

nicht definirbaren Oel. Die alkoholisch-alkalische Verseifung mit der berechneten Menge Alkali zu einem sauren, krystallisirenden Körper, der aber nur in geringer Menge und noch nicht rein erhalten wurde.

Ein Versuch, den Chlortricarballylsäureester mit Natriumcyanessigester zu condensiren, führte zu keinem leicht fassbaren Reactionsproduct.

559. L. Bruner: Ueber Nitromethan als Lösungsmittel.

[Nach den Versuchen der HHrn. J. Kozak und G. Mariasz.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Die hohe Dielektricitätsconstante des Nitromethans ($D = 56.4$)¹⁾ machte es wünschenswerth, sein Ionisationsvermögen zu prüfen. Ich veranlasste daher die genannten Herren, einige Leitfähigkeitsmessungen mit diesem Lösungsmittel auszuführen. Die Messungen wurden nach der üblichen Kohlrausch'schen Methode mit platinirten Elektroden ausgeführt. Das Nitromethan wurde von Kahlbaum bezogen, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt fractionirt. Nur der mittlere, constant siedende Antheil wurde zu den Messungen verwendet.

Specifische Leitfähigkeit des reinen Nitromethans.

Wegen des grossen Widerstandes des CH_3NO_2 und seiner begrenzten Haltbarkeit in Gegenwart von Platinschwarz, ist die Bestimmung der specifischen Leitfähigkeit keine einfache, da zugleich der grösste disponible Messwiderstand 10000 Ohm betrug, weshalb das Tonminimum in eine ungünstige Lage kam. Die kleinste gefundene Leitfähigkeit ist $k_{18^\circ} = 6.4 \times 10^{-7}$ 1/Ohm, sodass jedenfalls die specifische Leitfähigkeit des Nitromethans nicht grösser als die angegebene Zahl sein kann. Da in wiederholten Messungen einander sehr naheliegende Werthe erhalten wurden, dürfte die obige Zahl nicht viel von der Wirklichkeit abweichen.

Lösungen im Nitromethan. Das Lösungsvermögen des Nitromethans ist ziemlich beschränkt. Von den untersuchten Elektrolyten sind z. B. Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Ammoniumjodid, ebenso die Chloride und Jodide der organischen Basen unlöslich. Reichlich löslich erwiesen sich Antimonchlorid, Antimonbromid, Quecksilberchlorid, Tribromessigsäure und andere organische Säuren. Mit diesen Stoffen wurden auch dann die Messungen

¹⁾ Ihring, Zeitschr. phys. Chem. 14, 286.

unternommen, aus denen in der That hervorgeht, dass Nitromethan ein ionisirendes Lösungsmittel ist, obgleich in Anbetracht der so hohen Dielektricitätsconstante sein Ionisirungsvermögen ein sehr schwaches zu nennen ist.

Molekulare Leitfähigkeitsmessungen.

1. Tribromessigsäure, $t = 18^{\circ}$.

$V_{(ccm)}$	1682	2094	3003	5072	9906	14984	23076
μ_V	0.051	0.057	0.076	0.115	0.205	0.274	0.340

2. Antimontrichlorid, $t = 18^{\circ}$.

$V_{(ccm)}$	2300	4600	9200	18400	36800	73600
μ_V	0.327	0.40	0.46	0.515	0.61	0.80

3. Antimontribromid, $t = 18^{\circ}$.

$V_{(ccm)}$	2000	4000	8000	16000	32000	64000	128000
μ_V	0.38	0.45	0.74	0.87	1.06	1.30	2.25

4. Quecksilberchlorid, $t = 50^{\circ}$.

Die Löslichkeit des Quecksilberchlorides in Nitromethan hat einen grossen Temperaturcoefficienten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist $HgCl_2$ sehr wenig löslich, löst sich jedoch reichlich beim Erwärmen; nach dem Erkalten setzt sich das überschüssige Sublimat in glänzenden säulenartigen Krystallen nieder. Die Messungen sind deshalb bei 50° angestellt worden.

$V_{(ccm)}$	4000	8000	16000
μ_V	0.16	0.29	0.43 ²⁾

Es sind auch einige Versuche mit dem dem Nitromethan analogen Chlorpikrin, $CCl_3.NO_2$, in dieser Richtung ausgeführt worden. Die spezifische Leitfähigkeit des Chlorpikrins ist mindestens 10 Mal kleiner als diejenige des Nitromethans: die verfügbaren Messwiderstände waren zu klein, um sie genau zu bestimmen: sie beträgt jedenfalls weniger als 6.0×10^{-8} 1/Ohm. Lösungen von Tribromessigsäure in $CCl_3.NO_2$ ergaben keine grössere Leitfähigkeit, sodass dem Chlorpikrin das Ionisirungsvermögen abgesprochen werden muss.

Krakau. II. Chem. Universitätslaboratorium.

²⁾ Ueber die Leitfähigkeit der Nitromethanlösungen ist inzwischen eine Arbeit von G. Coffetti (*Gazz. Chim. Ital.* 33, 53; *Chem. Centralblatt* 1903, I, 804) erschienen. Das Original ist mir bis jetzt unzugänglich gewesen, sodass ich seine Angaben nicht darauf prüfen konnte, inwieweit sie mit den oben angegebenen vergleichbar sind. Dem Referate entnehme ich, dass H. Coffetti Lösungen von Lithiumjodid und Cadmiumjodid untersucht und im ersten Falle auch eine ausgeprägte Leitfähigkeit gefunden hat.