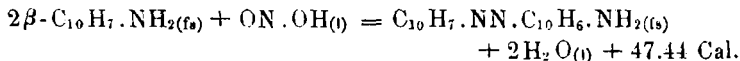
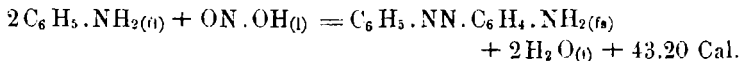


In einer der früheren Abhandlungen¹⁾ haben wir die Reaktionswärme der Azokörperbildung durch die Wirkung von NaNO_2 auf Anilin und β -Naphthylamin in Essigsäure bestimmt.



Diese Daten stimmen mit den oben angeführten (besonders 47.44 Cal. für Amido-azonaphthalin²⁾) 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

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

²⁾ 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.

Diazoniums als einer echten Base ohne Veränderung bleibt, so ist zu erwarten, daß die Größe Q in dieser Klasse von Aminen merklich vergrößert wird, da die Neutralisationswärme q_1 dieser Amine durch den Einfluß des Säureradikals vermindert wird. Der Versuch aber bestätigt diesen Schluß nicht; im Gegenteil, die Größe Q ist in allen Fällen kleiner, als im Falle der einfachen Amine.

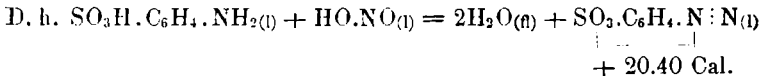
Die Methode der Untersuchung ist im wesentlichen unverändert geblieben.

1. Diazobenzol-sulfonsäure: Diazotierung in wäßriger Lösung.

Tabelle 1.

Mol. $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$	Mol. HCl	Mol. NaNO_2	K	ΔT	P_1	ΔQ	Q Mol.
0.010704	0.020576	0.02856	545.3	0.534	71.00	291.21	20.57 Cal.
0.007136	0.020576	0.02856	493.95	0.432	71.00	215.54	20.26 »
0.010704	0.041152	0.02856	543.56	0.581	98.52	315.81	20.30 »
0.01134	0.020576	0.02856	495.60	0.612	71.00	303.31	20.49 »

Mittel + 20.40 Cal



Die Größe Q = 20.40 Cal. muß durch Abzug von q_2 und Addition von q_1 korrigiert werden, damit man die Diazotierungswärme A erhält.

Um die Größen q_1 und q_2 experimentell zu bestimmen, haben wir zuerst die Reaktionswärme der Neutralisation der Sulfanilsäure und ihrer Diazoderivate mit überschüssiger Natronlauge studiert:

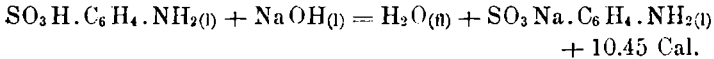
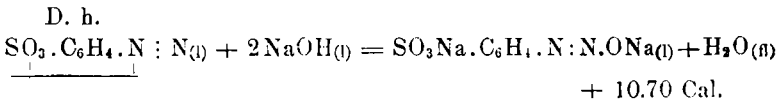


Tabelle 2.

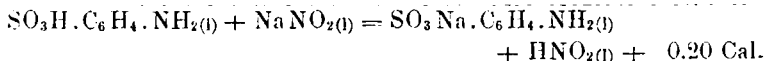
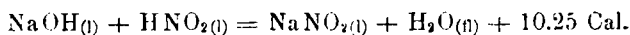
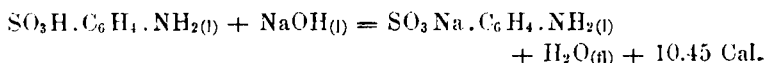
Mol. $\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2$	Mol. HNO_2	Mol. HCl	K	ΔT	ΔQ	P_1	P_2	Q Mol.
0.007136	0.01346	—	544.20	0.354	192.65	-212.14	+19.49	10.45 Cal.
0.010704	0.01785	0.012597	588.71	0.746	449.77	-355.54	+23.11	10.96 »

Mittel + 10.70 Cal.

