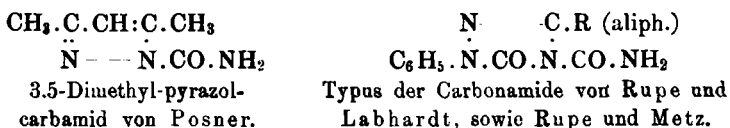


Die Untersuchungen von Acree über die Salze und Acetylverbindungen sind jedenfalls ein werthvoller Beitrag zur Kenntniss der Tautomerieverhältnisse bei den Triazolen; auf ähnliche Thatsachen haben wir in unserer ersten Abhandlung über die Phenylxytriazole¹⁾ schon aufmerksam gemacht. In der vorstehenden Mittheilung nahmen wir, in Uebereinstimmung mit unserer früheren Veröffentlichung, an, dass in den primären Einwirkungsproducten von Harnstoffchlorid auf β -Acidylphenylhydrazine die Gruppe CO.NH_2 am Stickstoff sitzt, während die Acetylverbindungen sehr wahrscheinlich Sauerstoffderivate sind. Die Labilität ist bei beiden Klassen von Verbindungen ungefähr gleich gross, sodass jene Carbaminsäureabkömmlinge schliesslich auch als Urethan-artige Substanzen aufgefasst werden könnten. Gegen diese letztere Auffassung scheint mir indessen eine interessante Beobachtung von Posner²⁾ zu sprechen. Posner hat nämlich gefunden, dass ganz ähnliche Carbamide bei der Einwirkung von Semicarbazid auf β -Diketone entstehen:



Diese Pyrazolcarbamide von Posner sind ebenfalls sehr unbeständige Körper, die äusserst leicht die Gruppe CO.NH_2 verlieren. In derartig stark sauren Triazolverbindungen, wie sie nach unserer Synthese entstehen, sind demnach die Stickstoffderivate oft eben so labil wie die Sauerstoffderivate.

214. Alfred Lehner: Modification des Landsberger'schen Apparates für Molekulargewichtsbestimmung.

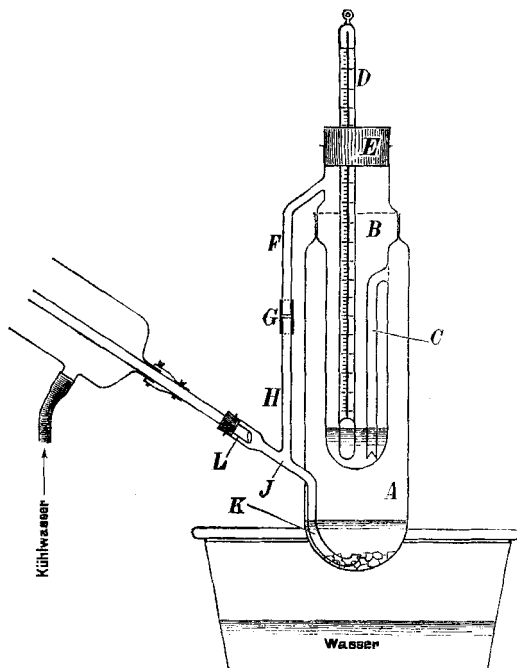
(Eingegangen am 28. März 1903.)

Der Landsberger'sche Apparat zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung und damit des Molekulargewichtes gründet sich, wie bekannt, darauf, dass durch ein Lösungsmittel, einmal ohne und einmal mit darin gelöster Substanz, Dämpfe der Lösungsflüssigkeit hindurchgeleitet werden, die sich im Lösungsmittel condensiren und es dadurch auf seinen jeweiligen Siedepunkt erhitzen. Ueberschüssiger Dampf wird abgeleitet, verdichtet und gesondert aufgefangen.

¹⁾ Rupe und Labhardt, diese Berichte 33, 233 [1900].

²⁾ Posner, diese Berichte 34, 3973 [1901].

Diese Art der Bestimmung gestattet zwar die Anwendung eines sehr einfachen und handlichen Apparates, bringt aber den von Landsberger selbst, wie dann besonders von C. N. Riiber angeführten Nachtheil mit sich, dass man einer bedeutenden Menge constant siedenden Lösungsmittels bedarf.



