

Hydrazotoluol und Acetondicarbonsäureäthyläther condensiren unter ganz gleichen Verhältnissen zum Tolylmethoxychinizincarbonensäureäthyläther. Wird die erhaltene Schmelze mit Aetznatron auf dem Wasserbade verseift und dann mit verdünnter Säure das gebildete Natronsalz zersetzt, so erhält man die rohe Tolylmethoxychinizincarbonensäure, welche beim Erhitzen im Oelbade die stöchiometrisch berechnete Menge Kohlensäure abspaltet und in das Tolylmethoxychinizin übergeht, von dem man auch derart 50 pCt. der Theorie gewinnen kann.

Auch die bei der Untersuchung dieses Productes erhaltenen elementaranalytischen Resultate bestätigen die Richtigkeit von L. Knorr's schönen Arbeiten über das Antipyrin.

Ich möchte mir vorbehalten, über die weiteren Resultate meiner diesbezüglichen Arbeiten der verehrten Gesellschaft detaillirte Mittheilungen machen zu dürfen.

Reichenberg, den 20. Juli 1886.

445. J. H. van't Hoff und Ch. M. van Deventer: Ueber die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

Die hervorragenden und eingehend studirten Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts sind bekanntlich diejenigen, wo zwei verschiedene Körperzustände (Systeme) neben einander existiren, derart, dass je nach Umständen (Druck und Temperatur) das eine oder das andere vorwalten kann. Es sind diese Erscheinungen, deren öfters tiefgehende Analogie mit der physikalischen Verdampfung sofort betont und seitdem in Einzelheiten durchgeführt wurde.

Es muss jedoch, aus theoretischen Gründen¹⁾, neben der eben beregten, eine zweite nicht weniger wichtige Kategorie von chemischen Gleichgewichtserscheinungen existiren, welche die Analogie mit dem physikalischen Gebiete vervollständigen, indem sie dem Schmelzen und Erstarren eben so nahe liegen als die oben bezeichneten der Verdampfung. Diese Erscheinungen müssen also dadurch charakterisirt sein, dass unter bestimmten Umständen im Gleichgewicht nur eins

¹⁾ Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 139—148.

der beiden Systeme existirt, wie auf physikalischem Gebiete, unter gegebenen Verhältnissen, entweder nur die feste oder die flüssige Form im stabilen Zustande bestehen kann; und, was eben Hauptsache, während bei den oben bezeichneten Gleichgewichten die Temperatur einen allmählich verändernden Einfluss ausübt, muss hier eine dem Schmelzpunkt analoge Temperatur bestehen, bei deren Ueberschreiten eine totale Umwandlung im einen oder im andern Sinne erfolgt, je nachdem erwärmt oder abgekühlt wird. Diese Temperatur wird als Umwandlungstemperatur (point de transition; overgangspunt) bezeichnet werden.

Wir haben uns bemüht dies theoretische Ergebniss durch That-sachen zu belegen und sind im Stande, an mehreren Fällen Erscheinungen zu beschreiben, welche dem oben gegebenen Bilde vollkommen entsprechen.

Zunächst seien die bekannten Thatsachen erwähnt, welche das Bestehen der bezeichneten Analogie schon wesentlich in Aussicht stellten.

Dabei handelt es sich in erster Linie um die Umwandlungser-scheinungen, welche bei Körpern beobachtet sind, die in mehreren verschiedenen Krystallformen auftreten können, wie z. B. beim Schwefel, der bekanntlich rhombisch und monosymmetrisch aufzutreten vermag. Thatsächlich besteht in derartigen Fällen eine bestimmte Temperatur, oberhalb und unterhalb derer die gegenseitige Umwandlung beider Formen im einen oder im andern Sinne vor sich geht; so verwandelt sich oberhalb 95.6° der rhombische Schwefel in monosymmetrischen, während unterhalb dieser Temperatur Umgekehrtes stattfindet.