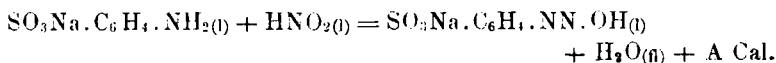


Da die Neutralisationswärme der Benzolsulfonsäure ($\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaOH}$) 13.60 Cal. beträgt, so ist der Unterschied $13.60 - 10.45 = 3.15$ Cal. gleich dem Wert innerer Salzbildungswärme der Sulfanilsäure $q_1 = 3.15$ Cal.

Die Größe q_2 ist nicht unmittelbar bestimmbar, doch konnten wir die Größe A aus der Diazotierung der Sulfanilsäure bei Abwesenheit einer Mineralsäure experimentell feststellen. Eine Vergleichung der Neutralisationswärme der salpetrigen Säure + 10.25 Cal. und der Sulfanilsäure 10.45 Cal. zeigte, daß eine Vermischung von Natriumnitrit mit der Sulfanilsäure Diazotierung hervorrufen muß. Diese Reaktion hat uns, calorimetrisch studiert, zu der Bestimmung der Größe A geführt:



und



Die beobachtete Reaktionswärme ist um etwa 0.20 Cal. größer als die echte Diazotierungswärme A:

$$Q = A + 0.20 \text{ Cal.}$$

somit

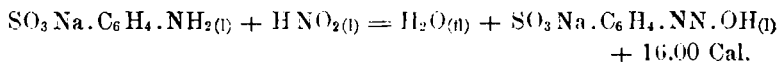
$$A = Q - 0.20 \text{ Cal.}$$

Der Prozeß verläuft in diesem Falle langsam (15–20 Minuten) und kann nicht mit genügender Genauigkeit studiert werden. Es ist aber wichtig, den annähernden Wert von A zu bestimmen.

Tabelle 3.

Mol. $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$	Mol. NaNO_2	K	ΔT	ΔQ	P (Lös. d. NaNO_2)	Q Mol.
0.002858	0.002858	206.6	0.225	46.48	—	15.89 Cal.
0.01045	0.02858	407.75	0.429	174.93	—	16.74 »
	Mol. NaNO_2 (fest)					
0.005377	0.02229	153.75	0.081	12.45	+ 79.14	16.86 »
0.005377	0.01047	153.75	0.293	45.05	+ 37.26	15.31 »
					Mittel	+16.20 Cal.

Somit



Diese Größe stimmt mit derjenigen für Anilin 16.50 Cal. gut überein, somit kann auch die Größe q_2 berechnet werden:

$$q_2 = 20.40 - 16.00 + 3.15 = 7.55 \text{ Cal.}^1)$$

Da diese Zahl sich merklich von der Neutralisationswärme des echten Diazoniums $C_6H_5.N.Cl$ unterscheidet, war es wichtig, dieselbe

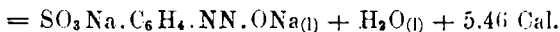
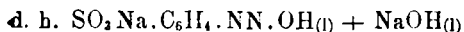
N

Größe auf andere Weise zu bestimmen. Die Bestimmung der Bildungswärme des Pseudosalzes, $SO_3Na.C_6H_4.NN.ONa$, ermöglichte uns diese Berechnung.

Wir haben schon oben bewiesen, daß eine Vermischung der Sulfanilsäure mit $NaNO_2$ uns zu der Lösung des Diazokörpers $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$ führt. Wenn hier wirklich eine freie Gruppe $R.NN.OH$ entstehen kann, so muß Natronlauge die Pseudosalzbildung $R.NN.ONa$ hervorrufen. In der Tat erfolgt solch eine Reaktion, und der mit ihr verbundene Wärmeeffekt kann gemessen werden. Diese Wirkung wurde ermittelt: 1. durch Zugießen eines Überschusses von Natronlauge zu einer bestimmten Menge frisch hergestellter, neutral reagierender Diazolösung, $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$, und 2. durch Zugießen einer bestimmten Menge von Natronlauge zu einem Überschuß von Diazolösung.

