

Aus heisser Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat beim Erkalten in langen, fast farblosen, unter beginnender Zersetzung nicht scharf bei 185° schmelzenden Nadeln aus. Bei 190° tritt eine heftige Gasentwicklung ein. In kalter Salzsäure ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. Reducirt die Fehling'sche Lösung sehr kräftig.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Anrühren mit Sodalösung als ein rein weisses Pulver gewonnen. In Wasser ist es auch beim Erhitzen sehr wenig löslich. In Benzol von 55—60° löst es sich dagegen ziemlich leicht auf und schießt beim Abkühlen in farblosen, seidenglänzenden Nadeln von rechteckigem Durchschnitt aus. Schmilzt ziemlich scharf bei 70° und färbt sich bei 140° dunkelblau. Beim Kochen mit Alkohol tritt eine Veränderung ein, denn die Substanz, die nachher auskrystallisirte, schmolz zwischen 60—100° und färbte sich bei 140° nicht blau. Beim Aufbewahren bräunt sich die freie Base bald.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_3 \cdot HCl$.

Procente: Cl 17.84.

Gef. » » 17.55.

Beim Zusatz von Phenylisocyanat zu der Benzollösung der Base, scheidet sich momentan der Phenyl-*o*-nitrobenzyloxyharnstoff als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Aus heissem Benzol feine Nadeln vom Schmp. 141°.

Analyse: Ber. für $NO_2C_6H_4CH_2N \cdot (OH) \cdot CO NH C_6H_5$.

Procente N 14.63,

Gef. » » 14.72.

Mölnlycke und Stockholm, den 26. Februar.

92. A. A. Jakowkin: Ueber die Dissociation des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0°.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. März.)

Göbner¹⁾ machte auf Grund chemischer Daten die Voraussetzung, dass das Chlorhydrat aus Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure bestehe. Schiff²⁾ jedoch hielt die von Göbner angeführten Gründe nicht für stichhaltig und zog die Schlussfolgerung, dass kein Grund zur Annahme der Dissociation des Chlorhydrats vorhanden sei. Mir schien es nun, dass die Entscheidung dieser Frage nicht durch chemische, sondern nur durch physikalisch-chemische Methoden

¹⁾ Diese Berichte 8, 287.

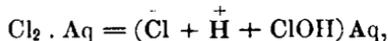
²⁾ Ibid. S. 419.

herbeigeführt werden könne. Als beste Methoden sind die der Vertheilung anzusehen, desgleichen die der elektrischen Leitfähigkeit und die kryoskopische Methode. In der That kann bei der Vertheilung des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff nur das nicht hydratisirte Chlor aus der wässrigen Schicht in die des Chlorkohlenstoffs übergehen, da weder Salzsäure, noch ClOH aus verdünnten wässrigen Lösungen vom Tetrachlorkohlenstoff absorbirt werden. (In Bezug auf Salzsäure ist dies augenscheinlich, während hinsichtlich von ClOH ich mich davon durch besondere Versuche überzeugt habe.) Es hat sich erwiesen, dass die elektrische Leitfähigkeit sehr verdünnter wässriger Chlorklösungen bei 0° gleich derjenigen von Chlorwasserstofflösungen von entsprechendem Gehalte ist; in stärkeren Lösungen dagegen ist die Leitfähigkeit des Chlors bedeutend geringer¹⁾. Wir haben also in der That die Dissociation:



Der Dissociationsgrad ergibt sich für jede Concentration durch den Werth $\frac{u_n}{\mu_n}$; hieraus lässt sich auch der Vertheilungscoefficient des nicht hydratisirten Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei 0° bestimmen. Bei nicht zu starken Concentrationen zeigt er den constanten Werth von 20. Der Vertheilungscoefficient des gesammten Chlors (des hydratisirten und nicht hydratisirten) dagegen unterliegt sehr bedeutenden Aenderungen: in starken Lösungen beträgt er 14 und ist in sehr schwachen gleich Null, d. h. dass sehr verdünnten wässrigen Lösungen durch Tetrachlorkohlenstoff kein Chlor entzogen wird.

Nach der Vertheilungsmethode lässt sich leicht die Dissociationsisotherme entscheiden. Diese Entscheidung ist von grossem Interesse, da man hierbei noch einmal die Theorie der elektrolytischen Dissociation einer thatsächlichen Prüfung unterziehen kann. In der That ist dieser Theorie nach die Dissociationsgleichung:



deren Isotherme durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\frac{C}{h} = k \left(A - \frac{C}{h} + a \right) \left(A - \frac{C}{h} + a' \right) \left(A - \frac{C}{h} + b \right) \quad . \quad (\text{I}),$$

wo C die Concentration des Chlors in Tetrachlorkohlenstoff (in Gr.-Mol. pro 1 L), A- in der wässrigen Lösung, h den Vertheilungscoefficienten des nicht hydratisirten Chlors, a und a' die Concentration

¹⁾ Meinen Untersuchungen nach ist die unterchlorige Säure kein Elektrolyt.

der zugesetzten Chlor- und Wasserstoff-Ionen (in Form von Metallchloriden oder elektrolytischen Säuren; wenn Salzsäure zugesetzt wird, so ist $a = a'$) und b den Ueberschuss an zugesetzter unterchloriger Säure bedeutet.

