

das Hydrochlorat eines Amidoderivats des Chinons und wahrscheinlich identisch mit dem bei der Oxydation mittels Eisenchlorid erhaltenen Product.

Pentamidotoluolchlorhydrat giebt bei der Oxydation durch einen Luftstrom in der oben beschriebenen Weise ein in jeder Beziehung ähnliches Product wie das aus Pentamidobenzolchlorhydrat entstehende, aber etwas weniger unlöslich wie dieses. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3O_2$.

Procente: C 50.30, H 5.38, N 25.14.

Gef. » » 50.80. » 5.05, » 24.26.

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den aus der Formel $C_7H_9N_3O_2$ berechneten Werthen sind nicht überraschend, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit Ammoniak aus der Verbindung austritt, und wie schwierig es ist, die Substanz zu reinigen. Man ist daher in jeder Beziehung berechtigt, diesen Körper als das Homologe des aus Pentamidobenzol entstehenden Productes anzusehen.

Die Untersuchung dieser Oxydationsproducte, sowie des Pentamidobenzols und des Pentamidotoluols im Allgemeinen wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Chemisches Laboratorium, Universität von Illinois. 15. Juli 1893.

443. Spencer Umfreville Pickering: Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Isolirung eines neuen Hydrats der Chlorwasserstoffsäure mit 3 Mol. Wasser beschrieben, dessen Anwesenheit in Lösung in sehr markirter Weise durch einen Krümmungswechsel in den Dichten an dem in Rede stehenden Punkt angezeigt wurde. Ich prüfte darauf²⁾ die Dichten der Bromwasserstoffsäurelösungen und fand zwei Knicke, welche die Existenz von Hydraten mit 3 bezw. 4 Mol. Wasser anzeigten, welche beide später in krystallinischem Zustande isolirt wurden. In sechs Fällen im Ganzen sind neue Hydrate isolirt worden, eine Folge davon, dass ihre Existenz im Voraus angezeigt war durch Knicke in den Eigenschaften der Lösungen, und weitere Beispiele von ähnlichem Charakter würden überflüssig sein, um das wirkliche Vorhandensein dieser Knicke festzustellen und zu beweisen, dass sie von der Anwesenheit von Hydraten in Lösung herrühren. Es war jedoch von Interesse, festzustellen,

¹⁾ Diese Berichte 26, 277.

²⁾ Phil. Mag. 1893.

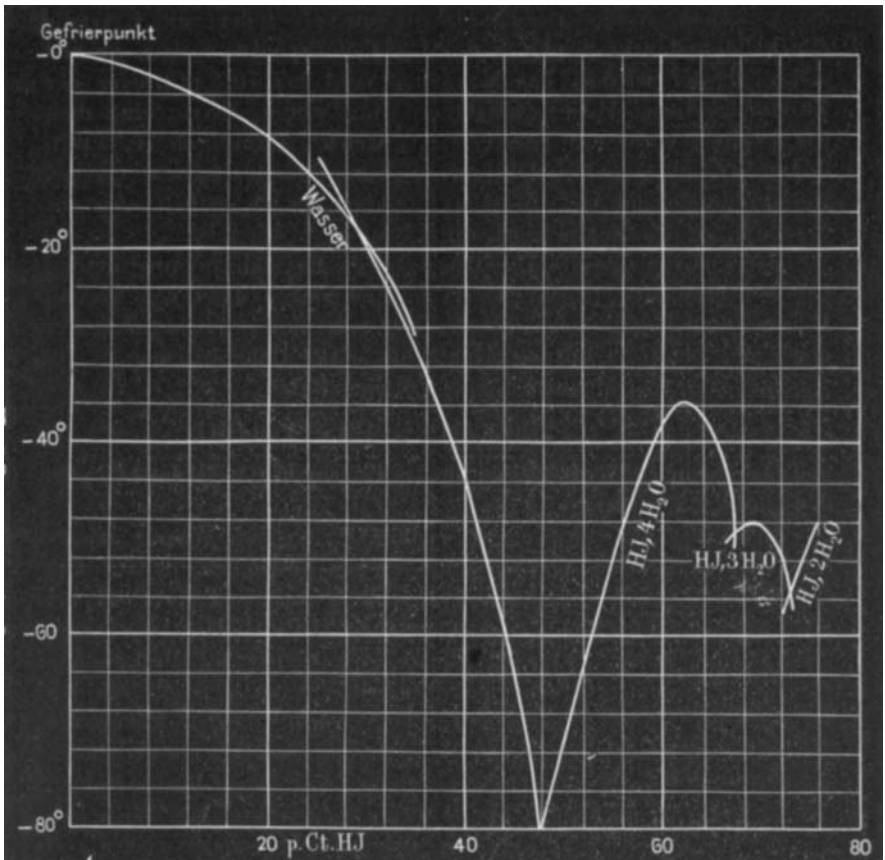
welche Hydrate sich bei der Jodwasserstoffsäure würden isoliren lassen (bis jetzt war noch keines isolirt worden), und ob sie denen der zwei anderen Säuren ähnlich wären.