Während die erwähnten Erscheinungen den physikalischen Um-wandlungen sehr nahe liegen und also durch deren Beobachtung das Bestehen der Umwandlungstemperatur auf chemischem Gebiete nicht endgültig festgestellt ist, so schliesst sich dabei doch eine Reihe von längst bekannten Thatsachen an, die schon mehr in's Gebiet der chemischen Zersetzungen fallen und wo demnach das Auftreten der charakteristischen Umwandlungstemperatur beibehalten ist; es sind dies die Mehrzahl der sogenannten Schmelzungserscheinungen bei festen Hydraten. Bekanntlich verflüssigt sich z. B. das Glaubersalz ($\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) bei 33° , schmilzt, wie es heisst, in seinem Krystallwasser; dennoch beweist die bei dieser Verflüssigung eintretende Ausscheidung eines festen Salzes mit weniger Wassergehalt ($\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dass es sich hier nur scheinbar um eine Schmelzung handelt und wesentlich eine chemische Zersetzung unter Wasserabspaltung eintritt, die jedoch, ganz wie das Schmelzen, bei einer bestimmten Temperatur eintritt und eine totale Umwandlung herbeiführt, die beim Abkühlen wieder im umgekehrten Sinne sich vollzieht.

Immerhin könnte man abgeneigt sein, auch die letztgenannten Umwandlungserscheinungen als dem chemischen Gebiete angehörig zu bezeichnen, indem die Hydrate öfters als Molekülverbindungen von Anhydrid und Wasser aufgefasst werden, und also nicht jedermann in deren Bildung und Zersetzung eine Wirkung rein chemischer Natur sehen wird. Die von uns studirten Thatsachen werden jedoch zeigen, dass auch da, wo es sich offenbar um chemische Zersetzung, also um interatomistische Wirkung handelt, die die Umwandlungstemperatur charakterisirenden Erscheinungen auftreten und sogar sehr allgemein vorkommen.

Vor Mittheilung der Thatsachen sei es erlaubt, von der theoretischen Entwicklung, welche das Bestehen der Umwandlungstemperatur voraussehen ermöglicht, dasjenige kurz anzuführen, was bei der Untersuchung zu berücksichtigen war, gestattet doch diese theoretische Ausführung, die Umstände zu präcisiren, welche für das Auftreten der gesuchten Erscheinung erforderlich sind.

Wesentlich ist in dieser Hinsicht folgendes:

1. Eine Umwandlungstemperatur lässt sich nur da erwarten, wo es sich um chemisches Gleichgewicht von Körpern handelt, die in Gaszustand oder in Lösung befindlich sind.

2. Die den beiden Systemen angehörigen Körper dürfen, falls eine Umwandlungstemperatur bestehen soll, nicht mit einander mischbar sein.

3. Die Umwandlung ist nur bei verhältnissmässig niederen, d. h. für die Untersuchung geeigneten, Temperaturen zu erwarten, falls es sich dabei um schwache Affinitätsäusserungen handelt.

Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen ist es uns nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen, die Umwandlungstemperatur in den folgenden Fällen zu beobachten:

1. Die Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Doppelsalzen.

A. Umwandlungstemperatur bei der Astrakanitbildung.

Die Umwandlung, wobei wir zuerst die gesuchten Erscheinungen fanden, war die Bildung des Doppelsulfats von Magnesium und Natrium $(\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Astrakanit, Simonyit, Bloedit) aus Bittersalz und Glaubersalz, welche die folgende Gleichung zum Ausdruck bringt: $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = (\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$.

Die Untersuchung ergab hier $21\frac{1}{2}^\circ$ als Umwandlungstemperatur derart, dass oberhalb $21\frac{1}{2}^\circ$ das rechte, unterhalb jedoch das linke System im Gleichgewichtszustande allein besteht und beim Ueber-

schreiten dieser Temperaturgrenze, je nach der Richtung, die Umwandlung im einen oder im andern Sinne sich vollzieht.

