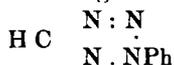


Andreocci, Widmann, Bamberger und de Gruyter die Formel



besitzt —, ist das Oxydationsproduct ein Derivat des Phenyltetrazols und kann demnach als Triphenyltetrazoloniumhydroxyd bezeichnet werden.

Wir sind damit beschäftigt, diese Auffassung experimentell zu prüfen und geben sie einstweilen noch mit allem Vorbehalt.

Wie Formazylobenzol verhalten sich Formazyrameisenester und Formazyrameisensäure¹⁾. Unter denselben Erscheinungen liefern sie Basen, welche durch die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze ausgezeichnet sind.

Daraus kann geschlossen werden, dass die geschilderte Reaction allen Formazyilverbindungen zukommt. Wir bemerken einstweilen noch, dass das Oxydationsproduct des Formazyrameisenesters beim Verseifen mit Salzsäure dieselbe Verbindung liefert, welche bei der Oxydation der Formazyrameisensäure entsteht. Letztere zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und das dem Formazylwasserstoff entsprechende Diphenyltetrazoloniumhydroxyd.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

59. F. W. Küster: Ueber Löslichkeitsverminderung.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg].

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner Arbeit: Ueber ein neues Princip der Moleculargewichtsbestimmung²⁾ hat W. Nernst Gesetzmässigkeiten kennen gelehrt, die gestatten, eine Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Körpern auf Titration zu gründen. Das fragliche Verfahren stützt sich auf die Thatsache, dass z. B. aus reiner Valeriansäure beim Schütteln mit Wasser mehr Säure in das Wasser übergeht, als aus einer mit einer fremden Substanz versetzten Valeriansäure. Der relative Betrag dieser Löslichkeitsverminderung ist nun, wie Nernst ableitete und experimentel belegte, bestimmt durch die Anzahl der fremden Moleküle, welche sich auf 100 Moleküle Valeriansäure in der Lösung finden, d. h. es ist

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} = \text{const.},$$

wenn bedeutet:

¹⁾ Früher als Formazylocarbonester und Carbonsäure beschrieben.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 16. (1890).

- L_0 die Löslichkeit der reinen Valeriansäure;
 L die Löslichkeit der Valeriansäure nach Zusatz der fremden Substanz, die sich im Wasser entweder gar nicht oder doch nur ganz untergeordnet lösen darf;
 g_L die angewandten Gramme Lösungsmittel, hier also Valeriansäure;
 M_L das Moleculargewicht des Lösungsmittels;
 g_s die Gramme zugesetzter Substanz;
 M_s das Moleculargewicht der Substanz.

Die bei jedem einzelnen Versuch vom Wasser gelöste Menge Valeriansäure lässt sich nun ebenso sicher wie schnell durch Titration bestimmen, so dass auf diese Weise die Möglichkeit geboten wäre, durch die Beziehung

$$M_s = \text{const. } g_s \cdot \frac{M_L}{g_L} \cdot \frac{L}{L_0 - L}$$

Moleculargewichte von in Valeriansäure löslichen Verbindungen zu bestimmen, ohne dass dazu andere Hilfsmittel und andere Fertigkeiten erforderlich wären, wie sie jedem Chemiker jeder Zeit zur Verfügung stehen. Der allgemeinen Einbürgerung der sonst so empfehlenswerthen Methode steht nun aber nach der Angabe Nernst's zweierlei entgegen: Der widerwärtige Geruch der Valeriansäure und die Schwierigkeit, die zudem noch ziemlich theuere Substanz in grösseren Mengen rein zu erhalten.

Ich versuchte deshalb, die Valeriansäure durch Essigsäure zu ersetzen, indem ich einmal für Wasser concentrirte Lösungen verschiedener Salze und für die reine Säure Gemische von Eisessig z. B. mit Benzol anwandte. Bisher jedoch vergebens, immer noch ging ein zu bedeutender Bruchtheil der Säure auch in die concentrirtesten Salzlösungen über.