C. N. Riiber¹⁾ hat auch diesen Nachtheil dadurch gehoben, dass er den zur Erhitzung des Lösungsmittels entwickelten Dampf nach Condensation wieder in das Dampfentwickelungsgefäß zurückleitet, sodass er zu einer Bestimmung nur den dritten bis vierten Theil der vom Landsberger'schen Apparat erfordernten Flüssigkeitsmenge benöthigt.

Leider ist der Riiber'sche Apparat durch diese Anordnung des Kreislaufes des Heizungsdampfes bedeutend complicirter, zerbrechlicher und theurer als der Landsberger'sche.

Eine andere Modification liegt im Apparate von Mac Coy²⁾ und in dem von Smits³⁾ vor. Hier ist das Siedegefäß direct in den Dampf-

¹⁾ C. N. Riiber, diese Berichte **34**, 1060 [1901].

²⁾ Chem. Centralblatt **1900**, I 1186.

³⁾ Holleman, Lehrb. d. org. Ch. **1902**, 19.

entwickelungskolben eingesenkt, sodass das Lösungsmittel erst vorgewärmt und dann auch von aussen beständig durch den Dampf erhitzt wird. Ein Zurückleiten des entweichenden Dampfes in das Dampfentwickelungsgefäss findet nicht statt, sodass auch da eine bedeutende Menge Lösungsmittel nöthig ist.

Nachfolgend beschriebener Apparat wurde unabhängig von den erwähnten construirt als directe Modification des Landsberger'schen.

Beschreibung des Apparates.

In ein äusseres cylindrisches Glasgefäss *A* (Dampfentwickelungsgefäss) ist ein zweites, engeres und kürzeres *B* (Siedegefäss) eingeschliffen, das durch eine im oberen Theil der Wandung eingesetzte und beinahe auf den Boden des Siedegefässes reichende Röhre *C* mit dem Dampfentwickelungsgefäss *A* in Verbindung steht. Dieses Siedegefäss wird an seinem oberen Ende durch einen, das Thermometer *D* tragenden Kork *E* verschlossen. Zwischen Kork und Schliff ist eine abwärts gebogene Röhre *F* eingesetzt, die durch ein Stückchen Schlauch *G* mit einer abwärts führenden Röhre *H* verbunden werden kann. Diese wiederum mündet in eine Röhre *J*, welche, etwas schief gerichtet, im unteren Theile der Wandung des Dampfentwickelungsgefässes *A* eingeschmolzen ist, innerhalb desselben, *K*, fast auf den Boden reicht und an ihrem untersten Ende hakenförmig nach oben gekrümmt ist; ausserhalb des Gefässes trägt *J* eine den Anschluss eines beliebigen Kühlers ermöglichende Erweiterung *L*.

Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung.

Zunächst fractionirt man das gewünschte Lösungsmittel derart, dass man gesondert auffängt, was innerhalb $\frac{1}{40}$ Grades übergeht. So genügt z. B. bei Anwendung von Kahlbaum's »Aceton für Molekulargewichtsbestimmung« eine Ausgangsmenge von 300 ccm, um eine Anzahl von geeigneten, d. h. mindestens 40 ccm umfassenden Fractionen zu erhalten, denn 40 ccm sind für eine Bestimmung ausreichend.

Zur Ausführung des Versuches wird der Apparat mit einem entsprechend geeigneten Kühler durch einen Korkzapfen bei der Erweiterung *L* verbunden und senkrecht auf die Ringe eines Wasserbades gestellt, bei Anwendung von nicht über 80° siedenden Lösungsmitteln.

Hierauf wägt man das innere, trockne Siedegefäss *B* mit Kork *E* und Thermometer *D* und zwei, die Oeffnungen der Röhren *C* und *F* verschliessenden Zäpfchen auf Centigramme ab. Verwendet wurden meist die von Landsberger empfohlenen, in $\frac{1}{20}^{\circ}$ getheilten Thermometer. Bei Anwendung dieser können sie direct mitgewogen werden; sollten an ihrer Stelle solche gebraucht werden, die ein Mitwägen erschweren würden, so wird Kork mit Thermometer vor jeweiligem Wägen durch einen einfachen Kork ersetzt.

