

167. St. Tolloczko¹⁾: Ueber eine neue Anwendung des Principes der Löslichkeitserniedrigung zur Moleculargewichtsbestimmung.

(Eingeg. am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Obwohl die bisher ausgearbeiteten, auf dem Nernst'schen Principe der Löslichkeitsverminderung basirenden Methoden²⁾ zur Moleculargewichtsbestimmung nur geringe Anforderungen an Apparate stellen, haben sie dennoch keine allgemeine Verbreitung gefunden. Der Grund hierfür liegt vorzugsweise in der Schwierigkeit einer passenden Auswahl der das heterogene Flüssigkeitssystem bildenden Stoffe. Eine für praktische Zwecke geeignete und allgemein anwendbare Methode müsste zunächst folgenden Bedingungen entsprechen: 1) Die relative Löslichkeitserniedrigung (im folgenden $L_0 - L$ bezeichnet) soll auf möglichst einfache Weise, mit hinreichender Genauigkeit und ohne kostspielige Vorrichtungen rasch ermittelt werden können, 2) die beiden Stoffe des heterogenen Flüssigkeitssystems sollen für möglichst viele und verschiedenartige Verbindungen verwendbar sein. — Der zweiten Bedingung entspricht vorzüglich das System Aether-Wasser, da eine grosse Anzahl organischer Stoffe in dem einen der beiden Lösungsmittel gut, in dem andern fast gar nicht oder wenig löslich ist, und auch die beschränkte Löslichkeit des reinen Aethers in Wasser (ca. 1:13) sich innerhalb der zulässigen und gewünschten Grenzen bewegt. Das System Aether-Wasser wurde schon von Nernst zur Moleculargewichtsbestimmung benutzt. Er bestimmte hierbei die Löslichkeitserniedrigung auf indirectem Wege, theils durch Ermittlung des spec. Gewichts der wässrigen Aetherlösung, theils mit Hilfe des Gefrierapparats. Zwar erwies sich diese Methode hinreichend genau, jedoch für die Praxis nicht einfach genug.

Die vorliegenden Versuche bezweckten die directe Bestimmung der Löslichkeitserniedrigung auf volumetrischem Wege, weil dieser seiner Einfachheit und Raschheit halber vor anderen den Vorzug verdient. Die einfachste Vorrichtung, mit welcher man eine solche Bestimmung ausführen kann, ist ein Kölbchen mit langem, dünnem, beliebig kalibriertem Halse. Nun denken wir uns dieses Kölbchen mit dem heterogenen im Gleichgewichte befindlichen Systeme Aether-Wasser derartig gefüllt, dass die Grenzzone zwischen den beiden Flüssigkeiten sich innerhalb des Halses befindet. Wird nun durch Zugabe eines fremden Stoffes die Löslichkeit des Aethers in Wasser

¹⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass in diesen Berichten 27, 1636 mein Name irrthümlicherweise »Tolotschko« geschrieben wurde.

²⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 1 u. 6; Küster, diese Berichte 27, 324—331.

verändert, so tritt eine der Löslichkeitsänderung proportionale Verschiebung der Grenzzone ein, deren Grösse an der Scala des Halses abgelesen werden kann. — Um die Verwendbarkeit dieser Methode festzustellen, führte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Nernst die nachbeschriebenen Versuche aus.

Das Löslichkeitserniedrigungsgesetz lautet bekanntlich:

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{n}{N},$$

worin L_0 die Löslichkeit des reinen Aethers im Wasser, L diese nach Zusatz der fremden Substanz, n die Anzahl der Molekeln des fremden Stoffes und N die des Aethers bedeutet. Die Differenz $L_0 - L$ stellt die Löslichkeitserniedrigung dar. Schreiben wir die Gleichung in der Form:

$$\frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{n}{N + n}$$

und drücken wir n durch die entsprechende Grösse $\frac{g}{M}$ aus, wo M das Moleculargewicht des fremden Stoffes und g die Anzahl Gramme der zugefügten Substanz bedeutet, so erhalten wir die Beziehung:

