

Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$		Gefunden	
Br	41.67	41.39	— pCt.
N	7.29	7.32	7.26 »

Das Acetyl-Di-Parabromphenylhydrazin ist in heissem Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $214^{\circ}$  (uncorr.). Der Körper, reducirt Fehling'sche Lösung auch bei längerem Erwärmen nicht. Salpetersäure erzeugt, wie bei dem Ditolyldiazinderivat, keine Blaufärbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazid mit grüner Farbe, welche bald in Schmutziggelb übergeht.

Das Acetyl- $\alpha$ -Naphthylhydrazin ist vor Kurzem von G. Schuftan<sup>1)</sup> beschrieben worden. Der Körper wird von alkoholischer Kupferacetatlösung energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft in der Hauptsache anders, als bei den bisher beschriebenen Versuchen. Dies erhellt schon daraus, dass weit mehr als die nach den letzteren berechnete Menge Kupferacetat reducirt wird. Wir haben aus dem Producte ausser geringen Mengen Naphthalin keinen krystallisirten Körper gewonnen.

## 228. L. Marchlewski: Volumchemische Studien über wässrige Lösungen der Weinsäure und Traubensäure.

(Eingegangen am 25. April.)

Die wässrigen Lösungen der Weinsäure und Traubensäure waren sehr häufig Gegenstand von Untersuchungen. Das Hauptziel derselben war, zu erforschen, ob Traubensäure als solche in wässrigen Lösungen existirt, oder ob dieselbe vollständig oder zum Theil in ihre Componenten, die Links- und Rechtsweinsäure gespalten wird.

Das Problem wurde zum Theil auf thermochemischem Wege gelöst. Die Versuche von Berthelot und Jungfleisch zeigten, dass beim Vermischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen keine Wärmetönung zu beobachten ist. Zu demselben Resultate gelangte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 4183.

Jahn.<sup>1)</sup> Die von diesem Forscher angewandten Concentrationen entsprachen der Formel  $C_4H_6O_6 + 200 H_2O$ .

Die Wärmetönungen, die Jahn beobachtete, waren so klein, dass sie vernachlässigt werden konnten und zieht er in Folge dessen, in Uebereinstimmung mit Berthelot und Jungfleisch, den Schluss, dass Links- und Rechtsweinsäure sich in wässerigen Lösungen nicht mit einander vereinigen, was sich durch das Ausbleiben einer thermischen Reaction kundgiebt, oder mit anderen Worten, dass Traubensäure in obiger Concentration (ca. 4 procentiger Lösung) thatsächlich in ihre Componenten zerfällt.

Ostwald strebte dem oben genannten Ziel auf einem anderen Wege zu. Bei seinen klassischen Untersuchungen über die Leitungsfähigkeit der Säuren überzeugte er sich, dass Weinsäure- und Traubensäurelösungen gleiche Leitfähigkeiten und zwar durch alle Verdünnungen hindurch zeigen.

Da sich a priori annehmen lässt, dass die Linkswinsäure in allen Eigenschaften der Rechtsweinsäure gleich ist, so ist die obige Thatsache nur dadurch zu erklären, dass Traubensäure bei den von Ostwald untersuchten Concentrationen in ihre Componenten gespalten wird.

Die von den oben genannten Forschern benutzten Concentrationen sind indess verhältnissmässig sehr gering. Es war im hohen Grade interessant zu studiren, ob auch in den höheren Concentrationen die Spaltung der Traubensäure in ihre Componenten quantitativ vor sich geht. Diese Frage versuchte Raoult<sup>2)</sup> durch kryoskopische Versuche zu erledigen.

Die Bestimmung der Erstarrungspunktdepressionen von Weinsäure- und Traubensäurelösungen ergab, dass von 14.229 g Traubensäure, die in 100 g Wasser gelöst waren, sich 13.192 g in Weinsäure umgewandelt hatten, während nur 1.037 g Traubensäure unzerlegt geblieben sind.<sup>3)</sup> Eine Lösung von der Zusammensetzung 100 g Wasser und 7.627 Traubensäure enthielt 0.227 unzersetzte Traubensäure.

