

In geringer und zu weiterer Untersuchung unzureichender Menge wurde neben dem Adipinyl-*bis*-phenylhydrazid noch eine bei etwa 250° schmelzende Verbindung beobachtet, welche mit alkoholischem Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung gab und kein Phenylhydrazid darstellt.

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche ist Hr. P. Lungwitz beteiligt gewesen.

315. W. Swientoslawski: Thermochemische Untersuchungen IV: Diazo- und Azoverbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

In der ersten thermochemischen Untersuchung¹⁾ habe ich die Wärmetönung der Diazotierung, der Kupplung und der Bildung normaler Diazosalze (*syn*-Diazosalze) gemessen. In allen diesen Prozessen wurde Anilin bzw. α -Naphthylamin als Ausgangsmaterial verwendet, mit bestimmten Mengen Salzsäure und Natriumnitrit im Calorimeter diazotiert und die so erhaltene Diazolösung zu weiteren Messungen benutzt. Dies Verfahren war aber zu kompliziert, um die Details der auf einander folgenden Umwandlungen in verschiedenen Richtungen untersuchen zu lassen. Um dies Ziel zu erreichen, war es nötig, nicht die Aminsalze, sondern die festen, chemisch reinen Diazoniumsalze in die calorimetrischen Lösungen einzuführen und die Wärmetönungen verschiedener Umwandlungen derselben zu messen. Hierbei traten viele Schwierigkeiten auf, die vermieden werden mußten, um die Resultate solcher Messungen nicht zu stören. In erster Linie mußten feste Diazoniumsalze in großem Maßstabe recht rein dargestellt werden. Darum mußten einige Verbesserungen der Darstellungsmethoden für letztere eingeführt und in einigen Fällen auch eine neue Herstellungsweise der Diazoniumsalze (mittels Nitrosylchlorid) angewendet werden. Nicht weniger wichtig sind viele weitere Details der Arbeit, welche bei der Ausführung der calorimetrischen Versuche beobachtet werden mußten²⁾. Aus der Zahl der letzteren

¹⁾ B. 43, 1479—1495, 1767—1773.

²⁾ Ich muß hier von Details der Messungen absehen, da ich nicht imstande bin, sie alle zu beschreiben.

ist das wichtigste Einhaltung niederer Temperatur der Arbeitszimmer (0.2—3.0°) und der Calorimeterlösung.

Alle unten angeführten Versuche sind im Winter teils in einem kalt gehaltenen Zimmer, teils in einem isolierten hölzernen Gebäude durchgeführt worden. Dieser Umstand ermöglichte uns nicht nur die früher zu hoch bestimmte Neutralisationswärme des Phenyl-diazoniumhydrats zu korrigieren, sondern sie auch an anderen Diazoniumbasen zu messen.

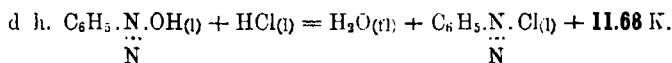
Diazonium-basen.

Unten führe ich eine Tabelle an, welche die Zusammenstellung einer Reihe von Messungen der Neutralisationswärme des Phenyl-diazoniumhydroxyds enthält. Die Lösung des letzteren wurde auf dreierlei Weise hergestellt: 1. Aus Diazoniumchlorid und Silberoxyd nach Hantzsch, 2. aus Diazoniumsulfat und Bariumhydroxyd, 3. aus der Mischung äquivalenter Mengen von Natriumhydroxyd und Diazoniumchlorid.

Tabelle 1.

| NN | Mol. HCl | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|-----------|--------|------------|--------|
| 260 | 0.007592 | 408.86 | 0.214 | 11.52 |
| 261 | 0.005061 | 393.31 | 0.154 | 11.97 |
| 262 | 0.007592 | 390.11 | 0.235 | 12.08 |
| 263 | 0.0080976 | 452.71 | 0.209 | 11.68 |
| 264 | 0.005061 | 321.71 | 0.186 | 11.83 |
| 265 | 0.007592 | 385.26 | 0.226 | 11.47 |
| 266 | 0.007592 | 427.74 | 0.192 | 11.61 |
| 267 | 0.007072 | 405.88 | 0.201 | 11.54 |
| 268 | 0.005898 | 582.38 | 0.117 | 11.55 |
| 269 | 0.003950 | 556.41 | 0.083 | 11.69 |

Mittel + **11.68** K



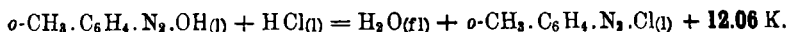
Somit ist die Neutralisationswärme unabhängig von der Darstellungsmethode des Diazoniumhydroxyds = **11.68** K.