In dieser Absicht wurden die drei Reihen von Gefrierpunktsbestimmungen, welche in Tabelle I wiedergegeben und in Figur I illustriert sind, ausgeführt.

Tabelle I. Gefrierpunkte wässriger Lösungen von Jodwasserstoffsäure.

Procent HJ	Gefrierpunkt	Procent HJ	Gefrierpunkt
Erste Reihe		Dritte Reihe	
Das Tetrahydrat krystallisirt		Das Dihydrat krystallisirt	
64.622	— 36.4 ^o	75.97	— 48.0 ^o
62.632	— 35.9	75.15	— 51
60.624	— 37.8	73.95	— 56
58.582	— 43.1		
56.480	— 50.4	Das Trihydrat krystallisirt	
54.277	— 58.9	72.92	— 53.5
51.703	— 71.9	72.15	— 50
48.850	nicht bei — 82.4	71.09	— 48.75
Wasser krystallisirt		70.32	— 48.1
46.080	— 77.4	69.46	— 48.6
43.057	— 55.4	Das Tetrahydrat krystallisirt	
39.645	— 43.4	68.57	— 46.5
36.171	— 33.2	67.53	— 42.9
32.674	— 25.6	66.60	— 39.5
29.188	— 19.4	65.31	— 36.8
25.772	— 14.9	63.76	— 36.0
22.122	— 11.4	62.00	— 37.5
16.059	— 6.7	Wasser krystallisirt	
9.171	— 2.9	48.74	(— 77 ^o)
Zweite Reihe		46.42	— 66.7
Das Dihydrat krystallisirt		44.07	— 58.2
74.661	— 47.8	42.12	— 48.2
73.111	— 52.2	40.35	— 42.7
Das Trihydrat krystallisirt		38.51	— 37.2
71.118	— 48.2	36.53	— 31.9
69.217	— 47.8	34.52	— 27.9
Das Tetrahydrat krystallisirt		32.39	— 22.7
67.261	— 43.1	30.50	— 19.4
65.510	— 38.2	28.05	— 16.4
63.779	— 35.5	25.29	— 13.5
62.298	— 36	22.54	— 10.9
60.588	— 38.8	19.53	— 8.8
58.731	— 42.9	16.84	— 6.4
56.774	— 50	16.38	— 6.0
54.602	— 56	13.82	— 4.7
52.045	— 74	9.61	— 2.6
		5.70	— 1.3

Figur I. Gefrierpunkte.



Die gasförmige Säure wurde in eine in einer Kältemischung befindliche Lösung der Säure geleitet, bis das Ganze zu einer Masse grosser, strahlender, weicher Krystalle erstarrte. Der Gefrierpunkt derselben lag bei -48° , da sie aber beim Schmelzen eine beträchtliche Quantität des Gases abgab, so muss der Procentgehalt an Säure, wie er sich bei der Titration nach der Bestimmung des Schmelzpunktes ergab, niedriger sein, als der Gehalt der reinen Krystalle. Die Titrations ergebnisse ergeben 75–76 pCt., und die reinen Krystalle bestehen daher ohne Zweifel aus dem Dihydrat, welches 78.33 pCt. Jodwasserstoff enthält. Auch bei der Chlor- und Bromwasserstoffsäure sind es die Dihydrate, welche sich unter ähnlichen Umständen bilden. Der Schmelzpunkt der Krystalle würde, wenn man jede Zersetzung ausschliessen würde, etwas höher liegen als der beobachtete von -48° .