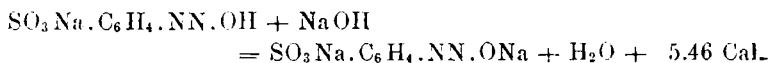
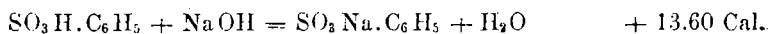
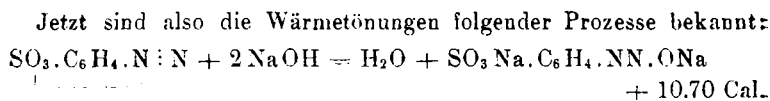
Tabelle 4.

Mol. $SO_3Na.C_6H_4.NN.OH$	Mol. NaOH	K	AT	Q Mol.
0.005377	Überschuß	253.75	0.111	5.24 Cal.
Überschuß	(0.004630)	203.75	0.129	5.68 »
				Mittel + 5.46 Cal.



Diese Größe stimmt mit derjenigen der Pseudosalzbildung des Diazobenzols (+ 5.28 Cal.) und des Diazonaphthols (+ 4.81 Cal.) gut überein.

¹⁾ Die Vermischung von Sulfanilsäure mit Salzsäure ruft einen Wärmeeffekt von etwa 0.4 Cal. hervor; es müßte deshalb Q um diese Größe vergrößert werden, wir lassen aber diese Korrektur fort. In der Tat aber ist die Größe q_2 angenähert + 8.0 Cal.



Somit kann auch die Größe q_2 berechnet werden:

$$q_2 = 13.60 - 10.70 + 5.46 = 8.36 \text{ Cal.}$$

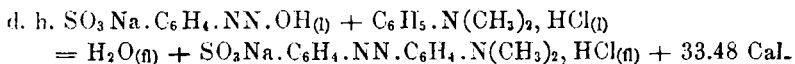
Dieselbe Größe wurde oben zu $q_2 = 7.55 \text{ Cal.}$ bestimmt. Die Übereinstimmung (siehe unten die Bemerkung) ist nicht vollständig; da aber die beiden Daten nur als resultierende aus einer Reihe von Versuchen erscheinen, so können sie als befriedigend angenommen werden.

Es wurde endlich die Reaktionswärme des Kupplungsprozesses der Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurem Dimethylanilin bestimmt. Letzteres reagiert leicht und schnell mit der neutralen Lösung von $\text{SO}_3 \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NN} \cdot \text{OH}$, welche, wie oben beschrieben, durch Vermischung der Lösungen von NaNO_2 und Sulfanilsäure hergestellt war.

Tabelle 5.

Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{HCl}$	K	ΔT	Q Mol.
0.002221	198.06	0.372	33.18 Cal.
0.002221	457.75	0.165	34.00 »
0.002221	507.75	0.146	33.37 »
0.002221	557.75	0.133	33.39 »

Mittel + 33.48 Cal.



Aus allen diesen Daten ergeben sich folgende Tatsachen: 1. Die Diazotierungswärme der Sulfanilsäure ist etwa derjenigen des Anilins gleich. 2. Die Diazoniumsalzbildung ist mit einer geringeren Wärmeerzeugung als die Salzbildung des Phenyl Diazoniumchlorids verbunden. 3. Die Bildungswärme des Pseudosalzes der Diazobenzolsulfonsäure gleicht derjenigen der einfachen Amine. 4. Da das Diazotieren in Abwesenheit von Mineralsäuren uns zu der Diazogruppierung $\text{R} \cdot \text{NN} \cdot \text{OH}$ geführt hat (nicht zum Diazoniumhydrat), und da die Diazotierungswärme in letzterem Falle derjenigen des Diazobenzols gleicht, können wir zu dem wichtigen Schlusse kommen, daß der Übergang von $\text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ zu $\text{R} \cdot \text{NN} \cdot \text{OH}$ ohne Wärmeeffekt erfolgt oder mit

$\ddot{\text{N}}$

einer sehr geringen Wärmetönung verbunden ist.

