

silbers — gearbeitet; aus welchem Grunde sie hier denselben Werth fanden, wie bei 448°, kann zur Zeit nicht angegeben werden. —

Nachdem die vorstehende Arbeit vollendet, ersehe ich aus dem kürzlich ausgegebenen Hefte 1 der Comptes rendus¹⁾, dass Roux und Louïse neue Dampfdichtebestimmungen des Aluminiumäthyls vorgenommen haben und aus diesen die Formel $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ ableiten. Ohne eine Kritik dieser Arbeit schon heut auszusprechen, gestatte ich mir doch die Bemerkung, dass ich in derselben einen Beweis für diese Formel nicht erblicke, und dass ich soeben, gemeinsam mit Hrn. Grünwald, mit einer Untersuchung über die Moleculargrösse des Aluminiummethyls beschäftigt bin, die, obwohl noch nicht ganz abgeschlossen, doch schon jetzt mit Sicherheit ergeben hat, dass Moleküle der Formel $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ bei keiner Temperatur existiren.

Victor Meyer.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

120. K. Auwers: Ueber die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode der Moleculargewichts-Bestimmung im chemischen Laboratorium.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem hat Hr. Prof. V. Meyer an dieser Stelle auf die Bedeutung der Raoult'schen Methode der Moleculargewichtsbestimmung hingewiesen, deren Anwendbarkeit gelegentlich einer Untersuchung über die isomeren Benzildioxime erprobt wurde.

Umfassende Untersuchungen, welche früher von Blagden²⁾, Rüdorff³⁾ und Coppet⁴⁾ mit wässerigen Lösungen, in neuester Zeit von Raoult⁵⁾ auch mit einer Reihe von anderen lösenden Medien angestellt worden waren, hatten zur Erkenntniss bestimmter Gesetzmässigkeiten bezüglich des Einflusses geführt, welchen die chemische Natur und die Menge eines gelösten Körpers auf den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels ausüben, und auf dieser Grundlage arbeitete Raoult

¹⁾ Bd. 106, p. 73.

²⁾ Phil. trans. LVIII, 277.

³⁾ Pogg. Ann. CXIV, 63; CXVI, 55; CXLV, 599.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [4] XXIII, 366; XXV, 502; XXVI, 98.

⁵⁾ Ann. chim. phys. [5] XX, 217; XXVIII, 133; [6] II, 66, 93, 99, 115; IV, 401; VIII, 289, 317; Compt. rend. CII, 1307.

eine neue Methode der Moleculargewichtsbestimmung aus. Es hatte sich zunächst ergeben, dass ganz allgemein jede Auflösung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes des lösenden Mediums bewirkt, und ferner, dass diese Depression innerhalb gewisser Grenzen und unter gewissen Bedingungen, auf die weiter unten näher eingegangen werden soll, der Menge des gelösten Stoffes direct, der Menge des Lösungsmittels aber umgekehrt proportional ist.

Bezeichnet man mit C die Depression, welche durch P Gramm Substanz in L Gramm Lösungsmittel hervorgebracht werden, mit A dieselbe Grösse für 1 g Substanz und 100 g Lösungsmittel, so gilt die Gleichung

$$A = \frac{C \cdot L}{P \cdot 100} \quad (1)$$

Multiplicirt man die Grösse A, welche Raoult den Depressionscoëfficienten (coëfficient d'abaissement) der betreffenden Substanz für das betreffende Lösungsmittel nennt, mit dem Moleculargewicht der gelösten Substanz M, so erhält man nach der Gleichung

$$M \cdot A = T \quad (2)$$

die sogenannte »moleculare Depression« des fraglichen Körpers. Für jeden Körper ändert sich der Werth von A, und folglich auch von T mit der Natur des Lösungsmittels; dagegen ergab sich aus den genannten Untersuchungen, besonders denen von Raoult, dass bei Anwendung desselben Lösungsmittels der Werth von T für grosse Klassen chemisch analog zusammengesetzter Stoffe einen constanten, oder doch annähernd constanten Werth annimmt, mit anderen Worten, dass Verbindungen von analoger chemischer Constitution gleiche Moleculardepressionen besitzen.

Raoult fand jedoch noch allgemeinere, umfassendere Gesetzmässigkeiten auf. Berechnet man nämlich nicht die Depression, welche ein Gramm Substanz in 100 Gramm Lösungsmittel hervorruft, also die Grösse A, sondern diejenige Depression, welche durch Auflösung von einem Molekül der betreffenden Substanz in 100 Molekülen des Lösungsmittels bewirkt wird, so erhält man, wenn M, wie früher, das Moleculargewicht des gelösten, M_1 dasjenige des lösenden Körpers ausdrückt, die Gleichung:

$$\frac{M}{M_1} A = \frac{T}{M_1} = T_1 \quad (3)$$

Aus derselben ergibt sich zunächst unmittelbar, dass die neue Grösse T_1 einen constanten Werth besitzt, so lange T constant bleibt. Führt man aber diese Rechnungen für eine Anzahl verschiedener Lösungsmittel durch, so gelangt man zu dem höchst bemerkenswerthen Ergebniss, dass, obwohl die Grösse T, wie erwähnt, von einem Medium

zum anderen ihren Werth ändert, und zwar in erheblichster Weise, die Grösse T_1 dennoch mit grosser Annäherung constant bleibt. Bezeichnet man mit $t_1 t_2 t_3 \dots$ die Werthe von T für eine Anzahl beliebiger Lösungsmittel; mit $m_1 m_2 m_3 \dots$ die Moleculargewichte der letzteren, so gilt mithin:

$$\frac{t_1}{m_1} = \frac{t_2}{m_2} = \frac{t_3}{m_3} = \dots = T_1 = \text{Const.} \quad (4)$$

Der Werth der Constanten schwankt nach den Versuchen von Raoult zwischen 0.59^0 und 0.65^0 und ist im Mittel gleich 0.63^0 zu setzen.