Diese Thatsache lässt sich in den verschiedensten Weisen feststellen:

1. Wird eine Lösung beider Sulfate in molekularem Verhältnisse zur Krystallisation gebracht und zur Vorbeugung der Uebersättigung die drei möglicherweise sich bildenden Sulfate mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen, so scheidet sich oberhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ Astrakanit aus, während unterhalb dieser Temperatur die getrennten Sulfate entstehen dieses Verfahren ist zugleich eine geeignete Darstellungsweise des genannten Doppelsulfats.

2. Wird Astrakanit, fein gepulvert, mit Wasser im Verhältnisse $(\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 13\text{H}_2\text{O}$ zusammengerührt, so erstarrt unterhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ der Anfangs dünne Brei in wenigen Minuten wie Gyps zu einem vollkommen trocknen und festen Gemenge von Magnesium- und Natriumsulfat; dasselbe findet oberhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ nicht statt.

3. Wird eine Mischung von Bittersalz und Glaubersalz in feingepulvertem Zustande bei Temperaturen unter $21\frac{1}{2}^{\circ}$ sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Astrakanit, keine Aenderung ein, während oberhalb dieser Temperatur nach längerer oder kürzerer Zeit Astrakanitbildung erfolgt unter theilweiser Verflüssigung der Masse durch das Freiwerden der 13 Wassermoleküle.

4. Ein vollkommen genaues und sicheres Studium der in Rede stehenden Umwandlung erlaubt die Volumzunahme, welche die Astrakanitbildung aus den beiden Sulfaten begleitet. Es liess sich aus den bekannten specifischen Gewichten (Astrakanit 2.25, Bittersalz 1.69, Glaubersalz 1.48, Wasser 1) diese Volumzunahme im Voraus erwarten, und thatsächlich liess sich dieselbe leicht direct beobachten. Zur genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur eignete sich diese Volumzunahme, indem eine Mischung von Magnesium- und Natriumsulfat mit Astrakanit, fein gepulvert, in das Reservoir eines grösseren Thermometers gebracht wurde, das dann luftleer gemacht und mit Oel angefüllt ward; eine Millimeterskala erlaubte die Beobachtung der bei verschiedenen Temperaturen eintretenden Volumänderungen.

Dieses so eingerichtete Thermometer zeigte bis zu $21\frac{1}{2}^{\circ}$ bei steigender Temperatur nur die die Erwärmung begleitende Ausdehnung, und wird die Temperatur constant erhalten, so bleibt auch, nachdem dieselbe angenommen, das Oelniveau in gleicher Höhe. Oberhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ ändert sich dies jedoch, und es tritt dann bei gleichbleibender Temperatur eine Ausdehnung ein, die mehrere Stunden lang anhält und desto langsamer vor sich geht, je weniger man $21\frac{1}{2}^{\circ}$ übersteigt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, so wie sie auf der Millimeterskala abgelesen wurden:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
23.7°	5	67	13
22.6°	5	19	4
21.6°	6	7	1
20.6°	6	0	0

Es tritt also bei 20.6° keine merkbare Astrakanitbildung mehr ein. Wurde dann durch Erhöhen der Temperatur das Salzgemisch in Astrakanit verwandelt und dann auf 20.6° gebracht, so gab sich die eintretende Rückverwandlung durch Volumabnahme kund:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
20.6°	5	— 18	— 3

Die Umwandlungstemperatur ergibt sich hiernach zwischen 20.6° und 21.6°, und zwar, bei Berücksichtigung der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei 21.6°, unweit dieser Temperatur selbst.

