

gewesenen Nitride wieder zerfallen. — Wir haben solche durch die Methode der plötzlichen Abkühlung konserviert.

Auch zu diesen Untersuchungen standen uns die von der Jagor-stiftung bewilligten Mittel zur Verfügung, und wir möchten nun nach Abschluß der Versuche unserem Danke hierfür nochmals Ausdruck verleihen.

### 283. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. I.

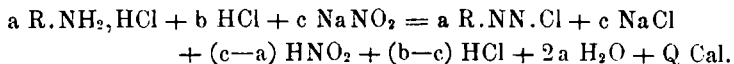
(Eingegangen am 14. April 1910.)

In dieser Abhandlung wollen wir die thermochemischen Daten des Diazotierungsprozesses, der Neutralisationswärme des Diazoniumhydrats, der Bildungswärme des Diazopseudosalzes u. a. veröffentlichen. Eine quantitative Bestimmung dieser Daten ist bis jetzt noch niemals durchgeführt worden, da die Meinung allgemein verbreitet war, daß diese Versuche mit enormen Schwierigkeiten verbunden sind. In Wirklichkeit kann nur eine geringe Zahl dieser Versuche zu den schwierigen thermochemischen Experimenten gezählt werden.

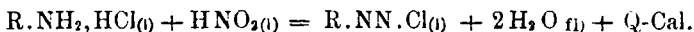
Die Methode, nach der wir gearbeitet haben, war die folgende: Nehmen wir eine Reihe der Lösungen:

- A. a Mol. salzsaures Amin und b Mol. HCl,
- B. c Mol. NaNO<sub>2</sub>,
- C. q Mol. NaOH,
- D. q Mol. NaOH + p Mol. β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.OH,

und vermischen wir die Lösungen A und B, so erhalten wir:



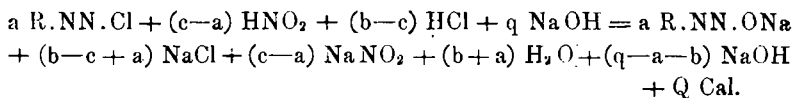
Wenn wir die Reaktionswärme des Schema:



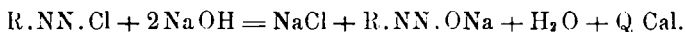
untersuchen wollen, so müssen wir eine Korrektion  $c \times 3450 \text{ Cal.}$  einführen, wo 3450 Cal. den Unterschied der Neutralisationswärme der Säuren HCl und HNO<sub>2</sub> bedeutet <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup>  $\text{NaNO}_{2(l)} + \text{HCl}_{(l)} = \text{NaCl}_{(l)} + \text{HNO}_{2(l)} + 3450 \text{ Cal.}$  Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. 41, 587 [1909].

Gießen wir weiter die Lösung C zu, so erhalten wir

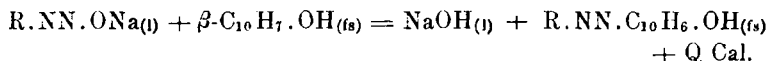


Wollen wir jetzt die Wärmetönung der Reaktion:



berechnen, so müssen die Korrekturen:  $(c-a)$  10250 Cal.,  $(b-c)$  13700 Cal. eingeführt werden, wo 10250 Cal. die Neutralisationswärme der  $\text{HNO}_2$  ist. Wenn eine konzentrierte Lösung von  $\text{NaOH}$  gebraucht wird, so muß noch eine dritte Korrektur eingeführt werden:  $q \text{ NaOH} + n \text{ H}_2\text{O} = -q \text{ Cal.}$ , wo  $n$  die Menge des Wassers in der  $(A+B)$ -Lösung bedeutet. Diese Korrektur wurde in allen Fällen durch unmittelbaren Versuch bestimmt.

Nachdem die Vermischung der Lösungen A, B, C uns zu den Pseudosalzen der Diazoverbindungen geführt hatte, konnte man das feste  $\beta$ -Naphthol in dem Calorimeter hinzufügen, wodurch der Azokörper entstand:



Nehmen wir aber die Lösung D statt C, so kommen wir unmittelbar zu der Azoverbindung. Die Korrektur dieser Reaktion ist mit derjenigen der Pseudosalzbildung identisch.

