

Holzappel, Dr. J., Lessingstr. 19, Berlin) (durch R. Stollé
Bowles, Dr. P., Uferstr. 8, Heidelberg } und O. Leverkus);
Parravano, Dr. Nicola, Friedbergstr. 37, Charlottenburg
(durch H. Großmann und F. Sachs);
Altwegg, Hans, Chem. Laboratorium der Akademie, Neu-
châtel (durch O. Billeter und H. Rivier).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

211. Jahresbericht von E. Merck. XXII. Jahrgang, 1908. Darmstadt 1909.
535. Weyl, Th. Die Methoden der organischen Chemie. II. Band, Lief-
erung 1 und 2. Leipzig 1909.
543. Schryver, S. B. The general characters of the proteins. London
1909.
1769. van't Hoff, J. H. Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.
Heft 2. Braunschweig 1909.

Der Vorsitzende:
Otto N. Witt.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mitteilungen.

322. I. Traube: Über Haftdruck- und Löslichkeitsvermin- derung von Salzen durch Nichtleiter.

(Eingegangen am 1. Juni 1909.)

Während die osmotische Theorie in Bezug auf die Gesetze der Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung vollkommen versagt hat, wie jetzt allmählich auch von überzeugten Anhängern dieser Theorie zugegeben wird, werden alle diese mit dem Begriffe der Löslichkeit verbundenen Erscheinungen klar und verständlich, sobald man den Haftdruck¹⁾ an die Stelle des osmotischen Druckes setzt.

Stoffe von größerem Haftdruck²⁾ in Wasser (Salze usw.) vermindern die Löslichkeit von Stoffen mit geringerem Haftdrucke (organische Stoffe usw.). Je größer die Haftdruckdifferenz der Stoffe ist, um so größer ist die Löslichkeitsverminderung.

Diese Sätze enthalten die Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung in allgemeinsten Fassung.

¹⁾ I. Traube, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 880 [1908] und diese Berichte **42**, 86 [1909].

²⁾ Vergl. I. c., Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 896.

Ein Fall, welcher bisher noch nicht vom Standpunkt der neuen Theorie behandelt worden ist, betrifft die Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen durch Nichtleiter.

Hier hat aber Hr. Rothmund¹⁾ vor einiger Zeit ein Material bearbeitet, welches für den vorliegenden Zweck sehr brauchbar ist.

In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Werte der Löslichkeitsverminderung (bezw. -vermehrung) zusammengestellt für Lithiumcarbonat, Silbersulfat und Kaliumbromat. Dieselben sind größtenteils nach einer Formel berechnet: $\frac{100}{n} \ln \frac{l_0}{l}$, in welcher l_0 die Löslichkeit des Salzes in Wasser ohne Zusatz und l diejenige des Salzes bei Zusatz der Nichtleiter bedeutet; n ist dessen molekulare Konzentration.

In der letzten Spalte finden sich die von mir nach der Steighöhenmethode bei 15° in mg gemessenen Oberflächenspannungen $\gamma = \frac{r_{hs}}{2}$ für 0.25-n. wäßrige Lösungen der betreffenden Nichtleiter. Diese Werte sind ein Maß ihres Haftdruckes.

Löslichkeitsverminderung nach Rothmund durch	Löslichkeitsverminderung nach Rothmund			Oberflächen- spannung nach Traube
	Li ₂ CO ₃	Ag ₂ SO ₄	KBrO ₃	
Wasser	—	—	—	7.30
Mannit	—10.7	—21.0	12.2	7.33
Dextrose	— 6.6	—11.7	7.5	7.33
Quecksilbercyanid	— 4.2	—	—	7.3
Harnstoff	+ 4.6	—	—1.5	7.30
Rohrzucker	5.5	—	—	7.35
Glycerin	9.4	+ 3.5	+12.7	7.29
Formaldehyd.	9.5	—	—	7.3
Thioharnstoff.	10.4	—	—	7.30
Ammoniak	14.1	—	—	7.26
Glykol	14.2	11.2	14.2	7.24
Methylalkohol	19.8	21.9	15.8	7.05
Acetamid	20.9	—	—	7.20
Äthylalkohol	33.7	—	—	6.73
Acetonitril	34.5	—	—	6.97
Urethan	41.0	36.9	20.9	6.33
Propylalkohol	41.8	—	—	5.89
Aceton	42.5	39.1	24.7	6.48
Pyridin	44.5	—	—	5.36
Piperidin	50.6	—	—	5.38
Äthyläther	52.2	—	—	5.36
Dimethylpyron	54.6	—	—	—
Diäthylamin	56.1	—	—	5.49
tert. Amylalkohol	63.1	54.3	40.3	4.35
Antipyrin	69.7	—	—	6.26

¹⁾ Rothmund, Ztschr. für Elektr. **14**, 532 [1908].

Hr. Rothmund wendet sich l. c. gegen die sogenannte Hydrat-Theorie und ist der Ansicht, daß im Sinne von Nernst und Jahn die Wechselwirkung zwischen den gelösten Stoffen die Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung beherrscht.

