

Eigenschaften der Säure.

Die nitrirte Orthojodosobenzoësäure krystallisirt in feinen, weissen Nadeln unter Bildung von blumigen Gebilden aus heissem Wasser, in dem sie ziemlich löslich ist. Einen eigentlichen, scharfen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht, sie zersetzte sich vielmehr unter Gasentwicklung zunächst bei 186°.

Durch Umkrystallisiren erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 194—196°.

Bei der Behandlung mit Jodkalium geht sie quantitativ in Nitro-*o*-jodbenzoësäure über, wie sie auch umgekehrt aus *o*-Jodnitrobenzoësäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden kann. Bemerkenswerth ist, dass sie, entsprechend allen übrigen Körpern dieser Gruppe, aber im vollen Gegensatze zu der von Hrn. Allen im hiesigen Laboratorium studirten isomeren Nitro-*p*-jodosobenzoësäure, farblos ist; die letztere ist bekanntlich feurig-gelb und sieht wie frisch gefälltes chromsaures Blei aus.

Versuche, durch Erhitzen des Säuregemisches und der *o*-Jodbenzoësäure auf höhere Temperatur zu einer völlig jodfreien Säure zu gelangen, missglückten. Erhitzt man längere Zeit auf 220—230°, so entweichen zwar massenhaft Joddämpfe, doch konnte ein einheitliches Product nicht gewonnen werden.

Meine Absicht, die erhaltenen Nitrosäuren zu reduciren, stiess auf Schwierigkeiten, die bisher noch nicht überwunden worden sind. Bei allen Reductionen wurde zugleich Jod herausgenommen. Die Versuche, welche ich selbst nicht weiterführen kann, werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

476. W. Meyerhoffer: Die Knicke der Hydrattheorie.

(Eingegangen am 14. August.)

Schon seit längerer Zeit herrscht ein lebhaft geführter Streit über die Frage, ob jene Kurven, die die Concentration als Function der Gefrierpunktserniedrigung darstellen, continuirlich verlaufen, oder ob sie Knicke aufweisen. Hr. Pickering, der letztere Ansicht mit grosser Beharrlichkeit vertritt, bringt diese Knicke mit dem Entstehen neuer Hydrate innerhalb der Lösung in ursächlichen Zusammenhang. Die Gegner dieser Ansicht bekämpfen ihn meist vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationshypothese. Es ist aber gar nicht nöthig, diese Hypothese zur Entscheidung der obigen Frage heranzuziehen, da sich auch in anderer, von jeder hypothetischen Voraussetzung

freien Weise der endgültige Nachweis erbringen lässt, dass solche Knicke unmöglich vorhanden sein können.

Betrachten wir ein Gefrierpunktsdiagramm, in welchem etwa als Abscisse von links nach rechts die Depression, als Ordinate die zugehörige Concentration aufgetragen erscheint. Die so entstehende Kurve ist nun nichts anderes als eine Löslichkeitskurve, nur mit dem rein äusserlichen Unterschied, dass bei ihr die Temperaturaxe nicht, wie gewöhnlich, von links nach rechts, sondern von rechts nach links verläuft. Dass diese Kurve wirklich eine Löslichkeitskurve ist, erhellt daraus, dass sie

1. wie jede andere Löslichkeitskurve die Concentration einer Lösung bei einer bestimmten Temperatur angiebt;

2. dass sie nach der Gibbs'schen Phasenregel ein vollständiges Gleichgewicht, nämlich eine gesättigte Lösung darstellt, in welcher zwei »Stoffe« (Salz und Wasser) zu drei »Phasen« (Eis, Lösung und Dampf) zusammentreten;

3. dass sie der Definition für gesättigte Lösungen entspricht, welche lautet, »dass bei Einengung (oder Verdünnung) bei constanter Temperatur eine Aenderung der Concentration nicht eintreten darf¹⁾; und in der That würde bei diesem System durch isotherme Wasserentziehung nur das am Boden liegende Eis verschwinden, die Lösung aber intact bleiben.

Ist somit diese Identität festgestellt, so wird jene Streitfrage in die verwandelt, ob in einer solchen Löslichkeitskurve Knicke auftreten können oder nicht.

Diese Frage ist aber schon lange entschieden, indem mit aller Sicherheit feststeht, dass Knicke in Löslichkeitskurven nur da auftreten können, wo der feste »Bodenkörper« (in unserem Falle also das Eis) irgend eine Veränderung erleidet, z. B. in eine enantiotrope Modification übergeht, oder wo sich die Zahl seiner Krystallwassermoleküle ändert. Solange aber der oder die Bodenkörper unverändert bleiben, kann von einem Knick in der Löslichkeitskurve keine Rede sein. Die einzige Möglichkeit wäre also hier die, dass das Eis in eine andere, bisher nicht bekannte, Modification übergeht. Dann aber müsste dieser Knick, unabhängig von der Natur des gelösten Salzes, stets bei ein und derselben Temperatur auftreten, und auch die Grösse dieses Knickes müsste in allen Fällen die gleiche sein, da derselbe lediglich von der Energie- und Volumendifferenz der beiden Eismodificationen abhängig ist.

