

worden ist, erweist sich durch ihre Ueberführbarkeit in die 1. 2-Naphtochinon-4-monosulfosäure als 2. 1. 4-Derivat,  $C_{10}H_5$   $\begin{matrix} \text{OH (1)} \\ \text{NH}_2 \text{ (2)} \\ \text{SO}_3\text{H (4)} \end{matrix}$ , ist also identisch mit der von Witt und Kaufmann<sup>1)</sup> aus dem Nitroso- bzw. den Azoderivaten der Neville-Winther'schen 1. 4-Naphtol-sulfosäure erhältlichen Amidonaphtolmonosulfosäure.

Damit ist bewiesen, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf die beiden Orthonitronaphtole die Sulfogruppe in die unbesetzte 4-Stelle eintritt. Dass 1. 4-Nitronaphtol auf dem gleichen Wege keine Sulfosäure bildet, ist hiernach wohl logischer durch das Besetzsein dieser Parastelle zu erklären, als damit, dass, wie Schmidt meint, die Sulfosäurebildung an das Besetzsein der  $\beta$ -Stelle durch irgend ein Radical gebunden sei.

Basel. Chemische Fabrik von Sandoz & Cie. 1. Decemb. 1893.

## 5. Spencer Umfreville Pickering: Die Knicke der Hydrattheorie.

(Eingegangen am 30. November.)

In einer Mittheilung unter obigem Titel weist Hr. Meyerhoffer<sup>2)</sup> darauf hin, dass die Gefrierpunktscurven identisch sind mit den Löslichkeitscurven, und schliesst daraus, dass dieselben nur da Knicke aufweisen können, »wo der feste Bodenkörper (in unserem Falle also das Eis) irgend eine Veränderung erleidet«.

Ich bin immer der Meinung gewesen, dass die Identität von Gefrierpunkts- und Löslichkeitscurven zu sehr in die Augen springend sei, als dass man sie besonders erwähnen müsse, ich muss jedoch den Schlussfolgerungen, welche Hr. Meyerhoffer aus dieser Thatsache zieht, vollkommen widersprechen.

Er scheint mir zu vergessen, dass, wenn ein fester Körper aus einer Flüssigkeit auskrystallisirt, zwei Theile an der Reaction theilnehmen — der feste Körper und die Flüssigkeit — und dass jede Veränderung, welche mit einem dieser Theile vor sich geht, die Erscheinung modificiren wird. Der wesentliche Punkt der gegenwärtigen Hydrattheorie ist der, dass die Flüssigkeit, d. h. die Lösung, bei verschiedenen Concentrationen eine verschiedene Constitution besitzt, dass sie zwischen zwei Concentrationen a und b hauptsächlich, wenn auch nicht nothwendigerweise vollständig, aus den Hydraten A und B besteht, während sie zwischen den Concentrationen b und c hauptsächlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3157.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2475.

lich aus den Hydraten B und C besteht, und dass in Folge der verschiedenen Constitutionen der Lösungen in diesen beiden Reihen die Löslichkeit irgend einer Substanz in denselben sich mit verschiedener Schnelligkeit durch die beiden Reihen hindurch ändern muss; mit andern Worten, dass sich bei B ein Krümmungswechsel oder Knick vorfinden muss. Solche Knicke sind, wie sich schon im Voraus sagen lässt, in der Regel sehr viel weniger markirt als diejenigen, welche durch eine Veränderung in der Natur der krystallisirenden Substanz hervorgerufen werden. Wenn sich z. B. die Krystallisation von Wasser in diejenige eines Salzes oder Hydrats verwandelt, so beginnen die Temperaturen, statt weiter zu fallen, plötzlich zu steigen, und Niemand kann (in der Regel) ein solcher Knick entgehen; die Knicke dagegen, welche von Veränderungen in der Lösung herrühren und dieselben anzeigen, sind keineswegs immer ins Auge fallend und erfordern eine sorgfältige Untersuchung; dennoch scheint es mir heutzutage nicht mehr statthaft zu sein, ihre Existenz zu leugnen, besonders ohne irgend welchen experimentellen Beweis dagegen vorzubringen. Nicht nur in den Gefrierpunktscurven sind diese Knicke erkannt worden, sondern in den Curven, welche jede bis jetzt erforschte Eigenschaft darstellen. Alle diese Eigenschaften zeigen, obwohl sie in den Linien, durch welche sie sich darstellen lassen, allgemeine Unterschiede aufweisen, übereinstimmend die Knicke bei denselben Concentrationen. Diese Concentrationen entsprechen ferner wohldefinierten Molecularverhältnissen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper (sobald nur die Verhältnisse genügend klein sind, um Schlussfolgerungen aus diesem Punkt ziehen zu können), und in nicht weniger als sechs Fällen haben diese Knicke dazu geführt, bisher unbekanntes Hydrate zu isoliren.

---

#### 6. Johannes Thiele und Otto Stange: Ueber Semicarbazid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingeg. am 30. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei früherer Gelegenheit wurde erwähnt <sup>1)</sup>, dass sowohl aus dem Amidoguanidin unter Abspaltung von Ammoniak als auch aus dem Hydrazinsulfat durch Kaliumcyanat das Semicarbazid,  $\text{NH}_2\text{CONH-NH}_2$  sich bilde. Dasselbe wurde aber nicht als solches, sondern in Form der sehr schwerlöslichen Benzaldehydverbindung isolirt. Wir

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 34, 45.