

Theil des unangegriffenen Oeles befreit. Nachdem so viel Kaliumbichromat zugesetzt war, dass die Flüssigkeit einen deutlichen Stich in's Gelbe behielt, wurde ein starker Wasserdampfstrom durch die Lösung geführt. Es ging ein tiefblau gefärbtes Oel über, das bald zu einer aus derben prismatischen Blättchen bestehenden hellblauen Masse erstarrte. Dieselbe ist fast reine Nitrosoverbindung. Auf Thon ausgebreitet wird sie schneeweiss. Die Ausbeute betrug 3 g.

Die Substanz besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und wirkt nur im Dampfzustand merklich auf die Schleimhäute der Augen und Nase. Sie ist im festen Zustand schneeweiss und schmilzt bei  $54^{\circ}$  zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Oberhalb ihres Schmelzpunktes verflüchtigt sie sich unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Aether und Benzol löst sich der Körper leicht, ziemlich leicht in Alkohol und fast gar nicht in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung wird er von Wasser gefällt. Weder Säuren noch Alkalien vermögen die Verbindung zu lösen.

0.2575 g Subst.: 0.6320 g  $\text{CO}_2$ , 0.2747 g  $\text{H}_2\text{O}$ . d. i. 0.1724 g C, 0.0305 g H.  
0.1266 g Subst.: (747 mm,  $18.8^{\circ}$ ) 10.9 ccm N, d. i. 0.0123 g N.

$\text{C}_2\text{H}_{17}\text{NO}$ . Ber. C 67.13, H 11.89, N 9.79.

Gef. » 66.94, » 11.85, » 9.74.

## 86. W. Landsberger: Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode <sup>1)</sup>.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Noch vor wenig mehr als einem Jahrzehnt war die physikalische Bestimmung des Molekelgewichts eines Körpers auf die Methoden der Gas- bzw. Dampf-Dichte beschränkt und somit nur auf Substanzen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Dank den wichtigen Untersuchungen über die Natur der Lösungen von van't Hoff, Raoult, Arrhenius, Ostwald, Nernst u. A. besitzen wir jetzt fünf Methoden, um das Molekelgewicht von in Lösung befindlichen Substanzen zu bestimmen, nämlich durch Messung des osmotischen Druckes, durch Bestimmung der Abnahme der Löslichkeit, durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung, der Dampfdruckerniedrigung und der Siedepunkterhöhung, Methoden, welche durch gemeinsame theoretische Betrachtungen mit einander verbunden sind und welche man unter dem Namen »osmotische Methoden« zusammenfasst. Zu praktischer Bedeutung sind hiervon nur zwei, die Gefrier- und

<sup>1)</sup> Eine ausführlichere Mittheilung wird demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. erscheinen.

die Siede-Methode, gelangt und zwar in den von Beckmann ausgearbeiteten Verfahren.

Trotzdem nun aber die Siedemethode einer viel grösseren Anwendbarkeit als die Gefriermethode fähig ist, so bedient sich der Chemiker jener nur verhältnissmässig selten und ungerne. Den Grund hierfür können wir wohl in den Mängeln erblicken, welche dem Beckmann'schen Siedeverfahren anhaften und die wohl die Veranlassung zu der grossen Zahl Veröffentlichungen von Modificationen dieser Methode geworden sind. Eine Anzahl jener Abänderungen ist von Beckmann selbst zum Gegenstand einer Besprechung gemacht worden <sup>1)</sup>. Ich möchte in den Kreis meiner Betrachtungen nur die Modification des Beckmann'schen Siedeapparates von J. Sakurai <sup>2)</sup> ziehen.

Sakurai erhitzt den in einem Asbestkasten befindlichen U-förmigen Siedeapparat direct durch eine zu regulirende Flamme, benutzt aber, sowohl um das Sieden ohne Anwendung eines eingeschmolzenen Platinstifts gleichmässig zu machen, als auch um die verdampfte Menge Flüssigkeit zu ersetzen, vortheilhaft den Dampf des siedenden Lösungsmittels, welchen er in einem von einem Luftbade umgebenen Kolben erzeugt, während er die von Beckmann zuerst angegebenen Glaskügelchen zur Temperatúrausgleichung beibehält. Ein grosser Nachtheil des Sakurai'schen Verfahrens ist jedoch die grosse Zeitdauer, welche ein Versuch erfordert.

Während Sakurai das Lösungsmittel, dessen Siedepunkt er bestimmen will, wie wir gesehen haben, durch directe Erhitzung mittels einer Flamme zum Sieden bringt und den Dampf erst in die bereits siedende Flüssigkeit einleitet, ist es ersichtlich, dass man die Flüssigkeit einzig und allein durch Einleiten ihres Dampfes auf ihren Siedepunkt erhitzen kann. Kommt nämlich der Dampf mit der kalten Flüssigkeit in Berührung, so condensirt er sich zum grössten Theile, und die in Freiheit gesetzte latente Wärmemenge bewirkt eine Steigerung der Temperatur der Flüssigkeit. Diese Condensation geht in beträchtlichem Maasse weiter vor sich, bis die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt erhitzt ist. Ist dieser erreicht, so wird sich nur so viel Dampf verflüssigen, als nöthig ist, um den durch Strahlung und Leitung bewirkten Wärmeverlust zu decken. Dann kann auch die Temperatur nicht mehr unter den Siedepunkt gelangen, vorausgesetzt, dass mit der Dampfeinleitung in ziemlich regelmässiger Weise fortgefahren wird. Andererseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis au

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 656, 1894.