Eine Reihe der Prozesse wurde in 90–100-prozentiger Essigsäure durchgeführt. In diesem Falle war es möglich, z. B. für den Diazotierungsprozeß folgendes Verfahren anzuwenden. 3–5 g  $\text{NaNO}_2$  wurden in 10 g Wasser gelöst und dann mit 400 g Essigsäure vermischt. Nach 10 Stunden wurde diese Lösung in das Calorimeter gebracht, und nachdem die Temperatursteigung 10–15 Minuten lang konstant wuchs, fügte man eine bestimmte Menge eines Amins in dem Calorimeter hinzu. Der Prozeß verläuft schnell, und nach einigen Minuten kann man eine neue Portion des Amins hineinbringen usw. Wenn der Vorgang dem Reaktionsschema quantitativ entspricht, erhält man eine konstante Größe für die molekulare Reaktionswärme des untersuchten Prozesses<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Details dieser Arbeit werden in einer russischen Abhandlung beschrieben. Alle Präparate waren vielfach destilliert oder umkrystallisiert. Zu den einzelnen Versuchen brauchten wir verschiedene Fraktionen eines und desselben Körpers.

## Experimentelles.

## 1. Diazobenzol.

Diazotierung des Anilins in wäßriger Lösung.

Tabelle 1.

Mol. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> , HCl	Mol. NaNO <sub>2</sub>	Mol. HCl	ΔT	K	ΔQ	P	Q Mol.
0.01268	0.05711	0.02840	0.961	401.37	385.72	97.98	22.69
0.01268	0.05711	0.02840	0.964	401.37	386.92	97.98	22.72
0.01268	0.05711	0.02840	0.965	401.37	387.32	97.98	22.82
0.011926	0.05711	0.02877	0.930	401.37	373.27	99.26	22.97
0.011926	0.05711	0.02877	0.927	401.37	372.07	99.26	22.87
0.011926	0.05711	0.02877	0.928	401.37	372.47	99.26	22.91
0.016941	0.05711	0.064779	1.453	401.37	583.2	197.5	22.76
0.016941	0.02855	0.02363	1.149	404.04	464.23	81.51	22.59
0.016941	0.02855	0.02363	1.159	404.04	468.38	81.51	22.84

Mittel +22.80 Cal.

Bemerkung. In allen Tabellen bedeuten P, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> die Korrekturen, welche oben besprochen sind.

Reaktionsschema:

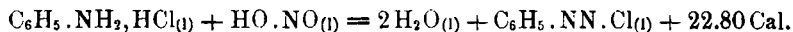
Lösungswärme des Diazoniumchlorids C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NN.Cl in Wasser.

Tabelle 2.

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> .Cl g	ΔT	K	Q Mol.
0.6941	-0.047	203.37	-1.949
0.3509	-0.021	203.37	-1.722
0.2885	-0.018	203.37	-1.794

Mittel - 1.84 Cal.

Die Lösungswärme des salzsauren Anilins ist: -2.73 Cal. (nach Berthelot); mithin ist die Lösungswärme des Diazoniumchlorids merklich kleiner als diejenige des salzsauren Anilins.

Die Neutralisationswärme des Diazoniumchlorids wurde durch Vermischen beliebiger Mengen des Diazoniumhydrats mit gewissen Mengen der Salzsäure bestimmt. (Überschuß des Diazoniumhydrats.) Diazoniumhydratlösung wurde nach Hantzsch durch Umschütteln des Diazoniumchlorids mit Ag<sub>2</sub>O dargestellt, dann in ein Dewarsches Gefäß bei 0-2.5° hineingegossen und nach einigen Minuten mit bestimmter Menge Salzsäure neutralisiert. Nach dem Versuche mußte die Lösung alkalisch reagieren.

Tabelle 3.

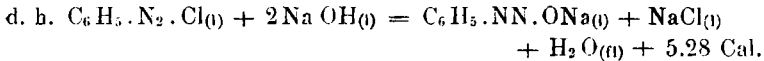
Mol. HCl	$\Delta T$	K	Q Mol.
0.001645	0.074	321.2	14.45
0.006187	0.259	321.2	13.44
0.004115	0.191	321.2	14.90
Mittel + 14.26 Cal.			

