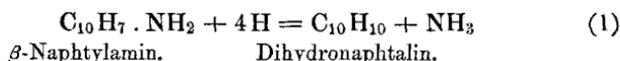


in dem bei etwa 211<sup>o</sup> liegenden Siedepunkt und dem sehr charakteristischen Geruch des Kohlenwasserstoffs gegeben war.

Neben dem Hauptprocess, welcher in der Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff besteht, spielt sich also eine in folgender Gleichung dargestellte Nebenreaction ab:



und zwar in sehr untergeordnetem Maasse; denn die Menge des gebildeten Naphtalinhydrürs beträgt — bezogen auf das Gewicht des angewandten Naphtylamins — nicht mehr als etwa 0.6 pCt., so dass uns die sichere Identificirung nur durch Verarbeitung mehrerer hundert Gramme Ausgangsmaterial ermöglicht wurde.

Diese Wirkung des Natriums entspricht genau derjenigen, welche kürzlich für die beiden Naphtonitrile<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde:



auch insofern, als in beiden Fällen zwei in verschiedenen Richtungen verlaufende Prozesse nebeneinander hergehen; dort ist das zweite Reactionsproduct vierfach hydrirtes Naphtobenzylamin, hier vierfach hydrirtes Naphtylamin.

#### 141. A. F. Holleman: Einfaches Verfahren zur Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode.

(Eingegangen am 6. März.)

Als ich vor ungefähr anderthalb Jahren auf Veranlassung von Hrn. Prof. Franchimont die Raoult'sche Methode zu einer Moleculargewichtsbestimmung benutzen wollte, erschien es mir wünschenswerth, dies in einfacherer Weise vornehmen zu können, als von ihrem Erfinder beschrieben worden war. Es schien dies um so eher möglich, als sich beim Durchsehen des Raoult'schen Werthes für  $A$  (coefficient d'abaissement) bald herausstellte, dass kleine Schwankungen in der zweiten Decimale dieser Grösse nicht derartig das daraus zu berechnende Moleculargewicht beeinflussen, dass dadurch Unsicherheit in der Bestimmung der Moleculargrösse verursacht werden könnte. In der That liess sich das Verfahren von Raoult sehr vereinfachen, ohne die Genauigkeit der Resultate viel zu beeinträchtigen. In Anbetracht der Mittheilung von Hrn. Prof. V. Meyer, S. 536 dieses Jahrganges sei es mir erlaubt, meine damalige Arbeitsweise kurz zu skizziren.

Das Gefäss, worin sich die auf ihren Gefrierpunkt zu untersuchende Flüssigkeit befindet, ist ein weites Probirrohr (ca. 2 cm

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XX, 1702.

Durchmesser); es wird durch die Klemmschraube eines Stativs festgehalten. Im Probirrohr hängt ein in  $\frac{1}{10}$  Grad getheiltes, empfindliches Thermometer; weiter ist noch ein Rührer (ein am unteren Ende umgebogener Glasstab) darin befindlich. Als Kühlgefäß wird ein mit Eiswasser gefülltes Becherglas benutzt, das am selben Stativ auf einem mit Drahtnetz versehenen Ring steht und während des Versuches auf- und abgehoben wird, wogegen die relative Lage von Probirrohr und Thermometer unverändert bleiben. Als Lösungsmittel wurde Eisessig benutzt.

Bei Ausführung eines Versuches kühlt man die zu untersuchende Flüssigkeit (wovon 30—40 g ausreichen) ungefähr ab bis  $0.5^{\circ}$  unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels; der Rührer wird dabei mit der Hand in Bewegung gehalten. Danach wird das Becherglas mit Eiswasser ganz vom Probirrohr weggenommen. Durch Reiben mit dem Rührer an die Glaswand, oder sicherer durch Einbringen eines minimalen Krystallfitterchens Eisessig wird jetzt die Krystallisation eingeleitet. Sobald diese eintritt, sieht man die Temperatur, die bis dahin noch stets sinkend geblieben ist, plötzlich steigen. Man wartet einige Augenblicke, rührt die Flüssigkeit nun um und liest die Temperatur ab mit einer kleinen Wollaston'schen Loupe, wie sie auch sonst im Laboratorium oft benutzt wird. Dies wird in kurzen Intervallen noch zwei- bis dreimal wiederholt, vor jeder Ablesung erst rührend, um sich zu überzeugen, dass Constanz der Temperatur eingetreten ist.