<sup>2)</sup> Modification of Beckmann's Boiling Point Method of Determining Molecular Weights of Substances in Solution. Journal of the [Chemical Society 61, 989 (1892).

ihren Siedepunkt erwärmt werden kann. Die Anwendung jeglichen Füllmaterials wird dabei unnöthig.

Die Menge Dampf, welche sich condensirt, und die Zeit, welche verfliesst, bis die Flüssigkeit die Siedetemperatur angenommen hat, sind unter denselben Bedingungen bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschieden und naturgemäss abhängig von der Grösse der latenten Verdampfungswärme, der specifischen Wärme der Flüssigkeit und der Differenz zwischen der Siede- und der Zimmer-Temperatur. Ist aber die zu erwärmende Flüssigkeitsmenge klein, so ist sowohl die condensirte Flüssigkeitsmenge, als auch die Zeitdauer nur gering, da die latente Condensationswärme bei allen Flüssigkeiten erheblich grösser ist, als die specifische Wärme.

Was geschehen wird, wenn man den Dampf eines reinen Lösungsmittels in eine Lösung einer bei der Siedetemperatur der Lösung nicht oder kaum flüchtigen Substanz einleitet, lässt sich theoretisch ableiten. Es geht aber auch aus einem Versuche Gay-Lussac's<sup>1)</sup> hervor. In einer Anmerkung zu einer Arbeit Faraday's berichtet der französische Forscher über die Temperatur einer Lösung, die durch Ausströmen von Wasserdampf von 100° auf ein Salz entsteht. Zuerst wird natürlich die Lösung durch Verflüssigung des Dampfes auf die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels erhitzt werden. Es findet dann jedoch noch eine weitere Condensation, verbunden mit einer Temperaturerhöhung, statt, bis schliesslich der Siedepunkt der Lösung — es ist natürlich nicht der Siedepunkt der ursprünglich angewendeten, sondern einer verdünnteren Lösung — erreicht ist. Fährt man dann mit Einleiten des Dampfes fort, so wird sich, durch Wärmeabgabe veranlasst, weiter etwas von demselben condensiren, und mit der Concentration wird auch der Siedepunkt der Lösung allmählich sinken. Man kann also durch Einleiten des Dampfes des reinen Lösungsmittels in die Lösung diese auf ihren Siedepunkt erhitzen.

Wenden wir uns nun der praktischen Seite zu, wie wir diese Art der Bestimmung der Siedepunkte zur Ermittlung der Molekulgewichte verwenden wollen, und beginnen mit der Beschreibung des Apparates.

#### Beschreibung des Apparates<sup>2)</sup>.

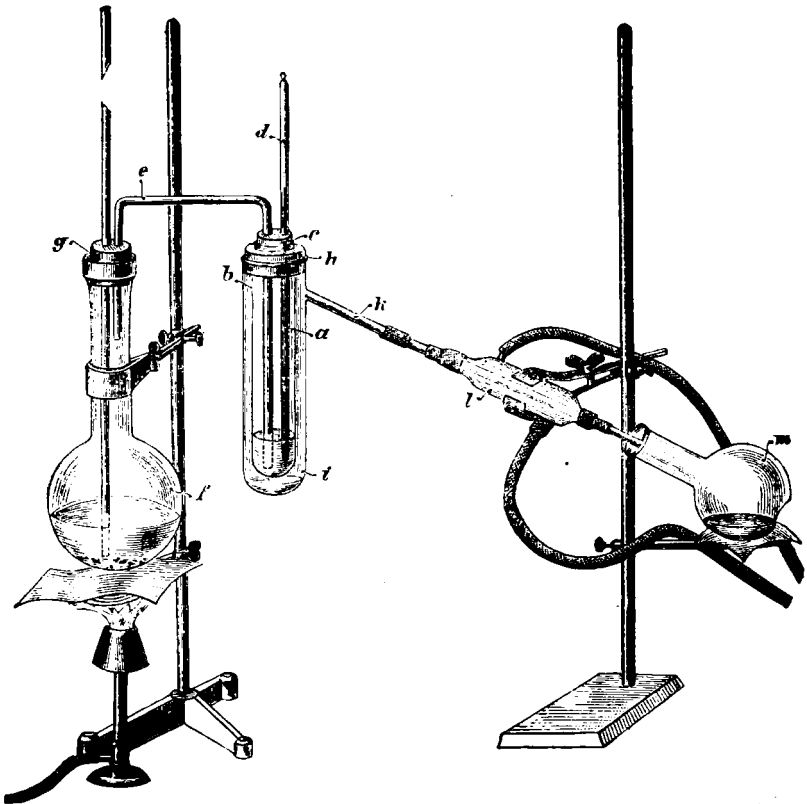
Das eigentliche Siedegefäss *a* (s. Fig. 1) ist ein gewöhnliches Reagenzglas von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Oeffnung *b* besitzt. Es wird verschlossen durch einen zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Oeffnung für das Thermometer *d* bestimmt ist, während durch die

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 1822.

<sup>2)</sup> Fertige Apparate können von dem Diener de Boer (Physikalisches Institut, Reichstagsufer 7/8 II rechts) bezogen werden,

andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längste Schenkel des Rohres *e* ist sowohl nach der dem Beobachter zugekehrten, als auch nach der ihm abgekehrten Seite schräg abgeschliffen, wie Fig. 3 zeigt, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmässig austreten kann. Durch dieses Glasrohr wird der Dampf eingeleitet, welcher in einem Rundkolben *f* von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  L Inhalt erzeugt wird. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit zwei Oeffnungen versehenen Kork *g* verschliessbar; durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsröhre hindurch, durch die andere die auch am kürzeren Schenkel etwas schräg abgeschliffene Röhre *e*.

Versuchsordnung für Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel.



