

Solche Hydrolyse lässt sich nun bekanntlich durch Erwärmen sehr beschleunigen. Erwärmt man daher die Lösung zuuächst auf dem Wasserbade, so lässt sich die Titration auch mit Natronlauge ohne jeden weiteren Zusatz von Alkohol direct durchführen. Die Reaction verläuft in diesem Falle entsprechend der Gleichung (1). Man verbraucht also auf jedes Atom Fluor 1 Molekül Natronlauge. Wir haben eine Reihe von Versuchen mit Phenolphthaleïn oder Lackmus als Indicator bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die verbrauchte Menge Natron- bzw. Kali-Lauge war stets genau 3-mal so gross, wie bei Anwendung der Methode von Pennfield. So verbrauchten z. B. 5 ccm einer von uns dargestellten Kieselfluorwasserstoffsäurelösung im einen Falle 1.30, im anderen 3.90 ccm unserer Natronlauge. Dagegen ergab die gewichtsanalytische Bestimmung als Kieselfluorbaryum etwas kleinere Zahlen.

Wir bestimmten auf diese Weise dann auch das in dem Thermalwasser des Kaiserbades zu Aachen enthaltene Fluor und fanden im Mittel aus verschiedenen Versuchen den sehr kleinen Werth von 0.00080 g im Liter.

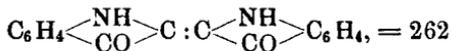
Aachen, Stockholm und Gross-Lichterfelde.

#### 421. E. Beckmann und W. Gabel: Ueber die Molekulargrösse des Indigos.

[Mittheilung a. d. Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1906.)

Aus der Dampfdichte hat von Somaruga<sup>1)</sup> zuerst das Molekulargewicht des Indigos bei 60—80 mm Druck in siedendem Schwefel annähernd entsprechend der einfachen Indigoformel v. Baeyer's,



gefunden. Neuerdings hat aber W. Vaubel<sup>2)</sup> geglaubt, auf Grund seiner Versuche über Reduction des Indigblaus zu Indigroth und weiter zu Indigweiss das doppelte Molekulargewicht voraussetzen zu dürfen. Gefrierpunktsbestimmungen in *p*-Toluidin und in Phenol führten auch zum doppelten Molekulargewicht, Anilin aber lieferte auf das einfache Molekül stimmende Werthe.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 195, 312 [1879].

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitung 25, II 725 [1901]; Zeitschr. für Farben- u. Textil-Chemie 1, 39 [1902].

Die sehr geringe Löslichkeit des Indigos bei den Gefrierpunkten der genannten Lösungsmittel liess es Vaubel wünschenswerth erscheinen, die Ergebnisse durch Siederversuche zu controlliren. Er erhielt aber keine brauchbaren Resultate und erklärte dies aus der zerstörenden Wirkung von Phenol und Anilin auf Indigo.

Nun haben aber Berblinger und Scholl<sup>1)</sup> bereits Siederversuche mit Indigo in Chinolin ausgeführt und finden bei Annahme des einfachen Moleküls eine Constante, welche mit der bei Anwendung von Anthrachinon und dessen Derivaten erhaltenen gut übereinstimmt.

Bei der historischen Wichtigkeit des Indigos haben wir eine Controlle und Ergänzung dieser Bestimmungen unternommen. Der verwendete Indigo wurde von den Höchster Farbwerken geliefert und hatte einen Reingehalt von 99 pCt.

### I. Ebulioskopische Versuche.

Die Bestimmungen geschahen nach der Methode des directen Heizens, in dem kürzlich von E. Beckmann beschriebenen einfachen Apparat<sup>2)</sup>.

Um ein möglichst schnelles Lösen des Indigos herbeizuführen, haben wir denselben als loses Pulver in Körbchen aus Platindrahtnetz eingeführt.

1. Lösungsmittel: Chinolin. Sdp. 240°. Mol.-Erhöhung = 56.1.

Beim Sieden mit Chinolin ist Indigo nicht merkbar flüchtig.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Substanz auf 100 g Lösungs- mittel g	Siede- punkts- Erhöhung	Molekular- gewicht	Constante
21.15	0.0542	0.25	0.056	256.7	
21.15	0.0848	0.40	0.095	236.8	
21.38	0.0771	0.36	0.080	252.9	
21.38	0.1171	0.53	0.119	258.2	
21.38	0.2179	1.02	0.209	272.9	

2. Lösungsmittel: Anilin. Sdp. 184°. Mol.-Erhöhung = 32.2.

17.8	0.0954	0.54	0.075	230.1	
17.8	0.2061	1.16	0.145	257.1	
17.42	0.0569	0.33	0.037	284.3	
17.42	0.1146	0.66	0.070	302.6	
17.42	0.1596	0.93	0.101	292.1	

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3430 [1903].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 53, 129 [1905].