In Worten lautet das Gesetz:¹⁾ Löst man 1 Molekül einer beliebigen Substanz in 100 Molekülen eines beliebigen Lösungsmittels, so wird der Erstarrungspunkt des letzteren um 0.63^0 herabgedrückt. Dieses Gesetz bezeichnet Raoult mit dem Namen des »allgemeinen Gesetzes der Erstarrung« (loi générale de la congélation).

Dieses Gesetz gilt zunächst für das Temperaturintervall $0-80^0$ C., da der Schmelzpunkt aller der von Raoult benutzten Lösungsmittel innerhalb dieser Grenzen lag, während noch zu untersuchen bleibt, ob das Gesetz seine Gültigkeit auch für Medien behält, welche einen höheren oder niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Aber auch innerhalb des bezeichneten Intervalls gilt das Gesetz nicht ausnahmslos. Bei seiner soeben gegebenen Formulirung ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, dass der Werth von T bei gleichbleibendem Lösungsmittel nicht allein innerhalb grosser Körperklassen constant bleibe, wie dies oben als der Wirklichkeit entsprechend angeführt ist, sondern dass diese Constanz überhaupt für alle Körper gelte. Zieht man nur die organischen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, so scheint es in der That eine Reihe von Lösungsmitteln zu geben, welche letzterer Forderung genügen, d. h. sämtliche organische Substanzen zeigen in ihnen die nämliche moleculare Depression. Bei einer Reihe anderer Medien ist die Bedingung wenigstens für die weitaus überwiegende Mehrzahl der Substanzen erfüllt, während eine kleine Menge von Körpern, — regelmässig Alkohole, Phenole und Säuren —, in denselben Depressionen hervorrufen, welche nur etwa halb so gross sind wie die »normalen« der übrigen Substanzen. Ein gänzlich abweichendes Verhalten von allen übrigen untersuchten Lösungsmitteln, die sämtlich in der erwähnten mehr oder weniger vollkommenen Weise dem »allgemeinen Gesetz der Erstarrung« gehorchen, zeigt jedoch das Wasser, das ja auch in vielen anderen Beziehungen eine besondere Stellung einnimmt. Allerdings besitzen, nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen, alle organischen Substanzen in Wasser eine annähernd

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] II, 92.

gleiche moleculare Depression T , allein aus derselben berechnet sich nicht der normale Werth $T_1 = 0.63$, sondern ein Werth, der etwa zwischen 0.92^0 und 1.27^0 schwankt. Noch weniger trifft das allgemeine Gesetz auf wässrige Lösungen anorganischer Substanzen zu, indem bei diesen T für jede Klasse von Salzen einen besonderen Werth annimmt. Das Verhalten anorganischer Stoffe in anderweitigen Medien ist noch zu wenig untersucht, um eine sichere Beurtheilung zu gestatten.

Bezüglich der Erklärung, welche Raoult von diesen Abweichungen zu geben versucht, sowie bezüglich der theoretischen Speculationen, die er an seine Untersuchungen knüpft, sei auf die Originalarbeiten verwiesen; aus dem Angeführten geht zur Genüge hervor, dass die Gültigkeit des höchst interessanten Raoult'schen Gesetzes, so ausgedehnt dieselbe auch ist, doch keine so vollkommene ist, dass das Gesetz direct in dieser Form als Grundlage für Moleculargewichtsbestimmungen dienen könnte. Für letzteren Zweck wird man vielmehr immer, wie dies Raoult auch angeht, zunächst durch Versuche mit Substanzen von bekanntem Moleculargewicht den Werth der molecularen Depression T für eine bestimmte Körperklasse und ein bestimmtes Lösungsmittel feststellen: ist dies geschehen, so findet man das Moleculargewicht jeder beliebigen Substanz, die der nämlichen Körperklasse angehört, indem man experimentell für sie die Grösse A bestimmt und mit dem gefundenen Werthe in T dividirt:

$$M = \frac{T}{A}. \quad (5)$$

Soviel über das Princip der Methode. Bemerkt sei noch an dieser Stelle, dass Raoult bei der Untersuchung von etwa 150 organischen Verbindungen nur zweimal zu Ergebnissen gelangte, die mit der gebräuchlichen Formulirung der Körper in Widerspruch steht: für Jodoform und Morphin findet er nämlich die Moleculargewichte doppelt so gross, als dieselben allgemein angenommen werden.

So allgemein die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode der Theorie nach sein sollte, so ist dieselbe doch in Wirklichkeit einer gewissen Beschränkung unterworfen und an eine Reihe von Bedingungen gebunden, die in der Praxis wohl berücksichtigt werden müssen und einige Schwierigkeiten verursachen können, zumal wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit mit verhältnissmässig geringen Substanzmengen Moleculargewichtsbestimmungen vorzunehmen, wie dies häufig bei praktisch chemischen Arbeiten der Fall zu sein pflegt. Ohne auf die Einzelheiten der Raoult'schen Untersuchungen einzugehen, mögen hier einige Betrachtungen darüber Platz finden, in wie weit sich die Methode für die Zwecke des Laboratoriums verwerthen lässt, sowie einige Bemerkungen über die Form, in der sie vortheilhaft angewendet

werden kann; hierbei soll der Einfachheit halber ausschliesslich die Bestimmung der Moleculargrösse organischer Verbindungen berücksichtigt werden.

Die erste Bedingung für die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode ist die, dass zwischen der gelösten Substanz und dem lösenden Körper keine chemische Wirkung stattfindet. Ausgenommen sind hierbei die Fälle, in denen die gedachte Wirkung sich auf ein einfaches Zusammentreten der beiden Körper nach bekannten Gewichtsverhältnissen beschränkt, wie z. B. bei der Auflösung eines der Hydratbildung fähigen Körpers in Wasser, oder einer organischen Base in Eisessig u. s. w. Man hat in diesen Fällen nur die Menge l des Lösungsmittels, welche von den P g gelöster Substanz fixirt werden, entsprechend in Rechnung zu bringen, wodurch die Gleichung 1) in die Form

$$A = \frac{c \cdot (L - l)}{(P + l) \cdot 100} \quad (6)$$

übergeht.