5. Sehr merkwürdig zeigt sich dann das Bestehen der Umwandlungstemperatur im Löslichkeitsverhalten des Astrakanits beim Vergleich mit demjenigen einer Mischung beider Sulfate. Wie sich aus der Bildung des Astrakanits oberhalb 21½° beim Eindampfen der Sulfatlösung erwarten liess, ist bei diesen Temperaturen die Löslichkeit des genannten Salzes eine kleinere als die der beiden Sulfate, und also die Sulfatlösung unter diesen Umständen übersättigt an Astrakanit.

Bei 24.5° enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

a) Von Astrakanit:

1.499 g SO_4Mg und 1.644 g SO_4Na_2 .

b) Von den Sulfaten:

1.972 g SO_4Mg und 1.711 g SO_4Na_2 .

Unterhalb 21½° hat sich dies Verhalten umgekehrt; dann ist die Astrakanitlösung die concentrirtere, und also übersättigt an beiden Sulfaten, ganz in Uebereinstimmung mit dem Auskrystallisiren dieser letzteren beim Eindampfen, falls der Uebersättigung vorgebeugt wird.

Bei 15.5° enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

a) Von Astrakanit:

2.094 g SO_4Mg und 1.017 g SO_4Na_2 .

b) Von den Sulfaten:

1.734 g SO_4Mg und 0.973 g SO_4Na_2 .

Selbstverständlich liess sich auf dieses Verhalten eine Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur gründen, indem die Temperatur gleicher Löslichkeit bei Astrakanit und Sulfatgemisch aufgesucht wird. Obige Zahlen zeigen, dass das Resultat sich unweit 21° ergeben würde.

6. Die eben beregte Existenz eines Schneidepunkts der Löslichkeitscurven beider Systeme bei der Umwandlungstemperatur erlaubt eine sehr genaue Bestimmung derselben, indem der Schneidepunkt der Löslichkeitscurven einen Schneidepunkt der Dampftensionscurven der beiden gesättigten Lösungen mit sich führt. Oberhalb der Umwandlungstemperatur muss ja die gesättigte Astrakanitlösung als die verdünntere, eine grössere Maximaltension zeigen als die Sulfatlösung, während unterhalb der genannten Temperatur Umgekehrtes stattfinden muss. Um diese Schlussfolgerung durch den Versuch zu prüfen und zugleich die Umwandlungstemperatur auch in dieser Weise zu bestimmen, wurde ein Differential-Tensimeter benutzt, in Form eines luftleeren U-Rohrs, dessen beide durch Oel getrennte Theile resp. feuchten Astrakanit und feuchtes Sulfatgemisch enthielten, in dieser Weise übte auf das eine der beiden Oelniveau's der Dampf einer gesättigten Astrakanitlösung seinen Druck aus, auf das andere derjenige einer gesättigten Lösung der beiden Sulfate. Thatsächlich zeigte sich der erwartete Schneidepunkt bei einem Temperaturwechsel von 20° bis 22°, und, wie erwartet, war der Druck der Astrakanitlösung der kleinere bei niedriger Temperatur. Zur genauen Feststellung des Schneidepunkts wurde äusserst langsam in einem geeigneten Wasserbade abgekühlt und erwärmt und die Höhe der beiden Oelniveau's kathetometrisch bestimmt. Folgendes Resultat wurde dabei erhalten:

A. Bei Abkühlung.

Temperatur	Astrakanit	Sulfatgemisch	Differenz
22.15°	344.5 mm	345.7 mm	- 1.2
21.43°	344.9 »	341.9 »	0
20.75°	345.5 »	344.1 »	+ 1.4

B. Bei Erwärmung.

Temperatur	Astrakanit	Sulfatgemisch	Differenz
21.15°	345.8 mm	344.8 mm	+ 1
22.95°	343.4 »	347.5 »	- 4.1

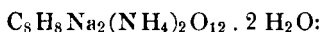
Die erstere Beobachtung ergibt den Schneidepunkt direct; aus der zweiten lässt derselbe sich durch Interpolation finden; beide ergeben ungefähr $21\frac{1}{2}^{\circ}$ für die Umwandlungstemperatur.

B. Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Natriumammoniumracemat. Als das Verhalten des Astrakanits uns bekannt geworden war, fiel die Aehnlichkeit auf, welche eine der dabei gefundenen Erscheinungen zeigt mit schon früher von Anderen an einigen traubensauren Salzen gemachten Beobachtungen, speciell an Natrium-ammoniumracemat.

Bekanntlich erhielt Pasteur beim Versuch der Darstellung dieses Körpers, statt desselben, das linke und das rechte Natriumammoniumtartrat, in Krystallform (rhombisch) und Zusammensetzung



dem Seignettesalz ähnlich. Seitdem theilte dann aber Staedel¹⁾ mit, dass aus der Lösung, welche Pasteur die getrennten Tartrate lieferte, auch ein traubensaures Doppelsalz auskrystallisiren kann. Dieses Natriumammoniumracemat wurde dann von Scacchi²⁾ eingehend untersucht und als monosymmetrisch erkannt von der Zusammensetzung



Hauptresultat dieser Untersuchung war aber, dass die jeweilige Bildung der getrennten Tartrate und des Racemats aus derselben Lösung von der Temperatur beherrscht wird, in der Weise, dass unterhalb 28° erstere entstehen, oberhalb 28° im Gegentheil letzteres auskrystallisirt. Diese Beobachtung hat seitdem eine Controverse veranlasst, woran sich Pasteur³⁾, Wyruboff⁴⁾, Jungfleisch⁵⁾, Joubert⁶⁾ und Bichat⁷⁾ theilhaftig haben, und dessen Schlussresultat Wyruboff dahin ausdrückt, dass, falls Uebersättigung vorgebeugt wird, aus derselben Lösung thatsächlich oberhalb 28° nur Racemat entsteht, während unterhalb dieser Temperatur nur die Tartrate sich bilden.

Die Beobachtung am Natriumammonium-racemat entspricht also völlig dem was wir beim Astrakanit fanden, wo, falls Uebersättigung ausgeschlossen wird, ebenfalls oberhalb $21\frac{1}{2}^{\circ}$ nur Astrakanit entsteht, unterhalb dieser Temperatur jedoch aus derselben Lösung die beiden Sulfate krystallisirten. Damit schien es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es sich auch beim Racemat um eine Umwandlungstempe-

1) Diese Berichte XI, 1752.

2) Rendiconto dell' Academia di Napoli 1865, 250.

3) Bull. de la Soc. chim. XLI, 215.

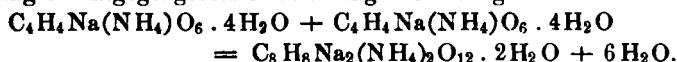
4) Bull. de la Soc. chim. XLI, 210; XLV, 52; Comptes rend. CII, 627.

5) Bull. de la Soc. chim. XLI, 214, 222, 226.

6) Comptes rend. CII, 507.

7) Comptes rend. CII, 428.

ratur (von 28°) handelt, unterhalb und oberhalb derer die folgende Zersetzung in entgegengesetzter Richtung vor sich geht:



Thatsächlich haben wir diese Vermuthung durch die nachfolgenden Beobachtungen vollkommen bestätigen können.

1. Wird das Natriumammoniumracemat, fein gepulvert, mit Wasser zusammengerührt im Verhältnisse



so erstarrt der erhaltene Brei unterhalb 28° nach einiger Zeit zu einem vollkommen festen und trocknen Gemenge von den beiden Doppeltartraten; dasselbe findet oberhalb 28° nicht statt.

2. Wird ein Gemenge der beiden Doppeltartrate bei Temperaturen unterhalb 28° sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Natriumammoniumracemat, keine Aenderung ein, während oberhalb dieser Temperatur allmählich Verflüssigung eintritt unter Abspaltung von Wasser und Racematbildung.