## 3. Lösungsmittel: Phenol. Sdp. 181°.

Neubestimmung der molekularen Siedepunkts-  
erhöhung.

Da bei früheren Bestimmungen Abweichungen<sup>1)</sup> in den Werthen der Constante beobachtet worden sind, wurden dieselben auf's neue bestimmt, unter Anwendung gleicher Verhältnisse wie später beim Indigo.

Lösungs- mittel	Substanz	Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Siede- punkts- Erhöhung	Molekular- gewicht	Constante
g	g	g			
Triphenylmethan.			M = 244.1.		
20.07	0.2640	1.32	0.187	—	—
20.07	0.2820	2.72	0.196	—	34.07
20.07	0.6253	4.42	0.438	—	34.26
20.07	0.9859	6.22	0.686	—	34.07
20.20	0.2598	1.29	0.188	—	—
20.20	0.2868	2.70	0.200	—	34.37
20.20	0.6052	4.28	0.419	—	34.12
20.20	0.9340	5.91	0.634	—	33.45
Benzil.			M = 210.		
20.00	0.3192	1.60	0.265	—	—
20.00	0.3300	3.25	0.271	—	34.51
20.00	0.6806	5.00	0.557	—	34.42
20.00	1.0122	6.66	0.839	—	34.82
20.00	0.2936	1.47	0.248	—	—
20.00	0.2934	2.93	0.241	—	34.55
20.00	0.5808	4.37	0.485	—	35.05
20.00	0.9732	6.33	0.813	—	35.10
Das Mittel der molekularen Siedepunktserhöhung beträgt: 34.40.					
Indigo in Phenol.					
17.83	0.1072	0.61	0.090	229.8	—
17.83	0.1940	1.09	0.175	213.9	—
16.78	0.0694	0.42	0.052	273.6	—
16.78	0.1714	1.02	0.118	297.8	—

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 53, 141 [1905].

4. Lösungsmittel: *p*-Toluidin. Sdp. 198°.

## A. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Benzil und Diphenylamin.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Substanz auf 100 g Lösungs- mittel g	Siede- punkts- Erhöhung	Molekular- gewicht	Constante
Benzil			M = 210.		
17.75	0.1554	0.88	0.171	—	—
17.75	0.1698	1.84	0.191	—	41.93
17.75	0.3394	2.79	0.382	—	41.95
17.75	0.5378	3.92	0.592	—	41.03
18.46	0.1187	0.64	0.118	—	—
18.46	0.1160	1.27	0.123	—	41.11
18.46	0.2493	2.00	0.259	—	40.28
18.46	0.3976	2.80	0.417	—	40.64
Diphenylamin.			M = 169		
15.97	0.1818	1.14	0.271	—	—
15.97	0.1695	2.19	0.234	—	42.21
15.97	0.3525	3.35	0.559	—	42.85
15.97	0.5564	4.62	0.872	—	42.35
16.70	0.1548	0.93	0.225	—	—
16.70	0.1590	1.88	0.232	—	41.23
16.70	0.3198	2.85	0.458	—	40.47
16.70	0.5062	3.96	0.732	—	40.86

Daraus berechnet sich der Mittelwerth für die molekulare Siedepunktserhöhung = 41.4.

Aus demselben würde sich eine Gramm-Verdampfungswärme = 105.6 Cal. ableiten.

B. Versuche mit Indigo in *p*-Toluidin.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Substanz auf 100 g Lösungs- mittel g	Siede- punkts- Erhöhung	Molekular- gewicht	Constante
18.60	0.0447	0.24	0.035	284.3	—
16.66	0.1228	0.74	0.110	277.4	—
18.49	0.0668	0.36	0.056	267.1	—
18.49	0.1489	0.81	0.127	262.5	—

Die vorstehenden Versuche in siedenden Lösungsmitteln haben in allen Fällen zum einfachen Molekulargewicht des Indigos geführt. Während also Vaubel in gefrierendem Phenol und *p*-Toluidin die doppelte Molekulargröße fand, sind in den siedenden Lösungsmitteln nur die einfachen Werthe erhalten worden.