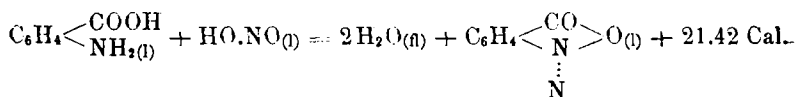
2. *o*-Diazobenzoessäure.

Die Diazotierung der Anthranilsäure in wäßriger Lösung unterscheidet sich von derjenigen der Sulfanilsäure nicht merklich.

Tabelle 6.

Mol. $C_6H_4(COOH)(NH_2)$	Mol. HCl	Mol. $NaNO_2$	ΔT	K	ΔQ	P_1	Q Mol.
0.012496	0.04115	0.02855	0.719	504.44	362.70	98.5	21.14 Cal.
0.007457	0.01029	0.01428	1.101	177.40	194.87	35.49	21.37 »
0.007457	0.01029	0.01428	1.091	177.40	193.54	35.49	21.20 »
0.009467	0.01029	0.01428	0.671	358.35	240.45	35.49	21.64 »
0.009467	0.01029	0.01428	0.675	357.75	241.47	35.49	21.76 »
Mittel +							21.42 Cal.

Da die Daten aus der Diazotierung dreier verschiedener Präparate bestimmt wurden, ist die Übereinstimmung der einzelnen Versuche nicht vollständig.



d. h. wie oben:

$$Q = A + q_2 - q_1 = 21.42 \text{ Cal.}$$

Die Einwirkung von Natronlauge auf Anthranilsäure und ihre Diazoderivate hat folgende Daten ergeben:

Tabelle 7.
Anthranilsäure.

Mol. $C_6H_4(COOH)(NH_2)$	K	ΔT	ΔQ	Q Mol.
0.0074575	149.1	0.528	78.74	10.55 Cal.
0.0074575	149.1	0.522	77.83	10.44 »
Mittel +				10.50 Cal.

Diazobenzoessäure.

Mol. $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{O} \\ \text{N}(\text{:N}) \end{array}$	Mol. HNO_3	ΔT	K	ΔQ	P_1	P_2	Q Mol.
0.0074575	0.002829	0.370	212.7	78.70	-30.00	—	6.62 Cal.
0.0074575	0.002829	0.373	212.7	79.34	-30.00	—	6.53 »
0.009467	0.00080	0.103	403.65	41.58	- 8.20	+24.40	6.10 »
0.009467	0.00080	0.124	403.65	49.98	- 8.20	+24.40	7.00 »
Mittel +							6.56 Cal.

Da aber die Neutralisationswärme der Benzoesäure der Neutralisationskonstante gleich, so ist

$$q_1 = 13.70 - 10.50 = 3.20 \text{ Cal.}$$

Die zweite Größe ist aus drei Unbekannten zusammengesetzt:

$$6.56 = q_3 + q_1 - q_2,$$

wo q_2 die Salzbildungswärme des Diazoniums, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{O} \\ \text{---} \text{N}^+ \text{N}^- \end{matrix}$, q_3 die Neutralisationswärme der $-\text{COOH}$ -Gruppe in $C_6H_4(\text{COOH})\text{.NN.OH}$, q_1 die Bildungswärme des Pseudosalzes $-\text{NN.ONa}$ bedeutet. Der entsprechende Wert für Diazobenzolsulfonsäure,

$$q_3 + q_1 - q_2 = 10.70 \text{ Cal.},$$

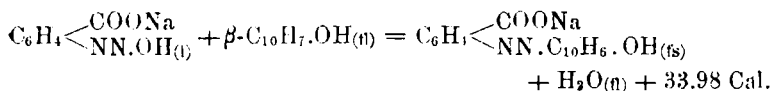
weicht von dem der Diazobenzoessäure merklich ab.