3. Zur eingehenden Untersuchung der in Rede stehenden Umwandlung eignete sich schliesslich das auch beim Astrakanit benutzte Dilatometer; das Reservoir wurde jetzt mit einem Gemenge von den beiden Doppeltartraten und Racemat beschickt, dann luftleer gemacht und mit Oel angefüllt, um durch dessen an der Millimeterskala abgelesenes Niveau die Volumänderungen verfolgen zu können. Das so erzielte Resultat ist in der nachfolgenden Tabelle enthalten, wo angegeben, welche Höhe des Niveau's bei verschiedenen Temperaturen erreicht wurde, nachdem so lange auf diese Temperatur erwärmt war, dass keine weitere Aenderung mehr eintrat:

Temperatur	Höhe des Oelniveau's	Ausdehnung pro 1°.
16.7°	350 mm	— mm
17.7°	362 »	12 »
18.7°	376 »	14 »
19.7°	387 »	11 »
20.7°	397 »	10 »
24.7°	450 »	13 »
25.7°	470 »	20 »
26.7°	510 »	40 »
27.7°	672 »	162 »
28.7°	685 »	13 »
29.7°	698 »	13 »
30.7°	712 »	14 »
31.7°	727 »	15 »

Es zeigt sich, dass bei 27.7° eine abnorme Ausdehnung eintritt; sie bedarf zu ihrer Vollziehung mehr als 60 Stunden, und ist offenbar ein Anzeichen der statthabenden Racematbildung, da die anfangs vollkommen trockene Salzmasse sich zum Theil verflüssigt hat und zum Theil in sehr deutliche monosymmetrische Krystalle verwandelt ist.

C. Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Kupfercalciumacetat. Wiewohl dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sei noch eines dritten Falls Erwähnung gethan, denn was bis dahin gefunden, berechtigt zur Annahme, dass es sich auch hier um eine Umwandlungstemperatur handelt, nur war es uns bis jetzt nicht möglich, dieselbe genau zu bestimmen. Es ist die Beobachtung von Kopp¹⁾, dass aus der Lösung des Kupfercalciumacetats manchmal die getrennten Salze sich ausscheiden, manchmal auch das Doppelsalz sich bildet, welche uns veranlasste, auch dieses Salz zu untersuchen.

Wie es schon Kopp vermuthete, spielt hier die Temperatur eine Rolle, derart, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Doppelsalz, $\text{CaCu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, entsteht und bei höherer Temperatur (70°) die getrennten Salze $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sich bilden. Auch die directe Umwandlung liess sich in der Lösung leicht beobachten, indem die in der Wärme ausgeschiedenen, getrennten Salze in der Kälte allmählich unter Bildung des Doppelsalzes aufgezehrt wurden, wie umgekehrt dieses letzte in der erwärmten Lösung, wo die getrennten Salze im Begriff waren, sich auszuscheiden, unter Bildung dieser getrennten Salze verschwand. Dann aber war es auch möglich, ohne Lösungsmittel die Umwandlung zu beobachten, ganz wie beim Astrakanit und beim Natriumammoniumracemat. Rührt man nämlich Kupfer- und Calciumacetat, fein gepulvert, mit Wasser zusammen im Verhältnisse $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : 6\text{H}_2\text{O}$, so erstarrt der anfangs dünne Brei bei gewöhnlicher Temperatur zu einer vollkommen festen und trocknen Masse des Doppelsalzes, unter Aenderung der Farbe von grün in blau; dasselbe findet bei 70° nicht statt. Andererseits bleiben die blauen Krystalle des Doppelsalzes bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefässe vollkommen ungeändert, während bei 100° Trübung der Flächen eintritt unter Feuchtwerden und Grünfärbung und stellenweise deutlich die beiden getrennten Acetate sichtbar werden.