$\frac{1}{2}$  natürlicher Grösse. (Der Kühler ist wegen Raumangels stärker verkürzt worden.)

Fig. 1.

Mittels eines Korkes *h* ist mit dem Siedegefäss ein zweites Reagenzglas *i* von 19 cm Höhe und 4.5 cm innerem Durchmesser verbunden, welches mit einem in ungefähr 2 cm Entfernung vom Rande schräg

angeschmolzenen Glasrohr *k* versehen ist. Ein Kork oder ein Stückchen Gummischlauch stellt die Verbindung von *k* mit einem Liebig'schen Kühler *l* her.

Durch diese Anordnung erreicht man, dass der durch die Flüssigkeit hindurchgegangene Dampf aus dem Siedegefäss erst in das äussere Reagenzglas entweicht, in welchem sich ein Theil condensirt, während der grössere Theil sich erst im Kühler verflüssigt und in der Vorlage *m* aufgefangen wird. Die Umgebung des Siedegefässes mit einem Dampfmantel vermindert die Condensation des Dampfes im inneren Gefässe.

Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, so vereinfacht sich der Apparat dadurch, dass man den Kühler nebst Vorlage fortlassen kann, den Dampf also direct von *f* (s. Fig. 2) in das Zimmer strömen lässt.

Versuchsanordnung für Wasser als Lösungsmittel  
(schematische Zeichnung).

$\frac{2}{3}$  natürlicher Grösse.

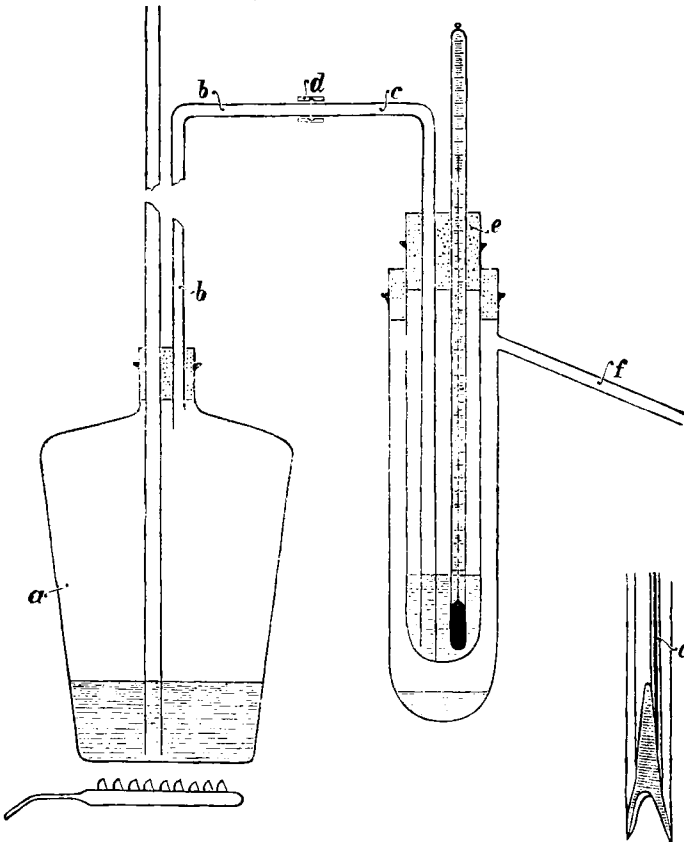


Fig. 2.

Fig. 3.

(Das untere Ende der Röhre c.)

Als Entwicklungsgefäss für den Dampf empfiehlt sich ein kupferner Kessel *a* von ca. 3 Ltr. Inhalt. Es wird durch einen Kork verschlossen, der ausser dem Sicherheitsrohre noch ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *b* trägt, welches mit dem einmal gebogenen Einleitungsrohr *c* durch einen Kautschuckschlauch *d* verbunden ist. Als Verschluss für das Siedegefäss wurde bei diesem Lösungsmittel ein Gummipfropfen *e* verwendet.

### Das Thermometer.

Zu den ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen wurde das Beckmann'sche Thermometer<sup>1)</sup> nicht benutzt, sondern ca. 22 cm lange, in  $\frac{1}{20}^{\circ}$  getheilte Thermometer, welche ein Intervall von ca.  $10^{\circ}$  umfassten und nach Art der medicinischen Thermometer angefertigt waren<sup>2)</sup>. Die Capillare dieser Thermometer ist am oberen Ende erweitert, damit, wenn nöthig, eine kleine Menge Quecksilber abgetrennt werden kann.

Die Gründe für die Anwendung derartiger Thermometer waren folgende. Ein in  $\frac{1}{20}^{\circ}$  getheiltes Thermometer gestattet besonders unter Zuhülfenahme einer Lupe leicht eine genaue Ablesung auf einige Tausendstel Grade, eine Genauigkeit, die bei Molekelgewichtsbestimmungen für gewöhnliche Laboratoriumszwecke genügt. Auch glaube ich nicht, dass man bei einer Siedemethode eine grössere Genauigkeit, als einige Tausendstel Grade verbürgen kann. Ferner stellt sich ein kleines Thermometer viel schneller ein, als ein Beckmann'sches, dessen Quecksilber-, wie auch Glas-Masse ziemlich bedeutend ist. Ueberdies macht ein Beckmann'sches Thermometer die Handhabung schwieriger, besonders da bei der zu beschreibenden Methode das Thermometer mit dem Apparat gewogen wird. Schliesslich ist der pecuniäre Schaden, der durch Zerbrechen eines gewöhnlichen, in  $\frac{1}{20}^{\circ}$

<sup>1)</sup> E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. II, 643, 1888.