Die Neutralisationskonstante ist in diesen Versuchen ein wenig zu hoch, da die Aufspaltung des Diazoniumhydrats und die Erwärmung der aus dem Dewarschen Gefäß ausgegossenen Salzsäurelösung eine Wärmezufuhr verursachten.

Reaktionswärme der Pseudosalzbildung (A + B + C):

Tabelle 4.

Mol. $C_6H_5.N_2.Cl$	Mol. $HNO_2$	$\Delta T$	K	$P_1$	$P_2$	$\Delta Q$	Q Mol.
0.016941	0.006685	0.150	590.14	+64.00	- 68.52	88.52	4.96
0.016941	0.006685	0.152	590.14	+64.00	- 68.52	89.70	5.03
0.011926	0.01684	0.312	588.36	+58.78	-172.61	183.55	5.85
Mittel + 5.28 Cal.							



Weiter wurde der Kuppelungsprozeß im Überschuße des  $\beta$ -Naphthols (die Lösung D) und im Überschuße des Pseudodiazosalzes (Einbringen des festen  $\beta$ -Naphthols in die Lösung A + B + C) durchgeführt. Die angeführten Reaktionsschemata machen die Ausführung der Versuche klar.

Tabelle 5.

$\beta$ - $C_{10}H_7.OH$ g	K	$\Delta T$	Q Mol.
0.6995	590.14	0.221	26.85
1.0960	590.14	0.355	27.53
1.1144	590.14	0.360	27.29
Mittel + 27.22 Cal.			

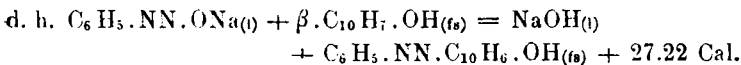
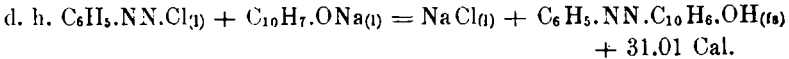


Tabelle 6.

Mol. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NN.Cl	Mol. HNO <sub>2</sub>	Mol. HCl	ΔT	K	ΔQ	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	QMol.
0.02536	0.03144	—	1.792	582.47	1043.80	+58.78	-322.25	30.76
0.02536	0.03144	—	1.782	582.47	1038.00	+58.78	-322.25	30.54
0.01268	0.04443	0.01237	1.659	582.47	966.34	+58.78	-628.91	31.24
0.01268	0.01592	—	0.863	574.84	496.10	+58.78	-163.18	30.89
0.01268	0.01592	—	0.881	574.84	506.45	+58.78	-163.18	31.70
0.01268	0.01592	—	0.865	574.84	497.25	+58.78	-163.18	30.97

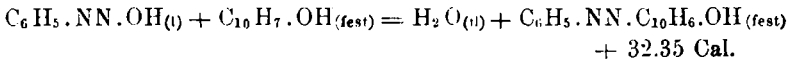
Mittel + 31.01 Cal.



Wenn wir die Korrektion für die Bildungswärme des Pseudosalzes + 5.28 Cal. und die Lösungswärme des β-Naphthols in Natronlauge + 2.2 Cal. (nach Berthelot) einführen, dann ist:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } 27.22 + 5.28 = 32.50 \text{ Cal.} \\ \text{II. } 31.01 + 2.20 = 33.21 \text{ Cal.} \\ \text{III. Aus and. Versuchen} = 32.83 \text{ Cal.} \end{array} \right\} \text{Mittel } 32.85 \text{ Cal.}$$

für das Schema:



angenommen.

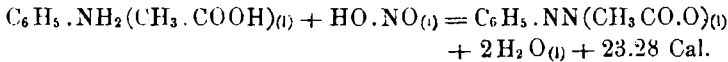
Das Diazotieren des Anilins in Essigsäure ergab folgende Resultate:

Tabelle 7.

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> g	K	ΔT	Q Mol.
1.0525	105.9	3.191	30.21
1.1233	105.9	3.453	29.86

Mittel + 30.03 Cal.

Da die Lösungswärme des Anilins in Essigsäure 6.75 Cal.<sup>1)</sup> ist, somit:



Diese Größe stimmt mit der oben bestimmten Diazotierungswärme des salzsauren Anilins in wässriger Lösung ziemlich gut überein.

