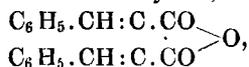


368. Hans Stobbe: Thermochromie des Dibenzalbernsteinsäureanhydrides. (4. Abhandlung über Butadiën-Verbindungen.)

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

Das in der dritten Abhandlung über Butadiën-Verbindungen¹⁾ beschriebene Dibenzalbernsteinsäureanhydrid,



ist bei gewöhnlicher Temperatur citronengelb und bildet grosse, allseitig scharf begrenzte, trikline Krystalle, die bei 203—204° schmelzen. Sie verändern ihre Farbe mit der Temperatur, und zwar werden sie hellgelb beim Abkühlen und orange bis braun beim Erwärmen. Wir haben also eine Substanz vor uns, die im hohen Grade thermochrome Eigenschaften besitzt, d. h. bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Strahlengebiete des weissen Lichtes absorbiert.

I. Versuch: Bei —80°. 2 g Anhydridkrystalle werden in ein Röhrchen eingeschlossen und in einem Gemisch von Aether und festem Kohlendioxyd abgekühlt. Sehr bedeutende Aufhellung der Farbe; der schwach orange Schein, der den Krystallen auch bei Zimmertemperatur eigen ist, tritt bei dem gekühlten Präparat etwas deutlicher hervor. Wird das kalte Anhydrid langsam bis zur gewöhnlichen Temperatur erwärmt, so stellt sich im Verlaufe von etwa einer Viertelstunde die ursprüngliche dunklere Farbe wieder ein.

II. Versuch: Bei —195° bis —180°. Dasselbe Präparat von Versuch I wird in flüssige Luft getaucht. Nach kurzem Verweilen nimmt es die Farbe des Stangenschwefels an, und der röthliche Schein ist fast vollkommen verschwunden. Es wird also wesentlich heller wie das auf nur —80° gekühlte Object. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur erfolgt langsamer Uebergang zur ursprünglichen Farbe.

III. Versuch: Bei 160°. 1 g Anhydrid in grossen Krystallen wird auf einer Schale eine Minute lang in einem auf 160° vorgewärmten Luftbade belassen. Es färbt sich während einiger Secunden orange, später braun. Bei plötzlicher Abkühlung auf 20° stellte sich im Verlaufe von 25 Secunden die gelbe Farbe wieder ein. Man konnte deutlich beobachten, wie das Häufchen der glänzend gebliebenen, heissen, braunen Krystalle beim Erkalten mit einem sich immer vergrössernden gelben Ringe umrandert wurde.

IV. Versuch: 1 g Anhydrid in grossen Krystallen wurde allmählich bis auf 160° erwärmt. Bei ca. 80° konnte ich die erste Nuancendifferenz wahrnehmen; bei 100° deutliche Orangefärbung u. s. f. wie bei Versuch III. Kühlt man langsam ab, so bemerkt man allmähliches Verblasen; bei ca. 75° war keine Farbendifferenz zwischen dem Versuchsobjecte und einem nicht erhitzten Vergleichspräparate zu constatiren.

Diese beiden letzten Vorgänge sind ganz analog denjenigen, die schon früher bei dem Erhitzen einiger anderer Stoffe beobachtet

¹⁾ Diese Berichte 37, 2244 [1904].

wurden. Ich erinnere an den Farbwechsel des Zinkoxydes von Weiss zu Gelb, des neutralen Kaliumchromates von Gelb zu Roth, des Silber- und des Cupro-Salzes der Quecksilberjodwasserstoffsäure¹⁾ von Gelb zu Roth bezw. Roth zu Schwarzbraun. Hinzufügen möchte ich, dass das Kaliumchromat bei sehr tiefen Temperaturen ebenfalls eine wesentliche Aufhellung bis zum Blassgelb erfährt, und dass es beim Erwärmen wieder die ursprüngliche Nuance annimmt. Die Farbwechsel bei diesem Salze sind zum Verwechseln ähnlich mit denen meines Anhydrides. Geradeso wie bei diesen Stoffen erfolgt also die thermochrome Umwandlung des Dibenzalbersteinsäureanhydrides nicht plötzlich bei einer bestimmten Temperatur, sondern stetig unter allmählicher Aenderung der Farbnuance. —

Wie bereits in der zweiten Abhandlung²⁾ erwähnt ist, müssen die Versuche III und IV schnell ausgeführt werden, da das Anhydrid bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 100° ausser dieser thermochromen Umformung noch andere Veränderungen erleidet.

V. Versuch: Gepulvertes Anhydrid eine Stunde auf 160° erhitzt. Braunfärbung, aber nicht von so tiefer Nuance, wie nach nur minutenlangem Erhitzen. Bei plötzlicher Abkühlung auf Zimmertemperatur nach 10 Minuten gelb, aber wiederum mit hellerem Ton als die Vergleichsprobe einer nicht erhitzten Substanz. Also Bildung eines heller nuancirten Productes.

VI. Versuch: Gepulvertes Anhydrid, fünf Stunden auf 160°; nach dieser Zeit ist das Pulver zu einer hellbraunen Masse zusammengesintert, ein Beweis dafür, dass durch das anhaltende Erwärmen andere Stoffe entstehen, deren Gegenwart den Schmelzpunkt des gelben Anhydrides herabdrücken.