Kaum minder wichtig für das Gelingen einer Bestimmung ist eine passende Concentration der Lösung, da nach Raoult die Gleichungen 1) und 2) nur für stark verdünnte Lösungen gelten, während jedoch andererseits die Verdünnung im allgemeinen auch nicht unter ein gewisses Maass herabsinken darf. Dieser Punkt verlangt besondere Aufmerksamkeit, da er sonst leicht Veranlassung zu gänzlich falschen Bestimmungen geben kann. Auch ist derselbe geeignet, in vielen Fällen erhebliche praktische Schwierigkeiten zu schaffen; um dieselben zu verstehen, muss man auf die Natur der hauptsächlichsten, zur Verwendung gelangenden Lösungsmittel und die einzelnen Werthe der molecularen Depression T für dieselben etwas näher eingehen.

Als lösende Mittel benutzte Raoult im Laufe seiner Untersuchungen Wasser (Erstarrungspunkt 0°), Benzol (4.96°), Nitrobenzol (5.28°), Aethylenbromid (7.92°), Ameisensäure (8.52°), Essigsäure (16.75°), Thymol (48.55°) und Naphtalin (80.10°). Zu allgemeinerer Anwendung empfehlen sich von denselben nur Wasser, Benzol und Eisessig, für welche Raoult auch das Verhalten der einzelnen Körperklassen und die entsprechenden Werthe von T am genauesten untersucht hat.

Prüft man den Werth der drei letztgenannten Lösungsmittel für die hier in Rede stehenden Zwecke, so ergibt sich sofort, dass das Wasser im allgemeinen denselben am wenigsten entsprechen wird. Schou der Umstand, dass die Zahl der organischen Verbindungen, die in Wasser hinreichend löslich sind, eine relativ geringe ist, wird einer ausgedehnteren Anwendung des Wassers hinderlich sein und dieselbe vornehmlich auf die Bestimmung der Moleculargewichte von Säuren, Alkoholen und Phenolen beschränken. Wichtiger ist jedoch folgender

Punkt. Raoult schreibt im allgemeinen vor, zu jeder Bestimmung etwa 100 g Lösungsmittel zu verwenden, damit die Erstarrungstemperatur genügend lange Zeit constant bleibt, und die Concentration so zu wählen, dass die Depression etwa 1° beträgt. Jedenfalls darf der Werth von C (direct beobachtete Depression), wenn man mit wässrigen Lösungen arbeitet, nicht unter 0.5° sinken, da unterhalb dieser Grenze wässrige Lösungen nach den Untersuchungen von Raoult nicht mehr dem allgemeinen Gesetze folgen, sondern die Depressionen regellos zu- und abnehmen. Da nun ferner für Lösungen organischer Substanzen in Wasser nach Raoult T den Werth 19 besitzt, so ergibt eine einfache Rechnung, dass man, um nur die erwähnte unbedingt erforderliche Depression von 0.5° bei normaler Verdünnung hervorzurufen, bereits 2.5—3 g einer Substanz bedarf, deren Moleculargewicht etwa 100 beträgt, 5 bis 6 g Substanz, wenn dasselbe in der Nähe von 200 liegt, wenigstens 8 g bereits, wenn dasselbe auf 300 steigt und sofort. Es würden daher in der Mehrzahl der Fälle Quantitäten von Substanz zu einer Moleculargewichtsbestimmung erforderlich sein, wie sie sich oft nur schwer, und vielfach überhaupt nicht werden beschaffen lassen. Hierzu kommt noch, dass bei wässrigen Lösungen der Einfluss der Hydratbildung die Resultate des Experimentes oft sehr störend beeinflusst. Allerdings kann derselbe, wie bereits erwähnt, durch Rechnung beseitigt werden, aber nur, wenn die Anzahl der im gegebenen Falle gebundenen Wassermoleküle genau bekannt ist. Nun kann man aber bei vielen Körpern, selbst wenn man deren Krystallwassergehalt im festen Zustand kennt, nicht angeben, wieviel Wasser sie in Lösung bei einer bestimmten Temperatur und Concentration gebunden haben, und einem neu entdeckten Körper gegenüber befindet man sich immer in dieser Lage. Allerdings lässt sich die Methode auch in diesen Fällen anwenden, jedoch darf man sich nie mit einer Bestimmung begnügen, wie dies in anderen Fällen wohl genügen kann, sondern man ist genöthigt, wie Raoult angiebt, eine Reihe von Beobachtungen mit verschiedenen stark concentrirten Lösungen anzustellen und auf Grund der dabei gewonnenen Ergebnisse gewisse Curven zu construiren, aus deren Verlauf man dann den gesuchten wahren Werth der Depression und damit das Moleculargewicht ableiten kann. Führt auch dies Verfahren schliesslich zu brauchbaren Zahlen, so ist die dadurch bedingte Complication der Methode doch unverkennbar. So interessant auch daher von anderen Gesichtspunkten aus gerade die Untersuchungen wässriger Lösungen sind, so wird doch die Anwendung von Wasser als Lösungsmittel bei den hier in Betracht kommenden, praktischen Bestimmungen sich meist nicht empfehlen.

Bedeutend günstiger liegen die Verhältnisse beim Benzol. Für dieses Medium beträgt nach Raoult die moleculare Depression etwa 49 für alle organischen Substanzen, welche weder Säuren noch Alko-

hole noch Phenole sind; von letzteren ist die Pikrinsäure ausgenommen, für welche gleichfalls $T = 49$ gilt. Zwar treten bei Anwendung des Benzols als Lösungsmittel die Gesetzmässigkeiten in den Depressionen gleichfalls erst dann als solche klar hervor, wenn die Erniedrigung des Erstarrungspunktes wenigstens etwa 0.5° beträgt, allein der höhere Werth von T gestattet diese Depression mit weit geringeren Substanzmengen hervorzurufen als bei wässrigen Lösungen, nämlich mit 1 bezw. 2—2.5 bezw. 3—3.5 g Substanz, wenn das Moleculargewicht derselben 100, bezw. 200, bezw. 300 beträgt. Wird man mithin in vielen Fällen Benzol mit gutem Erfolge als Lösungsmittel bei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode anwenden können, so liegt doch ein wesentlicher Uebelstand darin, dass man bei Lösungen von Alkoholen, Phenolen und Säuren nicht mehr auf richtige Resultate rechnen kann. Allerdings giebt Raoult für diese Substanzen den Werth der molecularen Depression zu 25 an als Mittelwerth, aber wenn derselbe auch für eine Reihe von diesen Körpern annähernd zutrifft, so weichen doch die Werthe für die höheren Alkohole, für Phenol selbst u. s. w. von jener Grösse so beträchtlich ab, dass sich die Methode in diesen Fällen als unzureichend erweist. Ueberdies ist es klar, dass der erwähnte Umstand ein Gefühl der Unsicherheit auch in solche Untersuchungen trägt, bei denen man es mit Körpern zu thun hat, welche jenen Gruppen nahe stehen.

