

332. H. Ulich, H. Peisker und L. F. Audrieth: Dipol-Momente von Hydrazin und seinen Derivaten (II. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. Juli 1935.)

Über den Plan und die experimentelle Ausführung dieser Arbeit ist in der früheren Veröffentlichung das Nötige mitgeteilt. Dort sind auch die Meßergebnisse an Hydrazin, Phenyl-hydrazin, α, α -Phenyl-methyl-hydrazin, α, α -Diphenyl-hydrazin, Hydrazobenzol, Benzaldehyd-Phenyl-hydrazon und Benzalazin zusammengestellt. Für die Auswertung erwies es sich als wünschenswert, auch die Momente des Methyl-hydrazins und einiger am Benzolring substituierter Phenyl-hydrazine zu bestimmen. Tabelle 1 enthält die Resultate. Sie beziehen sich, wie die früheren, auf Benzol-Lösungen; mit x_2 ist der Molenbruch des gelösten Stoffes, mit $\Delta\epsilon$ die beobachtete Änderung der Dielektrizitätskonstante gegen die des reinen Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur bezeichnet. Die verwendeten Präparate besaßen die in der Literatur angegebenen Schmelz- bzw. Siedepunkte.

Die rechnerische Verwertung der Beobachtungs-Ergebnisse wurde, unter Einbeziehung der schon früher veröffentlichten, einheitlich durchgeführt unter Benutzung der Formel:

$$P_2 = P_1 \cdot \left[\frac{V_2}{V_1} + \frac{\Delta\epsilon}{x_2} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_1 - 1} - \frac{1}{\epsilon_1 + 2} \right) \right].$$

Hier bedeutet: P_2 und V_2 die Molpolarisation und das Molvolumen des gelösten Stoffes, P_1 und V_1 die Molpolarisation und das Molvolumen des Lösungsmittels, ϵ_1 die DK des reinen Lösungsmittels.

Man erhält diese Formel aus dem bekannten Ausdruck:

$$P_2 = P_1 + \frac{1}{x_2} \cdot \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot V_{12} - P_1 \right),$$

wenn man für V_{12} , das mittlere Molvolumen der Lösung, Additivität annimmt und also setzt:

$$V_{12} = V_1 + x_2 \cdot (V_2 - V_1),$$

sowie für ϵ , die DK der Lösung, einsetzt:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \Delta\epsilon,$$

und die so erhaltene Formel unter der Voraussetzung $\Delta\epsilon \ll \epsilon_1$ vereinfacht.

¹⁾ Der erste Teil dieser Arbeit wurde ausgeführt, während L. F. Audrieth als National Research Council Fellow in Rostock weilte, und veröffentlicht im Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 673 [1933]. Die noch ausstehenden Messungen konnten im Jahre 1934 zu Ende gebracht werden dank einem Forschungs-Stipendium der Deutschen Notgemeinschaft für H. Peisker.

Tabelle 1.