<sup>2)</sup> Die benutzten, in  $\frac{1}{20}^{\circ}$  getheilten Thermometer wurden in guter Ausführung von der Thermometer- und Glasinstrumenten-Fabrik von Alexander Küchler & Söhne in Ilmenau geliefert. Diese Firma hält zu einem Preise von Mk. 18.— einen Satz Thermometer für Molekelgewichtsbestimmungen nach der Siedemethode vorrätzig. Die Thermometer sind mit oben erweiterter Capillare versehen und für die Intervalle von + 27 bis + 37°, 38 bis 48°, 53 bis 63°, 72 bis 82°, 92 bis 102° in  $\frac{1}{20}^{\circ}$  getheilt.

Ein Satz für Mk. 20.— (für Molekelgewichtsbestimmungen nach der Siedo- und Gefrier-Methode) enthält ausser diesen fünf Thermometern noch ein sechstes, welches mit einer von - 3° bis + 17° in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilten Skala versehen ist.

Auch liefert die Firma jene Thermometer einzeln zu entsprechenden Preisen.

getheilten Thermometers entsteht, viel geringer, als der durch Zerschneiden eines Beckmann'schen.

#### Ausführung einer Molekelgewichtsbestimmung.

Um mit dem oben beschriebenen Apparat eine Molekelgewichtsbestimmung auszuführen, bringt man in das Siedegefäß *a* (Fig. 1) nur so viel Lösungsmittel, dass gegen Ende des Versuchs die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist und zwar von:

Aethyläther	ungefähr 7 ccm.	Chloroform	ungefähr $3\frac{1}{2}$ —4 ccm.
Schwefelkohlenstoff	» 7 »	Aethylalkohol	» 5 »
Aceton	» 4 »	Benzol	0 »
Wasser ungefähr 7 ccm.			

Darauf fügt man den Kork *c* so ein, dass die Röhre *e* den Boden des Gefäßes berührt, während das Thermometer *d* sich seitlich daneben befindet, und umgiebt das Reagenzglas mit dem Mantel *i*.

Den Kolben *f* dagegen füllt man mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  L. Lösungsmittel<sup>1)</sup> und wirft, damit ein gleichmässiges Sieden stattfindet, zwei Thonstückchen in die Flüssigkeit. Dieselbe wird entweder in's Sieden gebracht durch directe Erhitzung mittels einer Flamme<sup>2)</sup> (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel), oder dadurch, dass man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter welchem man den Brenner entfernt hat.

Hängt man den Kolben derart hinein, dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Kolbens ziemlich gleich hoch ist, so empfiehlt sich für Aethyläther als Lösungsmittel ein Wasserbad von ungefähr 70°, für Schwefelkohlenstoff von ca. 80°, für Aceton und Chloroform von 100° Anfangstemperatur.

Nachdem man das Kühlwasser angestellt und den mit einem kleinen Schornstein versehenen Bunsenbrenner angezündet resp. den Entwicklungskolben in das auf die angegebene Temperatur erhitzte Wasserbad gestellt hat, steckt man die Röhre *e* des Siedeapparates durch die freie Oeffnung des die Sicherheitsröhre tragenden Korkes *g* und verbindet mittels eines Korkes oder eines kurzen Gummischlauchs das Ansatzrohr *k* mit dem Kühler *l*.

<sup>1)</sup> Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist man nur im Besitz einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen ev. 100—125 ccm.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung eines Rundkolbens ist wohl kaum eine Gefahr des Zerspringens des Glases vorhanden, wenn man dafür sorgt, dass die Flamme nicht an das Gefäß schlägt, sondern von zwei auf einem Stativring gelegten, ca. 2 cm unter dem Kolben befindlichen engmaschigen Drahtnetzen zurückgehalten wird. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt, bei welchen ich Alkohol und Benzol als Lösungsmittel verwendet habe; bei keinem derselben hat der Kolben eine Beschädigung erlitten.

Sobald nun das Lösungsmittel im Entwicklungskolben siedet und die Luft im Wesentlichen verdrängt ist, wird sich der die Röhre *e* passirende Dampf condensiren, und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in *a* schnell steigen, bis sie schliesslich einen constanten Werth erreicht hat. Es ist rathsam, die Temperatur jede  $\frac{1}{4}$ -Minute abzulesen und aufzunotiren, damit man aus den Zahlen den Gang der Temperatur ersehen kann und sich betreffs der Constanz nicht täuscht.

In der Regel ist die Constanz in 2—6 Minuten<sup>1)</sup>, von Beginn der Condensation an gerechnet, erreicht, und man unterbricht den Versuch, wenn etwa während  $1\frac{1}{2}$  Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen, bei der Kürze der Zeit, die dieser Versuch erheischt, ihn zur Controlle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode noch wenig gearbeitet hat oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man giesst dann die in sämtlichen Gefässen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den Apparat genau wie beim ersten Male in Thätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Thonstückchen durch neue zu ersetzen.

Man kann bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel noch bequemer verfahren. Der mit einer beliebigen Menge, doch nicht höher als bis zur Hälfte mit Leitungswasser gefüllte Kupferkessel *a* der Figur 2 wird durch directes Erhitzen mit einem Einbrenner in beständigem, nicht allzu starkem Sieden erhalten. Will man den Versuch unterbrechen, so entfernt man nur den mittels eines Gummischlauches *d* und durch eine Klammer am Stativ befestigten Siedepapparat.

Vorausgesetzt, dass man richtig gearbeitet und der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Werth für die Siedetemperatur finden.