Diese Abweichung könnte von zwei Ursachen abhängen: 1. die Bildungswärme des Diazoniumsalzes q_2 ist größer als diejenige der Diazobenzolsulfonsäure oder 2. der Überschuß von Natronlauge führt nicht zu der Pseudosalzbildung NN.ONa , sondern läßt die NN.OH -Gruppe frei. In dem ersten Falle würde die Größe Q um etwa 4.00 Cal. (10.70—6.56) erhöht werden, was aber der Wirklichkeit nicht entspricht; in dem zweiten Falle hätten wir eine alkalische Lösung des Diazokörpers mit der freien NN.OH -Gruppe, d. h. die Wärmetönung des Kupplungsprozesses mit β -Naphthol müßte um die Größe der Pseudosalz-Bildungswärme vergrößert werden. In der Tat führt uns die Kupplung der Diazobenzoessäure mit festem β -Naphthol in alkalischer Lösung zu folgenden Zahlen:

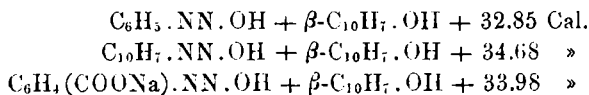
Tabelle 8.

$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.OH}$ g	K	$\mathcal{A}T$	Q Mol.
0.6375	403.65	0.371	33.83 Cal.
0.6031	403.05	0.354	33.87 »
0.3626	403.05	0.214	34.25 »
Mittel			+ 33.98 Cal.

D. h.



Diese Größe stimmt mit den oben angeführten Daten, die auf dasselbe Schema reduziert sind, gut überein:



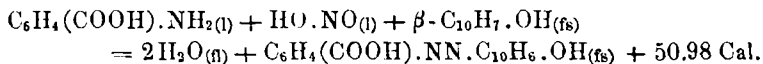
Diese Übereinstimmung zwingt uns anzunehmen, daß die NN.OH-Gruppe der Diazobenzoesäure in alkalischer Lösung frei ist, und daß unter diesen Bedingungen keine Pseudosalzbildung entstehen kann.

Fassen wir jetzt alle oben bestimmten Daten zusammen, so können wir einen annähernden Wert für die wirkliche Diazotierungswärme A und die innere Diazoniumsalzbildung q_2 interpolieren:

$$A = Q + q_1 - q_2 = 21.42 + 3.20 - q_2.$$

Nehmen wir für A den Wert 17.00 Cal. an, welcher für Orthoderivate¹⁾ immer ein wenig erhöht werden muß, so kommen wir zu der Größe $q_2 = 7.62$ Cal. Diese Größe stimmt mit der auf zweierlei Art bestimmten Größe $q_2 = 7.55$ Cal. und $q_2 = 8.36$ Cal. für Diazobenzolsulfonsäure recht gut überein.

Die Bildungswärme des festen Azoderivates nach dem Schema



stimmt auch mit den anderen Daten, die beim Azofarbstoff-Bildungsprozeß beobachtet sind, gut überein.

235. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dihydrazine.

[III. Mitteilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

In zwei früheren Mitteilungen²⁾ habe ich gezeigt, daß sich das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_2)\cdot\text{NH}_2]_2$, der Erwartung zufolge viel schwieriger mit Ketonen als mit Aldehyden vereinigt, daß aber ein abweichendes Verhalten dem Hydrazin gegenüber bei hydroaromatischen Ketonen mit der Gruppierung $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$ zu beobachten ist, welche bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Leichtigkeit unter Abspaltung von Ammoniak in Bis-Hydrocarbazolderivate übergehen. Daraus ergaben sich für das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin zwei Anwendungsmöglichkeiten: in der Reihe der offenen Verbindungen die Unterscheidung des Aldehyd- und Ketoncharakters einer Carbonylgruppe, in der Reihe der cyclischen Ketone die Feststellung der An- resp. Abwesenheit der Gruppierung $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$. Ich habe in neuerer Zeit die Versuche mit dem erwähnten methylierten Dihydrazin und auch mit der analogen äthylierten Ver-

¹⁾ Für Diazobenzol A = 16.50 Cal.

²⁾ Diese Berichte **41**, 2169, 2604 [1908].