Auf Zusatz von Wasser sinkt der Gefrierpunkt, bis eine Concentration von 72—73 pCt. erreicht ist, an welchem Punkt die Krystallisation ein vollständig verändertes Aussehen gewinnt, indem die Krystalle nun klein und sehr sandig sind. Die Gefrierpunkte steigen an und sinken darauf wieder, das Maximum wird bei 70.4 pCt. oder der Zusammensetzung $HJ + 2.98 H_2O$ erreicht, woraus hervorgeht, dass das zweite Hydrat das Trihydrat ist, welches theoretisch 70.33 pCt. Jodwasserstoff enthält. Die zweite Versuchsreihe ist die einzige, welche hinreichend viele Werthe in dieser Region enthält, um die genaue Lage des Maximums festzustellen.

Jenseits von 69—70 pCt. ändert sich die Krystallisation wiederum, die Gefrierpunkte steigen wieder an und sinken dann von Neuem. Die in dieser Region sich bildenden Krystalle sind gross, durchsichtig und sandig, und die Lösung zeigt keine starke Uebersättigung.

Die Lage des Maximums ist in diesem Falle:

1. Reihe 63.5)
2. » 63.8) (63.65 pCt. = $HJ + 4.06 H_2O$,

und das entstandene Hydrat ist mithin das Tetrahydrat, welches 64.00 pCt. Jodwasserstoff enthält.

Bei einem Gehalt von 48—49 pCt. beginnt Wasser auszukrystallisiren und die Gefrierpunkte steigen allmählich bis 0° . Die Lage der Figur zeigt einen gut markirten Krümmungswechsel bei etwa 30 pCt., was der Zusammensetzung $HJ + 17 H_2O$ entspricht. Berthelot's sowohl wie auch Thomsen's Werthe für die Lösungswärme zeigen einen Wechsel in dieser Region an, die ersteren bei 30 pCt. die letzteren bei 35 pCt., obgleich in beiden Fällen die Resultate nicht zahlreich genug sind, um sehr genaue Anzeichen zu geben. Topsoë's Werthe für die Dichten deuten auch hier auf einen Wechsel hin, wahrscheinlich bei 25 pCt. Keine dieser Versuchsreihen erstreckt sich auf Säuren von genügender Stärke, um zu zeigen, ob die fraglichen Eigenschaften auch an den Punkten Knicke erkennen lassen, welche den von mir isolirten Hydraten entsprechen.

Im Folgenden sind die verschiedenen Hydrate aufgeführt, welche bei den drei Haloidsäuren isolirt worden sind. Das Monohydrat der Bromwasserstoffsäure wurde von Roozeboom in geringen Quantitäten unter Druck erhalten, und auch bei der Chlorwasserstoffsäure gewann er Anzeichen für das Vorhandensein eines Monohydrats. Wahrscheinlich würden ähnliche Versuche auch bei der Jodwasserstoffsäure die Existenz eines Monohydrats zeigen. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Hydrate sind hier angegeben, doch lässt sich in den verschiedenen Fällen keine einfache Beziehung zwischen denselben auffinden.

Schmp.	Schmp.	Schmp.	Schmp.
HCl, H_2O ?	$HCl, 2 H_2O$ —17.4 ^o	$HCl, 3 H_2O$ —24.8 ^o	—
HBr, H_2O ?	$HBr, 2 H_2O$ —11.2 ^o	$HBr, 3 H_2O$ —48 ^o	$HBr, 4 H_2O$ —55.8 ^o
—	? $HJ, 2 H_2O$ (—43 ^o)	$HJ, 3 H_2O$ —48 ^o	$HJ, 4 H_2O$ —36.5 ^o