

Konzentration zurückbleibt. Immerhin ist es sicher, daß das Zinkchlorid in seinen Nachwirkungen gefährlicher ist als die Salzsäure, indem diese ziemlich schnell an der Luft verdunstet, während das Zinkchlorid sich natürlich nicht verflüchtigt und infolge seiner Hygroskopizität eine wässrige Lösung bildet, welche also den außerordentlich geringen Angriff beständig bis zur Grenze der Lösungsfähigkeit fortsetzt.

Sehen wir aber von den Nachwirkungen ab, die ja auch natürlich nicht eintreten können, wenn sorgfältig gearbeitet, d. h. die gelöste Stelle abgewischt oder abgewaschen wird, so ist der Angriff des Kupfers durch Zinkchloridlösung ganz minimal. Überhaupt scheint mir die in Praktikerkreisen herrschende Auffassung, daß Zinkchloridlösungen Metalle stark angreifen, darauf zurückzuführen zu sein, daß man durch einen lapsus linguae die infolge der Hygroskopizität stark ätzende Wirkung des Zinkchlorids auf organische Gewebe mit der vollkommen verschiedenen ätzenden Wirkung anderer Substanzen wie z. B. Salpetersäure verwechselt.

Wir kommen nun zum Salmiak, welcher von manchen als eine ganz unschuldige, in wässriger Lösung vollkommen neutrale Substanz hingestellt wird, während andere behaupten, daß er sich in wässriger Lösung infolge Hydrolyse zersetze und freie Säure bilde. Diese nehme besonders zu, falls man die Lösung erhitzt, indem das gleichfalls gebildete Ammoniak entweicht, und immer neue Mengen des unzersetzten Salzes sich durch Hydrolyse spalten. In dem Maße, wie sich nun Säure bilde, steige dann der Angriff auf Metalle.

Wenn nun auch diese Auffassung durchaus richtig ist, so erschöpft sie doch den Sachverhalt in keiner Weise. Tatsächlich greifen nämlich Salmiaklösungen Metalle besonders stark an, so daß die durch Hydrolyse gebildete Säure nicht im entferntesten zur Erklärung dieser Lösungsfähigkeit genügt⁸⁾. Es sei z. B. daran erinnert, daß fein verteiltes Magnesium und Eisen von kalter oder heißer NH_4Cl -Lösung leicht gelöst werden. Auch auf Kupfer ist die Einwirkung von Salmiaklösungen eine besonders starke. Ein Elektrolytkupferblech von 100 qcm einseitiger Oberfläche verlor innerhalb von 48 Stunden in einer 17%igen Ammoniumchloridlösung 0,095 g = 0,225 Milligramm pro Quadratcentimeter in 24 Stunden. Der Verlust war also jedenfalls bedeutend größer als in einer Zinkchloridlösung von ähnlicher Konzentration, nämlich mehr als das Siebenfache. Daß die Wirkung des Salmiaks eine ganz besondere ist, ergibt sich noch deutlicher, wenn man zum Vergleich andere, vollkommen neutrale Salzlösungen heranzieht. So fand z. B. Carnelle⁹⁾, daß eine Kupferblechplatte von 100 qcm Oberfläche von einer Salmiak- oder Kochsalzlösung innerhalb von 48 Stunden, wie unten angegeben, angegriffen wurde:

⁸⁾ Übrigens fanden Naumann und Rücker, Journ. f. prakt. Chem. [2] 74, 249 (1905), daß eine 2n-Lösung von NH_4Cl bei Siedetemperatur zu 0,03% hydrolysiert ist, während aus der zitierten Arbeit von Ley folgt, daß eine Zinkchloridlösung von gleicher Konzentration bei gleicher Temperatur nur etwa halb so stark hydrolysiert ist.

⁹⁾ J. chem. soc. 30, 1 (1876).

5 g NH_4Cl in 100 ccm Wasser Verlust = 158,75 mg
5 g NaCl in 100 ccm Wasser Verlust = 7,5 mg.

Mit den angegebenen Zahlen stimmt übrigens die leicht anzustellende qualitative Prüfung des Verhaltens der besprochenen Lösungen vollkommen überein. Bringt man einen Tropfen Salzsäure oder Zinkchloridlösung oder Salmiaklösung auf ein blankes Kupferblech, so findet man, daß die Einwirkung der Salmiaklösung bei weitem am schnellsten und stärksten eintritt, die der Zinkchloridlösung nur sehr allmählich, und daß die Salzsäure so gut wie gar nicht einwirkt.

Ganz offenbar hängt der starke Angriff, den Salmiaklösungen auf Kupfer ausüben, zunächst einmal damit zusammen, daß sich ein leichtlösliches Doppelsalz und nicht wie mit Salzsäure unlösliches CuCl bildet, und dann auch mit der bekannten Fähigkeit der Ammoniumsalze, mit Kupfer komplexe Verbindungen zu bilden. Durch die Bildung derartiger komplexer Verbindungen in der Lösung wird bekanntlich die Konzentration der Kupferionen stark verringert und entsprechend die Lösungstension des Metalles erhöht.

Ich habe im vorhergehenden die Wirkungsweise von drei der bekanntesten Flußmittel beleuchtet und bin dabei zu einer Auffassung gelangt, die von der in Praktikerkreisen herrschenden und bisher in der Literatur geäußerten Auffassung bedeutend abweicht und insofern nicht ganz ohne Interesse für die erstrebte wissenschaftliche Durcharbeitung praktischer Verfahren sein dürfte. Ich möchte aber davor warnen, aus dem Gesagten für den praktischen Verlauf der Lötprozesse allzuweit gehende Folgerungen zu ziehen, da meine Ausführungen sich nur auf gewisse Teilprozesse beim Löten beziehen und, solange eine vollkommene Theorie fehlt, der praktische Erfolg allein über den Wert der verschiedenen Mittel zu entscheiden vermag.

[A. 48.]