Methyl-hydrazin, $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 15.0^\circ$ $x_2 = 0.00262$ $\Delta\epsilon = 0.011$						
<i>o</i> -Tolyl-hydrazin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 18.0^\circ$	$x_2 = 0.00127$	0.00167	0.00611	0.00266	0.00756	
	$\Delta\epsilon = 0.004$	0.007	0.026 ₅	0.012	0.028 ₅	
	$x_2 = 0.00311$	0.00461	0.01125			
	$\Delta\epsilon = 0.015$	0.018 ₅	0.045			
<i>m</i> -Tolyl-hydrazin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 15.0^\circ$	$x_2 = 0.01265$	0.02482	0.00892	0.01377		
	$\Delta\epsilon = 0.055$	0.101	0.037	0.058		
$t = 14.6^\circ$	$x_2 = 0.00247$	0.00364	0.00908			
	$\Delta\epsilon = 0.010_5$	0.016 ₅	0.039			
<i>p</i> -Tolyl-hydrazin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 25.0^\circ$	$x_2 = 0.00346$	0.00576	0.01388	0.01975		
	$\Delta\epsilon = 0.024_5$	0.040	0.100	0.153		
$t = 18.5^\circ$	$x_2 = 0.001905$	0.00704	0.01139			
	$\Delta\epsilon = 0.013$	0.047	0.080			
$t = 18.0^\circ$	$x_2 = 0.00540$	0.006995				
	$\Delta\epsilon = 0.034$	0.046				
<i>p</i> -Bromphenyl-hydrazin, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 15.5^\circ$	$x_2 = 0.00235$	0.00460	0.01469	0.00256	0.00430	0.00806
	$\Delta\epsilon = 0.031$	0.060	0.187 ₅	0.033	0.054	0.105
<i>p</i> -Nitrophenyl-hydrazin, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 15.6^\circ$ $x_2 = 0.000166$ $\Delta\epsilon = 0.013$						
2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.						
$t = 16.7^\circ$ $x_2 = 0.000169$ $\Delta\epsilon = 0.009$						

Tabelle 2 enthält in Spalte 3 die Grenzwerte von $\Delta\epsilon/x_2$ für $x_2 = 0$, in Spalte 4 die V_2 -Werte, die in den meisten Fällen aus Dichte-Messungen an den benutzten Lösungen, daneben auch aus Literatur-Daten über die Dichten der gelösten Stoffe in reinem Zustand oder auf Grund von Volum-Gesetzmäßigkeiten berechnet bzw. kontrolliert wurden. In Spalte 5 sind die aus den vorgenannten Werten mit Hilfe obiger Gleichung ermittelten, für unendliche Verdünnung geltenden P_2 -Werte aufgeführt. Sodann (Spalte 6) folgen die für $P_B + P_A$ eingesetzten Beträge, die ersteren aus Literatur-Angaben über Refraktionen berechnet, die letzteren unter Berücksichtigung der Angaben von Fuchs und Wolf²⁾ geschätzt. Aus $P_2 - (P_B + P_A)$ ergibt sich die Orientierungs-Polarisation P_O (Spalte 7) und hieraus weiter das Dipolmoment μ in Debye-Einheiten (Spalte 8).

Über drei der von uns untersuchten Verbindungen liegen schon Angaben vor. Und zwar finden Cowley und Partington³⁾ für Hydrazobenzol $\mu = 1.66$ und für Benzaldehyd-Phenyl-hydrazon $\mu = 1.89$, Hassel und Naeshagen⁴⁾ für Benzalazin $\mu = 0.89$. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist hinreichend.

²⁾ Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Physik, Bd. 6, Abschn. I B, Leipzig 1935.

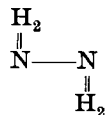
³⁾ Cowley u. Partington, Journ. chem. Soc. London 1933, 1252.

⁴⁾ Hassel u. Naeshagen, Tidskr. Kemi Bergv. 10, 81 [1930]; C. 1930, II 1956.

Tabelle 2.

