

auf breiterer Grundlage von Kenntnissen zu wiederholen, um zu verhindern, dass durch schlecht angestellte Versuche und grundlose Schlussfolgerungen die Frage nach der Constitution dieser Verbindung unnöthiger Weise complicirt werde.

Palermo, im Januar 1889.

96. E. Paternò: Ueber die vom Jodoform hervorgerufene moleculare Erniedrigung im Gefrierpunkt des Benzols.

(Eingegangen am 29. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Untersuchungen über die Gefrierpunkte von Lösungen organischer Substanzen hat Raoult gefunden, dass die moleculare Erniedrigung für jedes Lösungsmittel stets 2 Werthe hat, von denen der eine, der in weitaus den meisten Fällen statt hat, das doppelte des anderen ausmacht und als der normale betrachtet werden muss. Die Substanzen, welche anormale Erniedrigung zeigen, existiren nur in kleiner Zahl und meist ist sie nicht gleich für die verschiedenen Lösungsmittel; die Essigsäure bietet eine sehr kleine Zahl von Ausnahmen dar, während das Benzol die Hälfte der normalen Erniedrigung für die Alkohole, die Säuren und die Phenole nach den Untersuchungen von Raoult und auch für die Oxime nach denjenigen von Beckmann¹⁾ ergibt, und ist es erwähnenswerth, dass diese Körper, welche in jedem Lösungsmittel normale und anormale Erniedrigung hervorrufen, wohlbestimmten Gruppen angehören.²⁾

Im Falle des Benzols hat man die Ausnahme nur für hydroxylierte Substanzen, obwohl man nach meinen Untersuchungen über das Verhalten der Substitutionsproducte des Phenols und seiner Homologen³⁾ das Gegentheil versichern könnte. Ausser den Säuren, den Alkoholen, den Phenolen (?) und den Oximen hat aber noch eine Substanz Raoult Zahlen gegeben, die ihn zur Annahme einer doppelten Molecularformel der allgemein angenommenen geführt haben, und diese Substanz ist das Jodoform.⁴⁾

Da es sich um eine Verbindung so einfacher Constitution und so reich an einem mineralischen Element handelt, nahm ich mir vor, sie

¹⁾ Diese Berichte XXI, 766.

²⁾ Raoult, Annales 6me serie t. II, p. 88.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3178.

⁴⁾ Annales, 6me serie t. VIII.

einem genauen Studium zu unterwerfen, um zu sehen einerseits, ob sich die Anomalie auch auf andere Lösungsmittel ausser dem Benzol erstreckt, andererseits, bis zu welchem Punkte sie sich beim Wechsel der Concentration aufrecht erhält. Das Jodoform ist jedoch zu wenig in Essigsäure löslich und musste ich mich deshalb begnügen, die Versuche mit dem Benzol zu wiederholen.

Hier die erhaltenen Resultate:

Gewicht des Jodoforms in 100 Th. Benzol	Gefrier- punkts- erniedrigung	Erniedrigungs- coëfficient	Moleculare Erniedrigung
1) 1.2161 g	0.19 ⁰	0.156	61.46
2) 1.3822 »	0.21 ⁰	0.151	59.49
3) 2.3409 »	0.33 ⁰	0.145	57.13
4) 3.5919 »	0.50 ⁰	0.139	54.76
5) 3.6561 »	0.51 ⁰	0.139	54.76
6) 5.8615 »	0.81 ⁰	0.138	54.37
7) 10.5385 »	1.51 ⁰	0.143	56.34

Zu diesen Daten füge ich noch hinzu, dass die eben dargestellte Lösung des Jodoforms in Benzol leicht gelb gefärbt ist, sich dann aber fast augenblicklich braun färbt, Zeichen einer theilweisen Zersetzung. Ich habe darauf prüfen wollen, ob diese Zersetzung schnell mit der Zeit fortschreitet, habe aber gefunden, dass der Gefrierpunkt der Lösungen 2) und 5) keine merkbare Aenderung erleidet, gleichgültig, ob er unmittelbar, oder nach 6 oder nach 24 Stunden bestimmt wurde.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass die durch das Jodoform bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Benzols als normal angesehen werden muss und dass, wenn sie sich wirklich von der Norm entfernt, dies im entgegengesetzten Sinne erfolgt, um eine höhere moleculare Complexität anzunehmen, und sie würde höchstens beweisen, dass das Jodoform eine theilweise Zersetzung erleidet. Offenbar beruhte demnach die Angabe Raoult's auf einem Missverständniss.

Palermo, im Januar 1889.