Zur Kenntnis der Diazolösung für Pararot.

VON HANS TR. BUCHERER und S. WOLFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. d. 15./3. 1909.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Bucherer eine Methode der quantitativen Bestimmung der Amino- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe empfohlen, bei der das diazotierte p-Nitranilin als kupplungsfähige Diazoverbindung eine wesentliche Rolle spielt. Bei dieser Gelegenheit²⁾ wurde die Darstellung der Diazoverbindung unter Verwendung der theoretisch erforderlichen Menge Nitrit und eines möglichst geringen Überschusses an Salzsäure beschrieben. Wie auch C. Schwalbe³⁾ später mit Recht betonte, ist die Nitritmenge insofern von großer Bedeutung für den Verlauf der Diazotierung, als ein Mangel an NaNO_2 leicht zur

¹⁾ Siehe diese Z. 20, 877 (1907).

²⁾ l. c. S. 879.

³⁾ l. c. S. 1089.

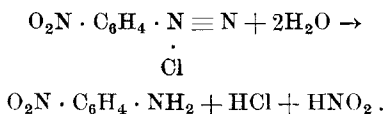
Bildung der gelben, in Wasser schwerlöslichen Diazoaminoverbindung, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, führen kann. Auf der anderen Seite aber kommt es bei der quantitativen Bestimmung der kupplungsfähigen Azokomponenten darauf an, nach Möglichkeit einen Überschuß an $NaNO_2$ oder HNO_2 zu vermeiden. Bei der Fortführung jener Versuche haben wir eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die uns mit Rücksicht auf die technische Bedeutung des diazotierten p-Nitranilins als Diazokomponente für die Erzeugung des in großen Mengen fabrizierten Pararots, des Ersatzes für Alizarinrot auf Baumwolle, von allgemeinerem Interesse zu sein scheinen, zumal sie unsres Erachtens in mehrfacher Beziehung geeignet sind, eine Erklärung zu geben für die bekannten unliebsamen Erscheinungen bei der Erzeugung jenes Farbstoffes auf der Faser, die sich in einem gelbstichigen Farbenton an Stelle des geschätzten Blaustichs äußern⁴⁾.

I. Versuche zur Darstellung einer HNO_2 -freien Diazolösung.

a) Methode von C. G. Schwalbe.

Zuerst wurde die Methode von Schwalbe angewendet, wobei die Diazolösung vorher mittels $NaOH$ in Isodiazotat umgewandelt werden muß. Die so erhaltene Nitrosaminpaste wurde abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung verrieben, abgepreßt, diese Behandlung noch einmal wiederholt und dann das Produkt in Berührung mit Kochsalzlösung stehen gelassen, darauf wieder abfiltriert und die so erhaltene sogen. Nitrosaminpaste durch HCl in die Diazolösung zurückverwandelt. Die Jodstärke-Reaktion verschwand aber auffälligerweise nicht.

Diese Beobachtung führte uns zu der Hypothese von der hydrolytischen Spaltung des Diazoniumchlorids, gemäß der Gleichung:



b) Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf die Diazolösung und das in ihr enthaltene freie HNO_2 .

Zunächst wurde die Einwirkung von H_2O_2 auf HNO_2 studiert, indem 5 ccm einer Nitritlösung mit HCl angesäuert und dann mit H_2O_2 -Lösung titriert wurden. Als Indicator für HNO_2 wurde m-Phenylendiamin angewendet, welches bei Anwesenheit von HNO_2 die bekannte Braunfärbung hervorruft. Das H_2O_2 und das HNO_2 wurden dann beide für sich mit $KMnO_4$ titriert. Durch diesen Kontrollversuch erlangten wir die Sicherheit, daß die Reaktion zwischen HNO_2 und H_2O_2 glatt verläuft.

Beispielsweise ergaben sich folgende Zahlen:

$$11,9 \text{ ccm } H_2O_2 = 5 \text{ ccm } NaNO_2$$

$$1 \text{ „ } H_2O_2 = 12,6 \text{ „ } KMnO_4$$

und

$$1,5 \text{ „ } NaNO_2 = 45 \text{ „ } KMnO_4$$

⁴⁾ Siehe C. G. Schwalbe, Z. f. Farbenindustrie 1906, 106; E. d. Justin-Mueller, ebenda S. 261 u. 271.

also gefunden:

einerseits: 11,9 ccm $H_2O_2 = 149,9$ ccm $KMnO_4$
und

andererseits: 5 „ $NaNO_2 = 150$ „ $KMnO_4$.

Hieraus folgt, daß die äquivalenten Mengen von H_2O_2 und $NaNO_2$ (11,9 und 5 ccm) gleichen Mengen der $KMnO_4$ -Lösung entsprechen.

Sodann wurde die Einwirkung von H_2O_2 auf eine HNO_2 -haltige Diazolösung folgendermaßen untersucht: Eine auf β -Naphthol eingestellte Diazolösung wurde mit $NaNO_2$ und HCl versetzt und dann die dem HNO_2 entsprechende Menge H_2O_2 hinzugegeben. Bei der nachfolgenden Kupplung mit Naphthol ergab sich, daß der Titer etwas, aber nicht wesentlich verändert war.

Es wurde z. B. festgestellt, daß man für 16,7 ccm Diazolösung 10 ccm β -Naphthollösung und für 5 ccm $NaNO_2$ -Lösung 10,5 ccm H_2O_2 brauchte. Zu 16,7 ccm Diazolösung wurden nun 5 ccm $NaNO_2 + HCl + 10,5$ ccm H_2O_2 gefügt und alsdann wieder mit β -Naphthol gekuppelt. Aus mehreren Versuchen ergab sich, daß man immer noch einige Zehntel ccm Diazolösung hinzufügen mußte, bevor sämtliches β -Naphthol verbraucht war. Man darf hieraus wohl schließen, daß H_2O_2 eine bestimmte, allerdings noch nicht genau erforschte Wirkung auf die Diazolösung ausübt, die in saurer Diazolösung übrigens viel langsamer (unter Gasentwicklung) verläuft, als in einer Diazolösung, deren Mineralsäure vorher durch Na-Acetat abgestumpft ist.

c) Einwirkung von $KMnO_4$ auf eine Diazolösung.