Man thaut jetzt die Kryställchen wieder auf, das Probirrohr mit der Hand oder mit ein wenig lauwarmem Wasser erwärmend, und wiederholt dann in derselben Weise die Gefrierpunktsbestimmung noch zweimal. Die drei so erhaltenen Gefrierpunktszahlen differiren dann höchstens um  $\frac{2}{100}$  Grad.

Als Beweis, dass dieses höchst einfache Verfahren für den Zweck ausreicht, gebe ich hier die folgenden Moleculargewichtsbestimmungen, die danach ausgeführt worden sind.

	Proc.-Geh. d. Lösung	Gefrierp.- Erniedrigung	A (Mittel)	Mol.-Gw. Gefund.	Mol.-Gw. Berechn.
1. Benzamid . . . .	1.96	0.62; 0.61; 0.61	0.31	126	121
2. Phtals. anhydrid .	1.57	0.35; 0.35; 0.35	0.23	169	148
3. Acetophenon . . .	1.82	0.55; 0.55; 0.55	0.30	130	120
4. Naphtalin . . . .	1.87	0.54; 0.55; 0.55	0.29	134	128
5. Verb. $C_{16}H_{10}N_2O_4$ <sup>1)</sup>	1.49	0.19; 0.19; 0.21	0.13	300	294
6. Angeb. $\beta$ -Nitrocymol	1.67	0.25; 0.23	0.14	278	322
7. Nitrobenzol. . . .	1.03	0.30; 0.30	0.29	135	123
8. Harnstoff <sup>2)</sup> . . .	1.46	0.84; 0.85; 0.85	0.58	67	60

<sup>1)</sup> Aus Acetophenon und Salpetersäure; s. diese Berichte XX, 3359.

<sup>2)</sup> Hr. Stud. Boldingh war so freundlich diese Bestimmung zu machen.

Bei Versuch 1 bis 4 hatte der Eisessig einen Schmelzpunkt von  $16.07^{\circ}$ ; bei 5 von  $14.96^{\circ}$ ; bei 6 und 7 von  $12.50^{\circ}$ . Man braucht also zu diesen Versuchen nicht einmal einen ganz absoluten Eisessig.

Bei der Darstellung der Lösungen wurde die Substanz bis auf 1 mg, der Eisessig bis auf 1 dg genau abgewogen. Die Ausführung einer Moleculargewichtsbestimmung nach diesem hier beschriebenen Verfahren dürfte, das Herstellen der Lösung, wie auch die Gefrierpunktsbestimmung des Eisessigs selber mitgerechnet, kaum mehr als  $\frac{3}{4}$  Stunde in Anspruch nehmen.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

---

#### 142. J. Ziegler: Ueber moleculare Umlagerungen in der Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 6. März.)

Das Tetrahydrochinolin giebt, mit Nitrit behandelt, ein Tetrahydrochinolinnitrosamin, welches Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 727) zuerst darstellten und von O. Fischer und E. Hepp in ein festes Tetrahydronitrosochinolin umgelagert und kurz beschrieben worden ist (diese Berichte XX, 1250).

Die Letzteren überliessen mir das weitere Studium des interessanten Körpers, und ich erlaube mir hiermit die gewonnenen Resultate in aller Kürze mitzutheilen.

Aus 100 g Tetrahydrochinolin in verdünnter schwefelsaurer Lösung und 50 g Natriumnitrit wurden 78 g Nitrosohydrochinolin erhalten. Es ist nicht rathsam, dasselbe mit Wasserdampf zu destilliren, da es äusserst schwer übergeht und sich dabei zum Theil auch zersetzt.

Wenn man es sofort bei seiner Bildung im Scheidetrichter mit darüberstehendem Aether ausschüttelt, erhält man es ganz rein.

Dieses Nitrosamin liefert, in der halben Menge Alkohol gelöst und mit der gleichen Menge alkoholischer Salzsäure versetzt, bei  $25^{\circ}$  in ausgezeichneter Weise das umgelagerte Nitrosohydrochinolin. Das letztere geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidotetrahydrochinolin über. Aus der alkalischen Lösung mit Aether aufgenommen, scheidet sich die Base daraus in weissen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Aus Benzol krystallisirt der Körper in stark lichtbrechenden, durchsichtigen, allem Anschein nach dem hexagonalen System angehörenden Krystallen. Die Base lässt sich im