Weiter hatte Nernst die Löslichkeitsverminderung von Phenol in Wasser durch Zusatz von in das Phenol übergehenden Substanzen studirt¹⁾. Die hierbei erhaltenen Resultate liessen jedoch in Bezug auf Genauigkeit zu wünschen übrig, einmal weil sich Wasser und Phenol gegenseitig zu beträchtlich lösen, weiter wohl auch, weil die Bestimmung des in das Wasser übergegangenen Phenols auf optischem Wege vielleicht nicht scharf genug ist. Da nun Phenol bekanntlich wegen seiner stark dissociirenden Kraft und seines grossen Lösungsvermögens für die meisten organischen Stoffe ein für Moleculargewichtsbestimmungen sehr zu empfehlendes Lösungsmittel ist, so suchte ich es für die Nernst'sche Methode dadurch brauchbar zu machen, dass ich auch hier das Wasser durch gesättigte Kochsalzlösung, die optische Bestimmungsmethode aber durch Titration ersetzte; und zwar mit gutem Erfolge, wenn auch mit gewissen Einschränkungen. Das Phenol erwies sich in Salzwasser genügend schwer löslich, indem in

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 26.

10 ccm der Lösung nur etwa 0.09 g der organischen Verbindung enthalten waren und die Titration mit Brom in bekannter Weise¹⁾ liess noch 0.0001 g mit grosser Sicherheit bestimmen.

Meine ersten Versuche — in Bezug auf das Experimentelle vergleiche man die folgende Mittheilung — liessen mich alsbald erkennen, dass für den oben gegebenen Ausdruck

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s}$$

bei beträchtlicher wachsender Substanzmenge keine Constanz zu erreichen war, wohl aber führte der Ausdruck

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0}$$

zu einer vorzüglichen Constanz, wenn V_0 das ursprüngliche Volum des Phenols, V das Volum des Phenols nach dem Auflösen der zugesetzten Substanz bedeutet. In der folgenden Tabelle sind die Werthe k , welche für obigen Ausdruck erhalten wurden, zusammengestellt, als wechselnde Mengen Benzol, Chloroform und Vinyltribromid in je 10 g Phenol gelöst wurden:

Phenol	Benzol	V	k
10 g	0.2533 g	10.29	1.155
	0.5157 »	10.59	1.108
	0.7341 »	10.83	1.078
	1.0705 »	11.22	1.105
	1.2039 »	11.37	1.126
	1.5740 »	11.79	1.085
	1.8401 »	12.09	1.070
	2.8852 »	13.28	1.154
	3.3865 »	13.85	1.164
	3.4813 »	13.96	1.060
	4.3272 »	14.92	1.102
	7.3492 »	18.35	1.148
	10.9144 »	22.40	1.181
15.1708 »	27.24	1.201	
Chloroform.			
	0.1123 g	10.08	0.903
	0.2793 »	10.18	1.118
	1.0727 »	10.72	1.118
	1.7358 »	11.16	1.106
	3.4879 »	12.32	1.139
Vinyltribromid.			
	0.2876 g	10.11	1.178
	0.6552 »	10.25	1.085
	1.2296 »	10.47	1.159
	3.0464 »	11.17	1.239

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 17, 390.

Nernst hat bekanntlich für eine ganze Anzahl anderer Systeme, bei welchen die organischen Lösungsmittel Aether und Aethylacetat waren, die Löslichkeitsverminderungen gegen Wasser theils aus dem specifischen Gewicht, theils aus der Gefrierpunktslage der wässrigen Lösungen bestimmt. Zum Vergleich berechnete ich aus einer Anzahl dieser Messungen¹⁾, und zwar hauptsächlich aus denen, welche auch auf concentrirtere Lösungen ausgedehnt worden waren, die Werthe k wie folgt:

1. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Benzol, bei 2.04 g $k = 1.090$; bei 5.88 g $k = 1.077$; bei 13.20 g $k = 1.158$.

2. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Naphtalin, bei 3.42 g $k = 1.102$; bei 6.60 g $k = 1.111$; bei 10.50 g $k = 1.146$.

3. Lösungsmittel: 100 g Aethylacetat; gelöst: Benzol, bei 4.49 g $k = 1.223$; bei 6.60 g $k = 1.201$; bei 10.11 g $k = 1.213$.

4. Lösungsmittel: 100 g Aethylacetat; gelöst: Toluol, bei 2.90 g $k = 1.077$; bei 7.24 g $k = 1.218$; bei 13.63 g $k = 1.226$.