$KMnO_4$ übt ebenfalls eine Wirkung auf die Diazolösung aus, die aber sehr viel langsamer verläuft als diejenige auf HNO_2 . Zu den Versuchen, die Diazolösung von überschüssigem HNO_2 zu befreien, wurde eine $KMnO_4$ -Lösung zuerst auf HNO_2 eingestellt, dann zu einer sauren Diazolösung eine bestimmte Menge Nitrit gefügt und mit $KMnO_4$ titriert. Als Indicator diente die Rotfärbung des $KMnO_4$ selbst. Diese Versuche ergaben nachstehende Resultate:

$$16,4 \text{ ccm } NaNO_2 = 25 \text{ ccm } KMnO_4, \text{ also}$$

$$5 \text{ „ } NaNO_2 = 7,6 \text{ „ } KMnO_4$$

Für die Diazolösung + 5 ccm $NaNO_2$ -Lösung wurden in drei Versuchen 7,3, 7,25 und 7,25 ccm $KMnO_4$ -Lösung angewendet, bevor eine Rotfärbung auftrat.

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß es möglich ist, auf die angegebene Weise eine von überschüssigem HNO_2 freie Diazolösung zu erhalten.

II. Einwirkung wässriger Lösungen von $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_3 , $(NH_4)_2CO_3$, Seife, Seife und Soda, CH_3COONa und Ammoniumacetat auf die Diazolösung.

Die Versuche, welche in verschiedener Weise modifiziert werden können, sind von uns in der Art durchgeführt worden, daß mittels Tropftrichter die wässrigen Lösungen der oben genannten Substanzen unter Rühren zugegeben wurden.

a) Verdünnte Natronlauge.

Wie auch schon von Erban und Mebus⁵⁾ bei der Neutralisation der Diazolösungen aus p-Nitranilin beobachtet worden ist, zersetzen sich diese mehr oder weniger je nach der zugefügten Menge der NaOH. Die tropfenweise Zugabe von NaOH erfolgte so lange, bis die Lösung gerade Rotfärbung mit Phenolphthalein ergab. Bei den ersten Tropfen tritt eine Farbenänderung nicht auf, aber es bildet sich eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlags. Sobald alle freie Mineralsäure verschwunden ist (d. d. wenn Kongopapier nicht mehr blau gefärbt wird), schlägt die Farbe der Lösung nach Weinrot nm. Nebenbei entsteht aber eine dunkel gefärbte Substanz, wodurch auch die Lösung allmählich eine dunklere Farbe annimmt, bis schließlich eine beträchtliche Ausscheidung erfolgt. Wird die Lösung nun gerade alkalisch, dann verschwindet viel von dem gebildeten Niederschlag unter Gasentwicklung. Filtriert man sofort ab, dann erhält man ein fast schwarzes Filtrat und einen braunen, Gasblasen enthaltenden Niederschlag.

Die Kupplungsfähigkeit der Diazolösung ist nun, wie zu erwarten, verschwunden. Sie tritt zwar beim Ansäuern wieder hervor, aber in wesentlich geringerem Maße (s. u.), und nebenbei bekommt man eine kräftige Jodstärkereaktion sowie einen intensiven Geruch nach HNO_2 . Dies deutet darauf hin, daß ein sehr beträchtlicher Teil des HNO_2 sich aus der Diazolösung abgespalten und mit NaOH zu NaNO_2 verbunden hat, der beim Ansäuern wieder frei wird.

Der Niederschlag wurde mit sehr verd. NaOH ausgekocht und abfiltriert. Ungelöst blieb nur ein kleiner Teil, das meiste war in Lösung gegangen. Der Rückstand war in Aceton löslich und enthielt 12,9% N.

Paradinitrodiazoaminobenzol löst sich in verd. NaOH mit violetter Farbe. Eine Probe, auf Filterpapier gegossen, gibt nach dem Auswaschen mit Wasser eine hellgelbe Farbe, sofern nicht Verunreinigungen vorhanden sind.

Die tropfenweise Zugabe von NaOH verläuft, wie vorauszusehen, nicht ganz einheitlich, da die isomerisierende Wirkung der Natronlauge den Reaktionsverlauf beeinflusst.

Inwiefern die Zeit des Zutropfens die Reaktion beeinflusst, ist noch nicht genauer festgestellt. Gewöhnlich trat beim Zutropfen der Natronlauge die Alkalinität der Lösung erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf. Auch die Menge der zugefügten NaOH ist von Bedeutung.

Fügt man z. B. tropfenweise 25 cem NaOH zu 120 cem Diazolösung, so daß die Lösung noch gerade neutral ist, dann bildet sich nach dem Filtrieren immer wieder ein dunkler Niederschlag, bis schließlich die Kupplungsfähigkeit auch nach dem Ansäuern ganz verschwunden ist. Der Niederschlag besteht wieder aus einer Mischung, in der neben der Diazoaminoverbindung andere noch nicht völlig erforschte Substanzen vorhanden sind.

Die Umwandlung der Diazoverbindung in Isodiazotat mittels NaOH kann man auf zweierlei Weise bewirken; entweder dadurch, daß man die Diazolösung in NaOH gießt, oder umgekehrt durch

Zugabe von NaOH zur Diazolösung. In beiden Fällen zwar scheiden sich gleichzeitig braune Nebenprodukte aus, teilweise aus Diazoaminoverbindung, teilweise aus einem in NaOH unlöslichen Körper bestehend. Das Isodiazotat bildet im zweiten Falle eine dunkelbraune Masse neben einer ganz dunkel gefärbten Lösung, während man im ersten Falle hellgelbe Krystalle erhält. Es empfiehlt sich daher, stets die Diazolösung in überschüssige Natronlauge zu gießen, wie auch schon von Erban und Mebus⁶⁾, allerdings ohne nähere Begründung, angegeben.

b) Einwirkung von Na_2CO_3 -Lösung auf die Diazoverbindung.