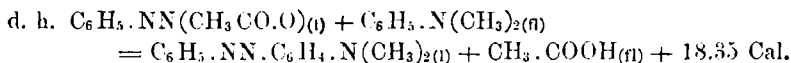
Diazoniumacetat wurde mit Dimethylanilin in Essigsäurelösung gekuppelt. Es wurde eine theoretisch berechnete Mischung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> und NaNO<sub>2</sub> in Essigsäure hergestellt und dann in dem

<sup>1)</sup> Nach meinen Messungen.

Calorimeter mit bestimmten Mengen des Dimethylamilins zur Azoverbindung gekuppelt.

Tabelle 8.

$C_6H_5.N(CH_3)_2$ g	K	$\Delta T$	Q Mol.
0.5815	212.79	0.418	18.51
0.4849	107.61	0.705	18.93
0.5689	108.23	0.784	18.02
0.7219	107.61	0.995	17.95
Mittel + 18.35 Cal.			

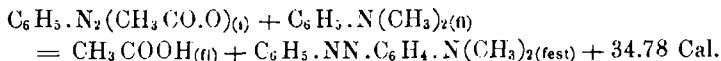


Lösungswärme des *p*-Dimethylamido-azobenzols in Essigsäure.

Tabelle 9.

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ g	K	$\Delta T$	Q Mol.
0.3260	101.26	-0.044	-3.076
0.5574	101.26	-0.078	-3.189
Mittel - 3.13 Cal.			

Da die Neutralisationswärme des Diazoniumhydrats der Neutralisationskonstante (13.30 Cal. für Essigsäure) gleicht, somit:

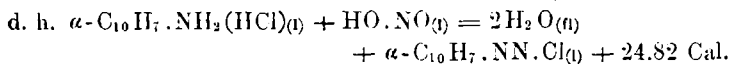


## 2. Diazonaphthalin.

Diazotierung des  $\alpha$ -Naphthylamins in wässriger Lösung.

Tabelle 10.

Mol. $C_{10}H_7.NH_2.HCl$	Mol. $NaNO_2$	Mol. $HCl$	K	$\Delta T$	$\Delta Q$	P	Q Mol.
0.009972	0.02855	0.041152	403.98	0.847	342.17	98.52	24.44
0.012201	0.02855	0.02058	407.26	0.916	373.05	71.00	24.75
0.012201	0.02855	0.02058	407.26	0.917	373.46	71.00	24.79
0.010855	0.02855	0.02058	407.26	0.842	342.91	71.00	25.05
0.010855	0.02855	0.02058	407.26	0.837	341.28	71.00	24.90
0.008006	0.02855	0.02058	407.26	0.666	291.83	71.00	25.01
0.008006	0.02855	0.02058	407.26	0.663	290.06	71.00	24.86
0.0081411	0.02855	0.02058	407.26	0.669	272.45	71.00	24.75
Mittel + 24.82 Cal.							

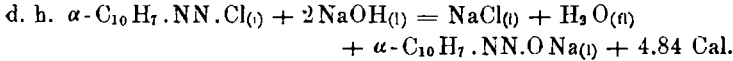


## Bildungswärme des Pseudosalzes des Diazonaphthalins.

Tabelle 11.

Mol. C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .NN.Cl	Mol. HNO <sub>2</sub>	K	ΔQ	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Q Mol
0.012201	0.008375	588.36	77.01	+64.00	-85.85	4.53
0.010855	0.009721	588.36	90.60	+64.00	-99.65	5.05
0.010855	0.009721	588.36	89.43	+64.00	-99.65	4.95

Mittel + 4.84 Cal.



Somit ist die Bildung der Pseudosalze C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NN.ONa und C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.NN.ONa aus NaOH und Diazoniumhydrat mit etwa gleicher Wärmetönung verbunden. Die Kuppelung wurde nach zwei Reaktionsschemen durchgeführt.

Tabelle 12.

Mol. C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .N <sub>2</sub> .Cl	Mol. HNO <sub>2</sub>	K	ΔT	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Q Mol.
0.01201	0.008375	588.36	0.727	+64.00	-85.85	33.26
0.008006	0.01257	588.36	0.541	+64.00	-128.84	31.65
0.008141	0.01244	588.36	0.572	+64.00	-127.46	33.54

Mittel + 32.82 Cal.

