

meinschaft mit Hrn. stud. Alfred Pollak ausföhre, Beobachtungen ergeben, die in bester Uebereinstimmung mit der von mir vertretenen Ansicht stehen. Neu untersucht wurden, ausser den schon erwähnten Disazoderivaten des Phenols, die vom Resorcin derivirenden Azoverbindungen, sowie auch Benzolazokörper, welche sich von Fettköpern ableiten. Ich hoffe, es wird mir gelingen, die Hydrazonformel der Oxyazoverbindungen ebenso an Stelle der bisherigen Formel zu setzen, wie es mit der ganz analogen Chinonoximformel der Nitrosophenole der Fall war. Schon jetzt scheint es mir, dass der Hauptgrund, der die Chemiker noch an der älteren Ansicht festhalten lässt, die Gewohnheit ist.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

371. Heinrich Goldschmidt: Kryoskopische Versuche.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bekanntlich geht die Umlagerung von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper durch die Salze von aromatischen Aminen besonders glatt und schnell vor sich, wenn man als Lösungsmittel ein aromatisches Amin anwendet. So wird z. B. nach den Versuchen von Nöltning und Witt¹⁾ das *p*-Diazoamidotoluol durch salzaures *p*-Toluidin leicht in Amidoazotoluol verwandelt, wenn man die Reaction in *p*-Toluidinlösung verlaufen lässt, während sie in alkoholischer Lösung nicht vor sich geht. Dieses besondere Verhalten brachte mich auf die Vermuthung, ob sich nicht vielleicht die salzauren Salze der Anilinbasen, die ja in wässriger Lösung Elektrolyte sind, in Aminlösungen gleichfalls in dissociirtem Zustand befinden. Dies konnte sich leicht nachweisen lassen, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmte, welche derartige Salze einerseits, Nichtelektrolyte andererseits in einem aromatischen Amin gelöst hervorrufen. Zu derartigen Versuchen schien am Besten das *p*-Toluidin geeignet, mit welchem bereits Eykman²⁾ gearbeitet hat. Die Moleculardepressionskonstante für *p*-Toluidin ist nach Eykman 51.1. Die bei den Gliedern verschiedener Körperflassen von ihm gefundenen Werthe stimmen zum Theil gut damit überein, zum Theil sind sie erheblich niedriger, so namentlich bei Wasser und einigen aromatischen Säuren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 77.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 497.

Da es mir um die Umwandlung der Diazoamidokörper zu thun war, so habe ich meine Versuche mit solchen Verbindungen ausgeführt, die dabei entweder in Anwendung kommen oder während des Prozesses entstehen, also Diazoamidokörper, Amidoazokörper, aromatische Amine und deren Salze. Ich bin dabei zu dem Resultat gekommen, dass im Gegensatz zu meiner Voraussetzung die Elektrolyte keine grössere Moleculardepression aufweisen, als die Nichteletkolyte. Die beiden Klassen von Körpern unterscheiden sich aber doch sehr wesentlich von einander, indem die Nichteletkolyte Zahlen ergaben, die mit der Eykman'schen gut übereinstimmen, die Elektrolyte hingegen bedeutend niedriger.

Ich verwandte reinstes käufliches *p*-Toluidin. Dieses wurde, um das immer darin enthaltene Wasser zu entfernen, zunächst eine Zeit lang in offenen Schalen unter Umrühren geschmolzen, sodann der Destillation unterworfen.

Zur Anwendung kam Beckmann's Apparat in der zuerst von diesem Forscher angegebenen Form¹⁾.

1. Diazoamidokörper. Diazoamidobenzol:

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.186	0.348	57.7
2.983	0.866	57.6
4.052	1.166	56.6

p-Diazoamidotoluol:

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.400	0.355	57.8
2.577	0.658	57.4

2. Amidoazokörper. *o*-Amidoazotoluol, Schmelzpunkt 118.5°.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.538	0.405	59.2
2.897	0.768	59.6
5.400	1.385	57.6

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 2, 638.

Benzolazo- β -naphtylamin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.031	0.224	53.9
2.690	0.608	55.9
3.429	0.805	57.9
5.016	1.150	56.6
7.582	1.690	55.7

3. Aromatische Amine.

Anilin. 1. Versuch.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.704	0.900	49.5
2.755	1.457	49.2

Anilin. 2. Versuch.