Nun bringt man, um ein gleichmässiges Sieden zu erzielen, in das äussere Gefäss *A* einige Thonstückchen oder, wenn es angeht, Chlorcalcium- oder Kalk-Stückchen und ca. 30 ccm einer Fraction des Lösungsmittels. In das innere Gefäss *B* giebt man von der gleichen Fraction soviel Flüssigkeit, als nöthig ist, die Quecksilberkugel zu $\frac{3}{4}$ zu bedecken, ca. 8—10 ccm. Es ist zu beachten, dass das Thermometer die Wandung nicht berührt. Dann wird der Apparat durch das Kautschukstück *G* verschlossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Es empfiehlt sich sehr, den ganzen Apparat mit Asbestpapier zu umwickeln, oder in einen Asbestmantel einzuhüllen, besonders bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel.

Sobald die Flüssigkeit im inneren Gefässe zu sieden beginnt, das Thermometer also annähernde Constanz zeigt, liest man die Temperatur ungefähr von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Minute genau ab, bis innerhalb zweier Minuten keine Temperaturänderung, oder nur eine solche von 0.005° beobachtet wird.

Diese Constanz wird, bei gut fractionirtem Lösungsmittel nach höchstens 8 Minuten, meist früher, von Beginn der Ablesungen an gerechnet, erreicht.

Nun löscht man die Flamme aus, schiebt den Apparat auf eine bereit gehaltene Unterlage vom Wasserbade, lässt ca. $\frac{1}{2}$ Minute erkalten, hebt Kork mit Thermometer heraus, schüttet vorsichtig aus dem abgewogenen Wägegläschen 0.3—0.7 g Substanz in das innere Siedegefäss *B*, steckt Kork mit Thermometer wieder hinein, schiebt den Apparat auf's Wasserbad zurück und erhitzt wie früher. Es schadet nicht, wenn eingeschüttete Substanz an der Wandung klebt, sie wird von selbst hinuntergespült.

Das Wägegläschen lässt man, nach Entnahme der Substanz noch einige Zeit im Exsiccator offen stehen und wägt es dann genau zurück.

Sobald das Sieden im inneren Gefässe wieder eintritt, liest man, wie früher ab. Nach kurzer Zeit wird die Temperatur völlig constant bleiben. Man lässt nun so lange sieden, bis das Thermometer eben zu sinken beginnt. Findet jedoch ein Sinken des Thermometers nach 5 Minuten langer Constanz nicht statt, so unterbricht man, ohne weiter zu warten. Zu diesem Zwecke dreht man die Flamme aus, schiebt den Apparat vom Wasserbade, nimmt das innere Siedegefäss *B* heraus, verschliesst es mit den beiden bereitliegenden Zäpfchen, lässt abkühlen und wägt auf Centigramme genau. Die Differenz dieser Wägung und der früheren des leeren Gefässes, abzüglich der angewendeten Substanzmenge, ergiebt das Gewicht des Lösungsmittels.

Das Molekulargewicht wird wie bekannt berechnet. Nachstehend folgen die Werthe einiger nach obigem Verfahren ausgeführter Bestimmungen:

Lösungs- mittel	Substanz	Mol.-Gew.	Substanz- menge in g	Lösungs- mittel in g	Tempe- raturer- höhung in Graden C.	Ge- fundenes Mol.-Gew.
Aceton Mol.-Siede- depunkts- constante 16.7	Naphtalin	128	0.3429	15.34	0.293	127
	»	128	0.4005	13.27	0.415	121
	α -Nitronaphtalin	173	0.4489	15.88	0.263	179
	»	173	0.3260	12.51	0.250	174
Aethyl- äther Mol.-Siede- depunkts- constante 21.1	Naphtalin	128	0.2618	10.46	0.435	121
	»	128	0.2333	10.36	0.360	132
	Resorcicin	110	0.2936	9.83	0.563	112
	»	110	0.6555	10.55	1.175	111
Benzol Mol.-Siede- depunkts constante 26.7	β -Naphtol	144	0.5256	14.67	0.710	135
	»	144	0.4379	20.67	0.900	141
	α -Nitronaphtalin	173	0.5425	27.22	0.300	177
	»	173	0.1483	19.44	0.120	170
Chloro- form Mol.-Siede- depunkts- constante 36.6	α -Naphtylamin	143	0.2003	28.69	0.180	141
	»	143	0.1988	28.81	0.190	134
	Salicylsäure	138	0.4780	35.31	0.340	146
	»	138	0.2989	32.32	0.250	135