Unter diesen Umständen erschien es wünschenswerth, auch die von Vaubel nach der Gefriermethode erhaltenen Werthe zu kontrolliren.

In den sämtlichen angewandten Lösungsmitteln, Anilin, Phenol und *p*-Toluidin, ist Indigo nur wenig löslich. Um davor gesichert zu sein, dass ein Theil des Indigos ungelöst blieb, haben wir stets die maximale Erniedrigung bestimmt.

Bei Anilin diene als äusseres Bad ein kryohydratisches Gemenge aus Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat, dessen Temperatur 2° unter dem Erstarrungspunkt des Anilins liegt. Bei Phenol und *p* Toluidin lag die Aussentemperatur 0.5° unterhalb der Gefriertemperatur.

Bei Anilin und Phenol ist das Erstarren durch Einimpfen mit Glasperlen<sup>1)</sup> eingeleitet worden, bei *p*-Toluidin trat das Erstarren leicht spontan ein.

Der Indigo wurde wiederum als loses Pulver mit Platinkörbchen eingeführt; damit man der Lösung sicher sein konnte, ging dem Gefrierenlassen halbstündiges Rühren bei einigen Graden über dem Gefrierpunkt voraus.

1. Lösungsmittel: Anilin.

Mol. Erniedrigung = 58.7<sup>2)</sup>.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

Lösungs- mittel g	Indigo g	Maximale Erniedrigung
18.84	0.1848	0.110
17.61	0.1887	0.107

Bestimmung des Molekulargewichts.

Lösungs- mittel g	Indigo g	Indigo auf 100 g Lösungs- mittel g	Gefrier- punkts- Erniedri- gung	Molekular- gewicht	M nach W. Vaubel
22.29	0.0416	0.19	0.055	203	206
19.23	0.0460	0.24	0.052	269	254
21.66	0.0366	0.17	0.042	237	—

Die Resultate stimmen wie bei Vaubel auf das einfache Molekül.

<sup>1)</sup> E. Beckmann, Zeitschr. für physik. Chem. **41**, 177 [1903].

<sup>2)</sup> Ampola und Rimatori, Gaz. chim. **27**, I, 35 [1897].

2. Lösungsmittel: Phenol. Mol. Erniedrigung = 73.5<sup>1)</sup>.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

Lösungs- mittel g	Indigo g	Maximale Erniedrigung
19.72	0.3144	0.093
18.70	0.1756	0.089
19.62	0.2538	0.088

Bestimmung des Molekulargewichts.

Lösungs- mittel g	Indigo g	Indigo auf 100 g Lösungs- mittel g	Gefrier- punkts- Erniedri- gung	Molekular- gewicht	M nach W. Vaubel
20.26	0.0318	0.16	0.047	245.5	550
18.98	0.0364	0.19	0.060	235.0	—
19.32	0.0579	0.31	0.088	248.2	—

Die Resultate stimmen auf das einfache Molekül, während Vaubel die doppelte Molekulargröße gefunden hat.

3. Lösungsmittel: *p*-Toluidin. Mol. Erniedrigung = 52.0<sup>2)</sup>.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

Lösungs- mittel g	Indigo g	Maximale Erniedrigung
18.29	0.2140	0.044
18.62	0.2358	0.046
18.01	0.1976	0.043
16.38	0.0830	0.042
19.96	0.1066	0.043

Bestimmung des Molekulargewichts.

Lösungs- mittel g	Indigo g	Indigo auf 100 g Lö- sungsmittel g	Gefrier- punkts- erniedrigung	Molekular- gewicht	M nach Vaubel
17.22	0.0357	0.21	0.023	468.7	500
17.15	0.0526	0.31	0.031	514.4	525
17.00	0.0476	0.28	0.029	502.1	509
17.28	0.0320	0.19	0.018	532.0	555

Die Resultate stimmen, wie bei Vaubel, auf das Doppelmolekül.

<sup>1)</sup> Eijkman, Zeitschr. für phys. Chem. 4, 497 [1889].

<sup>2)</sup> Eijkman, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 497 [1889]; Bruni u. Padoa, Gaz. chim. 33, I 78 [1903]; Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 513 [1903].

Nachdem in allen anderen Lösungsmitteln beim Siede- und Gefrier-Punkte das einfache Molekulargewicht ermittelt war, mussten die auf das doppelte Molekül deutenden Werthe in gefrierendem *p*-Toluidin mit Misstrauen aufgefasst werden.