Bei den Versuchen über die Neutralisation der Diazolösung haben schon Erban und Mebus⁶⁾ beobachtet, daß sich die Diazolösungen in Gegenwart von Na_2CO_3 und Na-Acetat stark zersetzen. Diese Beobachtungen stimmen vollkommen mit den von uns gemachten Versuchen überein, obwohl die letzteren auf Grund andersartiger Erwägungen ausgeführt wurden.

Läßt man verd. Na_2CO_3 -Lösung langsam zu einer Diazolösung tropfen, so treten ähnliche Erscheinungen hervor wie bei NaOH. Schon bei den ersten Tropfen Sodalösung trübt sich die Lösung, schlägt später nach Weinrot um und wird allmählich schmutziggelblich unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der in verd. NaOH teils löslich, teils unlöslich ist. In diesem Falle ist die isomerisierende Wirkung nicht so intensiv, und man bekommt eine größere Menge Niederschlag als bei NaOH. Ein großer Teil der Ausscheidung erwies sich als Diazoaminoverbindung.

c) Einwirkung von NaHCO_3 -Lösung auf die Diazoverbindung.

Von dieser Lösung wurde tropfenweise ein Überschuß zugegeben. Die Resultate waren insofern verschieden von den mittels der Na_2CO_3 -Lösung erhaltenen, als die Einwirkung eine viel langsamere war. Im übrigen aber insofern ähnlich, als Ausscheidungen entstanden, welche beträchtliche Mengen an Diazoaminoverbindung enthielten.

d) Einwirkung von Na-Acetat auf die Diazolösung.

Sehr verschieden von der nachher zu beschreibenden Wirkung des Ammoniumacetats ist die des Natriumacetats. Langsames Zutropfen von Na-Acetatlösung im Überschuß übt zunächst keine sichtbare Wirkung auf die Diazolösung aus. Nach kurzer Zeit aber fängt die Diazolösung an, sich zu trüben, und es scheiden sich mit der Zeit immer größere Mengen eines bräunlichen Körpers aus, bis schließlich nach Verlauf mehrerer Tage die Kupplungsfähigkeit ganz verschwunden ist.

Der größte Teil des Niederschlags besteht aus einem in verd. NaOH unlöslichen amorphen Körper, der jedoch in Aceton löslich ist.

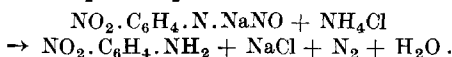
e) Einwirkung von Ammoniak- und Ammoniumcarbonatlösung.

Diese Lösungen üben anscheinend die gleiche Wirkung aus, da beim Zutropfen zur Diazolösung ein

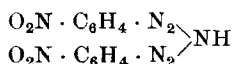
⁵⁾ Chem.-Ztg. 1907, 688.⁶⁾ Chem.-Ztg. 1907, 678.

gelber Niederschlag gebildet wird, welcher gemischt ist mit einem solchen von rötlichgelber Farbe. Nachdem die Lösung zum Schluß schwach alkalisch gemacht ist, läßt sich dieser Niederschlag gut absaugen. Das Filtrat ist von roter Farbe, in ihm läßt sich nach dem Ansäuern keine Diazoverbindung mehr nachweisen.

Der Niederschlag besteht zum großen Teil aus Diazoaminokörper, welcher sich in warmer verd. NaOH löst und beim Erkalten in schönen grünblauen Krystallen ausfällt. Der rötliche Teil des Niederschlags geht durch gelindes Erwärmen mit Alkohol oder Aceton in Diazoaminoverbindung über. Der durch Alkohol oder Aceton in die Diazoaminoverbindung überführbare Körper entsteht auch beim Eingießen von Diazolösung in konz. Ammoniak. Pechmann und Frobenius⁷⁾ hielten diesen Körper irrthümlicherweise für die Diazoaminoverbindung und erklärten seine Entstehung damit, daß intermediär aus der Diazoverbindung p-Nitranilin regeneriert werde. Die genannten Forscher fanden auch, daß sich aus einer ammoniakalischen Isonitrodiazobenzollösung oder aus einer mit NH_4Cl versetzten Lösung des Natriumsalzes allmählich p-Nitranilin in Krystallen abscheidet — wie sie annehmen — unter Abspaltung von HNO_2 und vorübergehender Bildung von Ammoniumnitrit, welches weiter in N_2 und H_2O zerfällt nach der Gleichung:



Nach Pechmann entsteht beim Eintragen von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in konz. NH_3 -Lösung demnach zunächst das Ammoniumsalz der Isodiazoverbindung, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_4$. Dieses geht in p-Nitranilin über, welches sich auf weiteren Zusatz von Diazochlorid mit diesem zu dem Diazoaminokörper vereinigt. Nach unseren eingehenden Untersuchungen stellt die fragliche Verbindung eine Bisdiazoaminoverbindung der Konstitution



vor. Nähere Mittheilungen darüber behalten wir uns vor.

f) Einwirkung von Seifenlösung und einer Mischung von Seifen- und Sodalösung.

Fügt man tropfenweise Seifenlösung zur Diazolösung, so bildet sich allmählich ein brauner Niederschlag, welcher sich beim Stehen vermehrt, bis man schließlich keine Diazoverbindung mehr nachweisen kann. Der so entstandene Niederschlag läßt sich nur schlecht filtrieren und ist nur teilweise löslich in verd. NaOH. Bei Seifen-Sodalösung sind dieselben Erscheinungen zu beobachten, nur ist hier die Einwirkung eine schnellere, da die Soda viel intensiver als Seife allein wirkt. Der hierbei entstehende Niederschlag läßt sich auch besser filtrieren und kann wieder in einen in verd. Natronlauge löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt werden.