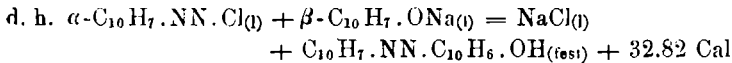
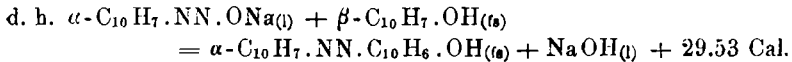


Tabelle 13.

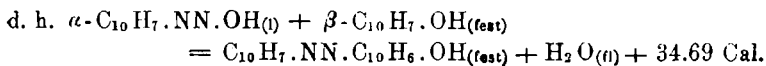
β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .OH g	K	ΔT	Q Mol.
0.9248	588.36	0.321	29.41
0.8281	588.36	0.298	29.79
1.0266	588.36	0.356	29.38

Mittel + 29.53 Cal.



Führen wir die Korrekturen für die Pseudosalz-Bildungswärme +4.81 Cal. und die Lösungswärme des β-Naphthols in NaOH + 2.2 Cal. ein, so erhalten wir:

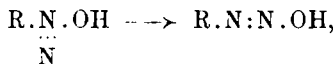
$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } 32.82 + 2.20 = 35.02 \text{ Cal.} \\ \text{II. } 29.53 + 4.84 = 34.37 \text{ Cal.} \end{array} \right\} \text{Mittel} + 34.69 \text{ Cal.}$$



## 3. Zusammenfassung.

Der oben untersuchte Azokörper-Bildungsprozeß besteht aus zwei Vorgängen:

1. Übergang von Diazonium- zur Diazoverbindung,



2. Echter Azokörper-Bildungsprozeß.

Da das Reaktionsschema des letzteren mit der Bildung der Nitrosophenole aus Phenolen und salpetriger Säure identisch, ist:

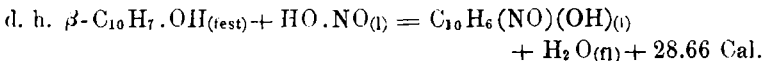


so war es wichtig, die Bildung des Nitroso-naphthols thermochemisch zu untersuchen.

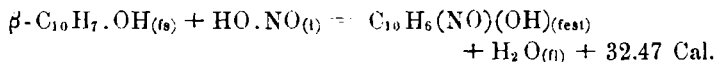
Dieser Prozeß wurde in Essigsäurelösung durchgeführt.

Tabelle 14.

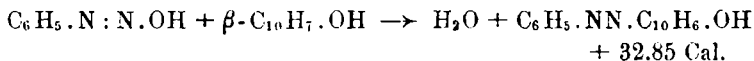
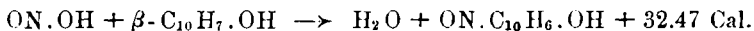
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7.\text{OH}$ g	$\Delta T$	K	Q Mol.
0.4418	0.520	169.77	28.77
0.5072	0.605	169.77	28.56
Mittel + 28.66 Cal.			



Nehmen wir jetzt an, daß die Lösungswärme des Nitrosonaphthols derjenigen des  $\beta$ -Naphthols gleich ist ( $-3.8$  Cal.), dann ist



Es ist sehr bemerkenswert, daß die zwei unten angeführten Reaktionsschemen thermochemisch fast identisch sind:



Diese Übereinstimmung kann nicht ohne Einwand angenommen werden, da die Lösungswärme des Phenyldiazoniumhydrats und der salpetrigen Säure einander nicht gleichen; jedoch geht die Verwandt-



schaft der Bindungen (N—O) in den Diazoverbindungen R.NN.OH und der salpetrigen Säure ON.OH klar hervor. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß der Übergang von R.N.OH → zu R.N:N.OH  
N

mit einem sehr geringen Wärmeeffekt verbunden ist.