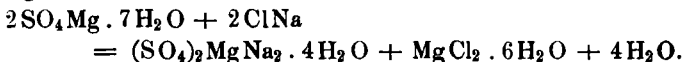
Die Umwandlungstemperatur derselben haben wir bis jetzt noch nicht genau ermitteln können. Es liess sich auf Grund der bekannten specifischen Gewichte bei Umwandlung des Doppelsalzes eine Contraction erwarten; thatsächlich haben wir dieselbe bei 65° beobachten

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1116.

können in einem Dilatometer, das mit einem Gemenge von den drei Salzen beschickt war; dieselbe war begleitet von Grünfärbung und Feuchtwerden, und auch bei dieser Temperatur zeigten die gleichzeitig erhitzten blauen Krystalle zuerst Spuren von Trübung; die Kleinheit der Volumänderung macht jedoch, dass wir uns bis jetzt auf 65° als obere Grenze beschränken müssen.

II. Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung.

Das oben angeführte Auftreten der Umwandlungstemperatur bei der Doppelsalzbildung bringt die in Rede stehenden Erscheinungen ins Gebiet der chemischen Umwandlungen für denjenigen, der in dem Entstehen eines Doppelsalzes die Aeusserung chemischer Kräfte sieht und sich beim Astrakanit z. B. das Magnesium an beide Schwefelsäurereste gebunden denkt, wie es die Formel $\text{Na}(\text{SO}_4)\text{Mg}(\text{SO}_4)\text{Na}$ erläutert. Andere jedoch werden in dem Doppelsalz eine Art von Molekülverbindung sehen, deren Entstehen vielleicht ebenso wenig als die der Hydrate auf die Wirkung rein chemischer Kräfte zurückzuführen sei. Wir haben uns also bemüht, um, nachdem das Bestehen einer Umwandlungstemperatur bei der Doppelsalzbildung Thatsache geworden war, dieselbe Erscheinung aufzusuchen bei Umwandlungen, deren chemischer Charakter wohl von Niemandem in Zweifel gezogen wird, und sind im Stande, einen Fall von sogenanntem doppeltem Umtausch zweier Salze zu beschreiben, wo die Umwandlung völlige Analogie zeigt mit der beschriebenen Doppelsalzbildung, und also auch mit der Hydratbildung, mit der Umwandlung dimorpher Körper und schliesslich mit der physikalischen Erscheinung des Schmelzens und Erstarrens; es ist das der doppelte Umtausch von Magnesiumsulfat und Chlornatrium zu Astrakanit und Chlormagnesium, wie ihn die folgende Gleichung zum Ausdruck bringt.



Es liegt für diese Zersetzung die Umwandlungstemperatur bei 31°, derart, dass oberhalb 31° der Umtausch im Sinne der obigen Gleichung stattfindet, unterhalb dieser Temperatur jedoch in umgekehrter Richtung.

Diese Thatsache lässt sich in vollkommen derselben Weise feststellen, wie es in den oben angeführten Fällen geschah:

1. Wird eine Lösung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium in molekularem Verhältniss zur Krystallisation gebracht und, zur Vermeidung etwaiger Uebersättigung, die vier in der obigen Gleichung bezeichneten Salze mit der Lösung in Berührung gelassen, so scheidet sich oberhalb 31° Astrakanit und schliesslich Chlormagnesium aus,

unterhalb dieser Temperatur im Gegentheil Magnesiumsulfat und Chlornatrium.

2. Wird Astrakanit mit Chlormagnesium und Wasser im Verhältnisse $(\text{SO}_4)_2 \text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengerührt, so erstarrt unterhalb 31° der erhaltene Brei in einiger Zeit zu einem steinfesten, trocknen Gemenge von Magnesiumsulfat und Chlornatrium. Dasselbe findet oberhalb 31° nicht statt.

3. Wird eine Mischung von Magnesiumsulfat und Natriumchlorid bei Temperaturen unterhalb 31° sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Astrakanit, keine Aenderung ein; oberhalb 31° erfolgt jedoch, unter theilweiser Verflüssigung der Masse, Astrakanit- und Chlormagnesiumbildung.