Da sich bei Anwendung dieses Apparates mit einer sehr geringen Menge Flüssigkeit auskommen lässt, bietet es auch keine Schwierigkeiten, bei der vorausgehenden Destillation des Lösungsmittels Fractionen zu erhalten, von denen eine jede beinahe constanten Siedepunkt hat. Das Thermometer stellt sich daher bei obiger Bestimmung rasch und scharf ein, sodass es auch Ungeübten nicht schwer fällt, die Siedepunkte vor und nach Zusatz der Substanz mit aller Sicherheit zu bestimmen, was bei Anwendung des Landsberger'schen Apparates nicht eben der Fall ist.

Ferner wird durch den Umstand, dass das Siedefäß beständig von Dampf umspült und schon dadurch beinahe auf die Siedetemperatur erhitzt wird, die Condensation des durchströmenden Dampfes so sehr vermindert, dass es möglich wird, direct nach Ablesen des Siedepunktes der Flüssigkeit, die Substanz einzuwerfen und sofort die Siedepunktserhöhung zu bestimmen. Dadurch wird nicht nur an Zeit gespart, indem z. B. auch die von Landsberger empfohlene doppelte Bestimmung des Siedepunktes wegfällt, sondern auch an Genauigkeit gewonnen, da es das nämliche Lösungsmittel ist, dessen Siedepunkt

vor und nach Zugabe der Substanz in rascher Folge unter gleichen Umständen ermittelt wird.

Der Apparat ist an Stelle des Landsberger'schen seit einem Jahre am hiesigen Laboratorium eingeführt. Hierfür sowohl, als auch für steten Beistand spreche ich meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Bamberger, meinen besten Dank aus.

Den beschriebenen Apparat liefern in correcter Ausführung Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.

Zürich, Anal.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnicums.

215. H. Biltz: Ueber die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol.

(Eingegangen am 30. März 1903.)

In der 192. Abhandlung der Berichte dieses Jahres veröffentlichten die HHrn. P. Bachmann und K. Dziejowski¹⁾ eine Bestimmung der Siedeconstante des Nitrobenzols, die den Werth 50.1 lieferte. Nach Abschluss ihrer Arbeit war ihnen bekannt geworden, dass ich schon vor etwa 8 Jahren²⁾ dieselbe Grösse bestimmt habe; sie veröffentlichten ihre Versuche aber, weil ihr Werth von dem zuerst von mir angegebenen Werthe 46 abweicht. Dabei ist ihnen aber entgangen, dass ich bald darauf in meiner »Praxis der Molekulargewichtsbestimmung« Seite 133 den Werth 46, der durch Miterücksichtigung einiger zu niedrig siedender Substanzen erhalten worden war, corrigirt und auf 50 erhöht habe. Neuerdings³⁾ stellte ich dann den Werth 50.4 als zuverlässigsten fest. Inzwischen ist Nitrobenzol seiner ganz vortrefflichen Eigenschaften als Lösungsmittel wegen auch von anderer Seite als Lösungsmittel bei ebullioskopischen Bestimmungen verwandt worden.

Kiel.

¹⁾ P. Bachmann und K. Dziejowski, diese Berichte 36, 971 [1903].

²⁾ H. Biltz, Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 1895, 85; Zeitschr. für physikal. Chem. 19, 424 [1896].

³⁾ H. Biltz, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Klasse 110, Abth. 2b, S. 569 Anm. [1901]; Monatshefte 22, 627 [1901].