

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.**

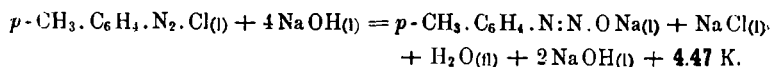
¹⁾ B. 43, 1479 [1910].

Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die Diazolösung führte zu den folgenden Daten:

Tabelle 2¹⁾.

| NN | Mol. $p\text{-C}_7\text{H}_7\text{.NH}_2\text{, HCl}$ | Mol. HCl | Mol. NaNO_2 | ΔT | K | P | ΔQ_x | QMol. |
|-----|--|-------------|-------------------------|------------|--------|-------|--------------|-------|
| 310 | 0.008579 | 0.01231 | 0.02273 | 0.171 | 448.65 | 38.19 | 38.53 | 4.49 |
| 311 | 0.008579 | 0.01231 | 0.02273 | 0.170 | 448.65 | 38.19 | 38.08 | 4.44 |

Mittel = 4.47 K



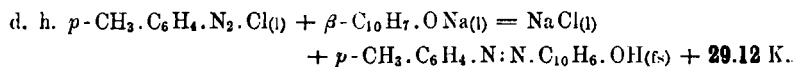
Diese Größe stimmt mit der früher erhaltenen (4. Mitteilung, Tabelle 9) gut überein. Wir hatten den Wärmeeffekt der Einwirkung von drei Molekülen Natriumhydroxyd auf ein Molekül p -Tolyldiazoniumchlorid zu 4.05 K bestimmt.

Die Kupplung von β -Naphthollösung mit der Diazolösung des p -Tolyldiazoniumchlorids führte zu folgenden Daten:

Tabelle 3.

| NN | Mol. $\text{C}_7\text{H}_7\text{.NH}_2\text{, HCl}$ | Mol. HCl | Mol. NaNO_2 | ΔT | K | P | ΔQ_x | QMol. |
|-----|--|-------------|-------------------------|------------|--------|-------|--------------|-------|
| 312 | 0.01047 | 0.016406 | 0.02273 | 0.817 | 448.65 | 60.80 | 305.75 | 29.20 |
| 313 | 0.01047 | 0.016406 | 0.02273 | 0.813 | 448.65 | 60.80 | 303.95 | 29.03 |

Mittel + 29.12 K



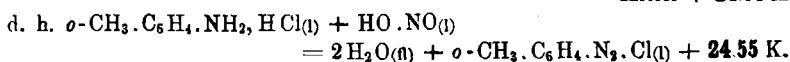
¹⁾ Ich erinnere, daß die in den Tabellen angeführten Mengen des Amins, der Salzsäure und des Nitrits in dem ersten Prozeß — dem Diazotierungsprozeß — gebraucht sind, und daß P die Korrektur für die Reaktion zwischen Salzsäure und Natriumnitrit und ΔQ_x den korrigierten Wärmeeffekt der Diazotierung bedeuten.

o-Toluidin.

Diazotierung des *o*-Toluidins in angesäuerter wäßriger Lösung.

Tabelle 4.

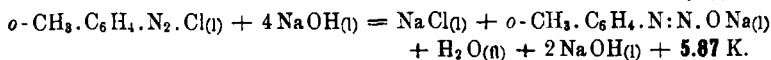
| NN | Mol. C ₇ H ₇ .NH ₂ | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P ¹⁾ | ΔQ _x | QMol. |
|-----|--|-------------|---------------------------|-------|--------|-----------------|-----------------|-------|
| 314 | 0.01582 | 0.05061 | 0.02115 | 0.924 | 403.75 | + 2.12 | 375.18 | 24.71 |
| 315 | 0.01873 | 0.05061 | 0.02651 | 0.839 | 540.57 | + 2.65 | 456.19 | 24.36 |
| 316 | 0.02003 | 0.05061 | 0.02681 | 1.212 | 404.23 | + 2.68 | 492.60 | 24.59 |
| 317 | 0.0.068 | 0.05061 | 0.02716 | 1.235 | 408.16 | + 2.72 | 506.80 | 24.51 |

Mittel + **24.55 K**

Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die Diazolösung.