Indess scheinen mir Raoult's Versuche nicht einwurfsfrei zu sein. Es handelt sich nämlich darum, dass eine 12.46 procentige Lösung, mit welcher Raoult experimentirte, nach den Versuchen von Leidie zu schliessen, in der Nähe des Erstarrungspunktes ( $-1.807^{\circ}$ ) übersättigt war, denn nach Leidie<sup>4)</sup> lösen 100 Theile Wasser bei  $0^{\circ}$

<sup>1)</sup> Wiedem. Annal. 1891, N. F., Bd. 43.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 1, S. 186.

<sup>3)</sup> Raoult giebt an 13.349 g Weinsäure und 0.88 g Traubensäure. Der Berechnung wurde aber ein falscher Werth für das Traubensäuremoleculargewicht zu Grunde gelegt, nämlich  $188 \times 2$  anstatt  $150 \times 2$ .

<sup>4)</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie 1883, S. 269.

8.16 Theile »Traubensäureanhydrid« und 9.23 Traubensäurehydrat. Diesen Zweifel trifft aber die zweite oben erwähnte Lösung nicht.

Es giebt nun schliesslich noch einen vierten Weg zur Lösung der eingangs gestellten Frage. Dies ist der volumchemische. Nachdem Ostwald<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass durch chemische Vorgänge, welche im Inneren homogener Flüssigkeiten vor sich gehen, Volumänderungen hervorgebracht werden, lag es nahe, zu untersuchen, ob beim Mischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen Dichtigkeitsänderungen eintreten.

Die volumchemische Methode ist für den vorliegenden Zweck sehr geeignet, denn sie ermöglicht die Lösung der Aufgabe, wenn auch nur in qualitativem Sinne, ohne Anwendung von Linksweinsäure, welche trotz vieler vorgeschlagenen Isolierungsmethoden, dennoch zu sehr schwer zugänglichen Substanzen gehört. Es benöthigt nämlich nur der Bestimmung der specifischen Volume von Trauben- und Weinsäurelösungen. Sind erstere kleiner als die letzteren, so muss beim Vermischen von Links- und Rechtsweinsäurelösungen Contraction stattfinden; sind die Volume gleich, so findet die Mischung der erwähnten Lösungen ohne Volumänderung statt, sind sie schliesslich grösser, so wird eine Dilatation eintreten. Im Falle eine Volumänderung eingetreten ist, muss geschlossen werden, dass die entsprechende Traubensäurelösung neben Weinsäuremoleülen auch einen Bruchtheil Traubensäuremoleküle enthalten.

Durch obige Ueberlegung geleitet, führte ich einige Dichtebestimmungen von Weinsäure- und Traubensäurelösungen aus, über welche ich nachstehend berichten möchte.

#### Untersuchungsmaterial.

Die benutzte Weinsäure wurde durch fünfmaliges Umkrystallisiren der reinsten Säure des Handels hergestellt.

Die Traubensäure, die aus der Fabrik von Kahlbaum herkam, wurde ebenfalls mehreren Krystallisationen unterworfen.

Die Linksweinsäure, mit welcher übrigens nur ein Versuch ausgeführt wurde, stellte ich mir schliesslich nach der bekannten Methode von Pasteur dar.

#### Untersuchungsmethoden.

Die specifischen Gewichte resp. Volume wurden mittelst zweier, von Lunge<sup>2)</sup> modificirten, Pyknometer ausgeführt. Dieselben liefern,

<sup>1)</sup> Pogg. Erg. S, 154 (1876): Journal für prakt. Chemie [2], 18, 353 (1878).

<sup>2)</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1890, S. 131.

wie die unten zusammengestellten Werthe zeigen, sehr befriedigende Resultate. Leider konnte ein solches Pyknometer für diesen speciellen Zweck nicht allen Anforderungen entsprechen. Um genaue Resultate zu erhalten, muss dafür gesorgt werden, dass die ursprüngliche Temperatur der Lösung einige Grade unterhalb der Versuchstemperatur ( $15^{\circ}$ ) zu liegen kommt, denn nur in diesem Falle findet während der längeren Zeit des Steigens des Thermometerfadens eine vollkommen gleichmässige Vertheilung der Wärme statt. Dieser Umstand verhinderte mich, die Untersuchung der Traubensäurelösungen weiter als etwa bis ca. 14 pCt. zu führen, denn höher concentrirte Lösungen schieden in der Regel beim Abkühlen Krystalle ab. In solchen Fällen wird sich wohl am besten ein Ostwald-Sprengel'sches Pyknometer bewähren, nur muss man dann im Besitz eines gut functionirenden constanten Wasserbades sein und dieses fehlte mir leider.

