

verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	68.72	68.82	68.59 pCt.
H	5.72	5.89	5.87 »

Dieses Diphenylsemicarbazid ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Es zerfällt beim Erhitzen in Phenylcyanat und Phenylhydrazin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Mit Naphthylhydrazinen entstehen ähnliche Verbindungen, welche ich später beschreiben werde.

Meine Absicht ist es ferner, die Einwirkung des Phenylcyanats auf die Amide mehrwerthiger Säuren wie Asparagin, Asparaginsäure, Oxamid, auf Diamine, Carbamid, Sulfo-carbamid, Thialdin, Isatin und Aldehydammoniak zu studiren.

Ueber die Resultate gedenke ich später Mittheilungen zu machen.

### 619. O. Lehmann: Erwiderung auf die Mittheilungen des Herrn G. Brügelmann.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 13. December.)

Herr G. Brügelmann hat ein »neues Fundamentalgesetz der gemischten Krystallisation« aufgestellt, welches er in folgender Weise begründet:

#### I. Aprioristischer Beweis.

Wenn zwei gemischte Schmelzflüsse »gleichzeitig« erstarren, so müssen sie »(chemisch) homogene Mischkrystalle« bilden, denn die Moleküle haben nicht Zeit ihren Ort zu wechseln.

#### II. Experimenteller Beweis.

Die Schmelzflüsse von KCl und PbCl<sub>2</sub> u. s. w. bilden »(chemisch) homogene Mischkrystalle«, denn:

I. das specifische Gewicht der erstarrten Mischung ist erniedrigt,

II. der Schmelzpunkt der erstarrten Mischung ist erniedrigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2359.

Hiergegen erlaube ich mir folgendes zu erwidern:

1. Der aprioristische Beweis würde mir dann ein Beweis für das fragliche Gesetz sein, wenn der Nachweis geführt wäre, dass gemischte Schmelzflüsse »gleichzeitig« erstarren und dann wäre er überflüssig. Er ist ein sog. Zirkelschluss.

2. Die Erniedrigung des spezifischen Gewichts erklärt sich wohl in den meisten Fällen durch die vermehrte Zahl von Hohlräumen in der Masse, die dadurch bedingt sind, dass sich zuerst ein Filz von kleinen Kryställchen der einen Substanz bildet, in dessen Poren die übrige gemischte Masse zunächst noch flüssig bleibt. Erstarrt sie dann ebenfalls, so entstehen in Folge der Kontraktion kleine Hohlräume.

Bei Erstarrung eines reinen Schmelzflusses entstehen nicht viele kleine Hohlräume, sondern im Wesentlichen ein einziger grosser in der Mitte der Masse, welche zuletzt erstarrt.

3. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes findet schon statt bei einfacher Berührung zweier verschiedenartigen festen Körper, deren Schmelzflüsse mischbar sind, beweist also nichts für die Homogenität der Masse. Ausserdem bilden sich in einigen Fällen neue chemische Verbindungen (Doppelsalze?). Ich beobachtete solche bei AgJ und KJ, AgNO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> (in Lösung), KNO<sub>3</sub> und KCl.

4. Die mikroskopische Beobachtung erstarrender Schmelzflüsse lehrt, dass das Erstarrungsprodukt in der Regel ein mechanisches Gemenge ist von um so gröberem Korn, je langsamer die Erstarrung erfolgt. Selbst isomorphe Substanzen geben nicht immer Mischkrystalle.

So giebt z. B. AgJ und AgCl ein mechanisches Gemenge, AgJ und AgBr in beschränktem Maasse Mischkrystalle [welche sich nicht mehr wie das reine AgJ (oder nur schwierig) in die hexagonale Modifikation umwandeln können], AgBr und AgCl bilden in vollem Maasse Mischkrystalle.

5. Die Priorität für das neue Fundamentalgesetz (das übrigens der Guthrie'schen Theorie des Kryohydrate und Salzlegirungen nahe verwandt ist) beanspruche ich um so weniger, als ich dasselbe überhaupt nicht anerkennen kann.

Der Hinweis auf meine früheren Arbeiten sollte nur darauf aufmerksam machen, dass ich, entgegen der Behauptung des Herrn Brügelmann, bei der »Krystallanalyse« die Bildung von Mischkrystallen wohl berücksichtigt hatte, und dieselben nicht als »chemisch«, sondern »physikalisch« homogen auffasse.