

krystallisierbar. Nadeln vom Schmp. 164° (Schaumbildung). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Natronlauge. Gibt mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung.

0.1559 g Sbst.: 15.95 ccm N (20° , 716 mm). — $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 11.23.

Die Unlöslichkeit in Na-Bicarbonat spricht für die innere Salzformel B, ebenso die große Leichtigkeit, mit welcher der Körper in sekundäres Diphensäure-monohydrazid (C) übergeht, z. B. durch kalte verd. Natronlauge oder Kochen mit Wasser. Zur Darstellung des letzteren versetzt man die heiße alkohol. Lösung des primären Monohydrazids mit Wasser und flockt die sehr beständige Emulsion mit etwas Salzsäure aus. Das sekundäre Monohydrazid ist schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, in Natronlauge erst beim Kochen. Daraus durch Ammoniumchlorid wieder abscheidbar. Amorph. Schmp. 250° (unt. Zers.).

0.1211 g Sbst.: 13.2 ccm N (21° , 721 mm). — $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 13.01.

23. 2-Naphthoesäure.

1 g Hydrazid wurde in wenig Alkohol zu 100 ccm Wasser + 2 Mol. $Fe(CN)_6K_3$ + 6 Mol. NH_3 gegeben: Niederschlag von 18% 2-Naphthalnaphthoyl-hydrazin (Schmp. (roh) 229°) neben 2-Naphthaldehyd. Letzterer mit Alkohol herausgelöst und in das Phenyl-hydrazon übergeführt. 45% Schmp. 206° . Weitere 10% aus dem wäßrigen Filtrat durch Zusatz von Essigsäure und Phenyl-hydrazin.

24. Cinchoninsäure.

1 g Hydrazid in 50 ccm Wasser + 30 Mol. NH_3 wurde bei 80° mit 4 Mol. $Fe(CN)_6K_3$ oxydiert: Kein Aldehyd. Beim Erkalten krystallisierte ziemlich reines sekundäres Cinchoninsäure-hydrazid (67%). Aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln. Schmp. 179° .

0.1660 g Sbst.: 24.9 ccm N (24° , 717 mm). — $C_{20}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.26.

118. Georg-Maria Schwab:

Zur Volum-Additivität in flüchtigen anorganischen Substanzen.
(Bemerkungen zu der Arbeit: Eugen Rabinowitsch, Über die
Additivität der Molekularvolumina flüchtiger anorganischer
Verbindungen¹⁾.)

(Eingegangen am 22. Februar 1926.)

In der genannten schönen Untersuchung zeigt Rabinowitsch die Additivität der Molekularvolumina, die seit Kopp für organische Substanzen bekannt ist, auch an einer großen Zahl von anorganischen Verbindungen gültig, soweit sie leichtflüchtig, d. h. wohl im allgemeinen nach Knorr²⁾ homöopolar gebaut sind. An Hand seiner interessanten und sicherlich einer tieferen Grundlage nicht entbehrenden Regel, nach der die empirischen Atomvolumina der Elemente in den Perioden des natürlichen Systems unter sich gleich und um einen konstanten Betrag kleiner sind als die Volumina des entsprechenden Edelgases, ist es ihm möglich, die Additivität an einer recht erheblichen Zahl von Stoffen zu bestätigen. Es darf jedoch darauf hingewiesen werden, was Rabinowitsch sicher entgangen

¹⁾ B. 58, 2790 [1925].

²⁾ Z. a. Ch. 129, 109 [1923].

ist, daß der Verfasser bereits in einer früheren Arbeit³⁾ auf Grund der Daten der dort angeführten wenigen Verbindungen, die nur Elemente enthielten, für die Kopp und Horstmann die empirischen Atomvolumina bestimmt hatten, denselben Schluß gezogen hat. Die Tabelle 2, l. c., erfuhr eine starke Einschränkung dadurch, daß für die vom Verfasser benutzte „Additivitätsregel“ nur Substanzen in Frage kamen, deren kritische Daten bekannt waren. Die Berechtigung zu ihrer Einführung prüfte Verfasser übrigens damals schon durch Rechnung am Siedepunkt bei einer größeren Zahl anderer Stoffe. An anderer Stelle⁴⁾ sagte Verfasser infolgedessen wörtlich: „Es bestehen, wie sich an zahlreichen anorganischen Verbindungen zeigen läßt und wie Nernst⁵⁾ auch an Chlor und Brom zeigt, keine Bedenken, die Kopp'sche Regel auch auf anorganische Verbindungen und auf Elemente anzuwenden.“

Noch in anderer Hinsicht ergänzen sich Rabinowitschs und des Verfassers Untersuchungen vollkommen: Rabinowitsch hebt mit Recht als auffallend hervor, einerseits, daß das Atomvolumen des Heliums aus der Reihe der Edelgas-Volumina hinsichtlich seiner Größe und seiner Beziehung zu den empirischen Siede-Atomvolumina der Periode herausfällt, andererseits, daß die Molekeln H_2 , N_2 , O_2 , CO scheinbar der Additivitätsregel nicht folgen. In all diesen Fällen sind die herausfallenden Volumina zu groß. Den Grund dafür hat nun der Verfasser schon l. c. in der Nichtgültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände gefunden. Es ist sehr zu begrüßen, daß die Regel der konstanten Periodenvolumina jetzt durch Einbeziehung stickstoff-haltiger Molekeln neue Belege für die l. c. gegebenen Zusammenhänge (N_2 , NO) liefert. Mit Recht sagt Rabinowitsch: „Es ist vielleicht kein Zufall, daß gerade die am leichtesten flüchtigen Verbindungen (H_2 , F_2 , O_2 , N_2 , CO) starke Abweichungen von der Additivität der Molekularvolumina zeigen.“ Es ließ sich eben damals zeigen, daß diese Abweichungen nicht solche von der Additivität der wahren Molekolvolumina, sondern solche von dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände sind, wie sie zuerst Byk⁶⁾ zusammenfassend behandelt hat. Das abweichende Siedevolumen des Heliums findet so auch seine Erklärung. Eine eingehendere Mitteilung über diese Fragen ist beabsichtigt.

Anmerkung bei der Korrektur: Hr. Dr. Rabinowitsch macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß außer meiner genannten Abhandlung, die ihm tatsächlich entgangen war, Anwendungen von Volum-Additivitätsregeln auf anorganische Verbindungen auch bereits früher versucht worden sind. Insbesondere hat van Laar⁷⁾ für eine ganze Reihe anorganischer Stoffe die van-der-Waalssche Konstante b , die ja mit dem kritischen Volumen unmittelbar zusammenhängt, aus Atomkonstanten additiv zu berechnen gesucht.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

³⁾ Ztschr. f. Phys. **11**, 188 [1922].

⁴⁾ Ph. Ch. **110**, 623 [1924]; vergl. dazu auch meine Diskussionsbemerkung zu dem Vortrag von Henglein auf der 38. Hauptvers. der Deutsch. Bunsen-Ges. in Hannover.

⁵⁾ Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 355 [1921].

⁶⁾ Ann. d. Phys. **66**, 157 [1921]. ⁷⁾ Z. a. Ch. **104**, 66 [1918].