Bei weitem der Vorzug vor den genannten Lösungsmitteln gebührt dem Eisessig. Erstens kann man infolge seines hohen Erstarrungspunktes mit ihm bei Temperaturen arbeiten, die von der mittleren Zimmertemperatur wenig oder gar nicht abweichen. Ferner scheint der Eisessig nach den Ergebnissen der Raoult'schen Untersuchungen sich ohne Ausnahme bei allen organischen Körpern anwenden zu lassen — natürlich immer vorausgesetzt, dass dieselben in ihm genügend löslich sind, und von ihm nicht chemisch angegriffen werden. Raoult fand nämlich für alle von ihm in essigsaurer Lösung untersuchten Substanzen die moleculare Depression annähernd gleich 39, so dass dieses Lösungsmittel dem Raoult'schen Gesetz vollkommen gehorcht. Hierzu kommt, dass es im allgemeinen nicht nöthig ist, den Eisessig für diese Bestimmungen absolut wasserfrei anzuwenden. Für den Fall, dass der zu untersuchende Körper sehr hygroskopisch ist, wird dann freilich der erste Versuch ein fehlerhaftes Resultat ergeben, da die Substanz das im Eisessig enthaltene Wasser, dessen Menge natürlich immer nur sehr gering sein darf, bindet und in Folge davon die Depression des Erstarrungspunktes zu gering ausfällt. Setzt man aber jetzt zu der Lösung eine neue Menge Substanz, so wird nunmehr der Erstarrungspunkt in normaler Weise erniedrigt werden. Nur bei der Untersuchung von Substanzen, welche durch Wasser eine Zersetzung erleiden, muss der Eisessig gänzlich von demselben befreit werden.

Was den Eisessig aber ganz besonders für die fraglichen Bestimmungen geeignet erscheinen lassen muss, ist die Thatsache, dass, wie schon Raoult vermuthete, bei Lösungen von Substanzen in diesem Medium die Depressionen nicht erst, wenn dieselben wenigstens 0.5° betragen, anfangen normal zu werden, sondern dass solche Lösungen bereits von den kleinsten Erniedrigungen des Erstarrungspunktes an dem Raoult'schen Gesetze folgen. Die weiter unten mitgetheilten Versuche sind absichtlich so angestellt worden, dass die Depressionen sehr gering blieben — mit einer Ausnahme kleiner als 0.3° — um die Richtigkeit jener Behauptung zu beweisen. Durch diesen glücklichen Umstand ist die Möglichkeit einer weit ausgedehnteren Anwendung der Raoult'schen Methode gegeben, als es sonst der Fall sein würde, da man in Folge desselben auch von solchen Substanzen das Moleculargewicht nach dieser Methode bestimmen kann, von denen man sich nur verhältnissmässig wenig verschaffen kann, oder die wegen geringer Löslichkeit nur sehr geringe Depressionen hervorzurufen vermögen. Nach alledem empfiehlt es sich, für Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, wo es nur immer zugänglich ist, in erster Linie Eisessig als Lösungsmittel zu benutzen.

Was die Schärfe der Resultate anlangt, die man mit der Raoult'schen Methode zu erreichen vermag, so ist dieselbe wesentlich durch zwei Punkte bestimmt: erstens durch die Strenge, in der das Raoult'sche Gesetz überhaupt gültig ist, und zweitens durch den Grad der Genauigkeit, mit dem man den Erstarrungspunkt der Lösungen zu bestimmen vermag.

Aus der ersteren Bedingung ergibt sich ohne weiteres, dass man im allgemeinen mit der Raoult'schen Methode keine absolut genauen Werthe für die Moleculargewichte, sondern nur Näherungswerthe erhalten wird, da der Werth der molecularen Depression für kein Lösungsmittel eine wirklich constante Grösse ist, sondern in allen Fällen gewissen Schwankungen unterworfen ist. Für Eisessig z. B., um den es sich hier in erster Linie handelt, liegt, wie bereits erwähnt, der Werth der molecularen Depression in der Mehrzahl der Fälle nahe bei 39, so dass dieser Werth als der normale anzusehen ist. Jedoch kommen häufig auch abweichende Werthe vor, die sich zwischen den Grenzen 36 und 40 bewegen; in ganz vereinzelt Fällen sinkt sogar der Werth von T bis auf 35 und steigt andererseits bis auf 43. Handelt es sich nun darum, das Moleculargewicht aus der beobachteten Depression zu berechnen, so wird man dazu in allen Fällen den Mittelwerth $T = 39$ benutzen, die grössere oder geringere Uebereinstimmung des gefundenen Moleculargewichtes mit dem wirklichen hängt also davon ab, wie weit der wahre Werth der molecularen Depression der betreffenden Substanz sich diesem Mittelwerthe nähert

oder von ihm abweicht. Die absolute Grösse des Fehlers, den man bei dieser Berechnung machen kann, ist bedingt durch die Grösse des zu bestimmenden Moleculargewichtes und kann nach dem eben Gesagten in den äussersten Fällen bis etwa 10 pCt. desselben betragen.