Die Messung der Neutralisationswärme des *o*-Tolyl-diazoniumhydroxyds ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da diese Diazoniumbase viel unbeständiger ist. Tabelle 2 enthält die Resultate der Messungen, welche mit großer Mühe durchgeführt worden sind; die Base wurde, wie die oben beschriebene, auf dreierlei Weise hergestellt.

Tabelle 2.

| NN | Mol. HCl | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|----------|--------|------------|--------|
| 270 | 0.007592 | 361.86 | 0.246 | 11.73 |
| 271 | 0.005061 | 418.76 | 0.148 | 12.24 |
| 272 | 0.008192 | 294.28 | 0.331 | 11.92 |
| 273 | 0.004361 | 280.04 | 0.192 | 12.33 |

Mittel + 12.06 K

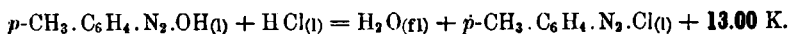


Endlich wurde die Neutralisationswärme des *p*-Tolyl-diazoniumhydroxyds mit Salzsäure bestimmt.

Tabelle 3.

| NN | Mol. HCl | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|-----------|--------|------------|--------|
| 274 | 0.0151813 | 383.24 | 0.510 | 12.88 |
| 275 | 0.0151813 | 352.24 | 0.558 | 12.95 |
| 276 | 0.005346 | 260.62 | 0.270 | 13.16 |

Mittel + 13.00 K



Bei allen diesen Messungen wurde ein Überschuß von 3 Mol. der Diazoniumbase auf 1 Mol. Salzsäure angewendet.

Obgleich die Konstanten der einzelnen Diazoniumbasen befriedigend gut übereinstimmen, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß die bestimmten Größen nur als Minimalwerte der wirklichen Neutralisationswärme anzusehen sind. Dies nehmen wir aus folgenden Gründen an.

Wenn die Neutralisationswärme des Phenyldiazoniumhydroxyds = 11.68 K ist, so muß die Reaktion zwischen Diazoniumchlorid und einem Molekül des Diazoniumhydroxyds mit einem Wärmeeffekt von 13.70—11.68 = 2.02 K verbunden sein. In der Tat aber führten uns die unmittelbaren Messungen dieser Reaktion zu folgenden Daten:

Tabelle 4.

| NN | Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ | Mol. NaOH | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|--|-----------|--------|------------|--------|
| 277 | 0.011145 | 0.011145 | 376.23 | 0.095 | 3.21 |
| 278 | 0.0099165 | 0.0099165 | 380.41 | 0.083 | 3.18 |
| 279 | 0.021620 | 0.021620 | 412.74 | 0.165 | 3.15 |
| 280 | 0.019480 | 0.01948 | 390.88 | 0.159 | 3.19 |
| 281 | 0.023164 | 0.011582 | 550.48 | 0.071 | 3.37 |
| 282 | 0.011582 | 0.011582 | 571.68 | 0.065 | 3.21 |

Mittel + 3.21 K

Dasselbe wurde auch beim *p*-Tolyl-diazoniumchlorid gefunden:

Tabelle 5.

| NN | Mol. C ₇ H ₇ N ₂ Cl | Mol. NaOH | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|--|-----------|--------|-------|--------|
| 283 | 0.006906 | 0.006906 | 224.59 | 0.067 | 2.18 |
| 284 | 0.022365 | 0.022365 | 272.18 | 0.187 | 2.28 |

Mittel + 2.23 K

Der berechnete Wert ist aber 13.70—13.00 = 0.70 K.