Die Thermometer der Pyknometer wurden mit einem genauen Normalthermometer verglichen.

Die Herstellung der Weinsäurelösungen geschah entweder durch directes Abwägen der Säure und des Wassers oder durch Titirungen der fertigen Lösungen mittelst ca.  $\frac{1}{5}$  n. Natronlauge. Letztere wurde auf Salzsäure gestellt, deren Titer mit schwach geglühter Soda bestimmt wurde.<sup>1)</sup> Die Controlle mittelst Silber wurde selbstverständlich nicht unterlassen.

Als Indicator diente Phenolphthaleïn. Die Titirungen wurden alle in Platin vorgenommen. Die gefundenen spec. Gewichte der Weinsäure sind etwa um 0.0002 grösser als die von Gerlach<sup>2)</sup> ermittelten. Dieser Umstand nöthigte eben zur doppelten Herstellungsweise der Weinsäurelösungen.

Ueberdies war es wichtig, den Gehalt einiger Weinsäurelösungen titrimetrisch zu ermitteln, da sämmtliche Traubensäurelösungen auf dieselbe Art untersucht wurden.

Kaum nöthig zu erwähnen ist, dass Büretten und Gewichtsatz genau kalibriert waren.

Die specifischen Gewichte wurden nach der bekannten Formel

$$S_{\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}} = \frac{m}{w} - 0.00205 \frac{m}{w} + 0.0012$$

auf Wasser von  $4^{\circ}$  und luftleeren Raum reducirt.

<sup>1)</sup> Lunge, Taschenbuch für Sodaindustrie.

<sup>2)</sup> Gerlach, Sp. Gew. der Salzlösungen. Freiburg 1859.

## Resultate.

## A. Spezifische Gewichte und Volume der Weinsäurelösungen.

No.	Procent. Säure	Procent. Säure Mittel	Spezifische Gewichte		Reducirte spezifische Gewichte	Spezifische Volume
			a	b		
1.	<sup>1)</sup> + 0.573	0.573	1.00264	<sup>2)</sup> 1.00265	1.00184	0.99816
2.	+ 3.307	3.307	1.01525	1.01526	1.01443	0.98578
3.	a) 5.014 b) 5.017	5.015	1.02329	1.02328	1.02244	0.97805
4.	+ 6.562	6.562	1.03059	1.03058	1.02972	0.97114
5.	+ 8.780	8.780	1.04121	1.04117	1.04031	0.96125
6.	a) 10.269 b) 10.262	10.266	1.04859	1.04858	1.04768	0.95449
7.	+ 12.078	12.078	1.05724	1.05722	1.05632	0.94668
8.	+ 13.497	13.497	1.06432	1.06429	1.06337	0.94040
9.	a) 14.828 b) 14.823	14.825	1.07101	1.07100	1.07006	0.93452
10.	+ 15.182	15.182	1.07274	1.07277	1.07182	0.93299

## B. Spezifische Gewichte und Volume der Traubensäure.

No.	Procent. Säure	Procent. Säure Mittel	Spezifische Gewichte		Reducirte spezifische Gewichte	Spezifische Volume
			a	b		
1.	a) 1.679 b) 1.679	1.679	1.00780	1.00779	1.00698	0.99307
2.	a) 3.901 b) 3.910	3.905	1.01811	1.01810	1.01727	0.98302
3.	a) 10.660 b) 10.672	10.666	1.05057	1.05061	1.04969	0.95266
4.	a) 14.012 b) 14.014 c) 14.028	14.018	1.06719	1.06716	1.06623	0.93788

Die erhaltenen Zahlen wurden zur Construction einer Curve benutzt. In der Originalzeichnung entsprachen 20 mm auf der Abscissen-

<sup>1)</sup> Die mit einem + bezeichneten Säuren wurden durch directes Abwägen hergestellt.

<sup>2)</sup> Die specifischen Gewichte wurden immer in zwei verschiedenen Pyknometern ausgeführt.

axe einem Procent Säure und 1 mm auf der Ordinatenaxe 0.00025 des specifischen Gewichtes.