4. Das Dilatometer hat wieder ein genaues Studium der in Rede stehenden Erscheinung erlaubt. Es liess sich aus den bekannten specifischen Gewichten (Astrakanit 2.25; Bittersalz 1.69; Chlornatrium 2.13; Chlormagnesium 1.56) eine Volumvermehrung bei der Astrakanitbildung erwarten, und thatsächlich liess sich dieselbe auch leicht beobachten. Das Reservoir des Dilatometers wurde also mit einem Gemisch von Magnesiumsulfat und Chlornatrium und etwas Astrakanit beschickt, luftleer gemacht und mit Oel angefüllt, so dass die Volumänderungen sich wieder auf der Millimeterskala ablesen liessen.

Dabei ergab sich folgendes Resultat:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
40°	1	110	110
36°	$2\frac{1}{2}$	85	34
35°	$\frac{1}{3}$	10	30
32.6°	2	10	5
31.6°	3	10	3
30.6°	$13\frac{1}{4}$	0	0

Es tritt also bei 30.6° keine merkbare Astrakanitbildung mehr ein. Wurde dann, durch Erhöhen der Temperatur, das Gemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat in Astrakanit und Magnesiumchlorid verwandelt und dann auf 30.6° gebracht, so gab sich die Rückverwandlung durch Volumabnahme kund:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
30.6°	$5\frac{1}{2}$	$-4\frac{1}{2}$	-1

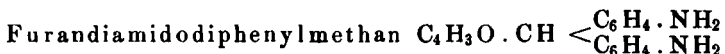
Die Umwandlungstemperatur ergibt sich hiernach zwischen 30.6° und 31.6°, und zwar, bei Berücksichtigung der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei 30.6°, unweit dieser Temperatur selbst.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, im Juli 1886.

446. Hugo Schiff: Weiteres über Farbbasen aus Furfurol.

(Eingegangen am 22. Juli.)

Die Beobachtungen, welche ich in diesen Berichten XIX, 847 mitgeteilt habe, führen zu dem Schluss, dass bei der Bildung der aus Furfurol und Anilinbasen entstehenden Farbstoffe jene Basen in den Aldehydrest des Furfurols eingreifen und die Furangruppe nicht direct an der Reaction theilhaftig ist¹⁾. Der ausgesprochen basische Charakter der entstehenden Verbindungen und die Thatsache, dass bei mannigfachen Zersetzungen derselben Furfurol und Anilinbase nicht mehr zurückgebildet werden, lassen zu der bereits früher ausgesprochenen Ansicht gelangen, dass jene Farbbasen dem Rosanilin analog constituirt sind und auf ein



bezogen werden müssen.

Es ist bereits angegeben worden, dass Furfurolerivate, in welchen die Furangruppe intact, die Seitenkette aber nicht mehr zugänglich ist, keine Farbstoffreactionen zeigen. So verhält sich z. B. Furfurin, Furoïn, Furil u. A. wenn sie mit Anilin und Anilinsalz behandelt werden.

Hydrofurfuramid und Thiofurfurol werden durch Anilin langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme, zersetzt, indem sich Ammoniak resp. Schwefelwasserstoff abscheidet und Furfurol zurückgebildet wird. Beide geben daher auf Zusatz

¹⁾ Zur Vermeidung langer, schleppender Namen scheint es passend »Furfuran« um eine Silbe zu kürzen und die Gruppe $\begin{matrix} \text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C} \end{matrix} \text{O}$ als »Furan«

zu bezeichnen. Vorgänger in diesem Sinne sind bereits die Namen Furoïn und Furil. Uebrigens ist das griechische Etymon $\varphi\rho\rho\omega$ = bespritzen, bestäuben und Furfur selbst ist, wie etwa Barbar, nur eine verstärkende Reuplication.