Diese Veränderungen der anneutralisierten Diazolösung durch Seife haben deshalb praktisches

Interesse, da gerade durch die bei der Entwicklung der Pararots benutzten Seifen Trübungen der Diazolösung stattfinden können, welche den Farbenton ungünstig beeinflussen.

g) Einwirkung von Ammoniumacetat auf die Diazolösung.

Die tropfenweise Zugabe von Ammoniumacetatlösung im Überschuß führt unter Gasentwicklung zur reinen p-Dinitrodiazoaminoverbindung. Nach einiger Zeit kann man abfiltrieren und erhält so einen schönen, gelben Niederschlag und ein klares, nahezu farbloses Filtrat. Nach dem Ansäuern ist mit R-Salzlösung keine Diazoverbindung mehr nachweisbar, aber auch die Jodstärkereaktion ist gleichfalls nicht mehr vorhanden.

Läßt man eine Diazolösung mit einem Überschuß von Ammoniumacetat einige Zeit stehen, so erstarrt die ganze Masse zu einem steifen, hellgelben Krystall-Brei, in welchem Gasblasen (offenbar Stickstoff) eingeschlossen sind.

III. Quantitative Durchführung der soeben beschriebenen Versuche mit den tropfenweise zur Diazolösung zugegebenen Agentien.

Die soeben beschriebenen Versuche quantitativ durchzuführen, galt als nächste Aufgabe.

50 g p-Nitranilin wurden wie gewöhnlich diazotiert und die Diazolösung auf 1250 ccm aufgefüllt. Von diesem Volumen wurden 50 ccm weiter auf 250 ccm verdünnt und in der üblichen Weise auf β -Naphtol eingestellt. 45,8 ccm Diazolösung entsprechen 20 ccm β -Naphthollösung.

Dann wurden die verbliebenen 1200 ccm Diazolösung in acht Teile von je 150 ccm geteilt und am Rührwerk tropfenweise mit den verdünnten Lösungen von NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na-Acetat, NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Seife, Seife und Soda versetzt. Die Reaktionsmischungen wurden dann filtriert und die Volumina gemessen. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde behufs Isomerisierung in Salzsäure gegossen und die so erhaltene Diazolösung zu 20 ccm β -Naphthollösung gefügt. Es wurde dann mit der vorher eingestellten Diazolösung weiter titriert, bis das β -Naphthol verbraucht war, was in üblicher Weise durch Tüpfeln mit R-Salz und Diazolösung festgestellt wurde. Durch einfache Rechnung kann man dann den Gehalt der in den einzelnen Reaktionsgemischen noch vorhandenen Diazolösung bestimmen. Es wurde versucht, um vergleichbare Werte zu erhalten, soweit wie möglich alle Operationen zur gleichen Zeit oder kurz nacheinander durchzuführen.

Der Versuch mit NaOH gestaltete sich z. B. folgendermaßen:

10 ccm der Reaktionsmischung wurden in Salzsäure gegossen, alsdann zu 20 ccm β -Naphthollösung (+ Bicarbonat) gefügt und mit Diazolösung weiter titriert. Es wurden noch gebraucht 39,5 ccm Diazolösung; also die 6,3 ccm entsprechenden Mengen waren in den 10 ccm noch vorhanden. Das Gesamtfiltrat betrug 250 ccm. Diese entsprechen somit $25 \times 6,3 \text{ ccm} = 157,5 \text{ ccm}$. Die 150 ccm der ursprünglichen, zu dem Versuch angewandten Diazolösung entsprechen aber 750 ccm der verdünnten Diazolösung. Von den 750 ccm sind also noch 157,5 ccm

⁷⁾ Berl. Berichte 28, 172.

Diazolösung in Form des Isodiazotats vorhanden gewesen, der Rest aber ist durch die Einwirkung der NaOH umgewandelt worden. Diese Titration wurde erst einige Zeit, nachdem die Natronlauge zugegeben war, ausgeführt. In analoger Weise gestaltet sich die übrigen Versuche mit Soda, Bicarbonat, Ammoniak usw.

Die von den ursprünglichen 150 ccm der konz. Diazolösung = 750 ccm der verdünnten Lösung nach der Isomerisierung mittels Salzsäure noch vorhandenen Mengen finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt³⁾:

NaOH	157,5 ccm = 21 %
Na ₂ CO ₃	3,3 „ = 0,4%
NH ₃	46,5 „ = 6,2%
(NH ₄) ₂ CO ₃	23 „ = 3 %
Na-Acetat	260 „ = 34,6%
NaHCO ₃	5,2 „ = 0,7%
Seife	80 „ = 10,6%
Seife + Soda	63 „ = 8,4%

Diese Versuche wurden mit frischer Diazolösung wiederholt, die auf 2200 ccm eingestellt war.

Nunmehr wurde mit Teilen von je 250 ccm gearbeitet. 50 ccm von den 2200 ccm wurden auf 250 ccm aufgefüllt und diese Lösung auf 10 ccm β -Naphthol eingestellt; 34 ccm Diazolösung = 10 ccm β -Naphthollösung.

NaOH-, Na₂CO₃-, NH₃-, (NH₄)₂CO₃-, NaHCO₃-, Na-Acetat, Seifen- sowie Seifen + Soda-lösungen wurden wiederum tropfenweise am Rührwerk zugegeben und dabei die Zeit bis zur Alkalinität festgestellt. Dann wurde je eine Probe mit R-Salz behandelt, um die Kupplungsfähigkeit festzustellen. Darauf wurden die Niederschläge abfiltriert, ein aliquoter Teil von jedem Filtrat wieder angesäuert und zu β -Naphthollösung gegeben.