Ist also nun der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so giesst man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Thätigkeit, nur dass man in das Siedegefäss *a* (Fig. 1) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramm abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betreffenden Menge Lösungsmittel die

---

<sup>1)</sup> Nach Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898, S. 119, dauert es eine, manchmal zwei und noch mehr Stunden, bis die Temperatur im Beckmann'schen Apparat mit Dampfmantel constant geworden ist. Bei dem neuesten Apparat mit Luftmantel (Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 250, 1896) gelingt es Beckmann, die Constanz in erheblich kürzerer Zeit (20—25 Minuten) zu erreichen.



dem Röhrcben noch anhaftenden Substanztheilchen in das Siedegefäss hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, wo möglich jede  $\frac{1}{8}$  Minute und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal nach einander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr *d* aus dem Korken *g* herauszieht und das äussere Gefäss *i* nebst dem Pfropfen *h* entfernt. Mit zwei kleinen, bereit liegenden Gummipfropfen verschliesst man die Oeffnung *b* und das freie Ende der Röhre *e*, wägt den äusserlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat einschliesslich Glasrohr und Thermometer auf einer Tarirwage auf Centigramm.

Man reinigt darauf den Apparat meist durch Ausschütteln mit Alkohol und Aether, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahirt man von dem Gewicht der Lösung, d. i. die Differenz der beiden Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultirt das Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht, die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz (Procentgehalt) zu berechnen. Dieser Procentgehalt, mit der für jedes gewöhnliche Lösungsmittel berechneten Constante multiplicirt und durch die Siedepunktserhöhung dividirt, ergibt uns das gefundene Molekelgewicht.

#### Zusammenstellung von ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen.

Eine Anzahl ausgeführter Molekelgewichtsbestimmungen sind in folgender Tabelle mitgetheilt. Am Kopf derselben sind diejenigen Siedepunktserhöhungen für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel angeführt, welche von Beckmann nach der van't Hoff'schen Formel  $C = \frac{0.02 \cdot T^2}{W}$  berechnet und von ihm in den meisten Fällen angewendet wurden.

In Columne 7 sind die direct beobachteten Temperaturerhöhungen abgedruckt, während die in 8 sich findenden Temperaturdifferenzen auf ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüftes Beckmann'sches Thermometer bezogen sind<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die verwendeten in  $\frac{1}{20}^{\circ}$  getheilten Thermometer sind sämmtlich durch Vergleichung zweier oder mehrerer Punkte mit einem geprüften Beckmann'schen Thermometer corrigirt worden. Die Vergleichung wurde so vorgenommen, dass beide Thermometer neben einander in ein oben beschriebenes Siedegefäss gebracht und die Siedepunkte zweier Lösungsmittel oder eines Lösungsmittels und einer Lösung mit beiden Thermometern bestimmt wurden. Die Vergleichung ergab, dass die Abweichungen nur sehr gering waren und ohne Schaden für die gewöhnlich erforderliche Genauigkeit der Versuche ver-

Spalte 9 enthält die Molekelgewichte, welche mit Hilfe der über jeder Tabelle angeführten Siedeconstanten aus den corrigirten Erhöhungen berechnet wurden.

Um die Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen anderer Beobachter augenfällig zu machen, sind in Columne 10 die von letzteren gefundenen Molekelgewichte mitgetheilt.

Um sich von der Brauchbarkeit des Verfahrens zu überzeugen, braucht man nur einen Blick auf die mitgetheilten Versuche zu werfen, deren Resultate ausgezeichnet mit denen anderer Beobachter übereinstimmen <sup>1)</sup>.

Grössere Differenzen zeigen die Zahlen für Harnstoff in Wasser, (ca. 12 pCt.), dessen Molekelgewicht Beckmann <sup>2)</sup> bei verschiedenen Procentgehalten zu 72—74 statt 60 fand. Er gab als Grund dieser beträchtlichen Abweichung (etwa 20 pCt.) vom normalen Molekelgewicht die theilweise Umwandlung des Harnstoffs in kohlsaures Ammoniak an. Wenn dies die Ursache ist, so musste die Zersetzung bei diesem Verfahren eine geringe sein, da der Versuch in sehr kurzer Zeit verläuft. Ich erhielt thatsächlich bedeutend richtigere Zahlen (62.6 und 65.4).

#### Vorzüge und Nachtheile des neuen Verfahrens gegenüber dem Beckmann'schen.

Nachdem die erhaltenen Resultate die Verwendbarkeit des neuen Verfahrens zur Genüge gezeigt haben, sei noch im Zusammenhange auf seine Vorzüge und Nachtheile gegenüber der eingebürgerten Beckmann'schen Methode hingewiesen.

Ein grosser Vortheil des neuen Verfahrens liegt in der kurzen Dauer eines Versuches. Als Maximalzahl sei erwähnt, dass ich ohne jede Hilfe in noch nicht vier Stunden (die Zeit für die Wägungen und Rechnungen ist einbegriffen) 11 Molekelgewichtsbestimmungen ausgeführt habe, trotzdem abwechselnd Bestimmungen des Siedepunkts der Lösung und des Lösungsmittels vorgenommen wurden.

nachlässigt werden können. Bei den unten abgedruckten Bestimmungen sind jedoch die auf das Beckmann'sche Thermometer corrigirten Temperaturdifferenzen zur Rechnung benutzt worden. Die Correctionstabelle des Beckmann'schen Thermometers, die wegen des Vergleichs mit den Resultaten anderer Beobachter nicht berücksichtigt wurde, wird an anderer Stelle mitgetheilt werden: cf. S. 458, Anm. 1.

<sup>1)</sup> Es sind im Ganzen ca. 280 Molekelgewichts-Bestimmungen von mir nach diesem Verfahren ausgeführt worden, von denen keine einzige als missglückt zu bezeichnen ist. (cf. S. 458, Anm. 1.)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 461, 1890.