Tabelle 5.

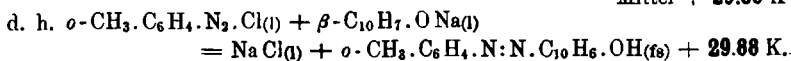
| NN | Mol. C ₇ H ₇ .NH ₂ | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | QMol. |
|-----|--|-------------|---------------------------|-------|--------|--------|-----------------|-------|
| 318 | 0.019154 | 0.05061 | 0.02715 | 0.425 | 599.72 | 141.05 | 113.83 | 5.94 |
| 319 | 0.019350 | 0.05061 | 0.02779 | 0.493 | 499.70 | 134.04 | 112.32 | 5.80 |

Mittel + **5.87 K**

Kupplung von *o*-Tolyldiazoniumchlorid mit β-Naphthol-
lösung.

Tabelle 6.

| NN | Mol. C ₇ H ₇ .NH ₂ | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | QMol. |
|-----|--|-------------|---------------------------|-------|--------|--------|-----------------|-------|
| 320 | 0.02040 | 0.05061 | 0.02818 | 1.301 | 547.79 | 104.79 | 607.87 | 29.79 |
| 321 | 0.02003 | 0.05061 | 0.02681 | 1.294 | 548.83 | 121.14 | 589.03 | 29.47 |
| 322 | 0.02068 | 0.05061 | 0.02716 | 1.335 | 549.03 | 104.37 | 628.58 | 30.39 |

Mittel + **29.88 K**

¹⁾ Bei diesen Versuchen wurde festes Natriumnitrit in das Calorimeter eingeführt.

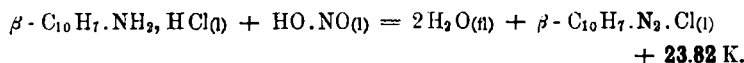
*β-Naphthylamin*¹⁾.

Beim *β-Naphthylamin* konnte nur die Diazotierungswärme genau bestimmt werden.

Tabelle 7.

| NN | Mol. C ₁₀ H ₇ .NH ₂ , HCl | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | QMol. |
|-----|---|-------------|---------------------------|-------|--------|---------|-----------------|-------|
| 323 | 0.008083 | 0.02537 | 0.01000 | 0.700 | 318.74 | - 34.50 | 191.48 | 23.69 |
| 324 | 0.008350 | 0.05061 | 0.01451 | 0.424 | 468.98 | + 1.45 | 200.31 | 23.99 |
| 325 | 0.011320 | 0.05061 | 0.01462 | 0.662 | 403.34 | + 1.41 | 268.42 | 23.77 |
| 326 | 0.009511 | 0.02530 | 0.013104 | 0.566 | 421.65 | + 1.31 | 226.13 | 23.78 |
| 327 | 0.012240 | 0.05061 | 0.014020 | 0.727 | 464.64 | - 48.37 | 289.42 | 23.65 |
| 328 | 0.007545 | 0.07591 | 0.013996 | 0.551 | 416.33 | - 48.30 | 181.10 | 24.02 |

Mittel + 23.82 K

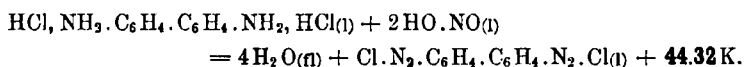
**Diamine vom Typus NH₂.R.R.NH₂.***Benzidin.*

Diazotierung des salzsauren Benzidins in angesäuerter wäßriger Lösung.