Ein Beispiel wird dies deutlicher machen. Bei einer, als fehlerfrei angenommenen, Bestimmung habe man eine Depression C beobachtet, aus der sich der Werth

$$A = 0.390$$

berechnet. (A = Depression für 1 g Substanz und 100 g Eisessig.) Hieraus ergibt sich

$$M = \frac{T}{A} = \frac{39}{0.39} = 100.$$

Besitzt die betreffende Substanz nun wirklich den für die Rechnung angenommenen Werth der molecularen Depression $T = 39$, so wird in diesem Falle das gefundene Moleculargewicht mit dem wirklichen genau übereinstimmen. Gehört dagegen die Substanz zu denjenigen, bei welchen jener Werth 35 bzw. 43 beträgt, so würde sich in Wirklichkeit aus der gefundenen Depression das Moleculargewicht

$$M = \frac{35}{0.39} = 90$$

beziehungsweise

$$M = \frac{43}{0.39} = 110$$

berechnen. Der oben aus dem Versuch abgeleitete Werth würde also in diesem Falle um ± 10 von dem wirklichen abweichen.

Sei in einem anderen Falle der Werth

$$A = 0.0975$$

gefunden worden, so würde sich daraus in gleicher Weise das Moleculargewicht 400 ergeben, während man bei Anwendung der Grenzwerte von T zu den Zahlen 360 bzw. 440 gelangen würde. In diesem Falle könnte also der absolute Fehler ± 40 betragen. In Wirklichkeit sind diese extremen Fälle wie bemerkt sehr selten, besonders kommen Werthe von T , die erheblich höher als 39 sind, nach den Raoult'schen Beobachtungen nur in geringer Anzahl vor, während allerdings die beträchtlich niedrigeren Werthe 35—37 ziemlich häufig auftreten. Man wird daher bei Anwendung der Raoult'schen Methode, immer fehlerfreie Bestimmungen vorausgesetzt, nur ausnahmsweise erheblich zu niedrige Werthe für die gesuchten Moleculargewichte finden, während es keine Seltenheit sein wird, dass dieselben bis zu 7 oder 8 pCt. zu hoch ausfallen.

In zweiter Linie hängt, wie bemerkt, die Richtigkeit der Resultate wesentlich von einer sehr genauen Bestimmung der Er-

starrungspunkte ab. Der Einfluss, welchen ein bestimmter Fehler bei dieser Bestimmung auf die Ergebnisse ausüben kann, richtet sich natürlich nach der absoluten Grösse der zu beobachtenden Depression. Zur leichteren Beurtheilung dieses Punktes sind im Folgenden die Werthe der Grösse A, also die Depressionen, welche man bei Anwendung von 1 g Substanz und 100 g Eisessig erhält, für eine Anzahl von Substanzen mit verschiedenem Moleculargewicht zusammengestellt; die einzelnen Werthe sind gleichzeitig für die Grenzwerte und den Mittelwerth von T berechnet.

	M = 100	M = 200	M = 300	M = 400
T = 35	0.350	0.175	0.117	0.0875
T = 39	0.390	0.195	0.130	0.0975
T = 43	0.430	0.215	0.143	0.1075

Man sieht aus dieser Tabelle z. B., dass bei Anwendung von 1 g Substanz ein Fehler von 0.02° in der Bestimmung des Erstarrungspunktes, so lange das Moleculargewicht der Substanz kleiner als 200 ist, innerhalb der Fehlergrenzen bleibt, welche durch die Schwankungen des Werthes T gegeben sind; bei höheren Moleculargewichten jedoch über dieselben hinausgeht. In der Praxis wird es sich empfehlen, die Depressionen womöglich 0.5° übersteigen zu lassen, — die dazu nöthigen Mengen der verschiedenen Substanzen lassen sich leicht mittelst der kleinen Tabelle annähernd berechnen — da in diesen Fällen ein Fehler von ein paar hundertel Graden keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat auszuüben vermag; auch in den Fällen, in denen die Depression nur $0.2 - 0.5^{\circ}$ beträgt, kann es als genügend angesehen werden, wenn der Erstarrungspunkt bis auf $\pm 0.02^{\circ}$ genau bestimmt ist. Wenn die zu beobachtende Depression noch geringer ist, z. B. nur 0.1° , wie dies manchmal der Fall sein wird, wenn die Bestimmungen mit geringen Mengen hochmolecularer oder schwer löslicher Substanzen auszuführen sind, so wird man allerdings suchen müssen, die Genauigkeit der Temperaturbestimmung bis auf 0.01° zu treiben, jedenfalls aber, wenn ersteres nicht möglich ist, durch eine grössere Reihe von Bestimmungen sich einen von zufälligen Beobachtungsfehlern befreiten Werth zu verschaffen.

Raoult bediente sich für seine Untersuchungen eines Thermometers, welches in $\frac{1}{50}$ Grade getheilt war, und an dem ein Centigrad eine Länge von etwa 30 cm besass. Natürlich war die Benutzung eines so kostbaren Instrumentes, wenn es eine allgemeinere Anwendung der Methode galt, ausgeschlossen, auch wäre es für die in Rede stehenden Zwecke nutzlos, die Depressionen mit dieser äussersten Genauigkeit zu bestimmen, da es sich ja nicht, wie bei den Arbeiten von

Raoult, darum handelt, den Werth der molecularen Depression T für jede einzelne Substanz mit der denkbar grössten Schärfe zu bestimmen, sondern umgekehrt mit Hülfe eines Mittelwerthes von T Näherungswerthe von Moleculargewichten zu finden.

Es war nun die Frage, ob es gelingen würde, mit einfachen Mitteln, wie sie in jedem Laboratorium zur Verfügung stehen, die Erstarrungspunkte von Lösungen mit der genügenden, weiter oben gekennzeichneten Schärfe zu bestimmen.