Versuch No.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Substanz	Formel und Molekulargewicht	Substanz in g	Lösungsmittel in g	Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Corrigirte Temperaturerhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Von anderen Beobachtern gefundene Molekulargewichte <sup>1)</sup>
1	Naphtalin								
Lösungsmittel: Aethyläther <sup>2)</sup> .									
Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 21.1°.									
1	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.4724	6.92	6.83	1.105	1.105	130	B 132
2	"		0.5469	7.15	7.65	1.24	1.24	130	B 133
3	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.3113	6.86	4.94	0.512	0.512	187	
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff <sup>3)</sup> .									
Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 23.7°.									
4	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.5617	12.74	1.41	0.775	0.784	133	B {131 135}
5	Campher	$C_{10}H_{16} : CO = 152$	0.5995	11.55	5.19	0.740	0.748	164	B {168 168}
6	Benzoesäure	$C_6H_5 \cdot COOH = 122$	0.7328	11.57	6.33	0.565	0.571	263	B 260
7	Benzil	$(C_6H_5CO)_2 = 210$	0.2038	11.32	1.80	0.198	0.200	213	B 217 <sup>4)</sup>
8	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.2400	11.57	2.07	0.260	0.263	187	B {178 182 169}
9	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2 \cdot NH = 169$	0.6268	11.86	5.29	0.695	0.703	178	
10	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.5382	10.82	4.97	0.615	0.622	189	

<sup>1)</sup> B resp. Bz oder S bezeichnet, dass die angeführte Molekulargewichte unter denselben Bedingungen von Beckmann (cf. Zeitschr. f. phys. Chem. III, 604, 1889; IV, 542, 1889; VI, 438, 1890; VIII, 226, 1891; XXI, 254, 1896), resp. von Biltz oder seinen Schülern (cf. Biltz, Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung 1898, S. 140) oder von Schläpfer (Zeitschr. f. phys. Chem. XIV, 272, 1894) ermittelt worden sind. Da bekanntlich die nach der Siedemethode gefundenen Molekulargewichte sich häufig mit der Concentration der Lösung ändern, so sind, falls keine Bestimmungen bei dem betreffenden Procentgehalt ausgeführt worden sind, die annähernd inter- oder extra-polirten Werthe abgedruckt.

<sup>2)</sup> Präparat von J. D. Riedel in Berlin (4 kg Mk. I.—).

<sup>3)</sup> Präparat von C. A. F. Kahlbäum in Berlin (laut Preisliste vom November 21897 à kg Mk. 1.50).

<sup>4)</sup> In einer 1.19-procentigen Lösung.

1. Versuch No.	2. Name	3. Formel und Molekelgewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g	6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Corrigirte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
----------------	---------	------------------------------	------------------	-----------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	------------------------------	---

Lösungsmittel: Aceton<sup>1)</sup>.

Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 16.7°.

11	Naphtalin . . . . .	$C_{10}H_8 = 128$	0.4359	8.22	5.30	0.683	0.683	130	B 133
12	Campher . . . . .	$C_9H_{16} : CO = 152$	0.6736	6.81	9.89	1.09	1.09	151	B 158
13	Benzoesäure . . . . .	$C_6H_5 \cdot COOH = 122$	0.5463	6.37	8.58	1.25	1.25	115	B {122
14	Resorcin . . . . .	$C_6H_4 \cdot (OH)_2 = 110$	0.3735	6.45	5.81	0.989	0.989	98	B {121
15	Diphenylamin . . . . .	$(C_6H_5)_2 \cdot NH = 169$	0.5908	6.94	8.51	0.85	0.85	167	
16	Azobenzol . . . . .	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.555	8.19	6.78	0.61	0.61	186	

Lösungsmittel: Chloroform<sup>2)</sup>.

Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 36.6°.

17	Naphtalin . . . . .	$C_{10}H_8 = 128$	0.570	14.36	3.97	1.14	1.14	128	B 130
18	Benzil . . . . .	$(C_6H_5 \cdot CO)_2 = 210$	0.6315	11.73	5.38	0.96	0.96	205	B 206
19	Benzoesäure . . . . .	$C_6H_5 \cdot COOH = 122$	0.5043	14.39	3.50	0.58	0.58	221	B 219
20	Salicylsäure . . . . .	$C_6H_4(OH) \cdot COOH = 138$	0.6378	12.86	4.96	0.75	0.75	242	B 253
21	Campher . . . . .	$C_9H_{16} : CO = 152$	0.6117	11.76	5.20	1.292	1.292	147	B 142
22	Aethylbenzoat . . . . .	$C_8H_5 \cdot COOC_2H_5 = 150$	0.6142	11.04	5.56	1.41	1.41	144	B 145

<sup>1)</sup> Kahlbaum'sches Präparat vom Siedepunkt 56--58° (laut Preisliste vom November 1897 à kg Mk. 1.80).

<sup>2)</sup> Präparat von C. A. F. Kahlbaum (à kg Mk. 3.—) nach dem Behandeln mit Chlorcalcium fractionirt destillirt.

