der Reaction zu verfolgen; bei der anfänglich sehr rasch verlaufenden Diazotirung würden den Messungen zu bedeutende, aber unvermeidliche Zeitfehler anhaften. Man sieht, dass selbst bei $v = 1000$ nach einer halben Stunde bereits $\frac{2}{3}$ der activen Stoffe in Reaction getreten sind; das letzte Drittel verschwindet annähernd nach 16 Stunden, der dann bleibende Rest von 1—2 pCt. aber ausserordentlich langsam, sodass das absolute Ende der Reaction kaum bestimmbar ist. Selbst nach 48 Stunden waren noch Spuren salpetriger Säure nachweisbar.

Der Einfluss der überschüssigen Säure auf die Geschwindigkeit des Diazotirungsprocesses ergibt sich aus dem Vergleiche der Tabellen I und II. Man hat danach z. B. beim Anilin:

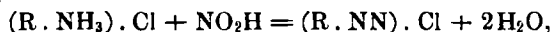
Umgesetzte Mengen

nach $\frac{1}{2}$ Std. 1 Std. 2 Stdn. 3 Stdn. 4 Stdn.

1. $C_6H_5NH_2Cl + NO_2H$ 52 pCt. 62 pCt. 69 pCt. 78 pCt. 82 pCt.

2. $C_6H_5NH_2Cl; HCl + NO_2H$ 65 » 72 » 82 » 86 » 88 »

p-Toluidin, *m*-Xylidin und *p*-Bromanilin zeigen ganz ähnliche Unterschiede, ergaben also stets Beschleunigung der Diazotirung durch ein Mol.-Gew. überschüssiger Säure. Dies kann, wie oben bereits bemerkt, nur davon herrühren, dass die Hydrolyse der Aminchlorhydrate und wohl auch die Ionisation der salpetrigen Säure durch den Säureüberschuss zurückgedrängt wird, und dass dadurch die Zahl der nach der Gleichung:



activen Stoffe, die Anilinium-Ionen und die undissociirte salpetrige Säure, vermehrt wird. Ein grösserer Ueberschuss an Säure steigert aber die Geschwindigkeit nicht mehr merklich, entsprechend dem Umstande, dass die Hydrolyse der meisten Aminchlorhydrate schon durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure nahezu total zurückgedrängt wird. Dies ergibt sich aus folgender Tabelle:

III. System $BrC_6H_4.NH_3.Cl, nHCl + HNO_2$ bei $v = 1000$ und $+10^\circ$.

Tabelle III.

Säure- Ueberschuss	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.
1 Molekül	80	86	93	95	96	99
5 »	80	86	92	95	—	99

Die Zahlen der Tabelle, die wegen der höheren Versuchstemperatur grösser sind, als die entsprechenden Zahlen der vorigen Tabelle, zeigen eine gute Uebereinstimmung von Anfang bis zu Ende: es ist nicht der geringste Einfluss der weiter zugesetzten vier Mol.-Gew. Salzsäure zu erkennen.

Bei noch schwächeren Aminen wirkt aber ein grösserer Ueberschuss von Säure dennoch, und zwar vor allem dahin, die Diazoamidobildung zurückzudrängen, während die Reaktionsgeschwindigkeit auch in diesem Falle nicht merklich mehr gesteigert wird. Diese Verhältnisse führt die nächste Tabelle am Beispiele des sehr schwach basischen *p*-Nitranilins vor:

IV. System $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + n\text{HCl} + \text{HNO}_2$ bei $v = 1000$ und $t = 0^\circ$.

Tabelle IV.

Ueberschuss an Salzsäure	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	16 Stdn.
0 Moleküle	52	68	(72)	—	—	—
1 „	75	82	(88)	—	—	—
10 „	75	82	88	89	90	98

Die eingeklammerten Zahlen zeigen auch hier den Beginn der Trübung durch Diazoamidobildung an. Man sieht, da die Zahlen der beiden letzten Horizontalreihen trotz Steigerung des Salzsäure-Ueberschusses auf das Zehnfache vollständig übereinstimmen, dass der grosse Ueberschuss an Säure nur die Entstehung der Diazoamidoverbindung verhindert und dadurch die Vollendung des Processes ermöglicht; ferner zeigt der Vergleich der ersten und zweiten Horizontalreihe auch hier den reactionsbefördernden Einfluss des ersten Mol.-Gew. Salzsäure.

Der Einfluss der Temperatur auf die Diazotirungsgeschwindigkeit liess sich bei der Zersetzlichkeit der meisten Diazoniumsalzlösungen über 0° nur am *p*-Bromanilin studiren, da das *p*-Bromdiazoniumchlorid in Lösung bis zu 25° ziemlich beständig ist.