Während bei Ausführung der diesbezüglichen Versuche, für welche ohne Ausnahme Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde, im allgemeinen die Vorschriften von Raoult¹⁾ befolgt wurden, erwies sich in einem Punkte eine Abänderung des Verfahrens als nöthig. Neben seinen erwähnten vortrefflichen Eigenschaften besitzt nämlich der Eisessig die unangenehme, mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzuziehen, wodurch sein Erstarrungspunkt stetig herabgedrückt wird. Dieser Umstand war sehr störend, da es wünschenswerth erschien, jede Bestimmung zur Controle mehrfach zu wiederholen. Raoult, der mit offenen Gefässen arbeitete, benutzte, auch bei Anwendung anderer Lösungsmittel, für jede neue Bestimmung neue Quantitäten von Lösungsmittel und Substanz. Da sich hierdurch jedoch der Verbrauch an Eisessig und Substanz in erheblichster Weise steigert, so wurde versucht, diesem Uebelstande dadurch abzuhelpfen, dass statt des offenen Gefässes ein verschlossenes angewandt und überhaupt für möglichsten Ausschluss der Feuchtigkeit Sorge getragen wurde, um so eine mehrfache Anwendung derselben Lösung statthaft zu machen.

Der Apparat erhielt zu diesem Zwecke die Form, wie sie durch nebenstehende kleine Skizze erläutert wird, für deren gütige Herstellung ich Hrn. Dr. Demuth zu bestem Danke verpflichtet bin. Der untere Theil eines Glasmantels, wie er zur Umhüllung von Dampfdichteapparaten dient, wird abgesprengt, und dieses Gefäss, etwa 4.5—5 cm weit und 13—16 cm hoch, durch einen vierfach durchbohrten Korkstopfen²⁾ verschlossen. In die mittlere Bohrung wird das Thermometer eingesetzt, und zwar so tief, dass seine Kugel sich in der Mitte der Flüssigkeit befindet. Hinter dem Thermometer befindet sich eine Röhre mit Chlorcalcium, um die bei der Abkühlung des Apparates einströmende Luft zu trocknen. In der Bohrung A steckt eine kurze, weite Glasröhre, die ihrerseits durch einen kleinen Kork verschlossen ist: diese Röhre wird nur geöffnet, wenn durch sie ein Krystall von

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] II, 93 ff.

²⁾ Da Korkstopfen von dieser Grösse ziemlich porös zu sein pflegen, wird es sich im allgemeinen mehr empfehlen, Gummistopfen mit genau ausgebohrten Bohrungen zu verwenden.

zu bringen; nöthigenfalls kann die Ablesung auch mit einem Fernrohr geschehen, was anfangs zur Controle der directen Ablesungen häufig ausgeführt wurde. Die Körperwärme des in grosser Nähe befindlichen Beobachters kann keinen merklichen Einfluss auf die Angaben des Thermometers ausüben, da nach den Beobachtungen von Raoult, selbst wenn die Temperatur der Gesamtumgebung des Apparates während des Erstarrungsprocesses um 20° geändert wird, die Differenzen in den Angaben nie mehr als 0.01° betragen. Der mögliche Fehler der Ablesung betrug etwa 0.005 — 0.01° ; hierzu konnte noch ein möglicher Fehler der Theilung treten, dessen Betrag zwar nicht genau bekannt war, der jedoch etwa eben so hoch geschätzt werden durfte. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes konnte also, was die beiden erwähnten Fehlerquellen anlangt, im ungünstigsten Falle bis zu $\pm 0.02^{\circ}$ fehlerhaft ausfallen. Dass dieser Fehler als durchaus nicht unerheblich zu bezeichnen ist, zumal bei den sehr geringen Depressionen, um die es sich in den vorliegenden Fällen handelte, ergibt sich aus den weiter oben angestellten Betrachtungen. Indessen konnte dieser Fehler doch erst durch das Hinzutreten weiterer in gleichem Sinne wirkender Fehlerquellen das Ergebniss einer Bestimmung so stark beeinflussen, dass auf Grund derselben eine Entscheidung zwischen einfacher Formel und Multiplum nicht hätte möglich sein sollen. Ferner durfte angenommen werden, dass diese extremen Fälle nur äusserst selten vorkommen, der durchschnittliche Fehler vielmehr $\pm 0.01^{\circ}$ nicht übersteigen würde, und endlich wurden auch jedesmal eine Reihe von Controlbestimmungen angestellt, um etwaige Fehler der Einzelbestimmungen möglichst auszugleichen. Unter diesen Umständen konnte ein Thermometer der erwähnten Art auch für die in Frage stehenden Versuche mit ihren geringen Depressionen als ausreichend erachtet werden. Jedenfalls ist aber, falls man nicht in der Lage ist, geprüfte Thermometer mit feinerer und weiterer Theilung zu benutzen, auf eine möglichst genaue Ablesung des Thermometers das grösste Gewicht zu legen, da schon eine verhältnissmässig kleine Ungenauigkeit hierbei den Werth einer Bestimmung gänzlich illusorisch machen kann.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. In das Gefäss wurden etwa 100 g Eisessig abgewogen — es genügt bis auf zehntel Gramme zu wägen — und darauf der Apparat in ein grosses Becherglas mit Wasser gesenkt, dessen Temperatur sich etwa 1 bis 2° unter der jedesmaligen Erstarrungstemperatur befand, also im Mittel etwa 14° betrug. Unter beständigem Rühren wurde der Eisessig langsam bis etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Grad unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt, und darauf durch einen eingeworfenen Krystall die Erstarrung eingeleitet. Zunächst sank der Quecksilberfaden noch um 2—3 zehntel