1. Versuch No.	2. Name	3. Substanz Formel und Molekulargewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g	6. Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Corrigirte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekulargewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekulargewichte
Lösungsmittel: Aethylalkohol <sup>1)</sup> .									
Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 11.5°.									
23	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.342	7.06	4.73	0.335	0.332	164	B 157
24	Aethylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 = 150$	0.4236	6.92	6.15	0.392	0.388	182	B 183
25	Benzil	$(C_6H_5 \cdot CO)_2 = 210$	0.5068	6.72	7.54	0.378	0.374	232	B {255 243}
26	Benzoesäure	$C_6H_5 \cdot COOH = 122$	0.361	7.73	4.67	0.440	0.431	125	B 124
27	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2 = 110$	0.7179	6.40	11.22	1.383	1.355	95	B 100
28	Harstoff	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.1634	7.83	2.08	0.370	0.366	65.4	B 63.1
29	Acetanilid	$C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_5O) = 135$	0.5334	7.00	7.02	0.610	0.604	145	B 149
30	Salicylsäure	$C_6H_4(OH) \cdot COOH = 138$	0.4948	6.60	7.50	0.640	0.634	136	B {141 135}
31	Weinsäure	$(CH \cdot OH)_2 \cdot (COOH)_2 = 150$	0.3137	6.90	4.55	0.365	0.361	145	B 151
32	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2 \cdot NH = 169$	0.4817	7.31	6.66	0.485	0.481	178	B 178
33	Lithiumchlorid	$LiCl = 42.5$	0.2059	6.79	3.03	1.068	1.057	38.0	B {349 325}
34	Cadmiumjodid	$CdJ_2 = 366$	0.4929	7.30	6.75	0.220	0.218	356	B 264
35	Quecksilberchlorid	$HgCl_2 = 271$	0.8665	6.84	12.67	0.535	0.530	275	B 98
36	Kaliumacetat	$CH_3 \cdot COOK = 98$	0.5148	7.16	7.19	0.824	0.816	101	B 98
Lösungsmittel: Benzol <sup>2)</sup> .									
Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 26.7°.									
37	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.3971	6.44	6.17	1.157	1.146	144	B 144
38	Aethylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 = 150$	0.6734	7.16	9.41	1.600	1.584	158	B 168
39	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.3128	6.89	4.54	0.645	0.639	190	B 192
40	Benzil	$(C_6H_5 \cdot CO)_2 = 210$	0.3989	6.67	5.98	0.693	0.686	233	B {231 237 243}
41	Benzoesäure	$C_6H_5 \cdot COOH = 122$	0.4511	6.31	7.15	0.830	0.822	232	B 244
42	Salicylsäure	$C_6H_4(OH) \cdot COOH = 138$	0.4413	7.01	6.30	0.700	0.693	243	B 242
43	Acetanilid	$C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_5O) = 135$	0.5074	6.34	7.64	0.800	0.792	257	B 260

<sup>1)</sup> 99.8-procentiger Aethylalkohol von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

<sup>2)</sup> Krystallirtes, thiophenfreies Präparat von C. A. F. Kahlbaum (Preis a kg Mk. 3.75).

1. Versuch No.	2. Name	3. Substanz Formel und Molekulgewicht	4. Substanz in g	5. Lösungs- mittel in g	6. g Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	7. Beobachtete Temperatur- erhöhung	8. Corrigirte Temperatur- erhöhung	9. Gefundenes Molekel- gewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekel- gewichte
44	Mannit . . . . .	$C_6H_8(OH)_6 = 182$	0.9425	7.44	12.67	0.354	0.360	183	B 188
45	Rohrzucker . . . . .	$C_{12}H_{22}O_{11} = 342$	1.7997	7.45	24.16	0.366	0.372	338	B 354
46	Borsäure . . . . .	$B(OH)_3 = 62$	0.8686	7.73	11.24	0.903	0.917	63.7	B { 65.0 64.9 63.1 62.4 62.6
47	Harnstoff . . . . .	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.4941	7.49	6.60	0.539	0.548	62.6	B 73
48	» . . . . .	»	0.634	8.09	7.84	0.613	0.623	65.4	B 73
49	Quecksilberchlorid . . . . .	$HgCl_2 = 271$	1.2037	6.11	19.70	0.307	0.312	329	B { 335 318
50	Cadmiumjodid . . . . .	$CdJ_2 = 366$	1.409	8.40	16.77	0.250	0.254	343	B { 365 351
51	Natriumacetat . . . . .	$CH_3 \cdot COONa = 82$	1.610	8.16	7.48	0.890	0.904	43.0	B { 45.7 45.2
52	Lithiumchlorid . . . . .	$LiCl = 42.5$	0.3266	7.23	4.53	1.093	1.110	21.2	S 23.7
53	Salicylsaures Lithium . . . . .	$C_6H_4(OH) \cdot COOLi = 144$	0.6881	8.29	8.30	0.500	0.508	85	S 83
54	Natriumchlorid . . . . .	$NaCl = 58.5$	0.3909	9.35	4.18	0.665	0.676	32.2	Bz 29.5
55	Natriumbromid . . . . .	$NaBr = 103$	0.699	7.72	9.06	0.857	0.871	54.1	S 55.7
56	Natriumjodid . . . . .	$NaJ = 150$	0.9702	8.04	12.07	0.823	0.836	75	S 77
57	Salicylsaures Natrium . . . . .	$C_6H_4(OH) \cdot COONa = 160$	0.7937	8.33	9.53	0.546	0.555	89	S 93
58	Kaliumjodid . . . . .	$KJ = 166$	0.7696	8.25	9.33	0.543	0.552	88	S 88
59	Kaliumnitrat . . . . .	$KNO_3 = 101$	0.778	8.44	9.22	0.785	0.797	60.2	Bz 60.8
60	Calciumchlorid . . . . .	$CaCl_2 = 111$	0.4923	9.20	5.35	0.633	0.643	43.3	S 41.1

Lösungsmittel: Wasser.

Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 5.2°.

