

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«<sup>1)</sup>, 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

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6.

sind also von vornherein mit einander im Gleichgewicht, wodurch Correcturen erspart bleiben.

Nun giebt man in die einzelnen Schütteltrichter, nur in den ersten nicht, gewogene Mengen der auf ihr Moleculargewicht zu untersuchenden Substanzen, die sich genügend im Phenol, möglichst wenig oder gar nicht aber in Wasser lösen müssen. Ist dies geschehen, so schüttelt man alle Trichter, unmittelbar hinter einander, kräftig durch, jeden etwa 2 Minuten lang. Da die Menge des von der Kochsalzlösung aufgenommenen Phenols mit der Temperatur steigt, darf man die Trichter während des Schüttelns nur am Halse halten, um den Inhalt nicht durch die Hand zu erwärmen. Nun lässt man etwa eine halbe bis eine Stunde lang ruhig stehen, damit sich das in feinen Tröpfchen in der ganzen Flüssigkeit vertheilte Phenol wieder auf der Salzlösung sammle, schiebt in die Röhre des Trichters einen Bausch reiner Watte und filtrirt durch sie die wässrige Lösung in ein luftdicht zu verkorkendes Kölbchen von etwa 50 ccm, wobei man aber die ersten Cubicentimeter fortlaufen lässt, um vor etwaigen Concentrationsveränderungen durch die Watte geschützt zu sein. Dann giebt man je 10 ccm (sehr sorgfältig zu messen!) der Filtrate in mit Glasstopfen gut verschliessbare Flaschen von etwa 250 ccm Inhalt, setzt dazu je 25 ccm Bromid-Bromat-Lösung und je 10 ccm Salzsäure von etwa 10 pCt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde bringt man in die Flaschen 10 ccm Jodkaliumlösung und titirt nach einviertelstündigem Stehen in bekannter Weise mit Thiosulfat zurück<sup>1)</sup>.

Es ist zwecklos, den Gehalt der benutzten Lösungen zu kennen, weil nur die relative Concentration der einzelnen Flüssigkeiten in Bezug auf Phenol bestimmt zu werden braucht.

Die Bromid-Bromatlösung enthielt im Liter das aus 100 g Natriumhydroxyd mit überschüssigem Brom entstehende Salzgemisch. Von dieser Lösung wurden zum Gebrauch immer 100 ccm auf 1000 aufgefüllt, so dass 100 g Natriumhydroxyd und 200 g Brom für 400 Moleculargewichtsbestimmungen genügen.

Die Jodkaliumlösung enthielt etwa 42 g Salz im Liter.

Zur Darstellung der Thiosulfatlösung wurden etwa 125 g Salz im Liter gelöst, zum Gebrauch aber noch auf das zehnfache Volum verdünnt, so dass die Lösung etwa  $\frac{1}{20}$  normal war.

25 ccm der obigen Bromlösung machten nach dem Ansäuern so viel Jod aus Jodkalium frei, dass zum Zurücktitriren 127.35 (gefunden 127.3 und 127.4) ccm der Thiolösung erforderlich waren. War aber bei Gegenwart von Phenol Brom zur Bildung von Tribromphenol verbraucht, so war der Minderverbrauch an Thiosulfat augenscheinlich

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 17, 390.

proportional der Concentration der stets in gleicher Menge zugesetzten Phenollösung. Diese Bestimmung des Phenols ist so scharf, dass man nie über den Mehr- oder Minderzusatz auch nur eines Tropfens der nur  $\frac{1}{20}$  normalen Thiolösung im Zweifel sein kann, und bei der Titration mehrerer Proben derselben Lösung erhielt ich fast niemals grössere Differenzen als 0.1 ccm.