5. Lösungsmittel: 100 g Aethylacetat; gelöst: Xylol, bei 3.77 g $k = 1.237$; bei 7.33 g $k = 1.203$; bei 14.10 g $k = 1.229$; bei 18.00 g, wo z. B. $V : V_0 = 129 : 108$ ist, $k = 1.233$.

6. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Kampfer, bei 3.70 g $k = 1.132$; bei 12.37 g $k = 1.097$.

7. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Amylbenzoal, bei 14.92 g $k = 1.034$.

8. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Diphenylamin, bei 8.45 g $k = 1.117$; bei 20.08 g $k = 1.228$.

9. Lösungsmittel: 100 g Aether; gelöst: Schwefelkohlenstoff; bei 3.52 g $k = 1.148$; bei 12.52 g $k = 1.138$.

Wie ersichtlich, liegen die Werthe für k alle in der Nähe von etwa 1.15; und zwar sind die bei Anwendung von Aether erhaltenen Werthe deutlich die kleinsten, während Aethylacetat die grössten er giebt. Die Abweichungen sind beträchtlich grösser, als es die Fehler der Messungen erwarten lassen; es müssen demnach irgend welche störenden Begleiterscheinungen vorhanden sein, und ich suche diese in erster Linie in der Wasser ausfallenden Kraft der den Lösungsmitteln zugesetzten Substanzen. Es lässt sich sogar der Fall der Löslichkeitsvermehrung denken, wenn nämlich für jedes fremde Molekül, welches vom Lösungsmittel aufgenommen wird, aus diesem mehr als ein Molekül Wasser ausscheidet; dieser Fall wird beinahe erreicht bei sehr verdünnten Lösungen von Azobenzol in Phenol.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 31, 32, 575, 576.

Mit dem Studium dieser Erscheinungen sowie mit Versuchen, ihren störenden Einfluss möglichst einzuschränken, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt und ich hoffe an anderer Stelle darüber bald ausführliche Mittheilung machen zu können.

60. F. W. Küster: Ueber eine auf Titration
gegründete Methode der Moleculargewichtsbestimmung an
gelösten Substanzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Obwohl Moleculargewichtsbestimmungen von gelösten Körpern bereits in vielen Hunderten von Fällen mit bestem Erfolge sowohl durch Gefrierpunktserniedrigung, wie auch durch Siedepunktserhöhung und Löslichkeitsverminderung ausgeführt worden sind, so haben die fraglichen Methoden doch noch nicht die allgemeine Einbürgerung gefunden, welche man eigentlich erwarten sollte. Der Grund hierfür ist sicherlich weniger in der Unbekanntschaft mit dem Gegenstande zu suchen, als vielmehr darin, dass zur Ausführung der nöthigen Messungen ein, wenn auch nicht gerade kostspieliger, so doch nicht immer gleich vorhandener Apparat und eine gewisse Fertigkeit im Benutzen dieses Apparates erforderlich ist; und diese Fertigkeit will auch erst erworben sein. Es wäre deshalb sehr wünschenswerth, eine zuverlässige Methode der Moleculargewichtsbestimmung an gelösten Körpern zu besitzen, die jeder Chemiker ohne Weiteres und ohne jede Vorübung mit Hilfe der ihm tagtäglich dienenden Geräthschaften benutzen könnte.

Eine Grundlage für derartige Methoden gewähren nun die Nernst'schen Arbeiten über »Löslichkeitsverminderung«¹⁾, wie in diesen Arbeiten und in der vorstehenden Mittheilung des Näheren ausgeführt ist. Hier soll nur kurz das Verfahren geschildert werden, dessen ich mich bisher bediente und das gestattet, mit Hilfe von Titration an einem Tage bequem 15 bis 20 einzelne Moleculargewichtsbestimmungen zu vollenden.

Man beschickt eine Anzahl kleiner Schütteltrichter von etwa 100 ccm Inhalt — einen mehr, als man Einzelbestimmungen an dem fraglichen Tage auszuführen gedenkt — mit je 25 ccm einer wässrigen Lösung, die bei Zimmertemperatur für Chlornatrium und Phenol gesättigt ist, und mit 10 ccm Phenol, das sich aus concentrirter Kochsalzlösung mit Wasser gesättigt hat; beide Flüssigkeiten

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6.