Stoff	°C	$\Delta\epsilon/x_2$	V_2	P_2	P_E+P_A	P_0	μ
1) Hydrazin	18	5.3	32	86 ± 3	10	76	1.90 ± 0.05
2) Methyl-hydrazin	15	4.2	54	77 ± 9	16	61	1.68 ± 0.14
3) Phenyl-hydrazin.....	18	4.9	99	101 ± 6	37	64	1.74 ± 0.08
4) α,α -Phenyl-methyl- hydrazin	18.5	5.45	115	113 ± 2	43	70	1.82 ± 0.04
5) α,α -Diphenyl-hydrazin	20	6.3	160	139 ± 5	64	75	1.88 ± 0.08
6) Hydrazobenzol	18	5.3	160	125 ± 5	64	61	1.69 ± 0.05
7) <i>p</i> -Tolyl-hydrazin	18	6.6	114	130 ± 5	42	88	2.04 ± 0.08
8) <i>m</i> -Tolyl-hydrazin ...	15	4.4	120	100 ± 4	42	58	1.64 ± 0.06
9) <i>o</i> -Tolyl-hydrazin	18	4.1	115	94 ± 4	42	52	1.54 ± 0.08
10) <i>p</i> -Bromphenyl-hydra- zin	15.5	13.0	114	223 ± 6	46	177	2.89 ± 0.05
11) <i>p</i> -Nitrophenyl-hydra- zin	15.6	77	110	1120 ± 200	45	1075	7.2 ± 0.5
12) 2,4-Dinitrophenyl- hydrazin	16.7	52	120	760 ± 180	52	710	5.8 ± 0.6
13) Benzaldehyd-Phenyl- hydrazon	19	7.3	170.5	157 ± 3	67	90	2.06 ± 0.05
14) Benzalazin	18	2.4	194	93 ± 3	70	23	1.04 ± 0.07

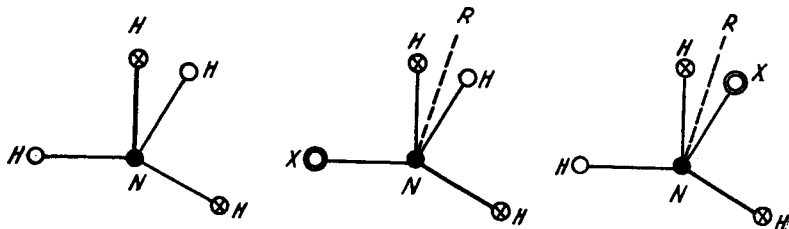
Tabelle 2 zeigt, daß die Verbindungen 2), 3) 4) und 5) innerhalb des geschätzten Fehler-Bereiches gleiche Dipol-Momente besitzen, und daß sich auch 1) und 6) nicht erheblich von diesem Wert entfernen. Also ist der Schluß erlaubt, daß sich H, CH₃ und C₆H₅, gebunden an Hydrazin-Stickstoff, in ihren Bindungs-Momenten kaum unterscheiden. Das Moment dieser Verbindungen ist beträchtlich, wodurch ihre unsymmetrische Struktur, die von der Valenz-Winkelung an den *N*-Atomen herrührt, angezeigt wird. Weiter ist zu folgern, daß *trans*-Stellung der am Stickstoff gebundenen Atome und Gruppen nach nebenstehendem Schema nicht in Frage kommt (da dann das Moment null sein müßte), sondern daß entweder freie Drehbarkeit um die N-N-Achse oder Fixierung in einer anderen als der *trans*-Lage gegeben ist⁵⁾. Im ersten Teil dieser Arbeit hatten wir uns auf Grund unserer Meßergebnisse für die Annahme freier Drehbarkeit entschieden, doch sind unsere neuen Resultate mit unseren damaligen Vorstellungen nicht vereinbar. Ein Vergleich der im Benzolkern *p*-substituierten Phenyl-hydrazine 7), 10) und 11) ergibt nämlich folgendes: Das Moment des Toluols ist 0.4, das des Brom-benzols 1.5, das des Nitro-benzols 3.9. Das Moment des *p*-Tolyl-hydrazins (2.04) ist also fast so groß wie die Summe der Momente von Phenyl-



⁵⁾ Das hohe Moment des Hydrazins und seiner Derivate wäre vielleicht auch dann verständlich, wenn man ihm die Struktur H₂N:NH zuschriebe oder wenigstens das gleichzeitige Auftreten der beiden tautomeren Formen H₂N.NH₂ und H₂N:NH annähme, entsprechend der für H₂O₂ gelegentlich befürworteten Tautomerie von HO.OH und H₂O→O. Auf diese Möglichkeit wurde z. B. von Rodebusch in einer Diskussions-Bemerkung hingewiesen (Transact. Faraday Soc. **30**, 903 [1934]). Da jedoch chemische Beobachtungen, die mit dem reichlichen Auftreten der Ammonium-Imid-Form in Einklang stehen, nicht vorzuliegen scheinen, wollen wir unserer Diskussion im folgenden allein die Diamin-Formulierung zugrunde legen.