V. System $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}) + \text{HNO}_2$; $v = 1000$.

Tabelle V.

Temperatur	$\frac{1}{4}$ Std.	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.	16 Stdn.
0°	—	64	75	84	89	92	—	98
$+10^\circ$	—	80	86	94	95	96	99	—
$+20^\circ$	90	95	97	98	99	—	—	—

Der bei 0° nach 16 Stunden noch nicht ganz vollendete Process ist bei $+10^\circ$ schon in 6, bei $+20^\circ$ in 3 Stunden fast zu Ende gegangen.

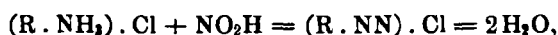
Genauere Vergleiche können natürlich erst nach Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit angestellt werden.

Reactions-Geschwindigkeit des Diazotirungs-Processes.

Versucht man aus den gefundenen Procentzahlen der in Diazoniumsalze verwandelten Anilinsalze eine Constante der Geschwindigkeit dieses Processes zu berechnen, so gelingt dies, wie zu erwarten, nur nach der Gleichung eines Processes 2. Ordnung:

$$c = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{t},$$

d. h., der Process muss sich zwischen zwei Stoffen abspielen. Da er nun auch in stark saurer Lösung in gleicher Weise fortschreitet, da er also durch überschüssige Säure nicht beeinflusst wird, so ist hiermit bewiesen, dass er nur zwischen den Ionen des Anilinsalzes ($R.NH_3$) und undissociirter salpetriger Säure (NO_2H) stattfindet, also nur so formulirt werden kann:



wonach sich einfach Phenylammoniumionen in Phenyldiazoniumionen verwandeln.

Die Constanten, die sich aus den Einzelversuchen berechnen, schwanken allerdings laut Tabelle VI nicht unerheblich. Dies ist theils durch die unvermeidlichen Fehlerquellen der Methode, theils aber auch dadurch zu erklären, dass der Process nur in seinen Endstadien verfolgt werden konnte, und dass alsdann kleine Beobachtungsfehler die Constante bekanntlich stark beeinflussen.

Tabelle VI.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit } C = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Zeiten	Anilin		<i>p</i> -Toluidin		<i>m</i> -Xylidin		<i>p</i> -Bromanilin	
	100 x	c	100 x	c	100 x	c	100 x	c
30 Min.	65	0.062	66	0.065	67	0.068	64	0.059
60 „	72	0.043	73	0.045	73	0.045	75	0.050
120 „	82	0.038	82	0.038	81	0.036	83.5	0.042
180 „	86	0.034	87.5	0.039	88.5	0.043	89	0.045
240 „	88	0.030	88	0.031	91	0.042	91.5	0.044

Der erste, nach 30 Minuten erhaltene Werth ist für alle Basen zu hoch — was sich daraus erklärt, dass die colorimetrische Bestimmung selbst nicht unerhebliche Zeit erfordert und dass während derselben der Diazotirungsprocess noch merklich fortschreitet. Dieser Fehler muss in den Anfangsstadien am grössten sein, später kommt er, wie die bessere Uebereinstimmung der folgenden Werthe für *c* zeigt, kaum mehr in Betracht. Schaltet man zur Berechnung der Durch-

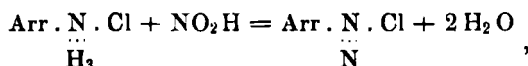
schnittswerthe diese ersten, notorisch zu hohen Zahlen aus, so erhält man folgende Mittelwerthe:

Anilin	Toluidin	<i>m</i> -Xylidin	<i>p</i> -Bromanilin
C 0.036	0.038	0.041	0.045

Die Unterschiede der Constanten der Reactionsgeschwindigkeit der untersuchten Amine sind so gering, dass man — in Anbetracht der Ungenauigkeit der Methode — behaupten kann:

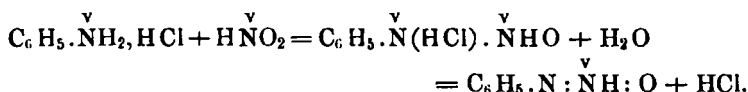
Alle Anilinbasen werden annähernd gleich schnell diazotirt, oder genauer, die Ionen aller Anilinbasen werden annähernd gleich schnell in Diazoniumionen verwandelt.