Grade, darauf stieg er erst rasch, dann langsamer, um nach kurzer Zeit seinen höchsten Stand zu erreichen, auf dem er lange Zeit unbeweglich verharrte; danach begann er äusserst langsam zu sinken. Während der ganzen Operation wurde das Rührwerk bewegt. Man braucht das Sinken des Quecksilbers nicht abzuwarten, sondern kann den Versuch unterbrechen, sobald man sicher ist, dass sich die Kuppe des Quecksilbers fest eingestellt hat. Dieser höchste Stand des Thermometers wurde nach Raoult als der wahre Erstarrungspunkt angenommen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Apparat auf ein Wasserbad gesetzt, doch so, dass er nicht von den Dämpfen umspült werden konnte; der Eisessig, von dem nur ein kleiner Theil erstarrt war, wieder völlig aufgethaut, und nun sofort die zweite Bestimmung des Erstarrungspunktes des Eisessigs in der nämlichen Weise wie die erste vorgenommen, und so fort. Hierbei zeigte es sich, dass der fragliche Punkt in der Regel bei der zweiten Bestimmung gegenüber der ersten um 0.01° , 0.02° , auch 0.03° herabgedrückt war; in einigen Fällen zeigte sich auch bei der dritten Bestimmung eine nochmalige kleine Depression gegenüber der zweiten, die jedoch nie mehr als 0.005° betrug. In anderen Fällen ergaben die beiden ersten Bestimmungen denselben oder fast denselben Werth für den Erstarrungspunkt, alsdann trat die stärkere Depression bei der dritten Bestimmung auf. In allen Fällen ergab jedoch meist die dritte, spätestens die vierte Bestimmung einen Werth, der nun bei allen weiteren zur Controle unternommenen Bestimmungen sich als völlig constant erwies. Es mag dahin gestellt bleiben, wie diese anfänglichen Unregelmässigkeiten zu erklären sind, bei denen jedenfalls die Feuchtigkeit, die zu Anfang jeder Versuchsreihe an den Wänden des Apparates und im Innern des Ballons haftet, eine wesentliche Rolle spielt: aus der Thatsache ergab sich die praktische Regel, nie früher Substanz in den Apparat zu bringen, bevor nicht der Eisessig einen constanten Erstarrungspunkt zeigte. Sobald dies der Fall war, wurde eine abgewogene Menge Substanz — es genügt, bis auf Milligramme zu wägen — in den Apparat gebracht, durch Rühren aufgelöst, nöthigenfalls unter gleichzeitigem, gelindem Erwärmen, und darauf wie beim reinen Eisessig in der Regel dreimal hintereinander der Erstarrungspunkt des Gemisches bestimmt. Die erhaltenen Werthe zeigten zwischen der ersten und dritten Bestimmung eine Differenz von höchstens 0.01° . Hierauf wurde eine neue Menge Substanz zugegeben, und abermals in der Regel drei Versuche angestellt, die mit derselben Annäherung unter einander übereinstimmten. Bei dieser zweiten Reihe von Versuchen wurden sämmtliche Depressionen auf den Erstarrungspunkt bezogen, der sich bei der letzten Bestimmung der ersten Reihe ergeben hatte. Was die Zeit anlangt, die diese Versuche in Anspruch nahmen, so erforderte eine einzelne Bestimmung etwa 10 Minuten;

eine ganze Reihe von gewöhnlich 11 zusammengehörigen Bestimmungen liess sich mit den dazu nöthigen Vorbereitungen und Wägungen bequem in 3—4 Stunden auszuführen.

Für die Versuche wurden verwandt:

erstens Naphtalin und Pikrinsäure, zwei Substanzen, die schon Raoult untersucht hatte, um zu prüfen, welche Annäherung an die Raoult'schen Werthe sich mit dem benutzten Apparate erzielen lassen würde;

zweitens Acetanilid und Benzil, um die Anwendbarkeit der Methode auf zwei noch nicht untersuchte Körper zu erproben; endlich

drittens die beiden Diacetylverbindungen der Diphenylglyoxime, deren fragliche Isomerie oder Polymerie den Anlass zur Anwendung der Raoult'schen Methode gegeben hatte.

Im Folgenden sind die Resultate der einzelnen Versuchsreihen zusammengestellt; in den Tabellen bedeutet:

E den Erstarrungspunkt der Lösungen,

C die beobachtete Depression,

A die für 1 g Substanz und 100 g Eisessig berechnete Depression,

M das daraus berechnete Moleculargewicht.

Alle Zahlen sind mit Hülfe des Werthes $T = 39$ berechnet. Zur Beurtheilung der Genauigkeit der gefundenen Werthe von A sind die Werthe dieser Grösse für das halb so grosse und das doppelt so grosse Moleculargewicht beigefügt, auch wenn diesen Grössen keine theoretisch mögliche Verbindung entspricht. Bemerket sei noch, dass keine besonders ausgewählten, sondern die gesammten angestellten Versuche mitgetheilt werden.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. $M = 128$.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.100° .

Angewandt: 1.7865 g Naphtalin in 101.0 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.595 ^o	0.505	0.286	136
	15.595 ^o	0.505	0.286	136
	15.595 ^o	0.505	0.286	136
			<u>0.286</u>	<u>136</u>

Zugesetzt: 0.7937 g Naphtalin.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.380 ^o	0.215	0.274	142
	15.380 ^o	0.215	0.274	142
	15.380 ^o	0.215	0.274	142
			<u>0.274</u>	<u>142</u>

	Berechnet für			Gefunden	Raoult'scher
	M = 64	M = 128	M = 256	im Mittel	Werth
A	0.609	0.305	0.152	0.280	0.306
		Theorie		Mittel	der Versuche
		M 128		139	

Pikrinsäure, $C_6H_3N_3O_7$. M = 229.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.125°.

Angewandt: 0.8510 g Pikrinsäure in 98.35 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.980°	0.145	0.168	233
	15.975°	0.150	0.173	225
	15.975°	0.150	<u>0.173</u>	<u>225</u>
			0.171	228

Zugesetzt: 0.9699 g Pikrinsäure.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.800°	0.175	0.177	220
	15.800°	0.175	0.177	220
	15.800°	0.175	<u>0.177</u>	<u>220</u>
			0.177	220

	Berechnet für			Gefunden	Raoult'scher
	M = 114.5	M = 229	M = 458	im Mittel	Werth
A	0.341	0.170	0.085	0.174	0.177
		Theorie		Mittel	der Versuche
		M 229		224	

Acetanilid, C_6H_5NO . M = 135.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.310°.

Angewandt: 1.2253 g Acetanilid in 104.7 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.020°	0.290	0.248	157
	15.010°	0.300	0.256	152
	15.010°	0.300	<u>0.256</u>	<u>152</u>
			0.253	154

Zugesetzt: 1.0423 g Acetanilid.