Tabelle 8.

| NN | Mol. (C ₆ H ₄ .NH ₂ , HCl) ₂ | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | QMol. |
|-----|---|----------|---------------------------|-------|--------|---------|-----------------|-------|
| 329 | 0.005962 | 0.02530 | 0.01823 | 0.849 | 383.08 | - 63.89 | 262.34 | 44.00 |
| 330 | 0.005207 | 0.02530 | 0.01910 | 0.607 | 377.20 | + 1.91 | 230.87 | 44.34 |
| 331 | 0.011820 | 0.05061 | 0.02869 | 1.428 | 436.88 | - 98.98 | 524.88 | 44.41 |
| 332 | 0.009984 | 0.05061 | 0.02678 | 1.051 | 420.37 | + 2.68 | 444.49 | 44.52 |

Mittel + 44.32 K



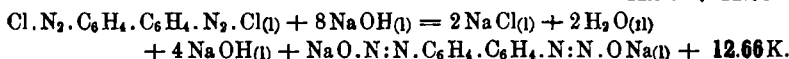
¹⁾ Alle oben angeführten Versuche sind unter Mitarbeit des Hrn. stud. S. Wierzyński durchgeführt worden.

Bildungswärme des normalen Diazosalzes.

Tabelle 9.

| NN | Mol. (C ₆ H ₄ .NH ₂ ,HCl) ₂ | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | Q Mol. |
|-----|--|-------------|---------------------------|-------|--------|-----------------------|-----------------|--------|
| 333 | 0.004814 | 0.016405 | 0.01000 | 0.240 | 631.02 | - 91.49 | 59.96 | 12.46 |
| 334 | 0.004814 | 0.016405 | 0.01500 | 0.211 | 630.85 | - 74.31 | 58.80 | 12.21 |
| 335 | 0.011820 | 0.050610 | 0.02869 | 0.911 | 528.10 | -328.38 ¹⁾ | 156.72 | 13.26 |
| 336 | 0.0099835 | 0.050610 | 0.02678 | 1.057 | 478.42 | -378.67 ¹⁾ | 127.02 | 12.72 |

Mittel + 12.66K

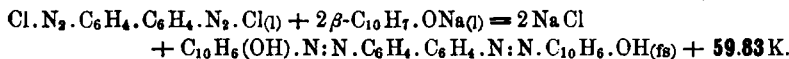


Kupplung mit zwei Molekülen β-Naphthol:

Tabelle 10.

| NN | Mol. (C ₆ H ₄ .NH ₂ ,HCl) ₄ | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | Q Mol. |
|-----|--|-------------|---------------------------|-------|--------|--------|-----------------|--------|
| 337 | 0.004920 | 0.02057 | 0.01000 | 0.898 | 490.14 | 145.58 | 294.57 | 59.87 |
| 338 | 0.004756 | 0.02057 | 0.01000 | 0.904 | 478.38 | 148.96 | 283.50 | 59.60 |
| 339 | 0.004464 | 0.02057 | 0.01000 | 0.867 | 487.94 | 154.91 | 268.14 | 60.07 |

Mittel + 59.83K

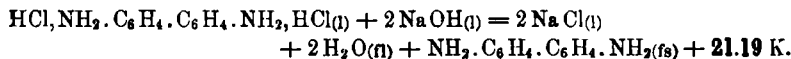


Zur Feststellung der nötigen Korrekturen wurde noch die Einwirkung von überschüssigem Natriumhydroxyd auf salzsaures Benzidin thermisch untersucht.

Tabelle 11.

| NN | Mol. (C ₆ H ₄ .NH ₂ ,HCl) ₂ | ΔT | K | ΔQ | Q Mol. |
|-----|--|-------|--------|-------|--------|
| 340 | 0.004464 | 0.265 | 356.29 | 94.42 | 21.15 |
| 341 | 0.004464 | 0.266 | 358.29 | 94.77 | 21.23 |

Mittel + 21.19K



¹⁾ In diesem Falle ist die Korrektur aus zwei Größen zusammengesetzt: aus der Neutralisationswärme der Salzsäure und der übrig bleibenden salpetrigen Säure und aus der Verdünnungswärme des Natriumhydroxyds. Die letztere wurde unmittelbar bestimmt und als positive Größe zu ΔQ addiert.