Concentration	Depression	Molecular-depression
3.717	1.930	48.3
5.106	2.630	48.4

 ψ -Cumidin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.416	0.595	56.1
2.708	1.112	55.4
4.361	1.770	54.8

 β -Naphtylamin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.687	0.627	53.2
2.843	1.095	55.2
4.139	1.605	55.2
5.017	1.938	55.2

151*

4. Salze.

Salzaures *p*-Toluidin. 1. Versuch.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.239	0.322	37.3
4.092	0.952	33.4
5.040	1.150	32.8

Salzaures *p*-Toluidin. 2. Versuch.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.702	0.460	38.6
4.050	0.943	33.4

Salzaures Benzylamin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.793	0.490	39.3
3.158	0.812	38.4

Trimethylphenyliumjodid.

Concentration	Depression	Molecular-depression
2.235	0.350	41.2
5.737	0.807	37.0
8.372	1.228	38.6

Salzaures Anilin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.114	0.752	85.4
2.545	1.607	83.2
4.313	2.717	81.6

Salzsauers ψ -Cumidin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
0.914	0.528	99.0
2.569	1.419	94.7
3.991	2.143	94.2

Salzsauers β -Naphthylamin:

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.278	0.673	94.5
3.077	1.603	93.5

Vergleicht man die hier mitgetheilten Werthe, so findet man, dass die Moleculardepressionsconstanten von Diazoamidokörpern, Amidoazokörpern und aromatischen Aminen nahe bei einander liegen und auch mit den von Eykman für manche Verbindungen gefundenen Zahlen fast zusammenfallen. Auffällig ist es, dass Anilin eine kleinere Constante ergiebt, als seine Homologen und β -Naphthylamin. Eykman hat etwas Aehnliches beobachtet. Die Moleculardepression von Phenol in *p*-Toluidin ist kleiner, als die des Thymols.

Die bei den Salzen beobachteten Moleculardepressionen weichen von denen der übrigen untersuchten Verbindungen erheblich ab.

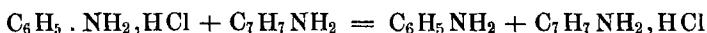
Die drei zuerst angeführten Körper, salzsaueres *p*-Toluidin, salzsaueres Benzylamin und Trimethylphenyliumjodid, zeigen in *p*-Toluidin eine Moleculardepression von ca. 40, also eine viel geringere, als die Nichteletktrolyten. Auch bierfür findet sich in Eykman's Arbeit ein Analogon. Die von ihm in *p*-Toluidinlösung untersuchten aromatischen Säuren zeigen mit Ausnahme der Phtalsäure, für die übrigens nur eine einzige Beobachtung vorliegt, gleichfalls die Depression 40. Nun ist es aber selbstverständlich, dass diese Säuren im *p*-Toluidin nicht als solche, sondern als Toluidinsalze enthalten sind. Diese verhalten sich demnach ebenso, wie das salzsauere *p*-Toluidin¹⁾.

Was nun die drei letzten Salze anbelangt, salzsaueres Anilin, ψ -Cumidin und β -Naphthylamin, so haben diese ganz bedeutend grössere

¹⁾ Ausser bei Säuren fand Eykman die niedrigere Depression noch bei Wasser und bei Phtalsäureanhydrid. Ersteres scheint als Doppelmolekül in der *p*-Toluidinlösung vorhanden zu sein, letzteres dürfte wohl mit dem Toluidin in Reaction getreten sein, unter Bildung von *p*-Tolylphthalaminsäure.

