

Disulfosäure des 2-Benzyl-cymols wurde durch Lösen des Kohlenwasserstoffs in der 5-fachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure erhalten. Aus der Lösung scheidet sich an der Luft die freie Sulfosäure in fettglänzenden Blättchen aus; Schmp. 71—72°. Beim Eingießen des Sulfurierungsgemisches in gesättigte Kochsalzlösung bildet sich das Natriumsalz, aus dem sich leicht das Sulfochlorid gewinnen läßt. Gut ausgebildete Krystalle aus Ligroin. Schmp. 134°. Das Sulfanilid bildet federartige farblose Krystalle, die, obwohl die Substanz rein ist, keinen festen Schmelzpunkt besitzen. Er liegt zwischen 88—103°.

0.1974 g Sbst.: 6.1 ccm N (14°, 748 m).

$C_{23}H_{25}O_2NS$. Ber. N 3.70. Gef. N 3.55.

o-Methyl-nonobrom-diphenylmethan entsteht durch ausgiebige Behandlung des Benzylcymols mit Brom-Bromaluminium unter Abspaltung der Isopropylgruppe und Ersatz sämtlicher Kernwasserstoffatome durch Brom.

Es krystallisiert aus heißem Benzol in feinen Nadelchen von der Farbe der Schwefelblumen, die ziemlich scharf bei 281° schmelzen.

0.1459 g Sbst.: 0.2763 g AgBr. — 0.1613 g Sbst.: 0.1100 g CO₂, 0.0099 g H₂O.

$C_{14}H_5Br_9$. Ber. C 18.63, H 0.56, Br 80.63.

Gef. » 18.59, » 0.68, » 80.60.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

322. B. Goßner:

Das spezifische Gewicht bei isomorphen Reihen.

(Eingegangen am 3. Mai 1907.)

Bei Gasen stehen unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes die spezifischen Gewichte im Verhältnis der Molekulargewichte, d. h. die Quotienten $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}}$ sind gleich. Die Glieder einer und derselben isomorphen Reihe bilden ihrerseits auch analoge Zustände, entsprechend einer gewissen analogen Anordnung gleich vieler ähnlicher Moleküle; der Quotient $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}}$, den man als Molekularvolumen bezeichnete, hat deswegen bei isomorphen Körpern auch eine besondere Bedeutung, indem isomorphe Körper ein mehr oder minder ähnliches Molekularvolumen besitzen. Aus unserer Gegenüberstellung scheint zu folgen, daß bei isomorphen Substanzen die spezifischen Gewichte nach der Größe der Molekulargewichte sich

anordnen müßten. Die Beobachtungen, die dieser Schlußfolgerung zu widersprechen scheinen, sind auch bis jetzt nicht zahlreich. Topsoe und Christiansen und dann Tutton fanden für die isomorphen Doppelseleniate und -sulfate von der Formel $(\text{SO}_4)_2 \overset{\text{II}}{\text{R}} \overset{\text{I}}{\text{R}} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei den Kobaltsalzen ein niedrigeres spezifisches Gewicht als bei den entsprechenden Nickelsalzen, obwohl das Atomgewicht des Kobalts höher ist als das des Nickels.

Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus; sie ergibt sich aber von selbst, wenn man die Volumverhältnisse der festen Körper in Betracht zieht. Tatsächlich sind bei isomorphen Krystallen die Quotienten $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}}$ zwar mehr oder minder ähnlich, aber sie sind nicht gleich, wie bereits für eine große Zahl mit genügender Genauigkeit festgestellt ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß von zwei isomorphen Körpern mit ähnlicher Größe des chemischen Moleküls dasjenige mit dem kleineren Molekulargewicht die größere Dichte hat und umgekehrt.

Es ist mir gelungen, hierfür eine größere Anzahl von Beispielen zu finden. Die Unterschiede im Atomgewicht der einzelnen Substituenten können sogar ziemlich groß sein, wie bei einem im folgenden genannten Beispiele eines Silicium- und Titansalzes, und trotzdem brauchen die Werte für die spezifischen Gewichte nicht in der Reihenfolge der Molekulargewichte zu liegen. Die zum Teil schon an anderer Stelle berichteten Ergebnisse seien kurz wiederholt und daran die neu untersuchten Reihen angeschlossen.

Tutton ¹⁾ hat folgende Reihe mitgeteilt:

$(\text{SO}_4)_2 \overset{\text{II}}{\text{K}} \overset{\text{I}}{\text{R}} \cdot 6\text{H}_2\text{O}; \overset{\text{II}}{\text{R}} =$	Ni	Co	Cu	Zu
Atomgewicht	58.7	59	63.6	65.4
Spez. Gew.	2.233	2.212	2.224	2.241

Weiterhin fand ich ²⁾, daß sämtliche Nickelsalze, soweit sie untersucht wurden, ein ziemlich beträchtlich höheres spezifisches Gewicht haben als die entsprechenden Kobaltsalze. Als neues Beispiel kann ich die isomorphen monoklinen Sulfate mit $6\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ anführen. $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hat das spez. Gew. 2.000, $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.036.

¹⁾ Ztschr. für Kryst. 27 212 [1897].

²⁾ Ztschr. für Kryst. 43, 130 [1907].

³⁾ Die Sulfate mit $7\text{H}_2\text{O}$ können nicht verglichen werden, da keine direkte Isomorphie vorliegt. Als spez. Gewichte fand ich: $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.948 und $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.953. Das tetragonale $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, leicht zu erkennen an seiner vollkommen basalen Spaltbarkeit und dem negativen Charakter seiner Doppelbrechung, wurde bei 55° mehrmals neben der monoklinen Modifikation aus derselben Lösung erhalten. Das spez. Gewicht ist 2.064.