$$\frac{L_0 - L}{g} M = \frac{L_0}{N + n}.$$

Da diese Formel für verdünnte Lösungen abgeleitet wurde, kann man n gegenüber N vernachlässigen und den Ausdruck $\frac{L_0}{N + n}$ durch $\frac{L}{N}$ ersetzen. Diese Grösse ist dann bei Anwendung gleicher Aethermengen für die verschiedenen Bestimmungen constant. Daher nimmt unsere Gleichung die Form an:

$$\frac{L_0 - L}{g} M = C.$$

Wie man ersieht, bedeutet C die Erniedrigung der Löslichkeit des Aethers in Wasser pro Gramm-Molekel eines gelösten Stoffes. Kennen wir C , ausgedrückt in Scalentheilen des Hälschens, und die aus dem einzelnen Versuche sich ergebenden Grössen $L_0 - L$ und g , so lässt sich das Moleculargewicht des untersuchten Stoffes ohne weiteres berechnen. Da die Constante C von L_0 und N abhängig ist, so wird sie für jeden Apparat und für verschiedene angewendete Mengen des Aethers selbst verschieden sein.

Die nächste Aufgabe war die experimentelle Bestimmung dieser Constante unter Anwendung der verschiedenen Substanzen auszuführen. Wie die unten angeführte Tabelle II zeigt, stimmen die in den einzelnen Fällen gefundenen Werthe der Constante unter einander und mit dem, aus dem Ausdrucke $\frac{L_0}{N}$ berechneten befriedigend überein.

Das zu den Versuchen benutzte Kölbchen hatte eine Capacität von ca. 100 ccm; sein ungefähr 15 cm langer und 7—8 mm breiter Hals besass eine Theilung in $\frac{1}{2}$ mm und war durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel ätherdicht verschliessbar. Die Versuche wurden unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

1. Es kam stets die gleiche Menge Aether zur Verwendung und zwar, in Scalentheilen ausgedrückt, 60 mm (= 3.12 ccm); desgleichen war die angewandte Menge äthergesättigten Wassers bis auf eine maximale Abweichung von $\frac{1}{2}$ pCt. constant, was für die Genauigkeit der Methode in diesem Falle ganz hinreichend ist.

2. War die Temperatur stets constant und zwar = 16° . Wie aus speciellen Versuchen hervorging, ist die genaue Einhaltung der Temperatur-Constanz für das Gelingen der Versuche absolut nöthig. Es ruft nämlich eine Temperaturänderung von 1° eine Verschiebung der Grenzzone um ca. 4 mm hervor; während die durch die Löslichkeitsverminderung bedingte Verschiebung erst bei grösseren Concentrationen des Zusatzes diesen Betrag erreicht. Diese erhebliche Fehlerquelle lässt sich jedoch durch Anwendung eines genügend grossen Wasserbades von Zimmertemperatur leicht eliminiren, wofern man nur das zur Herstellung des Gleichgewichts erforderliche Schütteln vor und nach Zugabe der fremden Substanzen in dem genau regulirten (bis 0.1°) Bade vornimmt. Die Constanz der Temperatur ist natürlich nur während einer Untersuchungsreihe erforderlich; es ist jedoch auf die Resultate ohne Einfluss, wenn die verschiedenen Untersuchungen z. B. theils bei 15° , theils bei 17° ausgeführt werden.

3. Um die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zu beschleunigen, wurden in das Kölbchen einige Tropfen reinen Quecksilbers gebracht, welches beim Schütteln einerseits die Vertheilung der heterogenen Flüssigkeiten erleichtert, andererseits aber die sonst häufig auftretende Emulgirung verhindert, wodurch ein scharfes Ablesen der Grenzzone (bis 0.1 mm) mit Hülfe der Lupe schon im Verlaufe von 2—3 Minuten ermöglicht wird.

4. Da der Aether von einem Wassergehalt abgesehen ganz rein, insbesondere von dem sehr häufigen Gehalt an Alkohol befreit sein muss, so wurde er 6—8 Mal mit Wasser und 2—3 Mal mit Quecksilber ausgeschüttelt¹⁾.