	Zeiten bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion Min.	Kupplungs- fähigkeit, wenn alkalisch
NaOH	15	keine
Na ₂ CO ₃	22	
NH ₃	20	
(NH ₄) ₂ CO ₃	30	
NaHCO ₃	17	Niederschlag bildet sich noch im Filtrat. Kupplungsfähigkeit noch vorhanden.
Na-Acetat		Kein Niederschlag, kuppelt noch stark. Gelbe plastische Aus- scheidung, läßt sich schlecht filtrieren, kup- pelt noch.
Seife (50 g im l)		
Seife + Soda		
50 g Seife } im	17	Dunkelbraune Aus- scheidung, schlecht zu filtrieren, fast keine Kupplungsfähigkeit.
40 g Soda } Liter		

Die nach der Isomerisierung noch vorhandenen Mengen Diazolösung sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	250:1250		Prozent- gehalt
NaOH	638 ccm	direkt nach dem Zu- tropfen be- handelt	51,4
Na ₂ CO ₃	350 „		28
NH ₃	Spur		—
(NH ₄) ₂ CO ₃	Spur	(nach 14 St. 960 ccm)	—
Na-Acetat	1046,5 ccm		83,7
NaHCO ₃	Spur	nach 2—3 St. Stehen be- handelt	—
Seife	862,5 ccm		69
Seife und Soda	122 „		8,1

Aus den Tabellen geht hervor, daß die Zeit bei der Einwirkung der angeführten Agenzien eine erhebliche Rolle spielt. Dies tritt besonders deutlich hervor bei NaOH und bei Na₂CO₃. Man sieht aus den für Na₂CO₃ angegebenen Zahlen, daß die Diazolösung nach einiger Zeit beinahe völlig verschwindet.

Bei NH₃ und (NH₄)₂CO₃ findet man auch nur sehr wenig Diazoverbindung im Vergleich zu den angewendeten Mengen. Daß die Resultate unter sich etwas verschieden sind, liegt wahrscheinlich auch an der Zeit des Zutropfens, obwohl die Einwirkung scheinbar eine sofortige ist.

Es ist deshalb sehr wichtig, beim Abstumpfen der freien Säure der Diazolösung nicht mehr als die berechnete Menge Acetat zuzugeben und Alkali überhaupt nicht zu verwenden. Nach dem Acetatzusatz sollte man die Diazolösung sofort verwenden und nicht erst stehen lassen, weil die Gefahr der Zersetzung dann eine viel größere ist, besonders wenn man ein wenig zuviel Acetat zugegeben hat.

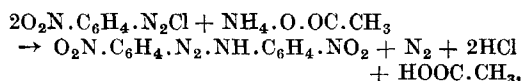
IV. Einwirkung steigender Mengen von Ammoniumacetat auf die Diazolösung.

Wesentlich anders als Na-Acetat wirkt das Ammoniumacetat. Um den Einfluß der zugefügten Ammoniumacetatmenge auf die Kupplungsfähigkeit der Diazolösung festzustellen, wurde noch eine Reihe von Versuchen in folgender Weise angestellt: Zu einer gewissen Menge Diazolösung wurden verschiedene Mengen Ammoniumacetat zur gleichen Zeit zugegeben und zwar das Einfache, Zweifache, Vierfache, Achtfache usw. der theoretisch erforderlichen Menge (1 Mol. Ammoniumacetat zu 2 Mol. Diazoniumchlorid s. u.). Von Zeit zu Zeit wurden Tüpfelproben mit R-Salz auf Papier ausgeführt. Hierdurch konnten wir den Verlauf der Reaktion verfolgen und den Einfluß der zugefügten Menge des Ammoniumacetats feststellen.

Die Versuche wurden im einzelnen wie folgt durchgeführt: Eine gewisse Menge Diazolösung wurde mit Na-Acetat versetzt, bis eben die Säurereaktion gegen Kongopapier verschwunden war, alsdann auf 600 ccm eingestellt und in Portionen von je 50 ccm geteilt.

16,9 ccm Diazolösung = 10 ccm $1/10$ -n. β -Naphthollösung, also ist die Lösung $1/16,9$ -n.

Wenn man annimmt, daß auf je 2 Mol. Diazoverbindung 1 Mol. p-Nitranilin und 1 Mol. HNO₂ abgespalten werden, und ferner 1 Mol. HNO₂ 1 Mol. Ammoniumacetat braucht, um 1 Mol. N₂ zu bilden, entsprechend der Gleichung:



³⁾ Resultate, nachdem die Lösungen eine Zeitlang gestanden hatten.

so verbrauchen $2/1000$ Mol. Diazoverbindung (die in obigen 50 ccm enthalten sind) theoretisch also

$\frac{3}{2000}$ Mol. Ammoniumacetat, um die ganze Diazolösung zu zerstören und in Diazoaminoverbindung umzuwandeln.

$\frac{3}{2000}$ Mol. Ammoniumacetat sind enthalten in 1,5 ccm n.-Ammoniumacetatlösung. 1,5 ccm Ammoniumacetatlösung ist also die theoretische Menge.

Gibt man nun zur gleichen Zeit 1,5, 3, 6, 12, 24, 48, 96, 192 ccm usw. n.-Ammoniumacetatlösung zu 50 ccm Diazolösung, dann sieht man, daß die Reaktion, je größer die zugefügte Menge des Ammoniumacetats ist, desto schneller verläuft und zwar bis zur vollständigen Zerstörung der Kupplungsfähigkeit. Filtriert man schließlich, falls die Lösung nicht mehr kuppelt, den Diazoaminokörper ab, wäscht aus, trocknet und wägt, dann findet man 0,424 g, statt theoretisch 0,43 g. In stark saurer Lösung tritt auch zwischen der Diazoverbindung und Ammoniumacetat keine Reaktion ein; ist die Lösung aber nur eben sauer (Kongopapier), dann ist eine langsame Einwirkung zu beobachten.