hydrazin (1.74) und Toluol, ebenso das des *p*-Bromphenyl-hydrazins (2.89) fast so groß wie die Summe der Momente von Phenyl-hydrazin und Brombenzol; das Moment des *p*-Nitrophenyl-hydrazins (7.2) ist sogar größer als die Summe der Momente von Phenyl-hydrazin und Nitrobenzol. Nun ist aber CH_3 gegenüber der Phenylgruppe positiv, Br und NO_2 negativ. Die beobachteten Momente ergeben also, daß die NH.NH_2 -Gruppe gebunden an Toluol negativ, gebunden an Brombenzol und Nitrobenzol aber positiv erscheint!

Diese bisher wohl einzig dastehende Gegensätzlichkeit wäre kaum erklärbar, wenn nicht aus unlängst erschienenen Arbeiten von Penney und Sutherland⁶⁾ die Wahrscheinlichkeit abzuleiten wäre, daß monosubstituierte Hydrazin-Derivate in zwei verschiedenen stereoisomeren Formen auftreten. Nach quanten-mechanischen Berechnungen dieser Autoren besteht nämlich um die N-N-Achse des Hydrazins keine freie Drehbarkeit, da sie durch die unsymmetrische Elektronen-Verteilung der N-Atome verhindert wird. Im stabilen Zustand nimmt das Molekül eine Zwischenstellung zwischen der *cis*- und *trans*-Konfiguration ein, und zwar sind seine beiden Hälften gegeneinander um $90\text{--}100^\circ$ verdreht⁷⁾. Aus Abbild. 1, einer Projektion



Abbild. 1.

Abbild. 2.

Abbild. 3.

Die H-Atome der „oberen“ Molekularhälfte sind mit \circ , die der „unteren“ mit \otimes bezeichnet.

des Hydrazin-Moleküls auf eine Ebene senkrecht zur N-N-Achse, wird dies deutlich. Ersetzt man nun 1 H-Atom durch die Gruppe X, so sind die beiden Anordnungen möglich, die in Abbild. 2 und 3 dargestellt sind, und die wir kurz als „Außenlage“ und „Innenlage“ der Gruppe X bezeichnen wollen⁸⁾. Beide Anordnungen besitzen verschiedene Dipol-Momente, vorausgesetzt, daß sich die Gruppe X in dieser Hinsicht von einem H-Atom merklich unterscheidet.

Für den Fall der im Benzolkern substituierten Phenyl-hydrazine zeige dies folgende Berechnung: Die Gruppe X bestehe aus dem Benzolring B und dem Substituenten A. Das Bindungs-Moment N-B sei dem Bindungs-Moment N-H gleich, das Bindungs-Moment B-A habe eine beliebige Größe und liege in der Verlängerung der N-B-Achse (wie es bei CH_3 , Br und NO_2 in *p*-Stellung der Fall ist). Die Winkel HNN und BNN, sowie HNH und HNB seien Tetraeder-Winkel ($\sim 110^\circ$), wie auch Penney und Sutherland annehmen.

⁶⁾ Penney u. Sutherland, Transact. Faraday Soc. **30**, 898 [1934]; Journ. Chem. Physics **2**, 492 [1934].

⁷⁾ Auf dieser Grundlage konnten Penney u. Sutherland aus dem Moment des NH_3 das des N_2H_4 richtig berechnen ($\mu_{\text{NH}} = 1.46 \text{ D}$).

⁸⁾ Auch für die α,β -substituierten Hydrazine sind 2 Konfigurationen möglich.

