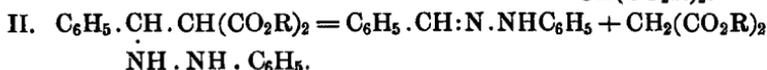
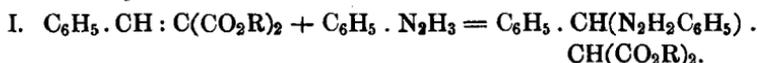


und verwandelt sich in Benzylidenhydrazon, welches bei 157° schmilzt und beim Zusatz von Eisenchlorid zu seiner Lösung in conc. Schwefelsäure die bekannte blaue Farbenreaction giebt.

Benzylidenhydrazon hat vor Kurzem auch W. Wislicenus beim Kochen von Benzalmalonsäureäthylester mit Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung erhalten<sup>1)</sup>. Die Reaction stellt sich summarisch — und so fasst sie auch Wislicenus auf — als eine Verdrängung von Malonsäureester durch Phenylhydrazin dar.

Nach dem soeben Mitgetheilten ist es aber klar, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft, wobei die in der 1. Phase entstehende Additionsverbindung in der 2. Phase sich in Benzylidenhydrazon und Malonsäureester spaltet:



Additionsreaction zwischen Aminen und ungesättigten Säuren sind schon wiederholt beobachtet worden, so von Anschütz die Addition von Anilin an Maleinsäure<sup>2)</sup>, und von P. Duden — die Addition von Phenylhydrazin an Malein- und Fumarsäure<sup>3)</sup>.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

### 39. Holland Crompton: Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum.

(Eingegangen am 19. Januar.)

In diesen Berichten 27, 2178 (vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 12) zeigt J. Traube, dass eine Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum besteht und dass »der Valenzwechsel eines Elementaratoms meist verbunden ist mit einer Aenderung des Atomvolumens«; das hier in Rede stehende Atomvolum ist das atomistische Lösungsvolum.

In einer Abhandlung, die ich kürzlich der Chemical Society of London vorgelegt habe, wies ich darauf hin, dass eine innige Beziehung zwischen der molecularen (oder atomistischen) latenten Schmelzwärme  $\varrho$  und den Valenzen der in der Molekel vorhandenen Atome besteht, so dass es möglich ist, mittelst gewisser einfacher Regeln, welche in der Abhandlung niedergelegt sind, aus den Valenzen eine Zahl  $\Sigma V$  abzuleiten, derart dass  $\varrho/T_0 = C\Sigma V$  ist, wo  $T_0$  den

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 25.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 239, 150.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 121.

Schmelzpunkt in absoluten Temperaturgraden bedeutet und C eine Constante ist, die für alle Substanzen den gleichen Werth hat. Diese Verknüpfung der latenten Schmelzwärme mit der Valenz führt zu der folgenden Bestätigung von Traube's Resultaten.

Im Jahre 1870 stellte Guldberg (Compt. rend. 70, 1349) die folgende Beziehung fest zwischen dem Dampfdruck  $p'$  einer Lösung vom Schmelzpunkt T in absoluter Temperatur und dem Dampfdruck  $p$  des Lösungsmittels vom Schmelzpunkt  $T_0$ :

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{e}{R} \frac{T_0 - T}{T_0 T},$$

wo R die Constante der Boyle-Gay Lussac'schen Gleichung ist. Nun lässt sich auf thermo-dynamischem Wege zeigen (Nernst, Theoretische Chemie S. 125), dass, wenn P der osmotische Druck einer Lösung ist, in welcher durch Hinwegnahme von  $dx$  Gramm des Lösungsmittels eine Volumänderung  $dv$  hervorgerufen wird, die Gleichung gilt:

$$P = \frac{dx}{dv} R T \ln \frac{p}{p'}.$$

Wenn wir diese Formel mit der von Guldberg combiniren, so erhalten wir:

$$\frac{P}{T_0 - T} \frac{dv}{dx} = \frac{e}{T_0} = C \Sigma V.$$

Hier ist nun  $dv/dx$  das Volumen, welches von einem Molekül des Lösungsmittels in der gegebenen Lösung eingenommen wird, also das Molecularvolum, und das Lösungsmittel oder derjenige Theil der Lösung, welcher sich beim Schmelzpunkt ausscheidet, ist bei nahezu concentrirten Lösungen, für welche die Traube'sche Beziehung Gültigkeit hat, das gelöste Salz. Also ist das Molecularvolum eines Salzes eine Function der Valenzen der das Molekül bildenden Atome.

#### 40. Joh. Pinnow und E. Müller: Ueber die Reduction des *o*-Nitrobenzonitrils.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Pinnow.)

Bei dem Versuche, aus *o*-Nitrobenzonitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Amidobenzonitril darzustellen, wurde eine nur in geringer Menge auftretende Substanz beobachtet, die der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels widerstand, in den gewöhnlichen Solventien sich nur schwer löste und bei 194—195° schmolz. Da nun verdünnte Salzsäure angewandt war, um nach Möglichkeit eine Verseifung der Cyangruppe zu vermeiden, so mochte die Substanz bei