

25. Carl G. Schwalbe:
Die Zersetzung von Diazolösungen.

(Eingegangen am 17. Dezember 1908.)

Hr. John Cannell Cain hat im Jahre 1902¹⁾ eine Formel aufgestellt, die nach Angabe ihres Urhebers geeignet war, die Zersetzung technischer Diazolösungen für beliebige Temperaturen und Zeiten im voraus rechnerisch abzuleiten. Ich²⁾ habe im Jahre 1905 unter Beibringung eines größeren experimentellen Materials nachgewiesen, daß die Cainsche Formel für den angegebenen Zweck unbrauchbar ist, und insbesondere ein sehr geringer Gehalt an salpetriger Säure die Haltbarkeit technischer *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid-Lösungen sehr ungünstig beeinflußt. Cain³⁾ hat in einer Entgegung Zweifel an der Richtigkeit meiner Daten geäußert, eine experimentelle Widerlegung aber nicht versucht.

Mittlerweile haben die Untersuchungen von Hantzsch und Thompson⁴⁾ meine Beobachtungen bezüglich der Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazolösung durch Gegenwart salpetriger Säure bestätigt. Wenn die Autoren die von mir ebenfalls behauptete Schutzwirkung starker Mineralsäuren nicht bestätigt fanden, so ist zu bedenken, daß die Autoren nicht mit technischen Lösungen arbeiteten, wohl aber zugeben, »daß schon die Zersetzungsgeschwindigkeit anscheinend ganz reiner Diazolösungen von minimalen Ursachen erheblich beeinflußt wird. Dasselbe wird demnach sicher von der von Schwalbe untersuchten Haltbarkeit technischer Diazolösungen gelten.« Ich wäre mit diesem Befunde der Autoren zufrieden gewesen, denn diese Äußerungen von Hantzsch und Thompson bestätigen, was ich gegenüber Cain behauptete, daß eine Formel für die Zersetzungsgeschwindigkeit gewisser Diazolösungen nicht ohne weiteres für technische Diazolösungen anwendbar ist.

Nun findet aber Hr. Cain auf einmal nach 3-jährigem Schweigen, daß ich zur Widerlegung seiner Versuche von 1902 nicht mit so großen Mengen salpetriger Säure hätte arbeiten dürfen, er habe nur so viel salpetrige Säure verwendet, daß eben die Jodkalium-Stärke-Reaktion⁵⁾ eingetreten sei. Demgegenüber möchte ich feststellen, daß

¹⁾ Cain und Nicoll, Journ. Chem. Soc. **81**, 1412 [1902].

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

³⁾ Cain, diese Berichte **38**, 2511 [1905].

⁴⁾ Hantzsch und Thompson, diese Berichte **41**, 3519 [1908].

⁵⁾ Nach Bucherer, Chem.-Ztg. **1908**, 595, erhält man auch in von überschüssiger salpetriger Säure völlig freier Diazolösung diese Jodkalium-Stärke-Reaktion.

Hr. Cain in seiner Entgegnung vom Jahre 1905 sich emphatisch röhnte, mit technischen Materialien gearbeitet zu haben, so daß seine Zahlen also auch für technische Verhältnisse von Wert sein müßten.

Die »technische« Diazolösung von Hrn. Cain ist aber folgendermaßen¹⁾ bereitet worden: 3.45 g Nitranilin wurden in 11 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1.16 gelöst, durch Zufügung von 1.73 g Natriumnitrit diazotiert und auf 700 ccm gestellt. Das Natriumnitrit kann wohl nicht »technisch« gewesen sein, die technische Ware hat oder hatte einen Durchschnittsgehalt von 95%; hier muß also wohl ein 100-prozentiges Material vorliegen. Die technisch verwendeten *p*-Nitranilin-Diazolösungen enthalten nun im Liter die 14 g der Base entsprechende Menge Nitranilin. Cain hat 3.45 g Nitranilin in 700 ccm, also wesentlich stärkere Verdünnung. Infolge der großen Verdünnung und eines abnorm hohen Überschusses von Salzsäure ($4\frac{1}{2}$ Mol.)! gelingt es ihm, die Diazotierung mit etwa der theoretischen Menge salpetriger Säure durchzuführen. In den technischen Lösungen aber ist wesentlich mehr salpetrige Säure.

Ich habe bei meinen Versuchen die kleinste Menge freier salpetriger Säure angewendet, die sich aus den technischen Diazotievorschriften berechnen ließ. Diese Diazotievorschriften habe ich in einem Aufsatz in der Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie²⁾ zusammengestellt und einheitlich umgerechnet³⁾. Von 15 Diazotievorschriften hatte nur eine den von mir bei meinen Versuchen verwendeten Gehalt von 0.19 g im Liter = 0.019%. Alle übrigen Werte für salpetrige Säure sind höher, der höchste ist 0.09%.

Hr. Cain konnte also wissen, daß die von mir gewählte Konzentration von salpetriger Säure das Mindestmaß vorstellt dessen, was an salpetriger Säure in technischen Diazolösungen vorhanden zu sein pflegt. Da ich die Haltbarkeit technischer Diazolösungen untersuchen wollte, lag für mich jedenfalls kein Grund vor, noch geringeren Gehalt an salpetriger Säure in Betracht zu ziehen. Hr. Cain erkennt ja nun an, daß mit der von mir gewählten »großen« Salpetrigsäuremenge eine Zunahme der Zersetzung mineralsaurer Diazolösung von 0.3 auf 1% festzustellen ist. Er vergißt aber zu erwähnen, daß bei der technisch verwendeten essigsauren Lösung die entsprechenden Zahlen 8% und 16%⁴⁾ sind, ein Verlust von 8%

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 1432, 1430 [1902].