Wenn man die Werte von Antipyrin ausschaltet, so kann es wohl nach obiger Tabelle keinem Zweifel unterliegen, daß der Haftdruck des gelösten Nichtleiters die Löslichkeit des Salzes bestimmt. Die Abweichungen erklären sich, soweit sie nicht auf Fehler in der Löslichkeitsbestimmung zurückzuführen sein dürften, zum Teil wohl aus dem Umstand, daß meine Werte sich auf 0.25-*n*. Lösungen beziehen, während diejenigen von Rothmund zum Teil für andere Konzentrationen (0.5-*n*. usw.) bestimmt wurden. Die Nichtleiter mit geringem Haftdruck erniedrigen die Löslichkeit der Salze der Theorie entsprechend um so mehr, je größer deren Haftdruck ist; also am größten ist die Löslichkeitsverminderung für Lithiumcarbonat, am geringsten für Kaliumbromat.

Bemerkenswert ist es, daß gegenüber einem Gase mit wesentlich geringerem Haftdruck, wie Kohlensäure (siehe Rothmund), die Reihenfolge der Nichtleiter sich wesentlich verschiebt.

Ebenso, wie also ein Salz den Haftdruck und damit die Löslichkeit eines Nichtleiters vermindert, so gilt das Gleiche in Bezug auf die Verminderung von Haftdruck und Löslichkeit der Salze durch Nichtleiter.

Es darf angenommen werden, daß ein zu lösender Stoff den Binnendruck des Lösungsmittels um so mehr herabsetzt, je geringer sein Haftdruck ist. Danach vermindert oder vermehrt sich also die Löslichkeit von Salzen in Wasser bei gleichzeitiger Auflösung organischer Stoffe, entsprechend der Verminderung oder Erhöhung des Binnendruckes der Lösung.

Bemerkenswert in Bezug auf jene reziproke Haftdruckverminderung sind gewisse ältere Versuche von mir, sowie einige schöne Versuche von G. Baeyer.

Im Journ. für prakt. Chem. N. F. **31**, 214 [1885] (vergl. auch S. 206) habe ich gezeigt, daß die Oberflächenspannung 10-prozentigen wäßrigen Äthylalkohols durch Alkalisalze entsprechend ihrem Haftdruck usw. sehr wesentlich vermindert wird, nicht aber durch Glycerin und Citronensäure, und G. Baeyer (Biochem. Ztschr. **13**, 238 [1908]) zeigte ebenso, daß die Oberflächenspannung einer Gallensalzlösung durch Hinzufügen von Kochsalz in hohem Maße herabgedrückt wird und umgekehrt.

Diese reziproke Haftdruckverminderung der genannten Körperklassen ist nun von fundamentalstem theoretischem und

ganz insbesondere biologischem¹⁾ Interesse, insofern daraus folgt, daß eine gleich konzentrierte Lösung desselben Salzes zu beiden Seiten einer Membran nur dann im osmotischen Gleichgewichte ist, wenn nicht einseitig Stoffe zugegen sind, welche den Haftdruck des Salzes vermindern.

323. Gustav Heller: Über das asymmetrische Dibromfluorescein.

[Mitteilung aus dem Labat. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]
(Eingegangen am 2. Juni 1909.)

Der früher beabsichtigte Versuch²⁾, ein isomeres Eosin mit zwei verschiedenen Dibromresorcin-Resten darzustellen, ließ sich nicht verwirklichen, weil es bisher nicht gelang, das 1.2- oder 1.4-Dibromresorcin zu bereiten³⁾; dagegen wurde durch Kombination der Dibromdioxybenzoylbenzoesäure⁴⁾ mit Resorcin bei Gegenwart von Chlorzink ein unsymmetrisches Dibromfluorescein erhalten und dieses der Alkalischmelze unterworfen. Hierbei resultierte aber nur eine einzige Säure, nämlich die dibromierte, was auf die Veränderung des Schwerpunktes des Moleküls durch die beiden Bromatome zurückzuführen ist. Wenn auch vielleicht in anderen Fällen das Ergebnis der Alkalischmelze bei Verbindungen der Fluorescein-Reihe ein anderes sein wird, so folgt doch, daß für die Konstitutionsbestimmung die alkalische Spaltung nur insoweit herangezogen werden darf, als sie sich auf den in der entstehenden Ketonsäure verbleibenden Rest bezieht.

Bezüglich des Eosins kommt also R. Meyer das Verdienst zu, die Anordnung des zweiten Resorcinrestes aufgeklärt zu haben⁵⁾.

Experimenteller Teil. (Mit Heinrich L. Meyer).

Das asymmetrische Dibromfluorescein wurde schon von Baeyer⁶⁾ durch Kondensation von Dibromdioxybenzoylbenzoesäure mit Resorcin erhalten, aber nicht rein dargestellt und nicht näher untersucht. Der Versuch zeigte, daß selbst bei längerem Erhitzen des molekularen Gemisches auf 170° ohne Kondensationsmittel nur sehr unvollkommene

¹⁾ Näheres hierüber demnächst in der Biochem. Ztschr.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **72**, 197. ³⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 315 [1895]. ⁵⁾ Diese Berichte **28**, 1576 [1895].

⁶⁾ Ann. d. Chem. **183**, 57.