Da das reine *o*-Tolyl-diazoniumchlorid nicht leicht zugänglich ist, so konnte ich den entsprechenden Wärmeeffekt nicht unmittelbar bestimmen; deshalb mußte ich ihn aus der Zusammenstellung der Wärmetönungen berechnen, mit welchen die Reaktion der Diazoniumsulfate mit 2 Mol. Natriumhydroxyd verbunden ist.

Tabelle 6.

| NN | Mol. R.N ₂ SO ₄ | Mol. NaOH | K | ΔT | Q Mol. |
|-------------------------|---------------------------------------|-----------|--------|-------|--------|
| Phenyl-diazoniumsulfat. | | | | | |
| 285 | 0.010212 | 0.020424 | 269.86 | 0.716 | 18.92 |
| 286 | 0.009655 | 0.019310 | 267.18 | 0.686 | 18.98 |
| 287 | 0.015290 | 0.030580 | 287.18 | 1.033 | 19.40 |

Mittel + 19.10 K

p-Tolyl-diazoniumsulfat.

| | | | | | |
|-----|----------|----------|--------|-------|-------|
| 288 | 0.010840 | 0.021680 | 251.33 | 0.789 | 18.29 |
| 289 | 0.010692 | 0.021384 | 250.56 | 0.780 | 18.28 |

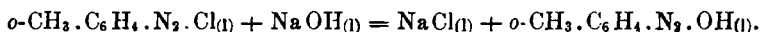
Mittel + 18.29 K

o-Tolyl-diazoniumsulfat.

| | | | | | |
|-----|----------|----------|--------|-------|-------|
| 290 | 0.008426 | 0.016828 | 262.79 | 0.652 | 20.33 |
| 291 | 0.011510 | 0.023020 | 272.89 | 0.847 | 20.08 |
| 292 | 0.006289 | 0.012580 | 254.90 | 0.510 | 20.67 |
| 293 | 0.008261 | 0.016522 | 262.02 | 0.632 | 20.05 |

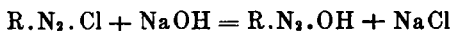
Mittel + 20.28 K

Da die betreffenden Differenzen 19.10—18.29 = 0.81 K und 3.21—2.23 = 0.98 K für die Phenyl- und *p*-Tolyl-diazoniumsulfate und Chloride vergleichbar sind, müssen auch die Differenzen 19.10—20.28 und 3.21—x einander gleichen, d. h. x = 4.39 K ist der Wärmeeffekt Reaktion:



Der berechnete Wärmeeffekt ist $13.70 - 12.06 = 1.64$ K. Wir finden also auch in diesem Falle eine Abweichung, welche in derselben Richtung, wie in den beiden anderen Fällen liegt.

Aus den oben angeführten Messungen geht unmittelbar hervor, daß die Reaktion nicht ganz genau dem Schema



entspricht, wo $R.N_2$ den Diazonium-Atomkomplex bedeutet. Daraus ist zu schließen, daß die in dem ersten Moment auftretende Diazoniumbase teilweise einer weiteren Umwandlung unterworfen wird. Um dies noch einmal unmittelbar zu zeigen, habe ich den Wärmeeffekt folgender Prozesse gemessen. 0.015832 Mol. Phenyl-diazoniumchlorid wurden mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd vermischt und dann mit 0.003950 Mol. Salzsäure neutralisiert. Die gemessene Wärmetönung **46.18** K entsprach der molekularen Neutralisationswärme der Phenyldiazoniumbase = **11.69** K (N 269). Nach Ablauf dieser Reaktion wurde noch 0.011832 Mol. Salzsäure, die der übriggebliebenen Menge des Diazoniumhydrats entsprechende Menge (0.015832 - 0.003950 = 0.011832 Mol.), hineingebracht. Die erhaltene Wärmetönung:

| NN | Mol. $C_6H_5N_2OH$ | Mol. HCl | K | ΔT | ΔQ | Q Mol. |
|-----|-----------------------|----------|--------|------------|------------|----------------|
| 294 | 0.011832 | 0.011832 | 578,93 | 0.207 | 119.84 | 10.08 K |

bewies klar, daß der Prozeß nicht nur als Neutralisation der Base auftrat, sondern, daß noch irgend eine andere Umwandlung des Diazoniumhydrats, welche mit einem negativen Wärmeeffekt verbunden ist, vorliegen muß; d. h., daß unsere Lösung nicht nur die freie Diazoniumbase, sondern auch das Umwandlungsprodukt der letzteren enthält.