Die einfachste Form des Diazotirungsprocesses, wie sie schon Blomstrand annahm,



ist nach den obigen Versuchen zugleich die einzig richtige, und verdient damit nach dem Vorgange von Anschütz (Lehrbuch II, 94) allgemein angenommen zu werden.

Hr. R. Walther hat in seinen, im Journ. f. prakt. Chem. enthaltenen Speculationen¹⁾ über Diazokörper unter Anderem auch den Diazotirungsprocess folgendermaassen »erklärt«:



Nur weil diese Formulierungen auffallender Weise auch in die neueste Auflage des Beilstein'schen Handbuchs aufgenommen worden sind, sei darauf aufmerksam gemacht, dass in derselben zwei Formeln ($\text{H} \overset{\vee}{\text{N}}\text{O}_2$) und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{HCl})\text{NHO}$ völlig hypothetisch sind und eine dritte ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \overset{\vee}{\text{N}}\text{H} : \text{O}$) unrichtig ist; denn die Substanz $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ ist eben, wie bewiesen wurde, Diazoniumhydrat, also eine Hydroxylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$. Zudem ist deren Existenz unter diesen Bedingungen nicht nur nicht nachgewiesen, sondern direct unmöglich: die ursprüngliche Lösung enthält nur Phenylammoniumchlorid, die umgewandelte Lösung nur Phenyldiazoniumchlorid bzw. deren Ionen. Alles Uebrige beruht auf willkürlicher, durch keine einzige Beobachtung auch nur angedeuteter, theilweise sogar direct unrichtiger Formulirung.

Bei dieser Gelegenheit sei auch festgestellt, dass in derselben neuen Auflage des Beilstein'schen Handbuchs, welche derartigen Schematismen Platz gegönnt hat, die von jeder Theorie unabhängige Thatsache, dass ausser den isomeren Diazotaten auch noch isomere Diazocyanide und Diazosulfonate entdeckt worden sind, nicht erwähnt ist. Wenn

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 530.

aber sogar die von dem Einen von uns entdeckten Syndi-
 azosulfonate, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{Me} \\ \text{SO}_2\text{Me} \end{smallmatrix} \cdot \text{N}$, im Texte (S. 1519) ohne Weiteres als Structur-
 isomere der Isodiazosulfonate, d. i. als Salze der »Diazobenzol-
 schwefligen Säure«, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$, aufgeführt werden, so wird
 diese directe Beseitigung einer vom Entdecker begründeten Auffassung
 in einem registrirenden Handbuche wohl allgemein (selbst wenn man
 das Beweismaterial für ungenügend hält) für unzulässig erachtet
 werden.

259. A. Hantzsch, M. Schümann und A. Engler:
Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Nach den Principien, welche ich in der Abhandlung »Zur Con-
 stitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen«¹⁾ ent-
 wickelt habe, lässt sich, wie daselbst bereits angedeutet wurde, die
 Constitution gewisser Verbindungen von der Form $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ scharf
 und eindeutig bestimmen, in welchen die Gruppe N_2OH bisher meist
 als tautomer angesehen wurde, weil sie theils als Diazohydrat $\text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$
 (sterisch als Antidiazohydrat), theils als primäres Nitrosamin $\cdot\text{NH} \cdot \text{NO}$
 reagirt. Wie aber im Folgenden gezeigt werden wird, sind zwar alle
 Salze $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OMe}$ von gleichartigem Verhalten gemäss ihrer Auffassung
 als Antidiazotate $\text{R} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OMe}$; allein die freien Wasserstoffverbin-
 dungen lassen sich in zwei physicochemisch und auch rein chemisch
 so scharf gesonderte Abtheilungen gliedern, dass man diese Ver-
 schiedenheit nur durch die Annahme erklären kann, es seien die
 Körper der ersten Abtheilung wirkliche Diazohydrate $\text{R}_1 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$
 und die der zweiten Abtheilung wirkliche primäre Nitrosamine
 $\text{R}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, wobei es ein sonderbarer Zufall gewollt hat, dass ge-
 rade die bisher meist als Nitrosamine angesehenen Verbindungen that-
 sächlich Diazohydrate, und die für Diazohydrate angesehenen Verbin-
 dungen thatsächlich Nitrosamine sind. Man hat also anzunehmen,
 dass die Gruppe N_2OH in Verbindungen RN_2OH je nach der Natur
 des mit ihr verbundenen Atomcomplexes R entweder nur als Diazo-
 hydrat oder nur als Nitrosamin beständig ist, dass also im letzteren
 Falle beim Uebergang des Salzes (Diazotats) in die Wasserstoffver-
 bindung eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.

¹⁾ Diese Berichte 32, 575.