Das resultierende Moment der Gruppe $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{N} - \text{N} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{B} \end{matrix}$, das, bei unserer Annahme über den Betrag des N—B-Bindungs-Moments, gleich dem des Hydrazins selbst ist, liegt senkrecht zur N—N-Achse, da sich die in dieser Achse liegenden Komponenten der Bindungs-Momente gegenseitig aufheben, und zwar liegt es in Richtung der in Abbild. 2 und 3 gestrichelten, mit R bezeichneten Winkel-halbierenden. Der Winkel α , den die Projektion der N—X-Achse mit NR bildet, beträgt in der Außenlage 100° , in der Innenlage 10° , falls wir die Verdrehung der NHX-Gruppe gegen die NH_2 -Gruppe zu 100° annehmen. (In der Projektion auf eine Ebene senkrecht zur N—N-Achse betragen die Winkel HNX bzw. HNH 120°). Der Winkel β , den die N—X-Achse selbst mit der Resultierenden NR bildet, berechnet sich sodann aus der Formel $\cos \beta = \cos 20 \cdot \cos \alpha$, da sich die N—X-Achse aus der gedachten Ebene unter einem Winkel von 20° erhebt. Daraus folgt für die Außenlage $\beta = 109^\circ$, für die Innenlage $\beta = 22^\circ$.

Ist nun der Betrag des resultierenden Moments der $\text{H}_2\text{N.NHB}$ -Gruppe μ_1 , der der BA-Gruppe μ_2 , so berechnet sich das Gesamtmoment der Verbindung nach der Formel:

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 \pm 2 \mu_1 \mu_2 \cos \beta}$$

Ähnliche Formeln erhält man für *m*- und *o*-Stellung des Substituenten A.

Man wird nun annehmen können, daß infolge der von den positiv geladenen H-Atomen des Hydrazinrestes ausgehenden Kraftwirkungen der Phenylrest die Außenlage bevorzugt, wenn er relativ positiv, die Innenlage, wenn er relativ negativ ist. Das erstere ist der Fall, wenn die Substituenten A negativ sind (also für A = Br oder NO_2), das letztere, wenn sie positiv sind (also für A = CH_3). Da (bei *p*-Substitution) in der Außenlage das Moment BA dem der Hydrazingruppe nahezu entgegengesetzt, in der Innenlage aber nahezu gleichgerichtet ist, haben wir hier somit die Erklärung dafür gefunden, daß in jedem Falle, gleichviel ob A positiv oder negativ ist, das Gesamt-Moment der Verbindung nahezu gleich der Summe der Momente der Hydrazin- und BA-Gruppe ist. Die genaue Berechnung des Gesamt-Moments nach obiger Formel ergibt folgendes (Tabelle 3):

Tabelle 3.

Verbindung $\text{H}_2\text{N.N(H)BA}$	Gruppen-	Gruppen-	μ ber.	μ beob.
	Moment $\text{H}_2\text{N.N(H)B}$	Moment BA		
<i>p</i> -Tolyl-hydrazin	1.8	+0.4	2.17	2.04 ± 0.08
<i>m</i> -Tolyl-hydrazin	1.8	+0.4	2.01	1.64 ± 0.06
<i>o</i> -Tolyl-hydrazin	1.8	+0.4	1.65	1.54 ± 0.08
<i>p</i> -Bromphenyl-hydrazin	1.8	—1.5	2.69	2.89 ± 0.05
<i>p</i> -Nitrophenyl-hydrazin	1.8	—3.9	4.8	7.2 ± 0.5

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten μ ist, außer beim *m*-Tolyl-hydrazin und *p*-Nitrophenyl-hydrazin, sehr befriedigend. Was die Nitroverbindung anbetrifft, so sei indessen an den Fall des *p*-Nitro-anilins erinnert, wo auch das beobachtete Moment (6.2) das berechnete (5.2) weit übertrifft. Da Nitroverbindungen in Hydrazin-Lösung eine starke Tendenz zur Ionisierung besitzen⁹⁾, ist es wahrscheinlich, daß im *p*-Nitrophenyl-hydrazin eine Art innerer Salzbildung vorliegt. Hiermit dürfte auch die sehr geringe Löslichkeit dieser Verbindung in dipol-freien Lösungsmitteln zusammenhängen.