Nach älterer Anschauung ist die Dissociationgleichung:



mit der Isotherme:

$$\frac{C}{h} = k \left(A - \frac{C}{h} + a \right) \left(A - \frac{C}{h} + b \right), \quad \dots \quad (\text{II})$$

wo a den Ueberschuss des zugesetzten Chlorwasserstoffs (aber nicht der Chlor- und Wasserstoff-Ionen) darstellt.

Im Ganzen sind mehr als 150 Gleichgewichtsfälle bei 0°, sowohl in reinem Wasser, als auch in Lösungen verschiedener Concentration (von 2fach norm. bis $1/160$ norm.) untersucht worden, und zwar der folgenden Substanzen: ClH, ClK, NO_3K , NO_3H , SO_4H_2 , ClH und NO_3K . Diese Untersuchungen haben mich zu den folgenden Schlussfolgerungen geführt:

1. In wässriger Lösung dissociirt das Chlorhydrat bei schwachen Concentrationen bei 0° in Salzsäure und ClOH. (Die Dissociation des Bromhydrats bei 0° ist sehr gering und lässt sich nur in sehr verdünnten Lösungen beobachten.)

2. Die Dissociation des Chlors und des Broms erfolgt unter Wärmeabsorption; daher nimmt der Dissociationsgrad mit der Temperatur zu.

3. Alle untersuchten Gleichgewichtsfälle befinden sich in vollständiger Uebereinstimmung mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation, während die Abweichungen von der Formel II gegen 200 pCt. und mehr erreichen. Durch einen Zusatz von KNO_3 zu Salzsäure wird das Gleichgewicht nicht gestört, was auch der Theorie der elektrolytischen Dissociation nach zu erwarten ist; dagegen muss hierbei den älteren Anschauungen nach die Bildung von NO_3H und Chlorkalium erwartet werden, und die active Masse von Salzsäure muss etwa zweimal geringer werden.

4. Ein Zusatz von 0.5—0.1 normaler Chlorwasserstofflösungen verhindert die Hydratisation des Chlors vollständig, so dass unter diesen Bedingungen der beobachtete Vertheilungscoefficient dem theoretischen für nicht hydratisirtes Chlor, d. h. 20, gleichkommt.

5. Ein Zusatz von normaler und 2fach normaler Chlorwasserstofflösung befördert eine stärkere Absorption von Chlor infolge der Bildung von HCl_3 . Der Vertheilungscoefficient für 2fach normale Salzsäurelösung ist 17.5 und für normale 19.

6. Der allgemein verbreiteten Meinung entgegen befindet sich die Theorie der elektrolytischen Dissociation in keinem Widerspruche mit den chemischen Vorstellungen über die Natur der Lösungen¹⁾.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

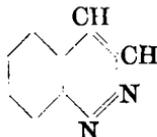
Petersburg, Technologisches Institut, Chem. Laboratorium.
Februar 1897.

98. M. Busch und Albert Rast: Ueber das Cinnolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. März.)

V. von Richter²⁾ hat im Jahre 1883 bekanntlich gefunden, dass das Diazochlorid der *o*-Aminophenylpropionsäure beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung unter Aufnahme eines Mol. Wasser und Abspaltung von Salzsäure in eine Oxycarbonsäure übergeführt wird, in welcher der genannte Forscher das erste Derivat einer noch unbekanntenen cyklischen Stickstoffkohlenstoffverbindung



erkannte, wclch letzterer er in Rücksicht auf ihre nahen Beziehungen zum Chinolin den Namen »Cinnolin« ertheilte. Aus der Oxycinnolin-carbonsäure gewann Richter dann durch Abspaltung von Kohlensäure das Oxycinnolin, während seine Bemühungen zur Darstellung der sauerstofffreien Verbindung, des Cinnolins selbst, nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Als der Eine von uns vor einigen Jahren diese Versuche in Gemeinschaft mit M. Klett³⁾ aus l. c. angeführten Gründen wieder aufnahm, mussten wir ebenfalls die Erfahrung machen, dass es mit Hülfe der gebräuchlichen Methoden nicht gelingt, die in Frage stehende Reduction des Oxycinnolins durchzuführen. Auch der Versuch, die Hydroxylgruppe zunächst gegen Halogen auszutauschen und darauf das Halogenderivat zu reduciren, eine Methode, die sich bekanntlich in so vielen Fällen bewährt, führte nicht zum Ziel. Wir vermochten zwar ohne Schwierigkeit an Stelle der Hydroxylgruppe Chlor einzuführen, aber, obschon das so erhaltene Chlorcinnolin sich durch eine besondere Leichtbeweglichkeit des Chloratoms auszeichnete, scheiterten

¹⁾ S. auch meine Abhandlung in Z. phys. Chem. 20, 321.

²⁾ Diese Berichte 16, 677.

³⁾ Diese Berichte 25, 2847.