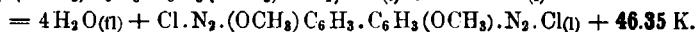
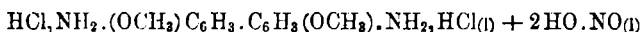
Dianisidin.

Diazotierung des Dianisidins in angesäuerter wäßriger Lösung.

Tabelle 12.

| NN | Mol. salzs. Amins | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | Q Mol. |
|-----|-------------------|----------|------------------------|-------|--------|-------|-----------------|--------|
| 342 | 0.002308 | 0.012305 | 0.01000 | 0.291 | 485.65 | 34.50 | 106.82 | 46.29 |
| 343 | 0.005206 | 0.020507 | 0.01500 | 0.597 | 491.81 | 51.75 | 241.86 | 46.46 |
| 344 | 0.008900 | 0.020507 | 0.02000 | 0.978 | 492.20 | 69.00 | 412.37 | 46.33 |
| 345 | 0.008900 | 0.020507 | 0.02000 | 0.975 | 492.20 | 69.00 | 410.89 | 46.06 |
| 346 | 0.004858 | 0.020507 | 0.01000 | 0.525 | 493.74 | 34.50 | 224.71 | 46.26 |
| 347 | 0.004858 | 0.020507 | 0.01000 | 0.531 | 493.74 | 34.50 | 227.68 | 46.87 |
| 348 | 0.005809 | 0.020507 | 0.01500 | 0.754 | 393.57 | 34.50 | 245.00 | 46.14 |

Mittel + 46.35K

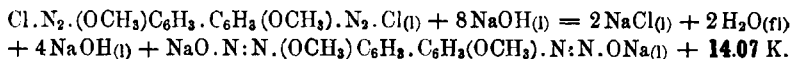


Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die erhaltene Diazolösung.

Tabelle 13.

| NN | Mol. salzs. Amins | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | Q Mol. |
|-----|-------------------|----------|------------------------|-------|--------|-------|-----------------|--------|
| 349 | 0.002308 | 0.012305 | 0.01000 | 0.221 | 533.85 | 85.81 | 32.17 | 13.94 |
| 350 | 0.008900 | 0.020507 | 0.02000 | 0.267 | 589.48 | 29.50 | 127.89 | 14.37 |
| 351 | 0.008900 | 0.020507 | 0.02000 | 0.260 | 589.48 | 29.50 | 123.77 | 13.91 |

Mittel + 14.07K

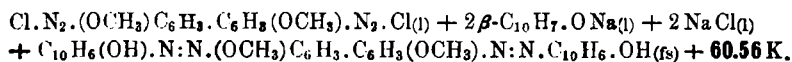


Kupplung der Diazolösung mit 2 Molekülen β-Naphthol.

Tabelle 14.

| NN | Mol. salzs. Amins | Mol. HCl | Mol. NaNO ₂ | ΔT | K | P | ΔQ _x | Q Mol. |
|-----|-------------------|----------|------------------------|-------|--------|--------|-----------------|--------|
| 352 | 0.004858 | 0.02057 | 0.01000 | 0.750 | 588.38 | 146.79 | 294.50 | 60.62 |
| 353 | 0.004858 | 0.02057 | 0.01000 | 0.749 | 588.38 | 146.79 | 293.91 | 60.50 |

Mittel + 60.56K



Zusammenstellung der Resultate.