Gefunden:

	E	C	A	M
	14.765°	0.245	0.246	158
	14.765°	0.245	0.246	155
	14.760°	0.250	<u>0.251</u>	<u>155</u>
			0.248	157

	Berechnet für			Gefunden
	M = 67.5	M = 135	M = 270	im Mittel
A	0.578	0.269	0.144	0.251
	Theorie		Mittel der Versuche	
	M	135		156

Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$. M = 210.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.075°.

Angewandt: 1.4673 g Benzil in 100.6 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.800°	0.275	0.189	207
	15.795°	0.280	0.192	203
	15.795°	0.280	0.192	203
			<u>0.191</u>	<u>204</u>

Zugesetzt: 0.8008 g Benzil.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.645°	0.150	0.188	207
	15.645°	0.150	0.188	207
	15.640°	0.155	0.195	200
			<u>0.190</u>	<u>205</u>

	Berechnet für			Gefunden
	M = 105	M = 210	M = 420	im Mittel
A	0.371	0.186	0.092	0.1905
	Theorie		Mittel der Versuche	
	M	210		205

Diacetylverbindung des α -Diphenylglyoxims,

$C_{18}H_{16}N_2O_4$. M = 324.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.900°.

Angewandt: 1.5350 g Substanz in 104.3 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.735°	0.165	0.112	348
	15.725°	0.175	0.119	328
	15.725°	0.175	0.119	328
			<u>0.117</u>	<u>333</u>

Versuche mit einer concentrirten Lösung konnten in diesem Falle nicht gemacht werden, da nach Zusatz von weiteren 0.3 g Substanz der Körper sich wegen seiner geringen Löslichkeit beim Abkühlen der Lösung bereits wieder auszuscheiden begann.

	Berechnet für			Gefunden
	M = 162	M = 324	M = 648	im Mittel
A	0.241	0.120	0.060	0.117
	Theorie		Mittel der Versuche	
M	324		333	

Diacetylverbindung des β -Diphenylglyoxims,
 $C_{18}H_{16}N_2O_4$. M = 324.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.840°.

Angewandt: 1.1338 g Substanz in 97.4 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.700°	0.140	0.120	324
	15.700°	0.140	0.120	324

Zugesetzt: 0.6265 g Substanz.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.620°	0.080	0.124	313
	15.620°	0.080	0.124	313

	Berechnet für			Gefunden
	M = 162	M = 324	M = 648	im Mittel
A	0.241	0.120	0.060	0.122
	Theorie		Mittel der Versuche	
M	324		320	

Man ersieht aus den angeführten Versuchen, dass im Allgemeinen schon eine einzige Bestimmung genügt, um einen brauchbaren Werth für das gesuchte Moleculargewicht zu erhalten. Immerhin wird es stets angezeigt sein, auch bei Benutzung feinerer Thermometer mindestens einen Controlversuch, und zwar mit einer concentrirteren Lösung anzustellen, da mancherlei Einflüsse, wie z. B. Hygroskopicität des zu untersuchenden Körpers und andere mehr, gerade die erste Bestimmung ungünstig beeinflussen können.

Selbstverständlich wird es wesentlich zur Erleichterung und Verschärfung der Bestimmungen beitragen, wenn man in der Lage ist, Thermometer mit genauerer und weiterer Theilung anzuwenden als das im vorliegenden Falle benutzte besass. Für eine häufigere Anwendung der Raoult'schen Methode dürfte es sich daher empfehlen, besondere Thermometer anfertigen zu lassen, welche ähnlich wie die Fieberthermometer nur wenige, in der Nähe des Erstarrungspunktes des betreffenden Lösungsmittel liegende Grade besitzen, denen man eine angemessene, feine Theilung giebt.

Aus den oben gegebenen Ausführungen und den mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass die Raoult'sche Methode nicht dazu

dienen kann, etwa zwischen zwei nahe bei einander liegenden Formeln von wenig verschiedener procentischen Zusammensetzung eine Entscheidung zu treffen, wie dies häufig durch eine Dampfdichtebestimmung möglich ist. Auch wird die Raoult'sche Methode gegenüber den Dampfdichtebestimmungen immer den Nachtheil haben, dass zu ihrer Anwendung immerhin bei weitem grössere Substanzmengen erforderlich sind. Dagegen wird die Raoult'sche Methode in einer grossen Anzahl von Fällen, in denen eine Dampfdichtebestimmung unmöglich ist, als einzig überbleibendes Mittel zur Bestimmung der Moleculargrösse treffliche Dienste leisten, sobald es sich nur darum handelt, zwischen irgend einer Formel und einem Multiplum oder Submultiplum derselben zu entscheiden. In diesen Fällen werden die mit Hülfe dieser Methode erlangten Ergebnisse für die Zwecke chemischer Untersuchungen völlig ausreichen. Es ist daher zu wünschen, dass die Anregung, welche Hr. Prof. V. Meyer durch die Anwendung der Raoult'schen Methode und durch seinen Hinweis auf den Werth derselben gegeben hat, Anklang findet und dieser Methode allmählich Eingang in die Laboratorien verschafft.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

121. Otto N. Witt: Ueber Eurhodine und Saffranine.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. November 1887.]

Der Zusammenhang zwischen Eurhodinen und Saffraninen ist durch die bisherigen Untersuchungen über diese Farbstoffe in hohem Grade wahrscheinlich gemacht worden, und es werden jetzt wohl allgemein die Saffranine als amidirte Azoniambasen aufgefasst, während die Constitution der Eurhodine als Amidoderivate der Azine erwiesen ist. Ein directer Beweis aber für die Zusammengehörigkeit beider Farbstoffklassen ist bis jetzt nicht geführt worden; auch ist uns bis jetzt kein Saffranin bekannt, welches zu einem ebenfalls bekannten Eurhodin in dem einfachsten Verhältniss von Azoniumbase zu Azin stände. Diese Lücke möchte ich durch die nachfolgende Beschreibung einer Methode ausfüllen, welche sowohl zur Erzeugung von Eurhodinen, als auch mutatis mutandis, zur Bildung der entsprechenden Saffranine geeignet ist und daher diese Farbstoffe stets in genetisch zusammengehörigen Paaren liefert.

Diese Methode besteht in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seinen Homologen auf primäre und secundäre Amine mit