Zwei Reihen, die besonders erkennen lassen, daß bei isomorphen Salzen nicht notwendig dem größeren Molekulargewicht die größere Dichte entspricht, bilden die kieselfluorwasserstoffsauren Salze von Ni, Co, Cu, Zn einerseits und das kiesel-, titan-, zirkon- und zinnfluorwasserstoffsaurer Zink (jedenfalls auch Ni, Co, Cu usw.) Die Salze krystallisieren alle trigonal mit ähnlichen Formen und Winkeln und gleicher vollkommener Spaltbarkeit, haben also als vollkommen isomorph zu gelten.

Die erste Reihe ist:

II	II				
SiF ₆ R.6H ₂ O:	R =	Ni	Co	Cu	Zn
Atomgewicht		58.7	59	63.6	65.4
Spez. Gew.		2.134	2.087	2.222	2.139

Früher wurde die Anschauung zu begründen versucht, daß bei großen Unterschieden im Molekularvolumen die Mischbarkeit zweier isomorpher Salze nur begrenzt sein kann. Unsere Reihe bietet hierfür wieder ein Beispiel. SiF₆Ni.6H₂O und SiF₆Zn.6H₂O bilden eine kontinuierliche Mischungsreihe. Versuche mit SiF₆Co.6H₂O und SiF₆Cu.6H₂O ergaben dagegen begrenzte Mischbarkeit, worüber an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird. Die Mischkrystalle auf seiten des Kobaltsalzes (von roter Farbe) enthalten im Maximum bis zu 70 % des Kupfersalzes, jene von der Form des Kupfersalzes (von bläulich-violetter Farbe) bis zu 10 % des Kobaltsalzes.

Die zweite Reihe ist:

RF ₆ Zn.6H ₂ O; R =	Si	Ti	Zr	Sn
Atomgewicht	28.4	48.1	90.6	119.0
Spez. Gew.	2.139	2.106	2.258	2.445

Das spezifische Gewicht der Si-Verbindung ist also um ein beträchtliches höher, wie das der isomorphen Ti-Verbindung mit dem höheren Molekulargewicht.

Die vorliegenden spezifischen Gewichte sind alle, zum größeren Teil neu, nach der Schwebemethode mit Acetylentetrabromid und Toluol und mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage bestimmt; die Substanzen krystallisieren alle sehr gut; die Zahlen sind das Mittel aus mehreren Einzelbestimmungen, die ihrerseits nur geringe Unterschiede in der dritten Dezimale aufwiesen.

Daß also bei den Gliedern einer isomorphen Reihe das spezifische Gewicht nicht durchwegs mit dem Molekulargewicht steigt oder fällt, dafür sind Beispiele nicht allzu selten. Die Möglichkeit derselben sieht man ein, wenn man bedenkt, daß die Molekularvolumina $\left(\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{spez. Gew.}}\right)$ isomorpher Körper nur ähnlich, aber nicht gleich sind, und

zunächst Substanzen mit geringerer Verschiedenheit der Molekülgröße in Betracht zieht. Wenn also ein Nickelsalz ein höheres spezifisches Gewicht hat als das isomorphe Kobaltsalz, so erscheint dies nur auf den ersten Blick auffallend, kann aber einfach erklärt werden.

München, 2. Mai 1907.

323. Otto Dimroth: Über das Phenyltriazen (Diazobenzolamid).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 2. Mai 1907; mitgeteilt in der Sitzung von J. Meisenheimer.)

Die Bemühungen, unsere immer noch recht lückenhaften Kenntnisse über Diazoaminoverbindungen zu erweitern und zu vertiefen, haben mich, wie früher mitgeteilt¹⁾, zur Darstellung der einfachsten fettaromatischen und aliphatischen bisubstituierten Triazene geführt. Im folgenden soll das erste monosubstituierte Triazen und zwar zunächst ein aromatischer Abkömmling dieses Stickstoffwasserstoffs, das Phenyl-triazen, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH_2$, beschrieben werden.

Man sollte erwarten, daß man zu dieser Verbindung durch Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf Ammoniak gelangen könnte. Diese Reaktion ist zuerst von Griess²⁾ untersucht und von v. Pechmann und Frobenius³⁾ näher aufgeklärt worden. Sie erhielten das Bis-diazobenzolamid, $(C_6H_5 \cdot N_2)_2NH$, einen gelb gefärbten, krystallinischen, chemisch ziemlich resistenten, doch äußerst explosiven Stoff. Dabei ist offenbar das Phenyltriazen als Zwischenprodukt anzunehmen, das aber mit großer Geschwindigkeit mit einem zweiten Molekül Diazoverbindung weiter kuppelt.

Ganz ähnlich ist auch beim Zusammenbringen von Diazobenzol mit Methylamin⁴⁾ die Bisdiazoaminoverbindung, $(C_6H_5 \cdot N_2)_2N \cdot CH_3$, das am leichtesten zu isolierende Reaktionsprodukt. Wenn man besondere Arbeitsbedingungen wählt, gelingt es jedoch, wie ich früher gezeigt habe⁵⁾, den intermediär entstehenden einfachen Diazoamino-

1) Diese Berichte **36**, 909 [1903]; **38**, 670, 2328 [1905]; **39**, 3905 [1906].

2) Ann. d. Chem. **137**, 81 [1866].

3) Diese Berichte **27**, 898 [1894]; **28**, 170 [1895].

4) H. Goldschmidt und Badl, diese Berichte **22**, 933 [1889].

5) Diese Berichte **38**, 2328 [1905].