Normale Diazosalze.

Was die normalen Diazotate anlangt, so haben wir darüber schon einige Daten in der ersten Abhandlung angeführt. Seitdem aber wurde die Reaktion zwischen Diazoniumchloriden und 2, 3, 4 und einer sehr großen Zahl von Molekülen Natriumhydroxyd untersucht. Am interessantesten ist hier der Vergleich der Wärmeeffekte, welche bei der Reaktion zweier Moleküle Natriumhydroxyd, die auf zweierlei Weise, einmal gleichzeitig, das zweite Mal nach einander, auf das eine Molekül Diazoniumchlorid einwirken. Von vornherein waren hier zwei verschiedene Möglichkeiten zu erwarten: die Summe der Wärmetönungen bei der nach einander folgenden Wirkung zweier Moleküle Natriumhydroxyd kann gleich oder ungleich dem Wärmeeffekt der gleich-

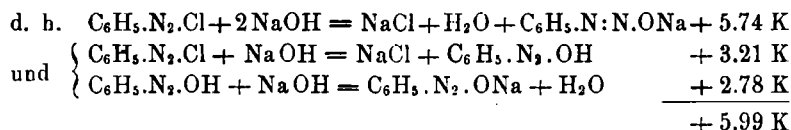
zeitigen Wirkung derselben sein. Die Gleichheit der Wärmeeffekte würde zeigen, daß die Umwandlung des Diazoniumhydroxyds in die Diazogruppe mit einem positiven Wärmeeffekt verbunden ist, oder daß der beobachtete Nebenprozeß eine teilweise Isomerisation und eine danach folgende Salzbildung vom Typus $R.N_2.O.N:N.R$ vorstellt.

Die unten angeführten Messungen zeigen uns, daß die Wärmeeffekte der auf zweierlei Weise ausgeführten Prozesse einander gleichen.

Tabelle 7.

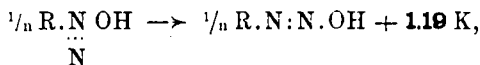
| NN | Mol. $C_6H_5N_2OH$ | Mol. NaOH | K | ΔT | Q Mol. |
|--------|--------------------|-----------|--------|------------|----------|
| 295 | 0.0111450 | 0.0111450 | 396.97 | 0.080 | 2.85 |
| 296 | 0.0099165 | 0.0099165 | 399.30 | 0.067 | 2.70 |
| Mittel | | | | | + 2.78 K |

| NN | Mol. $C_6H_5N_2Cl$ | Mol. NaOH | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|--------------------|-----------|--------|------------|---------------|
| 297 | 0.023602 | 0.047204 | 569.03 | 0.238 | 5.74 K |

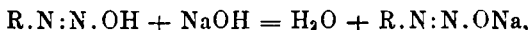


Die beobachtete Umwandlung kann also aus der teilweisen Isomerisation des Diazoniums zur Diazogruppe oder aus Isomerisation und danachfolgender Salzbildung bestehen.

Nehmen wir an, daß der Nebenprozeß nur aus der Isomerisation des Diazoniums zur Diazogruppe besteht, so müßte der Wärmeeffekt 1.19 K der Umwandlung:



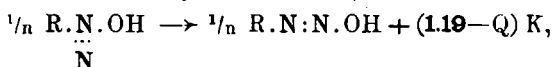
entsprechen; da weiter die Konzentration der Hydroxylionen der Diazoniumbase nach Hantzsch wenigstens 30% ist, so müßte $\frac{1}{n} < \frac{2}{3}$ und die molekulare Umwandlungswärme der Diazoniumbase in die Diazogruppe größer als 1.79 K ($1.19 : \frac{2}{3}$) sein, und die echte Salzbildung:



mit einem Wärmeeffekt von $5.99 - (2.02 + 1.79) = 2.18 K$ verbunden sein. Nehmen wir aber an, daß auch die Salzbildung $R.N_2.O.N:N.R$ als ein sekundärer Nebenprozeß auftritt, d. h., daß die letztere:



mit einem Wärmeeffekt Q verbunden ist, so wird:



d. h. je größer Q wird, desto kleiner muß die Umwandlungswärme des Diazoniums in die Diazogruppe sein. Da aber aus den Daten der zweiten Abhandlung die echte Salzbildung nach dem Schema:



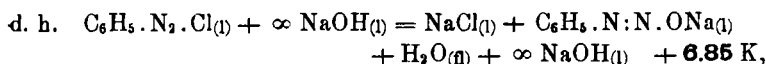
mit einem Wärmeeffekt von **5.46 K** verläuft, so folgt daraus, als eine wahrscheinliche Voraussetzung, daß die Isomerisationswärme Q nur eine kleine Größe sein kann.

Aus den oben angeführten Daten, wie auch aus den Untersuchungen von Hantzsch folgt, daß die Diazogruppe eine sehr schwache Säure ist, und daß ihre Salze einer weitgehenden Hydrolyse unterworfen sein müssen. Um die letztere möglichst zu vermeiden, habe ich die Reaktionswärme der Einwirkung überschüssiger Mengen Natriumhydroxyds auf Diazoniumchlorid gemessen. Unten führe ich Tabelle 8 an, welche eine Reihe solcher Messungen enthält. Die drei ersten Versuche waren mit 6-proz., die drei letzten mit 22.9-proz. Natriumhydroxyd-Lösung durchgeführt. In beiden Fällen war ein Überschuß von etwa 70—100 Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. des Phenyldiazoniumchlorids benutzt worden.

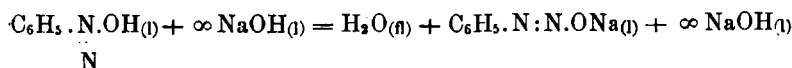
Tabelle 8.

| NN | Mol. C ₆ H ₅ N ₂ Cl | NaOH | K | ΔT | P | Q Mol. |
|-----|--|-----------|--------|------------|----------|--------|
| 297 | 0.010215 | 6 - proz. | 376.23 | 0.156 | + 10.63 | 6.79 |
| 298 | 0.005861 | 6 » | 365.52 | 0.087 | + 9.95 | 7.12 |
| 299 | 0.005861 | 6 » | 379.02 | 0.081 | + 9.40 | 6.84 |
| 300 | 0.010111 | 22.9 » | 293.16 | 0.737 | - 149.10 | 6.62 |
| 301 | 0.018089 | 22.9 » | 265.90 | 1.030 | - 149.10 | 6.90 |

Mittel + **6.85 K**



die Reaktion



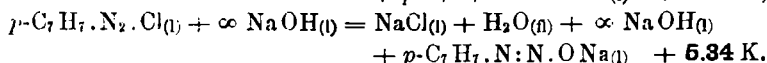
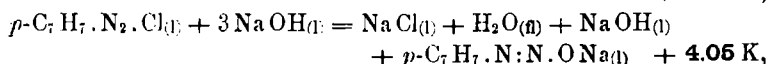
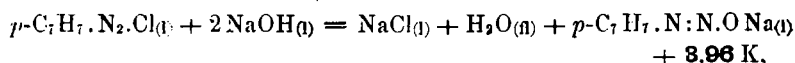
ist also mit einem Wärmeeffekt von $6.85 - 2.02 = \mathbf{4.83 K}$ verbunden.

Im Falle des *p*-Tolyldiazoniums haben wir nicht nur die oben beschriebene Reaktionswärme, sondern auch den Wärmeeffekt der Einwirkung von 2 und 3 Molekülen Natriumhydroxyd auf 1 Mol. *p*-Tolyldiazoniumchlorid gemessen. Tabelle 9 enthält die betreffenden Daten.