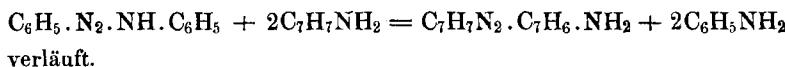
Depressionen ergeben. Die Erklärung hierfür ist sehr einfach. Die Körper sind in *p*-Toluidinlösung nicht beständig. Sie setzen sich mit dem in grossem Ueberschuss vorhandenen Toluidin in der Weise um, dass salzaures *p*-Toluidin und die freie Base entsteht. Diese wirken jedes für sich mit der zugehörigen Depression, so dass die gefundene hohe Depression also die Summe der Depressionen der freien Base und des salzauren Toluidins ist. Ganz genau trifft übrigens dies nicht zu, denn da ein Theil des Lösungsmittels zur Salzbildung verwendet wird, so hat man es mit einer etwas concentrirteren Lösung zu thun, was eine kleine Vergrösserung der Depression zur Folge hat. Andererseits werden auch die Depressionen, welche die beiden Componenten bewirken, dadurch etwas verändert sein, dass die Körper nicht für sich, sondern gemengt in der Lösung sind. Es scheint aber beinahe, wie wenn sich diese beiden Einflüsse compensirten, denn die gefundenen Depressionen sind nahezu gleich der Summe der Depressionen der Componenten. Beim salzauren Anilin wurde bei der ersten Concentration 85.4 gefunden. Für Anilin selbst wurde in verdünnter Lösung 49.5 gefunden, für salzaures β -Naphtylamin 37.3. Die Summe ist 86.8. Der Werth für salzaures β -Naphtylamin ist 94.5. Die Summe der Werthe der beiden Componenten 53.2 und 37.3 ist 90.5.

Wie man aus dem eben Mitgetheilten ersieht, kann man das kryoskopische Verfahren, das ja in der Beckmann'schen Anordnung so leicht ausführbar ist, zum Studium chemischer Vorgänge verwenden. Man erfährt so durch einfache Versuche, dass sich salzaures Anilin und im Ueberschuss vorhandenes *p*-Toluidin nach der Gleichung



umsetzen. Es ergiebt sich weiter, dass auch die Salze höherer Homologen des Anilins das gleiche Verhalten zeigen und ebenso das salzaure β -Naphtylamin. Man sieht ferner, dass salzaures Benzylamin durch überschüssiges *p*-Toluidin nicht zersetzt wird, wie auch das Trimethylphenyliumjodid unverändert bleibt.

Ich habe die Kryoskopie auch benutzt, um den ganzen Process der Umlagerung eines Diazoamidokörpers in einen Amidoazokörper zu studiren, und zwar wählte ich dazu die von Zincke und Jänke¹⁾ angefundene Ueberführung von Diazoamidobenzol in Amidoazotoluol durch salzaures *p*-Toluidin in *p*-Toluidinlösung, ein Process, der nach der Gleichung:



Hierbei zeigte sich deutlich nach dem Eintragen von salzaurem *p*-Toluidin in die Lösung des Diazoamidobenzols eine Gefrierpunkts-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 548.

erniedrigung, die der Abspaltung von 2 Mol. Anilin entsprach. Ferner gelang es, durch Unterbrechen der Reaction vor dem Erreichen der theoretischen Erniedrigung Zwischenprodukte zu fassen, deren Entstehung der Bildung des Amidoazotoluols vorangeht. Ueber diese und ähnliche Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Bardach ausführe, soll später berichtet werden.

Die beim *p*-Toluidin gefundenen Resultate haben mich veranlasst zu untersuchen, ob der hierbei beobachtete Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten auch bei den Lösungen in anderen Aminen wahrnehmbar wird. Ich wählte hierzu das bei 50° schmelzende α -Naphtylamin. Das Arbeiten mit diesem Körper ist recht unangenehm, da das Naphtylamin sehr starke Ueberschmelzung zeigt und dann zu einem zähen Brei erstarrt, dessen Temperatur sehr langsam bis zum Gefrierpunkt ansteigt. Auch muss man, da sich der Körper leicht oxydirt, während des Versuches Kohlensäure durch den Apparat leiten. Ich habe, um die Constante für die Substanz zu finden, bisher nur einen Versuch ausgeführt und zwar mit β -Naphtylamin.

β -Naphtylamin in α -Naphtylamin.

Concentration	Depression	Molecular-depression
1.981	1.323	96.0
3.136	2.084	95.3
5.203	3.413	93.7

Ich versuchte sodann, die Depression des salzauren α -Naphtylamins in α -Naphtylamin festzustellen. Dies scheiterte aber daran, dass sich das Salz zwar im Naphtylamin löste, beim Erstarren des letzteren aber vollständig auskristallisierte, so dass überhaupt keine Änderung des Gefrierpunktes wahrnehmbar war. Ich hoffe, unter Anwendung anderer Substanzen die Depression von Elektrolyten in diesem Lösungsmittel dennoch festzustellen.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.