Bei genauer Einhaltung dieser Bedingungen erhält man vollkommenes Gleichgewicht, welches in der constant bleibenden Lage der Grenzzone seinen Ausdruck findet, schon nach zwei, höchstens drei Ablesungen.

¹⁾ Ramsay und Shields, Zeitschr. für phys. Chem. 12, 448.

Es sei noch erwähnt, dass diese Methode ebenso wie das ihr zu Grunde liegende Gesetz nur für verdünnte Lösungen gilt. In den folgenden Tabellen sind die Resultate aufgenommen, welche mit dem beschriebenen Apparate für die verschiedenen Substanzen erhalten wurden.

Tabelle I.

Substanz	Gewicht g	$L_0 - L$ cm	$\frac{L_0 - L}{g}$	$M = C \frac{g}{L_0 - L}$
Benzol . . . 1.	0.0655	0.45	6.87	80
» . . . 2.	0.1150	0.75	6.52	84
Xylol . . . 1.	0.0603	0.34	5.64	100
» . . . 2.	0.1189	0.65	5.47	101
» . . . 3.	0.1867	0.97	5.20	106
Naphtalin . . 1.	0.0692	0.30	4.33	127
» . . . 2.	0.0968	0.40	4.13	133
» . . . 3.	0.1266	0.55	4.33	127
Phenanthren 1.	0.0290	0.09	3.10	178
» . . . 2.	0.0668	0.22	3.29	168
» . . . 3.	0.0956	0.31	3.19	170
Dimenten ¹⁾ 1.	0.0686	0.13	1.97	290
» . . . 2.	0.0365	0.26	1.90	289
Diphenylamin 1.	0.0318	0.10	3.14	175
» . . . 2.	0.0770	0.27	3.50	157
» . . . 3.	0.1090	0.38	3.48	158
Menthol . . . 1.	0.0300	0.10	3.33	165
» . . . 2.	0.0844	0.29	3.42	160
» . . . 3.	0.1280	0.46	3.59	153
Amylen . . . 1.	0.0400	0.29	7.25	76
» . . . 2.	0.0876	0.63	7.20	77

Aus Tabelle I kann man ersehen, dass die relative Löslichkeitserniedrigung thatsächlich der Menge der hinzugefügten Substanz proportional ist.

Tabelle II.

Substanz	M	$\frac{L_0 - L}{g}$	$C = \frac{L_0 - \alpha}{g} \cdot M$	M ber.
Benzol	78	6.74	525.7	82
Xylol	106	5.42	575.6	102
Naphtalin	128	4.27	543.6	129
Phenanthren	178	3.19	567.8	172
Dimenten ¹⁾	276	1.94	535.4	289
Diphenylamin	169	3.38	569.5	163
Menthol	156	3.44	536.2	159
Amylen	70	7.22	505.4	76

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{18}$)₂ oder $C_{20}H_{38}$ wurde von Au. aus Menthol erhalten und gab nach den Beckmann'schen Methoden für sein Moleculargewicht die Werthe: 274 und 279. S. Anzeiger der Akademie der Wiss. in Krakau. November 94 und diese Berichte, XXVII, 1638.

Tabelle II enthält in der dritten Columne die molecularen Verschiebungen $\frac{L_0 - L}{g} \cdot M$, welche aus den Mittelwerthen der beobachteten $\frac{L_0 - L}{g}$ (zweite Columne) berechnet sind. Wie man sieht, sind diese molecularen Verschiebungen fast constant und weichen nur wenig von ihrem Mittelwerthe 551 ab, zu dessen Berechnung jedoch der für Amylen gefundene Werth aus den unten angeführten Gründen nicht benutzt wurde. Schliesslich sehen wir, dass die aus dem Mittelwerthe 551 berechneten Moleculargewichte den wirklichen sehr nahe kommen ¹⁾.