V. Einwirkung steigender Mengen von Ammoniumacetat auf HNO_2 .

Es war nunmehr noch von Interesse, in quantitativer Hinsicht die Einwirkung des Ammoniumacetats auf salpetrige Säure allein zu studieren, also ohne Anwesenheit der Diazolösung. Die Versuche wurden soweit wie möglich in gleicher Weise wie die vorher beschriebenen durchgeführt.

25 ccm der $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 -Lösung wurden auf 250 ccm eingestellt und diese Lösung vorher mit KMnO_4 -Lösung titriert. 21,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 -Lösung entsprachen 45 ccm KMnO_4 -Lösung.

Portionen von 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 -Lösung wurden mit Essigsäure angesäuert und mit steigenden Mengen (2,5, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 ccm) von Ammoniumacetat versetzt, einige Zeit (2 Tage) stehen gelassen und dann wieder mit 45 ccm KMnO_4 -Lösung titriert, wobei eventuell noch so viel von der $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 -Lösung hinzugefügt wurde, daß die Permanganatlösung farblos war.

Die Resultate waren folgende: Bei Versuch 1, mit 2,5 ccm Ammoniumacetatlösung, mußten noch 10,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 -Lösung zugesetzt werden, bevor die KMnO_4 -Farbe verschwand; also ist während der angegebenen Zeit von den 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 ein erheblicher Teil zersetzt in N_2 und H_2O , wie sich aus folgender Rechnung ergibt:

Wenn nichts verschwunden wäre, würden 25 ccm + 10,6 ccm = 35,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 anwesend sein; 45 ccm Permanganatlösung verbrauchen aber nur 21,1 ccm. Umgewandelt sind also 35,6 — 21,1 = 14,5 ccm NaNO_2 .

Einen Überblick über die bei den Versuchen mit steigenden Mengen Ammoniumacetat erhaltenen Resultate gibt die folgende Tabelle:

Angewandt Amn. Acetat- Lösung	$\frac{1}{10}$ -n.- NaNO_2 - Lösung zugesetzt
2,5 ccm	10,6 ccm
5 "	8,0 "
10 "	7,9 "
20 "	5,6 "
40 "	4,1 "
80 "	3,3 "

Man sieht also, daß überraschender Weise mit steigenden Mengen Ammoniumacetat

(also auch steigendem Volumen der Reaktionsmischung) die zuzugebenden Mengen NaNO_2 -Lösung abnehmen, daß also die Zersetzlichkeit des Ammoniumnitrits in weitgehendem Maße von der Konzentration des in der Reaktionsmischung enthaltenen Nitrits abhängig ist, während die absoluten Mengen des vorhandenen Ammoniumacetats keine so wesentliche Rollen spielen.

Aus den gesamten bisher geschilderten Versuchen geht hervor, daß die Annahme der hydrolytischen Spaltung des in Wasser gelösten p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids in p-Nitranilin, HNO_2 und HCl zurzeit zwar noch nicht als vollkommen bewiesen angesehen werden darf. Jedenfalls aber haben die nach dieser Richtung durchgeführten Versuche eine Reihe von Resultaten ergeben, welche ohne Zweifel von Wichtigkeit sind für das weitere Studium des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids, nicht allein vom rein chemischen, sondern auch vom technischen Standpunkte im Hinblick auf die ausgedehnte praktische Verwendung dieser Diazoverbindung in der Farbenindustrie und Färbereitechnik.

1. Neben der Schwalbeschen Methode, welche auf der Behandlung der Isodiazotatpaste mit gesättigter NaCl -Lösung beruht, kommt für die Herstellung HNO_2 -freier Diazolösungen das von uns geschilderte Verfahren in Betracht, wonach es gelingt, durch Oxydation mittels H_2O_2 oder KMnO_4 einen Überschuß an HNO_2 nahezu vollkommen zu beseitigen. Die Anwendung von KMnO_4 bietet infolge der leichten Erkennbarkeit des Endpunktes der Reaktion (Rotfärbung) einen gewissen Vorteil gegenüber dem H_2O_2 . In Fällen jedoch, in denen ein Mangangehalt der Diazolösung bei ihrer späteren Verwendung störend wirkt, etwa bei der Erzeugung von Pararot, dürfte es zweckmäßig sein, die Anwendung der beiden Oxydationsmittel in folgender Weise zu kombinieren:

Zunächst wird ein aliquoter Teil der Diazolösung bis zur bleibenden Rotfärbung mit KMnO_4 titriert, und dann der entsprechende Betrag an H_2O_2 zu der Gesamtmenge der Diazoverbindung gegeben.

2. Wie die von uns beschriebenen Versuche erkennen lassen, üben insbesondere Alkalien einen schädlichen Einfluß bei der Kupplung der p-Nitrodiazoverbindung aus, ein Umstand, der bei der Pararotfärberei ins Gewicht fällt. Bei dieser Operation wird die Diazolösung im allgemeinen mit einer alkalischen β -Naphthollösung auf der Faser gekuppelt.

Wie auch schon von Erban und Mebus angegeben, müssen bei dieser Kupplung Trübungen der Bäder vermieden werden. Unsere Versuche haben aber deutlich gezeigt, wie leicht Trübungen durch Einwirkung der verschiedenen Agenzien entstehen können, besonders dann, wenn die freie Mineralsäure der Diazolösung vorher abgestumpft wird, wie dies zur Erleichterung der Kupplung meistens geschieht. Auch wird dadurch die Gefahr einer sofortigen schädlichen Einwirkung des auf der Faser befindlichen Alkalis auf die Diazoverbindung ganz wesentlich erhöht.

Es ist daher empfehlenswert, soweit es möglich ist, jede derartige Einwirkung auf die Diazolösung zu vermeiden, denn gerade hierdurch dürften wohl die gelblichen Stellen auf der Faser bei der Pararot-

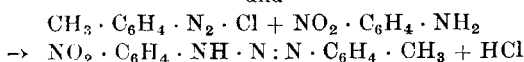
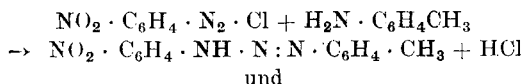
färberei entstehen, über die Justin-Müller⁹⁾ und Erban¹⁰⁾ bereits ausführliche Erörterungen angestellt haben.

