

## XII.

### Bestimmung der Diazogruppe ( $R-N=N-R_1$ ).

Die Konstitution der Diazogruppe ist in den aliphatischen und aromatischen Derivaten verschieden und daher auch ihre Bestimmung etwas andersartig.

#### A. Diazogruppe der aliphatischen Verbindungen

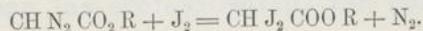


Die aliphatische Diazogruppe kann nach Curtius<sup>1)</sup> auf folgende Arten bestimmt werden:

1. durch Titration des Stickstoffs mit Jod,
2. durch Analyse des Jodderivates der Verbindung,
3. durch Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege.

#### 1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titriren mit Jod<sup>1)</sup>.

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:



Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Aether gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoäther in Aether aus

<sup>1)</sup> J. pr. 146, 422.

einer Bürette zufließen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Roth umschlägt.

Man erwärmt gegen das Ende der Reaktion die zu titrierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbumschlag lässt sich scharf erkennen.

Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewichte vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

### **2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodproduktes<sup>1)</sup>.**

In dem Jodderivate des Esters kann man entweder eine Jodbestimmung machen, oder noch einfacher so vorgehen, wie dies Curtius bei der Untersuchung des Diazoacetamids angegeben hat.

Eine abgewogene Menge der Substanz wird in einem Becherglase von bekanntem Gewichte in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rothfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wird der geringe Ueberschuss an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt und der homogene, schön krystallisirende Rückstand gewogen.

Diese beiden Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung mittelst Jod zu bestimmen, lassen sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Im Falle der Verunreinigung tritt der Farbumschlag von Gelb in Roth viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist.

### **3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege.**

Wegen der grossen Flüchtigkeit der aliphatischen Diazo-säureäther ist eine der S. 81 geschilderten Methode analoge Stickstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

<sup>1)</sup> a. a. O. 423.

Man verfährt vielmehr wie folgt<sup>1)</sup>:

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Cylinder A ist ein U-förmig gebogenes dünnes Kapillarrohr r in der Weise eingesenkt, dass es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Ueber den einen Schenkel wird ein Messrohr E gestülpt, während der andere mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler B verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kölbchen c mit einem Gummistopfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann.

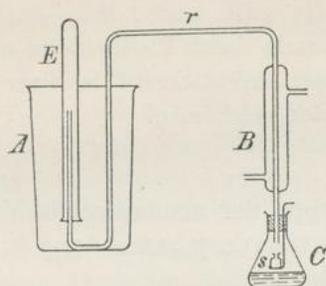


Fig. 12.

Dieses Kölbchen wird zum Theil mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca. 0,2 g) in dem kleinen Fläschchen s mit Glaskugelverschluss auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kölbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald das Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Kapillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolumen und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden.

Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung zu Ende, worauf

<sup>1)</sup> Curtius, J. pr. 146, 417.

man vollständig erkalten lässt, das Messrohr so weit in die Höhe schiebt, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des grossen Cylinders übereinstimmt, und nun das vergrösserte Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen abliest.

Die Differenz der Volumina entspricht dem Volum des ausgetriebenen Diazostickstoffs.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetamids, so verwendet man als Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Salzsäure und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstande durch Platinchlorid ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

### B. Diazogruppe der aromatischen Verbindungen (C—N=N—OH).

Die Bestimmung der aromatischen Diazogruppe<sup>1) 2)</sup> erfolgt gewöhnlich ähnlich der oben unter 3 angeführten Methode, am besten jedoch im Lunge'schen Nitrometer unter Benutzung 40%iger Schwefelsäure (Bamberger<sup>3)</sup>).

Wird die Bestimmung im Kohlensäurestrome ausgeführt, so ist die Luft vorher bei 0° auszutreiben (Hantzsch<sup>4)</sup>), wenn die Verbindungen leicht zersetzlich sind.

Bei der Bestimmung mittelst des Nitrometers ist die Tension der zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,306 (15°) nach Regnault mit 9,4 mm in Rechnung zu bringen.

<sup>1)</sup> Knoevenagel, B. 23, 2997.

<sup>2)</sup> Pechmann-Frobenius, B. 27, 706.

<sup>3)</sup> B. 27, 2598.

<sup>4)</sup> B. 28, 1741.