Auch ganz direct lässt sich die Widersinnigkeit der Annahme eines plötzlich entstehenden neuen Hydrates in der Lösung demonstrieren. Wir brauchen dazu bloss bei der gedachten Temperatur den

¹⁾ W. Meyerhoffer, Die Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, S. 24.

Dampfraum zu vergrössern. Im Momente, wo bei beiden bei der Knicktemperatur T das letzte Stückchen Eis verschwindet, haben wir zwei Lösungen von gleicher Concentration, gleicher Temperatur und gleichem Dampfdruck (nämlich dem des Eises bei dieser Temperatur). Wären nun in beiden Lösungen verschiedene Hydrate, so müsste die mit dem höheren (wasserreicheren) Hydrat einen kleineren Dampfdruck aufweisen, indem von derselben zur Lösung dienenden Wassermenge mehr Wassermoleküle an das Salz treten, die Lösung selbst also gewissermaassen concentrirter wird.

Es darf überhaupt jetzt als feststehend betrachtet werden, dass die früher vielfach herangezogenen Hypothesen von dem Zustand der festen Stoffe in den Lösungen zur Discussion der Löslichkeits- und Dampfspannungskurven nicht nothwendig sind. Diese Hypothesen gehören in ein ganz anderes Gebiet. Für diese beiden Arten von Kurven wie für die ihnen analogen, kommen lediglich die Zustände der Bodenkörper in Betracht. Man hat z. B. früher, dort, wo wirklich Knicke in den Löslichkeitskurven festgestellt waren, wie bei Dehydratationen, dies ebenfalls mit der Annahme verschiedener Hydrate in der Lösung in Verbindung gebracht und dies hauptsächlich damit begründet, dass unterhalb und oberhalb der Dehydratationstemperatur Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt aus der Lösung auskrystallisiren. Folgende Ueberlegung macht diese Erklärung hin-fällig. Wie bekannt, geht ein jedes Hydrat z. B. mit m -Wasser bei einer bestimmten Temperatur in ein anderes z. B. mit n -Wasser über. Die bei dieser Temperatur (Umwandlungs- oder Quadrupel-punktstemperatur) mit den beiden Hydraten in Berührung stehenden gesättigten Lösungen sind mit einander in jeder Beziehung identisch. Bringt man nun die klare Lösung des einen Hydrates mit der anderen zusammen, so geht die Vermischung ohne jegliche Wärmetönung oder Volumänderung vor sich. Solche Lösungen können also doch keine verschiedenen Hydrate gelöst enthalten. Worauf solche Knicke zurück-zuführen, und wie ihre Grösse zu bestimmen ist, haben Sir William Thomson und Kirchhoff bei dem Dampfdrucke des Eises und des Wassers zur Genüge dargethan.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass, wie die Gefrierpunktskurven mit Löslichkeitskurven identisch sind, so auch, wenigstens principiell, jede Gefrierpunktsbestimmung durch eine Löslichkeitsbestimmung ersetzt werden kann. Man brauchte bloss bei einer constanten Temperatur unterhalb des Erstarrungs-punktes des reinen Lösungsmittels¹⁾, z. B. bei Wasser bei etwa -1° ,

¹⁾ Streng genommen ist hier das Wasser nicht als Lösungsmittel, sondern als gelöster Körper aufzufassen, vergl. Meyerhoffer, Wiener Akad. Sitz. vom 16. März 1893, doch halte ich mich an den bisherigen Sprachgebrauch.

eine beliebige Menge des betreffenden Körpers mit einem Ueberschuss von Eis in Berührung zu bringen und nach genügendem Rühren die Zusammensetzung der entstandenen Lösung festzustellen.

In Wirklichkeit wird die Sache aber, wenigstens vorläufig, daran scheitern, dass unsere Methoden für Erzielung constanter Temperaturen für den vorliegenden Zweck ungenügende sind.

Wien. II. chem. Universitäts-Laboratorium von Prof. Lieben.

477. Gerhard Gysae: Zur Kenntniss des Diphenylmalein-säureanhydrids.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October.)

I. Einige Imide der Diphenylmaleïnsäure.

1) Aethylidiphenylmaleïnimid, $C_{16}H_{10}O_2 : NC_2H_5$,

entsteht, wenn man Diphenylmaleïnsäureanhydrid mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Aethylamin im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Das Product krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 108° .

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.97, H 5.41, N 5.05.

Gef. » » 77.47, » 5.62, » 5.30.

2) Methylidiphenylmaleïnimid, $C_{16}H_{10}O_2 : NCH_3$,

entsteht ähnlich wie die Aethylverbindung, schmilzt bei 158° und bildet hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$.

Procente: C 77.57, H 4.94.

Gef. » » 77.89, » 5.19.

3) Diphenylmaleïn-*p*-bromanil, $C_{16}H_{10}O_2 : NC_6H_4Br$, prachtvolle braungelbe messbare Krystalle vom Schmp. 133° .

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}NO_2Br$.

Procente: Br 19.80.

Gef. » » 19.71.

Dagegen ist es mir nicht gelungen, mit *o*-Nitranilin und Diphenylmaleïnsäureanhydrid das entsprechende *o*-Nitroderivat zu erhalten.

4) *p*-Tolyldiphenylmaleïnimid, $C_{16}H_{10}O_2 : NC_7H_7$,

tritt in schön ausgebildeten braunen Krystallen vom Schmp. 192° auf.