In einer unserer früheren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir schon den Diazotierungsprozeß der drei Amine in 50-prozentiger Essigsäure untersucht. Daraus folgte, daß die Diazotierungswärme für gelöstes Amin und Diazoniumderivate folgenden Zahlenwerten entspricht:

Diazotierung des Anilins	25.52 Cal.	} 2.06 Cal.
» » o-Toluidins	27.37 »	
» » α-Naphthylamins	27.58 »	

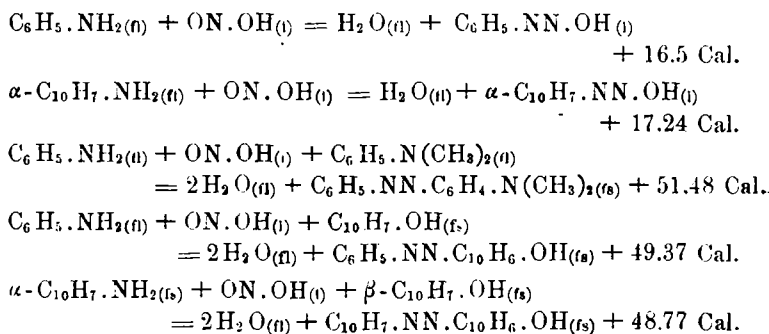
In der vorliegenden Abhandlung aber haben wir bestimmt:

Diazotierung des Anilins	22.80 Cal.	} 2.02 Cal.
» » α-Naphthylamins	24.82 »	

Die Abweichung zwischen den früheren Versuchen und den jetzigen können wir jetzt leicht erklären: die in der 50-prozentigen Essigsäure gelösten Aminalsalze müssen stark hydrolysiert sein, während die Diazoniumsalze, als neutrale und echte Salze, einer weitgehenden Hydrolyse nicht unterworfen sind. Eine Zusammenstellung der Lösungswärmen des Anilins in 100-prozentiger und in verdünnter Essigsäure macht dies klar:

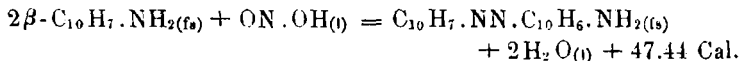
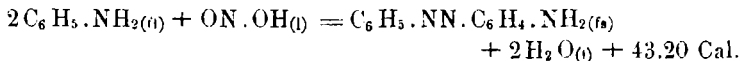
Lösungswärme C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub> in 100-prozentiger Essigsäure	+ 6.75 Cal.
» » » verdünnter »	+ 3.80 »

Die vorliegende Untersuchung erlaubt uns folgende Zusammenstellung der Resultate auszuführen:



<sup>1)</sup> Mitarbeiter Z. Gierycz, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 41, 606.

In einer der früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> haben wir die Reaktionswärme der Azokörperbildung durch die Wirkung von  $\text{NaNO}_2$  auf Anilin und  $\beta$ -Naphthylamin in Essigsäure bestimmt.



Diese Daten stimmen mit den oben angeführten (besonders 47.44 Cal. für Amido-azonaphthalin<sup>2)</sup>) gut überein. Diese Übereinstimmung scheint uns wichtig zu sein, da die Methode der älteren Untersuchung eine ganz andere war.

Kiew, Polytechnikum, April.

### 234. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. II.

(Eingegangen am 27. April 1910.)

In der voranstehenden Mitteilung haben wir die thermochemischen Daten des Diazotierungs- und anderer Prozesse für die einfachen Amine angeführt, im Folgenden gehen wir zu der Untersuchung der Amine, welche ein Säureradikal im Molekül enthalten, über. Von den letzteren sind bisher die Sulfanilsäure und Anthranilsäure untersucht worden.

Aus der ersten Mitteilung geht klar hervor, daß die Reaktionswärme des Diazotierungsprozesses aus drei Größen zusammengesetzt ist:

$$Q = A + q_2 - q_1,$$

wobei A die Reaktionswärme des untersuchten Prozesses ( $\text{R}\cdot\text{NH}_2 + \text{ON}\cdot\text{OH}$ ),  $q_2$  und  $q_1$  die Neutralisationswärmen des Diazoniums und des untersuchten Amins, Q die in dem Calorimeter beobachtete molekulare Reaktionswärme bedeuten. Wenn bei dem Übergange von den einfachen zu den oben bezeichneten Aminen der Charakter des

<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 925 [1909].

<sup>2)</sup> Daß die Reaktionswärme der *p*-Amidoazobenzol-Bildung 43.20 Cal. kleiner als die übrigen Werte ist, stimmt mit anderen Daten der Thermochemie gut überein; doch meinen wir, daß diese Reaktion nicht ganz quantitativ verlief, und daß eine gewisse Menge Diazoamidobenzol sich bilden konnte.