⁹⁾ P. Walden, Ztschr. physikal. Chem. (A) **168**, 419 [1934]; H. Ulich, Ztschr. Elektrochem. **39**, 483 [1933].

Im großen und ganzen können wir also sagen, daß die hier mitgeteilten Meßergebnisse auf Grund der von Penney und Sutherland über die Konstitution des Hydrazins entwickelten Anschauungen nicht nur qualitativ, sondern sogar quantitativ recht befriedigend erklärt werden können, und somit als eine Stütze für diese zu betrachten sind. Dieses Hydrazin-Modell führt noch zu weiteren experimentell prüfbareren Konsequenzen: 1) erscheint es möglich, daß es monosubstituierte Hydrazine gibt, bei denen keine der beiden Lagen (Innen- und Außenlage) sonderlich vor der anderen bevorzugt ist. Dann würden Moleküle von beiderlei Art in vergleichbarer Menge nebeneinander vorkommen und vermöge ihrer physikalischen Verschiedenheit nachgewiesen werden können. Auch das Auftreten von zwei verschiedenen kristallisierten Modifikationen wäre denkbar; 2) sollten bei substituierten Hydrazinen optische Isomere existieren. Für beide Folgerungen liegt unseres Wissens bisher noch kein experimentelles Beweismaterial vor. Bis hierüber Klarheit geschaffen ist, wird man also auch das Penney-Sutherland'sche Modell zwar als durch Dipol-Messungen gestützt, aber noch nicht als völlig gesichert betrachten dürfen.

333. H. Staudinger: Über hochpolymere Verbindungen, 117. Mitteil.¹⁾: Über die Einteilung der Kolloide²⁾.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Brsg.]
(Eingegangen am 17. Juli 1935.)

I.

Die kolloiden Lösungen zeigen große Unterschiede in ihrer Viskosität: Die einen sind niederviscos, andere wieder können 100-mal viscoser als das Lösungsmittel sein. Die ersteren Kolloide quellen nicht, letztere zeigen auffallende Quellungs-Erscheinungen. Dieses unterschiedliche Verhalten hat zu einer Einteilung der kolloiden Lösungen in zwei Gruppen beigetragen: Einmal hat man die Kolloide in lyophobe und lyophile eingeteilt³⁾ von der Annahme ausgehend, daß die Quellung gewisser fester kolloid-löslicher Stoffe und die hohe Viskosität ihrer Lösungen mit einer besonderen Solvation ihrer Kolloidteilchen in Zusammenhang stände. Andere Kolloid-Forscher bevorzugen eine Einteilung in Suspensoide (Körnchen-Kolloide) und Emulsoide (Tröpfchen-Kolloide) in der Vorstellung, daß der Aggregatzustand der dispersen Phase bei beiden Gruppen ein verschiedener sei. Zu den lyophilen Kolloiden bzw. Emulsoiden zählt man dabei auch die hochmolekularen Stoffe.

Nach den neueren Erfahrungen über den Bau letzterer Stoffe, über die Natur ihrer kolloiden Lösungen und ihrer Quellungs-Erscheinungen²⁾ sind

¹⁾ 116. Mitteil.: B. 68, 1618 [1935].

²⁾ vergl. dazu die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand B. 59, 3019 [1926], 62, 2893 [1929]; ferner den Vortrag gelegentlich des Internationalen Chemiker-Kongresses Madrid 1934; ferner H. Staudinger: Die hochmolekularen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932; im folgenden als „Buch“ zitiert), S. 140.

³⁾ vergl. H. Freundlich, Capillarchemie, 4. Aufl., 2. Band, S. 2 u. 3 [1932].