Diese gelblichen Stellen dürften zum großen Teil daher rühren, daß die fast neutral gestellte Diazolösung mit dem Alkali der Faser in Berührung kommt, wodurch infolge der Bildung gelblicher und bräunlicher Nebenprodukte eine merkliche Beeinflussung des Farbentones stattfindet.

Auch die bekannte gilbende Wirkung der Feuchtigkeit der imprägnierten Faser läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Feuchtigkeit eine gewisse Löslichkeit und Aktivität des auf der Faser befindlichen Alkalis hervorruft und somit die schädliche Einwirkung auf die Diazolösung begünstigt.

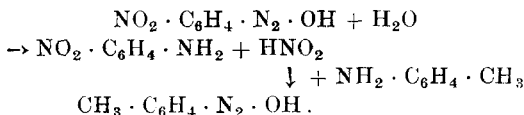
Zum Schluß noch eine Betrachtung über die von Grieß¹¹⁾, sowie von Schraube und Fritsch¹²⁾ gemachten Beobachtungen an Mischungen von Diazosulfanilsäure und salzsaurem p-Toluidin in wässriger Lösung. Die genannten Forscher haben im Hinblick auf die Bildung der Diazoaminoverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ aus Diazosulfanilsäure und p-Toluidin die V. Meyer'sche Erklärung dahin erweitert, daß nach ihrer Ansicht nicht H. Cl, sondern H. OH als addierende Bestandteile anzusehen sind.

Auf Grund der von uns angenommenen hydrolytischen Spaltung einer wässrigen p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung in p-Nitranilin, HNO_2 und HCl läßt sich für die Tatsache, daß man z. B. aus p-Nitranilin und p-Toluidin — gleichgültig welche der beiden Basen diazotiert wird — gemäß den beiden summarischen Gleichungen:

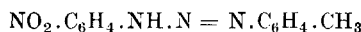


die nämliche Diazoaminoverbindung erhält, folgende Erklärung aufstellen:

Das durch Hydrolyse frei werdende HNO_2 wandert an das p-Toluidin und führt dasselbe in die Diazoverbindung über. Dadurch verschwindet das HNO_2 selbst vollkommen aus dem Reaktionsgemisch und muß daher eine stetige Neubildung erfahren so lange, bis das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid vollkommen in p-Nitranilin und dem entsprechend das gesamte p-Toluidin in p-Toluoldiazoniumchlorid übergegangen ist, gemäß dem Schema:



Ist die Reaktionslösung stark sauer, so findet eine Kupplung zur Diazoaminoverbindung nicht oder nur sehr langsam statt; beseitigt man hingegen, etwa durch Acetatzusatz, die mineralsaure Reaktion, so können die beiden Komponenten p-Nitranilin und p-Toluoldiazoniumchlorid zur Diazoaminoverbindung der Formel



zusammentreten.

Eine ausreichende Erklärung dafür, daß aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid + p-Toluidin, wenn man sie in Acetatlösung zusammenbringt, sozusagen momentan die Diazoaminoverbindung entsteht, ist allerdings schwerer zu geben, wenn man nicht weiterhin annehmen will, daß der Austausch des HNO_2 zwischen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und p-Toluidin mit äußerster Geschwindigkeit vor sich geht.

Der einseitige Verlauf der Reaktion, sowohl zwischen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und p-Toluidin als auch umgekehrt zwischen p-Diazotoluol und p-Nitranilin deutet darauf hin, daß das p-Toluoldiazoniumchlorid mit Wasser keine salpetrige Säure bildet, sondern daß diese auffällige Erscheinung der hydrolytischen Dissoziation auf Diazoverbindungen mit stark elektronegativen Gruppen beschränkt ist.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Emm. Pozzi-Escot. Neue Methode zur qualitativen und quantitativen Trennung der Metalle. (Bll. Soc. chim. 5 [4], 94—104. Febr. 1909.)

Die Methode berücksichtigt auch die seltenen Metalle. Bezüglich der Einteilung in Gruppen weicht sie erheblich von der sonst üblichen ab. Die erste Gruppe umfaßt die mit Salzsäure fällbaren Metalle (Pb, Ta, Ag, Hg und Tu), die zweite die mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, deren Sulfide in Schwefelnatrium und Salmiak löslich sind (Sb, Sn, As, Mo, Au, Pt, Ir). Die unlöslichen Sulfide

(Pb, Bi, Cu, Cd, Zn, Hg) bilden die dritte Gruppe. Die vierte Gruppe bilden diejenigen Metalle, die im Filtrat der zweiten Gruppe nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs und Zusatz von überschüssigem Natriumphosphat und überschüssigem, alkalischem Natriumhypobromit in der Siedehitze gelöst bleiben. Hierher gehören die Elemente W, Va, Al, Gl, Zn, Cr, K, Cs, Nb und Rb. Der mit Natriumphosphat und Hypobromit erhaltene Niederschlag wird mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser behandelt und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Überschüssiges Ammoniak fällt aus dieser Lösung die Hydroxyde der Metalle der fünften Gruppe (Mn, Fe, Ur, Th, In, Ga, Zr, Ce, La, Di, Ti, Ne, Er, Gd und Ge), während die Metalle der sechsten Gruppe in Lösung bleiben (Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg und Li). Die Einzelheiten der Ausführung sind in 7 Tabellen zusammengestellt. Wr. [R. 1007.]

⁹⁾ Z. f. Farbenindustrie 1906, 261, 273.

¹⁰⁾ Berl. Berichte 15, 2190 (1882).

¹¹⁾ Berl. Berichte 29, 287 (1896).

¹²⁾ Berl. Berichte 29, 289.