Der Verdacht, dass hier eine feste Lösung zu den erhöhten Werthen geführt habe, bestätigte sich nicht, denn durch Abcentrifugiren der Lösung wurden völlig farblose Krystalle von *p*-Toluidin erhalten<sup>1)</sup>

Um jeden Irrthum auszuschliessen, haben wir die Gefrierversuche mit *p*-Toluidin unter genauer Einhaltung der Convergenztemperatur<sup>2)</sup> wiederholt. Bei richtig eingestellter Convergenztemperatur blieb der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels sowie der Lösung sehr lange absolut constant. Zum Einleiten des Erstarrens genügte es, das Gefrierrohr einen Augenblick aus dem Bade zu nehmen.

Bestimmung der maximalen Erniedrigung.

Lösungsmittel g	Indigo g	Maximale Erniedrigung
18.72	0.1239	0.043

Bestimmung des Molekulargewichts.

Lösungsmittel g	Indigo g	Indigo auf 100 g Lösungsmittel g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekular- gewicht
16.68	0.0552	0.33	0.035	491.7
19.61	0.0576	0.29	0.029	526.7
18.05	0.0462	0.26	0.027	493.0

Zur Sicherstellung der mit *p*-Toluidin erhaltenen Depressionen sind von Hrn. Assistenten Dr. O. Liesche noch die beiden folgenden Versuche ausgeführt worden, welche ebenfalls das Doppelmolekül ergaben.

Lösungsmittel g	Indigo g	Indigo auf 100 g Lösungsmittel g	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekular- gewicht
27.80	0.0594	0.21	0.020	558.5
23.63	0.0447	0.19	0.018	557.0

<sup>1)</sup> Vergl. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 53, 151 [1905].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 44, 180 [1903].

Das Gesamtergebniss lautet dahin, dass Indigo bei der Siedemethode in allen verwendeten Lösungsmitteln, Chinolin, Anilin, Phenol, *p*-Toluidin, das einfache Molekulargewicht liefert, ebenso bei der Gefriermethode in Anilin und Phenol. Nur gefrierendes *p*-Toluidin hat zu Doppelmolekülen von Indigo geführt. Beim Siedepunkt des *p*-Toluidins sind diese aber bereits wieder in einzelne Moleküle auseinander gefallen.

#### 422. Carl Bülow:

Ueber das 1-*N*-Amido-3.4-triazol (*N*-Amido- $\beta$ , $\beta'$ -pyrrodiazol), ein Beitrag zur Kenntniss des sogenannten *N*-Dihydotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimid).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Juli 1906.)

Curtius und Lang<sup>1)</sup> theilen in ihren Untersuchungen »Ueber Triazoverbindungen« mit, dass man unter bestimmten Bedingungen aus »Triazoessigsäure« drei Isomere von der Formel  $C_3H_6N_6$  erhalten kann.

Hantzsch und Silberrad<sup>2)</sup> machten dann bei einer erneuten Bearbeitung dieses Gebietes die überraschende Beobachtung, dass die Molekulargrösse von wenigstens zweien dieser Körper »nicht der Formel  $C_3H_6N_6$ , sondern der Formel  $C_2H_4N_4$  entspricht; jene Verbindungen, das »Trimethintriazimid« und der Körper  $(CN_2H_2)_n$ , sind also nicht, wie die erstgenannten Chemiker berichten, trimolekulare, sondern dimolekulare Condensationsproducte des Diazomethans«.

Weiterhin konnten Hantzsch und Silberrad nachweisen, dass dementsprechend auch die Curtius'sche »Tridiazooessigsäure« nicht tri- sondern di-molekular ist und endlich, dass die aus »Tricarbonsäure« durch Kalilauge entstehende »Dicarbonsäure«, welcher Curtius und Lang die Formel  $C_3H_4N_6(COOH)_2$  zuschreiben, nicht so einfache, sondern viel complicirtere Zusammensetzung hat. Da bei dieser Reaction zudem noch ein Isomeres der ursprünglichen »Bisdiazooessigsäure« von gleichem Molekulargewicht entdeckt wurde, so folgt, dass sie durch Behandlung mit Lauge theils isomerisirt, theils im Sinne der Gleichung:



in eine Tetracarbonäure verwandelt wird.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 58 [1900].

<sup>2)</sup> Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 531—558 [1888].