²⁾ Ztschr. für Farben- und Textil-Industrie **4**, Heft 17 und 18.

³⁾ Auf diese Arbeit wurde diese Berichte **38**, 2198 [1905] hingewiesen, auch habe ich Hrn. Cain einen Sonderabzug eingesandt.

⁴⁾ Bei 0.038% beträgt die Zersetzung schon 31.1% in 24 Stunden.

durch Gegenwart salpetriger Säure ist denn doch von einiger Bedeutung!

Hr. Cain findet in der Arbeit von Hantzsch und Thompson eine Bestätigung seiner früher aufgestellten Behauptungen, »daß nämlich die so geringen 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 sind.« Meine Diazolösungen sind, »auf gewöhnlichem Wege« dargestellt, was ich für die von Cain benutzten in Abrede stelle.

Mit besonderem Nachdruck betont ierner Cain¹⁾, daß sich nach den Untersuchungen von Hantzsch und Thompson Schwalbes Auffassung bezüglich einer katalytischen Wirkung der salpetrigen Säure nicht länger aufrecht erhalten läßt. Ich habe in meinen Mitteilungen vom Jahre 1905 bald von katalytischer Wirkung, bald von Vergiftung gesprochen. Es war mir der Ausdruck Katalysator ein bloßes Bild.

Es erscheint mir angebracht, noch kurz auf die Methoden zur Bestimmung der Zersetzungskinetik der Diazolösungen einzugehen. Cain wie auch Hantzsch und seine Mitarbeiter bevorzugen die Messung der Stickstoffvolumina; ich habe der Titration mit β -Naphthol in saurer Lösung (beim *p*-Nitrodiazoniumchlorid!) das Wort geredet. Cain fand die Methode unbrauchbar²⁾, ist aber den Beweis schuldig geblieben.

Ich habe früher (1905, loc. cit.) eine genaue Beschreibung und Berechnung gegeben, aus der hervorgeht, daß die Methode genau genug ist, um die großen Unterschiede in der Haltbarkeit festzulegen, um die es sich hier handelt. Ihr Vorzug ist, daß sie nicht Zersetzungprodukte, sondern noch vorhandenes Diazoniumchlorid mißt. Lichtenstein³⁾ scheint denn auch die Brauchbarkeit der Methode zugegeben. Bei Hantzsch und Thompson finde ich, daß sie von der Methode der Messung der Stickstoffvolumina doch nicht immer befriedigt sind. Heißt es doch Seite 3527 dieser Berichte von den Lösungen aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat: »Die Lösungen scheiden rasch voluminöse Zersetzungprodukte aus, sie schäumen bei der Stickstoff-Entwicklung sehr stark und gestatten keine genauen Ablesungen.« Ähnliches ist Seite 3529 oben zu finden.

¹⁾ Diese Berichte 41, 4187 [1908].

²⁾ Cain, diese Berichte 38, 2511 [1905].

³⁾ Ztschr. für Elektrochem. 1908, 586. Der Autor erwähnt meine Untersuchung über den Einfluß der salpetrigen Säure, aber leider nicht, ob er die Richtigkeit meiner Beobachtungen anerkennt.

Für die Untersuchung der Haltbarkeit der essigsauren *p*-Nitranilin-Diazolösung ist also die Stickstoffmethode anscheinend nicht geeignet.

Ich glaube, die jetzt nur noch geringen Differenzen zwischen den Befunden von Hantzsch bezw. von Cain, würden ganz verschwinden, wenn bei Untersuchung der Haltbarkeit technischer Diazolösung wirklich technische Lösungen in üblicher Konzentration und die genügend genaue Titriermethode mit β -Naphthol angewendet würde. Für mich liegt jedenfalls bis heute noch kein Anlaß vor, von meinen Behauptungen in 1905¹⁾ irgend etwas zurückzunehmen.

Darmstadt, Institut für organische Chemie, 15. Dezember 1808.

26. R. Stoermer: Ueber das Analogon des Isatins in der Cumaronreihe, das Cumarandion.

(XIX. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.)

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Instistut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1908.)

Durch Arbeiten anderer Art zurzeit sehr in Anspruch genommen, bin ich augenblicklich nicht in der Lage, eine größere Zahl von Arbeiten meiner Schüler aus dem Cumarongebiet zu veröffentlichen. Im Hinblick auf die eben erfolgte Veröffentlichung von Fries und Finek²⁾ möchte ich eine kurze Mitteilung über einen Teil einer Arbeit machen, die soeben Hr. H. Mielck hier beendet hat, auch um mir für künftig das Recht der Weiterarbeit auf einem Gebiete zu wahren, das fast ausschließlich von Stoermer und seinen Schülern erschlossen ist. Ich habe früher mit Kahlert³⁾ angegeben, daß wir aus der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure das zugehörige Lacton wegen des leichten Zerfalls der Säure damals nicht darstellen konnten. Wir sind nun auf einem ganz anderen Wege zu dem Analogon des Isatins in der Cumaronreihe gelangt, so daß in der Sauerstoffreihe nur noch die dem Isatoxim entsprechende Verbindung fehlt, sowie das Analogon des Indigos, der Oxindigo⁴⁾, in reinem Zustande, mit dessen Darstellung ich beschäftigt bin.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3071 [1905].

²⁾ Diese Berichte 41, 4271, 4284 [1908].

³⁾ Diese Berichte 35, 1642 [1902].

⁴⁾ Diesen Namen möchte ich hiermit vorschlagen, er entspricht dem kurzen »Thioindigorot« der Technik.