Da die angeführte Arbeit nur ein einzelnd stehendes Glied in der Reihe unserer thermochemischen Untersuchungen der Diaz- und Azoverbindungen bildet, so kann sie nicht zu weit führenden Folgerungen dienen. Wir geben unten nur eine Zusammenstellung der Resultate, welche wir bei Aminen vom Typus $R.NH_2$ und $NH_2.R.R.NH_2$ erhielten. Der Einfachheit wegen werden unten die Namen der entsprechenden Amine, nicht aber die der Diazonium- und Azoverbindungen angeführt.

Diazotierungswärme der untersuchten Amine.

| Name des Amins | Mol.-Diazotierungswärme | Diazotierungswärme der NH_2 -Gruppe |
|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Anilin | 22.80 K | 22.80 K |
| <i>p</i> -Toluidin | 23.82 » | 23.82 » |
| <i>o</i> -Toluidin | 24.55 » | 24.55 » |
| Benzidin | 44.32 » | 22.16 » |
| Dianisidin | 46.35 » | 23.18 » |
| β -Naphthylamin | 23.72 » | 23.72 » |
| α -Naphthylamin | 24.81 » | 24.81 » |

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die Diazotierungswärme eine veränderliche Größe ist, und daß sie von der Konstitution des Amins abhängt. Sie ist, wie in der ersten Abhandlung nachgewiesen wurde, aus drei Größen zusammengesetzt: der Neutralisationswärme des Diazoniums, der echten Diazotierungswärme und der Salzbildungswärme des Amins. Was die erste und die letzte Größe anlangt, so ist es klar, daß je größer die erste und je kleiner die letztere ist, desto größer die beobachtete Diazotierungswärme wird.

Bei Homologen, wie Anilin und *o*-Toluidin, zeigt sich deutlich, daß die Einführung der Methylgruppe in die *ortho*-Stellung die echte Diazotierungswärme und auch die Neutralisationswärme des Diazoniums merklich erhöht. Dasselbe ist auch der Fall beim Benzidin und Dianisidin, d. h. bei *ortho*-ständigen Methoxylgruppen. Beim Vergleich der Diazotierungswärme des Anilins und *o*-Toluidins einerseits und des Benzidins und Dianisidins andererseits beobachteten wir eine merkliche Verminderung der Diazotierungswärme in dem letzteren Falle. Diese Verminderung hängt selbstverständlich von dem Einfluß des benachbarten Phenylradikals in der Gruppierung Benzidin und Dianisidin ab; es ist sehr wahrscheinlich, daß sie von der Basizitätsniedrigung, d. h. Neutralisationswärme-Verminderung der Diazoniumbase, herrührt.

Die letztere Voraussetzung fordert aber, daß der Wärmeeffekt der Diazosalzbildung für die Derivate des Benzidins und Dianisidins größer ist als derjenige für Diazobenzol und seine Homologen. Dieses wurde in der Tat beobachtet:

| Name | Bildungswärme des Diazosalzes | Bildungswärme des Diazosalzes (eine Diazogruppe) |
|----------------------------------|-------------------------------|--|
| Anilin | 5.28 K | 5.28 K |
| <i>p</i> -Toluidin | 4.47 » | 4.47 » |
| <i>o</i> -Toluidin | 5.87 » | 5.87 » |
| Benzidin | 12.66 » | 6.33 » |
| Dianisidin | 14.07 » | 7.04 » |
| α -Naphthylamin | 4.84 » | 4.84 » |

Führen wir jetzt die entsprechende Korrektur für die Neutralisationswärme der Diazoniumbasen (4. Mitteilung) ein, so erhalten wir den Bildungswärme-Effekt normaler Diazosalze.

| Name | Reaktionswärme für das Schema $R.N.OH + 4NaOH \rightarrow R.N \dots N$ |
|------------------------------|--|
| Anilin | $5.28 - (13.70 - 11.68) = 3.26$ K |
| <i>p</i> -Toluidin | $4.47 - (13.70 - 13.00) = 3.77$ » |
| <i>o</i> -Toluidin | $5.87 - (13.70 - 12.06) = 4.23$ » |