Es mag genügen, hier die Einzelheiten einer Bestimmungsreihe anzuführen, welche mit Chloroform erhalten wurde:

	Chloroform		V	Thiosulfat
	$\sigma$	ccm		ccm
0	—	—	10.00	19.25
1	0.1123	0.08	10.08	20.10
2	0.2793	0.18	10.18	21.80
3	1.0727	0.72	10.72	28.00
4	1.7358	1.16	11.16	32.15
5	3.4879	2.32	12.32	41.15

Hieraus ergibt sich

$$L_0 = 108.10$$

$$L_1 = 107.25 \quad L_0 - L_1 = 0.85 \quad K_1 = 0.903$$

$$L_2 = 105.55 \quad L_0 - L_2 = 2.55 \quad K_2 = 1.118$$

$$L_3 = 99.35 \quad L_0 - L_3 = 8.75 \quad K_3 = 1.118$$

$$L_4 = 95.20 \quad L_0 - L_4 = 12.90 \quad K_4 = 1.106$$

$$L_5 = 86.20 \quad L_0 - L_5 = 21.90 \quad K_5 = 1.139$$

Auf Grund der zahlreichen Bestimmungen, welche ich mit einer grossen Anzahl der verschiedensten Substanzen bisher ausführte, darf ich als Mittelwerth für K etwa 1.12 oder 1.13 angeben. Man würde dann die Moleculargewichte bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen finden aus der Gleichung

$$M = 1.125 \cdot g_s \cdot \frac{94}{10} \cdot \frac{L}{L_0 - L},$$

worin  $g_s$  die angewandten Gramme Substanz, 94 das Moleculargewicht des Phenols, 10 die Menge desselben und  $\frac{L_0 - L}{L}$  die »relative Löslichkeitsverminderung« ist.

Ich fand so z. B.

für Benzol: 80.1, 76.8, 74.7, 76.6, 78.1, 75.2, 80.0 und 80.1 statt 78;

für Chloroform: 95.9, 118.8, 117.5, 118.8 und 121.0 statt 119.5;

für Vinyltribromid: 279.6, 257.5, 275.1 und 294.0 statt 267.

Ausser diesen und ähnlichen, durchaus zufriedenstellenden Resultaten erhielt ich jedoch auch nicht selten solche, welche mehr oder

weniger beträchtlich von den zu erwartenden abweichen, ich hoffe jedoch bald über Mittel berichten zu können, welche diese Abweichungen so klein werden lassen, dass die auf Titration gegründete Methode der Moleculargewichtsbestimmung als in jedem Falle zuverlässig empfohlen werden kann.

### 61. Alfred Einhorn und Richard Willstätter: Berichtigung.

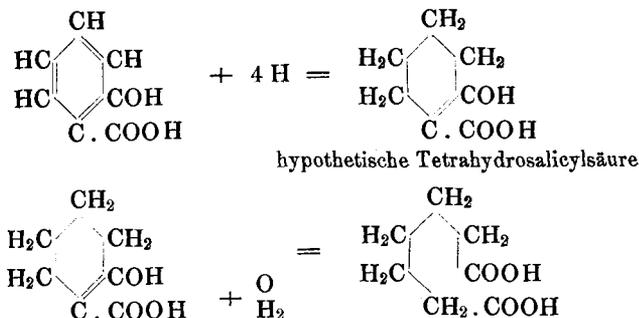
(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor Kurzem haben wir<sup>1)</sup> mitgeteilt, dass sich Phenolcarbonsäuren und Amidobenzoësäuren mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung reduciren lassen.

Unter Anderem wurde aus der Salicylsäure und der Anthranilsäure ein bei 105° schmelzendes Reactionsproduct erhalten, welches wir als Hexahydrosalicylsäure ansprachen.

Bei der Analyse dieser Verbindung ist, wie jetzt constatirt wurde, bedauerlicherweise ein unerklärbarer Fehler gemacht worden. Neuere richtige Analysen, vereint mit einem genauen Studium der Substanz, haben gezeigt, dass die vermeintliche Hexahydrosalicylsäure nichts anderes als Pimelinsäure ist.

Die Bildung dieser Verbindung aus der Salicylsäure lässt sich unschwer erklären, wenn man annimmt, dass in der ersten Phase des Reactionsverlaufs sich Tetrahydrosalicylsäure bildet, welche hernach hydrolytisch gespalten wird.



Der Eine von uns wird in Gemeinschaft mit Hrn. Lumsden über die Reduction der Salicylsäure demnächst ausführlich berichten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2913.