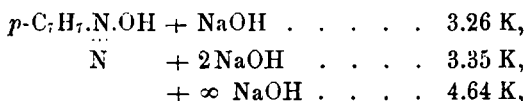
Tabelle 9.

| NN | Mol. C ₇ H ₇ N ₂ Cl | Mol. NaOH | K | ΔT | P | Q Mol. |
|--------|--|-----------|--------|-------|--------|----------|
| 302 | 0.005315 | 0.01063 | 231.54 | 0.091 | — | 3.96 |
| 303 | 0.015546 | 0.04663 | 252.06 | 0.250 | — | 4.05 |
| 304 | 0.006190 | 22.9 % | 282.54 | 0.453 | -93.78 | 5.14 |
| 305 | 0.011590 | 22.9 % | 281.88 | 0.544 | -93.78 | 5.53 |
| Mittel | | | | | | + 5.34 K |

d. h.



Auch in diesem Falle ist eine sehr merkliche Hydrolyse des Diazosalzes zu bemerken. Führen wir die Korrektur für die Reaktionswärme des ersten Moleküls Natriumhydroxyd auf Diazoniumchlorid ein, dann erhalten wir:



Zahlen, die mit den betreffenden Daten des Diazobenzols gut übereinstimmen.

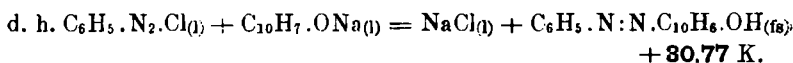
Benzol-azo-β-naphthol.

Die von den oben angeführten Versuchen übrig gebliebenen reinsten Präparate von Diazoniumchlorid wurden mit β-Naphthol-Lösung zu der betreffenden Azoverbindung gekuppelt. Für den Wärmeeffekt dieser Reaktion erhielten wir recht gute Übereinstimmung mit den früher bestimmten Größen.

Tabelle 10.

| NN | Mol. C ₆ H ₅ N ₂ Cl | K | ΔT | Q Mol. |
|-----|--|--------|-------|--------|
| 306 | 0.01146 | 403.08 | 0.883 | 31.05 |
| 307 | 0.01465 | 494.05 | 0.904 | 30.49 |

Mittel + 30.77 K



Zusammenfassung.

Die oben angeführten Messungen sind mit den betreffenden Diazoniumsalzen durchgeführt worden; sie bieten deshalb eine neue Kontrolle der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode: die jetzt bestimmten Daten stimmen mit den früheren gut überein; nur die Neutralisationswärme der Phenyldiazoniumbase ist auszuschließen, da der Wert der letzteren nicht zu 13.70°K, sondern zu **11.68°K** festgestellt wurde. Die betreffenden Neutralisationskonstanten für *o*- und *p*-Tolyl-diazoniumhydroxyd wurden zu **12.06°K** und **13.00°K** bestimmt.

Es wurde ferner die Bildungswärme normaler Diazosalze bei fast vollständig fehlender Hydrolyse zu **6.85°K** für Diazobenzol und **5.34°K** für *p*-Diazotoluol bestimmt.

Moskau, Thermisches Laboratorium von Prof. Luginin.

316. W. Swientoslawski: Thermochemische Untersuchungen V. Diazo- und Azoverbindungen. Monoamine.

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

Diese Abhandlung bildet eine Ergänzung der ersten Arbeit¹⁾, welche ich in der Reihe der Diazo- und Azoverbindungen veröffentlicht habe. Die Methode der Untersuchung wie auch die Rubriken in den Tabellen blieben ohne Veränderung.

I. *p*-Toluidin.

Diazotierung des *p*-Toluidins in salzsaurer wäßriger Lösung.

Tabelle 1.

| NN | Mol. <i>p</i> -C ₇ H ₇ .NH ₂ , HCl | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | Q Mol. |
|-----|--|-------------|---------------------------|-------|--------|-------|-----------------|--------|
| 308 | 0.01047 | 0.016406 | 0.02273 | 0.862 | 354.12 | 56.62 | 248.63 | 23.75 |
| 309 | 0.01047 | 0.016406 | 0.02273 | 0.860 | 354.12 | 56.62 | 247.92 | 23.68 |

Mittel + **23.72°K**

d. h. $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}_{(l)} + \text{HO} \cdot \text{NO}_{(l)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}_{(l)}$
+ **23.72°K.**

¹⁾ B. 43, 1479 [1910].