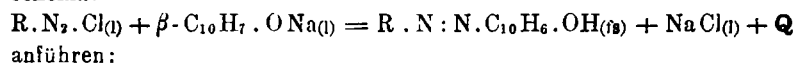
Wenn wir ferner annehmen, daß die entsprechenden Größen für die Benzidin- und Dianisidinderivate sich nur wenig von den Daten der Anilin- und *o*-Toluidinderivate unterscheiden, so können die Größen für die Neutralisationswärme der entsprechenden Diazoniumbasen angenähert berechnet werden:

$$\text{Benzidin} \dots \dots \dots 13.70 + (3.26 - 6.33) = 10.63 \text{ K}$$

$$\text{Dianisidin} \dots \dots \dots 13.70 + (4.23 - 7.04) = 10.89 \text{ »}$$

Wenn diese Berechnung den Tatsachen entspricht, so muß die Diazotierungswärme der Aminogruppe des Benzidins und Dianisidins um $11.68 - 10.63 = 1.05$ K und $12.06 - 10.89 = 1.11$ K kleiner als diejenige für Anilin und *o*-Toluidin sein. In der Tat haben wir die Unterschiede $22.80 - 22.16 = 0.64$ K und $24.55 - 23.18 = 1.37$ K beobachtet. Diese Berechnung kann nur als eine angenäherte betrachtet werden, sie zeigt aber, daß das benachbarte Phenylradikal die Basizität der Diazoniumbase merklich vermindert.

Was die Kupplungswärme anbelangt, so wollen wir folgende Zusammenstellung der Resultate unserer Messungen für das Reaktionsschema:



| Name | Mol.-Kupplungs- wärme | Kupplungswärme für eine Diazogruppe |
|----------------------------------|--------------------------|--|
| Anilin | 30.65 K | 30.65 K |
| <i>p</i> -Toluidin | 29.12 » | 29.12 » |
| <i>o</i> -Toluidin | 29.88 » | 29.88 » |
| Benzidin | 59.83 » | 29.97 » |
| Dianisidin | 60.56 » | 30.28 » |
| α -Naphthylamin | 32.49 » | 32.49 » |

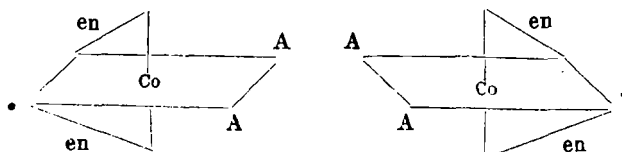
Die scheinbare Konstanz der Kupplungswärme wird aufgehoben, wenn wir die Korrekturen für die Differenzen zwischen der Neutralisationswärme der Diazoniumbasen und des Natriumhydrats einführen. Kiew, Polytechnikum, August-Dezember 1910.

317. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. II

(Eingegangen am 28. Juli 1911.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist an den 1.2-Chloro-ammin- und 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalzen gezeigt worden, daß Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ in optisch entgegengesetzt aktiven Spiegelbildisomeren bestehen.

In dieser Mitteilung soll nun die Frage behandelt werden, ob sich auch Verbindungen mit komplexen Radikalen $[\text{A}_2\text{Co en}_2]$, in denen die beiden Gruppen A in *cis*-Stellung zu einander stehen, in optisch-aktive Spiegelbildformen spalten lassen. Betrachtet man nämlich die Konfigurationsformel eines solchen Radikals, so ergibt sich, daß Bild und Spiegelbild nicht deckbar sind:



Dieser Fall ist prinzipiell verschieden von dem in der ersten Mitteilung betrachteten. Bei den Verbindungen mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ sind nämlich in der Konfigurationsformel zwei Tetraeder mit vier verschiedenen Gruppen (Co, A, B und en) enthalten, die nicht Bild und Spiegelbild sind, weil die beiden Äthylendiamine in den

¹⁾ B. 44, 1887 [1911].