Es ist selbstverständlich, dass ich diese wenigen Versuche, die nur zur vorläufigen Orientirung über diese eigenartigen Prozesse dienen sollten, in ausführlicherer Weise und genauer messend verfolgen werde. Ich gedenke, hierbei zunächst so zu verfahren wie Bellati, Romanese und Ostwald³⁾ bei der Untersuchung der oben erwähnten quecksilberjodwasserstoffsäuren Salze.

Dass sich diese thermochromen Zustandsänderungen nur an der festen Substanz und nicht im gelösten Zustande vollziehen, ist

¹⁾ Meusel, diese Berichte 3, 123 [1870]. Vergl. auch Rebenstorff, welcher das Silbersalz als sehr empfindliches Farbenthermoskop empfiehlt (Zeitschr. für den physikal. und chemischen Unterricht 9, 227 [1896]; 15, 145 [1902]. Beiblätter zu den Ann. der Physik u. Chemie 20, 971; 26, 933.

²⁾ Diese Berichte 37, 2239 [1904].

³⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II 2, 407 und die dortigen Citate.

leicht zu beweisen. Man braucht nur Lösungen des Anhydrides herzustellen in Flüssigkeiten, die bei einer höheren Temperatur siedend, als bei welcher die Farbänderung der festen Substanz beginnt oder bei der sie ihr Maximum erreicht. Ich wählte hierzu Benzol, Anisol (Sdp. 152°) und Phenetol (Sdp. 172°). Immer wurde constatirt, dass die Farbe gleich concentrirter kalter und siedender Lösungen die gleiche war. Dasselbe gilt für Lösungen in eben geschmolzenem und in siedendem Naphtalin (Sdp. 216.7°).

Auch das Molekulargewicht des gelösten Anhydrides erleidet keine Veränderung bei verschiedenen hohen Temperaturen. Ich habe es von einem meiner Schüler, Hrn. Victor von Vigier, in Flüssigkeiten von möglichst verschiedenem Siedepunkte, in Chloroform und in Naphtalin, bestimmen lassen.

In siedendem Chloroform.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew.	
			gef.	ber.
21.54	0.2372	0.155	256	276
21.14	0.4573	0.285	288	
20.94	0.6622	0.405	291	

In siedendem Naphtalin.

Molekulare Erhöhung für 100 g = 60.7¹⁾.

Für diesen Versuch diente der neuere, von E. Beckmann²⁾ erfundene Apparat, den wir zum Schutze gegen die äussere kalte Luft derart mit einer Hülle aus Asbest umgaben, dass nur das Thermometer und die beiden Tuben für den Kühler und für das Einbringen der Substanz herausragten. Zur Kühlung wurde Luft verwandt.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew.	
			gef.	ber.
19.59	0.2014	0.251	250	276
19.44	0.3415	0.415	266	
19.29	0.4905	0.594	263	

¹⁾ Hite, American chemical Journal 17, 507.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 246 [1896]; 40, 130 [1902].

Das Dibenzalbernsteinsäureanhydrid ist also in beiden Fällen monomolekular¹⁾.

Ueber die Phototropie des Anhydrides und über sein Verhalten gegen Kanal- und Kathoden-Strahlen²⁾ soll später berichtet werden.

369. Hugo Kauffmann: Zur Theorie der Pseudosäuren.

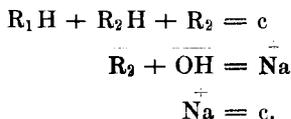
(Eingegangen am 15. Juni 1904.)

In dem letzten Hefte der Berichte³⁾ bringt Hr. von Zawidzki einen Beitrag zur Theorie der Pseudosäuren und findet einen Widerspruch zwischen den von ihm angestellten Rechnungen und dem von mir bewiesenen Satze, dass bei den Salzen von Pseudosäuren, trotz der Umlagerung bei der Salzbildung, eine völlig normale Hydrolyse zu erwarten ist. Da bei seinen Rechnungen eine irrthümliche Auslegung untergelaufen ist, insofern, als er die von ihm mit K bezeichnete Grösse für die Constante des hydrolytischen Gleichgewichtes hält, möchte ich mir erlauben, mit wenigen Worten zu zeigen, dass man bei richtiger Auslegung ganz leicht zu dem von mir ausgesprochenen Satze gelangt.

Die Bezeichnungen des Hrn. v. Zawidzki seien beibehalten, nur möge die auf experimentellem Wege ermittelte Constante des hydrolytischen Gleichgewichtes K' genannt werden. Die Grösse K', welche für Pseudosäuren völlig verschieden ist von der v. Zawidzki'schen Constanten K, wird stets berechnet nach der Gleichung:

$$K' = \frac{\overline{\text{OH}}^2}{c - \overline{\text{OH}}} \quad \dots \quad \text{A)}$$

Zwischen K' und k_0 besteht eine einfache Beziehung, die auf folgende Weise leicht gefunden wird. Es ist:



¹⁾ Der Farbwechsel des Anhydrides gehört also zu einer ganz anderen Gruppe von Erscheinungen, als die, welche von Piloty (diese Berichte **31**, 456 [1898]; **35**, 3092 [1902]) und Bamberger (diese Berichte **34**, 3877 [1901]) an Nitrosoalkylen und Nitrosoarylen studirt worden sind.

²⁾ Vergl. J. Tafel's Versuche mit Zinkoxyd (Drude's Ann. d. Physik **11**, 613).

³⁾ Seite 2298.