Abgesehen von der Zeitersparniss wird durch die Schnelligkeit des Verfahrens eine Anzahl von Fehlerquellen vermindert. Die Fehler, welche durch Aenderungen des Barometerstandes hervorgerufen werden, lassen sich fast vollständig eliminiren, wenn man jeder Ermittlung des Siedepunkts einer Lösung unmittelbar eine Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels voranschickt und sofort nach der Wägung und Reinigung des Apparates eine solche folgen lässt.

Manche Substanzen erleiden bei längerem Kochen mit dem Lösungsmittel Veränderungen und geben daher nach den früheren Methoden ungenaue Werthe. Bei diesem Verfahren gehen die Erhitzung auf den Siedepunkt der Lösung und die Auflösung der Substanz so schnell vor sich (in 2—4 Minuten, vom Beginn des Einleitens des Dampfes an gerechnet, ist der Siedepunkt erreicht), dass der dadurch bewirkte Fehler bedeutend verringert wird <sup>1)</sup>).

Einen weiteren Vorzug der neuen Art der Molekelgewichtsbestimmung möchte ich in der Einfachheit des Apparates erblicken. Man kann ihn mit Hilfe von Utensilien, die in jedem Laboratorium vorrätzig sind, selbst mit Leichtigkeit und ohne erheblichen Kostenaufwand herstellen. Er gestattet eine bequeme und schnelle Reinigung. Die Säuberung des Füllmaterials fällt vollständig fort. Ferner ist seine Handhabung sehr leicht zu erlernen <sup>2)</sup>, und ein Einarbeiten wie es das Beckmann'sche Verfahren verlangt, wird entbehrlich.

Die Aenderungen der Zimmertemperatur oder des Gasdruckes sind von gar keinem oder nur geringem Einfluss.

Schliesslich gestattet der neue Apparat noch die Anwendung einer etwas geringeren Menge zu lösender Substanz.

Diesen Vortheilen des Verfahrens stehen nur wenige Nachtheile gegenüber. Ein Versuch erfordert das Vorhandensein einer grösseren Menge Lösungsmittel, wenn auch der Verbrauch kein bedeutenderer ist, als bei der Beckmann'schen Methode. Hat man eine grössere Zahl von Bestimmungen in demselben Lösungsmittel oder Versuche in wässriger Lösung auszuführen, so kommt dieser Nachtheil nicht in Betracht.

Auf den ersten Blick hin mag es als eine wenig angenehme Eigenschaft dieses Verfahrens angesehen werden, dass ein Fortsetzen des Versuches durch wiederholtes Hinzufügen von Substanz unmöglich ist. Da nun aber in äusserst kurzer Zeit und mit geringer Mühe ein neuer Versuch angesetzt ist, ausserdem die Uebereinstimmung zweier

<sup>1)</sup> cf. in vorstehender Tabelle die Bestimmungen von Harnstoff in Wasser.

<sup>2)</sup> Im Wintersemester 1897/98 sind im Praktikum für Anfänger, das im hiesigen physikalischen Institut abgehalten wurde, unter Leitung des Hrn. Prof. E. Blasius eine grössere Anzahl von Molekelgewichtsbestimmungen nach diesem Verfahren mit gutem Erfolge ausgeführt worden.

neu angesetzt, von einander vollständig unabhängiger Versuche noch die Sicherheit erhöht, so möchte ich es dahingestellt sein lassen, ob man hierin einen Mangel der Methode erblicken soll.

Zum Schluss ergreife ich freudig die Gelegenheit, um Hrn. Prof. E. Blasius meines ebenso aufrichtigsten, wie wärmsten Dankes für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Unterstützung durch werthvolle Rathschläge bei ihrer Ausführung zu versichern.

Hrn. cand. phil. Fritz Weigert bin ich gleichfalls für die Unterstützung durch Anfertigung von Zeichnungen zu Dank verpflichtet.

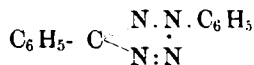
Berlin, im Februar 1898.

### 87. Edgar Wedekind:

#### I. Ueber die Bildungsweisen des *p*-1-Nitrodiphenyltetrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 23. Febr.: mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Vor etwa 1½ Jahren wurde gelegentlich der Synthese des Diphenyltetrazols<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass es zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse der Tetrazolderivate wünschenswerth sei, eine Anzahl phenylirter Abkömmlinge dieses Stickstoff-Kohlenwasserstoffs darzustellen, und zwar möglichst nach verschiedenen Methoden; es sollte dadurch einerseits festgestellt werden, ob dieselben mit bereits bekannten Derivaten isomer oder identisch sind, andererseits, ob schon bei der Darstellung Isomere auftreten oder nicht. Gleichzeitig wurde beabsichtigt, durch Elimination eines Benzolkernes im Diphenyltetrazol zu einem Phenyltetrazol zu gelangen, um zu untersuchen, ob dieses mit dem Bladin'schen labilen Körper identisch oder metamer ist. Nach den beim Abbau der Diphenyl- und Triphenyl-Tetrazoliumbasen gemachten Erfahrungen, die zum freien Tetrazol und Diphenyltetrazol führten, war es hierzu erforderlich, den mit Kohlenstoff<sup>2)</sup> verbundenen Benzolkern



in einen labilen, der Oxydation zugänglichen Zustand zu bringen; zu

<sup>1)</sup> E. Wedekind, diese Berichte **29**, 1848.

<sup>2)</sup> Durch Verbrennung des *N*-Phenylrestes würde man zum *C*-Phenyltetrazol gelangen, das identisch ist mit der Lossen'schen Benzenyltetrazolsäure (Ann. d. Chem. **263**, 78):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C} \begin{array}{l} \text{N.NH} \\ \text{N:N} \end{array}$ . Schmp. 212–213°.