Es musste nun festgestellt werden, ob die nach der Formel:

$$C = \frac{L_0 - L}{g} \cdot M$$

erhaltene moleculare Verschiebung mit der aus der Beziehung $C = \frac{L_0}{N}$ berechneten übereinstimmt. Behufs Ermittlung der Grösse

$\frac{L_0}{N}$ war eine genaue Löslichkeitsbestimmung reinen Aethers im Wasser bei 16° nothwendig. Diese wurde in dem zu den übrigen Versuchen benutzten Kölbchen ausgeführt, um die Löslichkeit schon in Scalentheilen ausgedrückt zu erhalten, einfach in der Weise, dass reines Wasser und Aether in bestimmten Mengen geschüttelt wurden. Da die Dimensionen des Kölbchens und der absolute Werth eines Scalentheils genau bestimmt war, so konnten auch die Gewichtsrelationen berechnet werden. Für die bei den Versuchen in Verwendung kommende Menge Wassers beträgt die Löslichkeit in Scalentheilen ausgedrückt 18.20, oder 100 Gewichtstheile Wasser bei 16° lösen 7.514 Gewichtstheile des Aethers. Da die bei den Versuchen angewandte Menge des Aethers immer constant gleich 6 cm oder ca. 2.23 g war, so berechnet sich hiernach die Constante $C = \frac{18.2 \times 74}{2.23} = 603$.

Wie man ersieht, ist die Uebereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen molecularen Löslichkeitserniedrigung C ausreichend.

Die für praktische Zwecke hinreichende Genauigkeit der auf diesem Wege gefundenen Moleculargewichte, die Einfachheit des Apparates und der Manipulationen lassen eine häufige Anwendung der von Nernst ersonnenen Methode in der chemischen Praxis voraussehen. Um nach dieser Methode eine Moleculargewichtsbestimmung auszuführen, muss man zunächst für den betreffenden Apparat die Con-

¹⁾ Dass für Amylen die Constante C zu klein gefunden wurde, hat seinen Grund anscheinend in der grossen Flüchtigkeit dieses Stoffes, durch welche bei der Wägung und Uebertragung Verluste unvermeidlich sind.

stante ermitteln, was durch einen Vorversuch mit einem bekannten Körper (etwa Naphtalin) ein für allemal geschieht. Für die späteren Versuche hat man dann nur immer die annähernd gleiche Wassermenge zu nehmen, während die Aethermenge beliebig variirt werden kann, wobei man nur darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass die jeweilige Constante umgekehrt proportional der Aethermenge ist. Ein beliebig graduirtes Kölbchen und ein für 0.1° empfindliches Thermometer bilden die ganze Vorrichtung und nach einiger Uebung kann man in 30—40 Minuten eine Moleculargewichtsbestimmung ausführen. Es sei noch erwähnt, dass die Empfindlichkeit des Apparates und damit die Genauigkeit der Bestimmungen durch Vergrößerung der Capacität bei Verminderung des Lumens des graduirten Theiles erheblich vergrößert werden kann.

Verfasser ist jetzt mit der weiteren Prüfung der Methode beschäftigt und hat die Absicht, die Versuche in grösserem Umfange auszuführen und besonders den Einfluss grösserer Concentrationen der gelösten Substanzen auf diese Weise zu studiren.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

168. C. Kühn: Ueber eine neue Bildungsweise der Veratrumsäure aus Hemipinsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Beim Erhitzen von α -hemipinmethylestersäurem Silber auf 200° entsteht u. a. auch Veratrumsäure, wie Wegscheider in einer soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ mittheilt. Dieser Befund veranlasst mich, über ein anderes Verfahren kurz zu berichten, nach welchem ich im Laufe einer auf Veranlassung des Privatdocenten Herrn Dr. Bistrzycki in Angriff genommenen Untersuchung Veratrumsäure aus (dem Imid der) Hemipinsäure dargestellt habe.

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik²⁾ lässt sich Anthranilsäure leicht aus Phtalimid bei der Einwirkung von Natriumhypochloritlösung und Alkali erhalten. Diese Reaction habe ich nun auf das zuerst von Liebermann³⁾ dargestellte Hemipinimid übertragen und bin dabei zu einer Dimethoxyanthranilsäure gelangt, welche bei der Eliminirung der Aminogruppe Veratrumsäure liefert.

¹⁾ Monatsh. 16, 96.

²⁾ D. R.-P. 55988, diese Berichte 24c, 483; vergl. auch Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. 10, 6.

³⁾ Diese Berichte 19, 2278.