Die Punkte, die den Traubensäuren 1.2 entsprechen, fallen vollkommen mit der Weinsäurecurve zusammen; erst die Punkte, die den 10 procentigen und 14 procentigen Traubensäurelösungen entsprechen, weichen etwas ab.

Zur Bestimmung der Grösse der Abweichung wurden durch graphische Interpolation die specifische Gewichte resp. Volume einer 10.666 procentigen und 14.018 procentigen Weinsäurelösung ermittelt und mit der Dichte resp. Volum der entsprechenden Traubensäurelösungen verglichen.

Procent. Weinsäure oder Traubensäure	Specifisches Gewicht der Weinsäure	Specifisches Gewicht der Traubensäure	Spec. Volum der Weinsäure $d_1$	Spec. Volum der Traubensäure $d_2$	$d_1 - d_2$
10.666	1.04950	1.04969	0.95283	0.95266	0.00017
14.018	1.06600	1.06623	0.93809	0.93788	0.00021

Es zeigt sich, dass eine circa 10 procentige und 14 procentige Traubensäurelösung ein kleineres specifisches Volum besitzt, als die entsprechende Weinsäurelösung. Ohne Zweifel wird daher beim Vermischen von 10- resp. 14 procentigen Lösungen von Links- und Rechtsweinsäure eine Contraction und thermische Reaction wahrzunehmen sein. Schwächere Lösungen hingegen werden sich ohne Volumänderung resp. ohne Wärmetönung vermischen.

Die, den letzt erwähnten Schluss bestätigenden volum-chemischen Versuche wurden mit 4 procentigen Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure ausgeführt. Die Lösungen der beiden Säuren wurden durch directes Abwägen hergestellt. Die specifischen Gewichte ergaben sich zu:

4 pCt. Rechtsweinsäurelösung . . .	1.01770
4 » Links- » » . . .	1.01767

sie sind also, wie zu erwarten war, in den Fehlergrenzen des Experimentes gleich. Gleiche Gewichte dieser Lösungen werden zusammengemischt.

Das Abwägen geschah in zwei Erlenmeyer-Kölbchen mit etwas gebogenen Hälsen. Die letzteren waren in der Weise geschliffen, dass einer in den anderen gut hineinpasste und so beide Kölbchen dicht abgeschlossen wurden. Durch Hin- und Herbewegen der Kölbchen wurde der Inhalt derselben d. h. die Weinsäurelösungen gut durcheinander gemischt. Nach dem Mischen wurde dann die Be-

stimmung des specifischen Gewichtes der entstandenen Flüssigkeit vorgenommen. Zwei Versuche ergaben:

- 1) 1.01769                      2) 1.01766.

Das Mittel unterscheidet sich fast gar nicht von dem Mittel der oben angeführten specifischen Gewichte der beiden Weinsäurelösungen und ist mithin zu schliessen, dass keine Volumänderung also auch keine chemische Reaction zwischen 4 pCt. Links- und Rechtsweinsäurelösungen eingetreten war. Zu demselben Resultat gelangt man auf thermo-chemischem Wege, wie dies Berthelot, Jungfleisch und Jahn nachgewiesen haben.

Zürich. Chemisch-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

## 229. L. Rügheimer und E. Mischel: Zur Kenntniss des Diamidoacetons.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Diamidoaceton ist von dem Einen von uns aus verschiedenen Körpern, wie Dibenzamidodioxytetrol<sup>1)</sup>, Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin (Hippurylhippursäure)<sup>2)</sup>, Dioxybenzamidopyrrolin (Amidoacetylhippursäureanhydrid)<sup>3)</sup>, welche sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat aus Hippursäureester bilden, durch Behandlung mit Säuren erhalten worden. Es ist bis jetzt nur durch das Sulfat und das Platindoppelsalz charakterisirt. Wir haben dasselbe daher einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3328.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1955. Merkwürdigerweise habe ich das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin später nicht wieder zu erhalten vermocht, ohne eine Erklärung für diese Thatsache geben zu können. Anstatt seiner erhielt ich, trotzdem der Process der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester ganz in der früher beschriebenen Weise geleitet wurde und auch in der Weiterverarbeitung der Producte eine Aenderung nicht eintrat, Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin, in welche Körper übrigens das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin ausserordentlich leicht zerfällt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 1957.