

Zur Reinigung wird es aus siedendem Alkohol umgelöst, aus dem es in langen, kaum gefärbten, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert, die bei 117—118° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1474 g Subst.: 20.4 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{17}H_{17}N_3$. Ber. N 15.97. Gef. N 15.82.

34. Iwan Ostromisslensky:

Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären Verbindungen.

[I. vorl. Mitteilung, a. d. Chem. Laborat. d. Kais. Techn. Hochschule z. Moskau.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910.)

Es seien die Lösungen zweier mit einander nach der Gleichung $mA + nB \rightleftharpoons mA nB$ reagierender Stoffe bei verschiedenen Molekularverhältnissen, aber immer bei gleicher Summe der Gramm-Mol. in der Volumeneinheit gegeben: $a + b = k'$ (1); das Lösungsmittel muß sich chemisch zu beiden Reaktionskomponenten vollkommen passiv verhalten. Es entsteht nun die Frage, in welcher dieser Lösungen die Menge der Verbindung $mA nB$ (y) ein Maximum erreichen wird; sie ist, auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung $y = ka^m b^n$ (2), in folgender Weise leicht zu lösen.

Man logarithmiert die Gleichung (2): $\log y = \log k + m \log a + n \log b$, differenziert die erhaltene Gleichung und setzt den ersten Differentialquotienten gleich 0. $\frac{dy}{y} = m \frac{da}{a} + n \frac{db}{b}$; $\frac{m da}{a} + n \frac{db}{b} = 0$ (3); jetzt differenziert man die Gleichung (1): $da + db = 0$ und ersetzt in (3) da durch die ihr gleiche Größe $-db$. Man erhält: $-\frac{m db}{a} + n \frac{db}{b} = 0$ und hieraus: $\frac{m}{a} = \frac{n}{b}$; d. h.: Bei verschiedenem Verhältnis $\frac{a}{b}$ und bei konstanter Summe $a + b$ erreicht y in der Lösung ein Maximum, wenn die Reaktionskomponenten gerade in demselben Verhältnisse zusammengebracht sind, in welchem sie mit einander reagieren¹⁾.

¹⁾ Dieses Ergebnis ist für die Reaktionen, die in einer und derselben Richtung bis zum Verbrache der Komponente A und B verlaufen, augenscheinlich.

Nun ist dieses Maximum oft auf experimentellem Wege durch das Maximum irgend einer für die betreffende Verbindung charakteristischen Eigenschaft leicht zu ermitteln, z. B. durch colorimetrische oder polarimetrische Bestimmungen usw. Das Gesetz der Massenwirkung erlaubt in allen diesen Fällen, die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte festzustellen. Sind diese Produkte nur in den Lösungen, nicht aber im freien Zustand existenzfähig, das heißt, wird die Verbindung $mAnB$ beim Isolieren sofort in die Komponenten A und B zerlegt, so ist die empfohlene Methode oft die einzig zugängliche¹⁾.

Praktisch verfährt man in folgender Weise: Man bereitet die Lösungen bzw. die Mischungen der Reaktionskomponenten ineinander in verschiedenem Molekularverhältnis und bei beliebiger, aber für alle Lösungen konstanter Summe $a + b$; es sei diese Summe gleich 12 gesetzt. Hieraus berechnet man die »Gewichtskoeffizienten« für jede Lösung nach den Gleichungen: $\frac{a}{b} = \frac{3}{1}$; $a + b = 12$; $a = 9$; $b = 3$. Ist das Molekulargewicht der einen Komponente (A) gleich M, das der anderen (B) gleich M', so heißt es, daß aus einer Lösung bzw. Mischung der Komponenten A und B, in welcher $\frac{a}{b} = \frac{3}{1}$ und $a + b = 12$ ist, für die Untersuchung 9M Gewichtsteile des einen und 3M' des anderen zur Reaktion gebracht werden müssen.

Die auf angegebene Weise in bestimmter Menge vorbereiteten Lösungen bzw. Mischungen verdünnt man mit einem gemeinsamen Lösungsmittel, das sich chemisch zu beiden Reaktionskomponenten vollkommen passiv verhält, immer auf das gleiche Volumen. Um die spezifische Wirkung des Lösungsmittels auf die reagierenden Stoffe zu paralysieren, muß man die ursprünglichen Lösungen bzw. Mischungen auf möglichst große Volumina verdünnen.

Es ist jetzt nur noch das Maximum irgend einer für die betreffende Verbindung charakteristischen Eigenschaft in den Lösungen experimentell zu bestimmen.

Praktisch läßt sich oft die Analyse auf dem folgenden anderen, allerdings weniger strengen Wege ausführen:

¹⁾ Vergl. dazu z. B.: Meyerhoffer: »Die Knicke der Hydrattheorie«, B. 26, 2475 [1893]; Arrhenius: »Theorien der Chemie«, S. 19—33 [1906]; Kremann: »Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen«, Stuttgart 1909; D. E. Tsakalotos und Ph. A. Guye, Journ. de chim. physique 8, 340—357 [1910] u. a.

Man bereitet die Lösungen der reagierenden Komponenten in einander bei verschiedenem Mischungsverhältnis $\frac{a}{b}$, bestimmt die spezifischen Gewichte derselben und unterwirft sie direkt der Untersuchung auf das Maximum einer bestimmten Eigenschaft. Es seien die beiden Reaktionskomponenten vollkommen farblos, während die Verbindung derselben genügend intensiv gefärbt sei. Dann ist die Absorption irgend einer bestimmten Lichtwelle durch die Lösungen der Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Molekeln $mAnB$ direkt proportional, d. h. $y = R\alpha$, wo R ein Proportionalitätsfaktor ist. Nun ist es wichtig, den relativen Gehalt der Lösungen an $mAnB$ bei konstanter Summe $a + b$ kennen zu lernen; deshalb multipliziert man α mit dem »Gewichtskoeffizienten« der entsprechenden Lösung und dividiert das erhaltene Produkt durch das spezifische Gewicht dieser letzteren.

Bei $\frac{a}{b} = \frac{3}{1}$ und $a + b = 12$ erhält man auf diese Weise:

$$\frac{\alpha}{s} \cdot \left(\frac{9M + 3M'}{R} \right),$$

als eine Größe, die die relative Menge des in der Lösung befindlichen Reaktionsproduktes direkt charakterisiert¹⁾; R ist eine beliebige, aber für jede Lösung konstante Größe, die nur von der gewählten Gewichtseinheit abhängt.

Experimenteller Teil.

Es gelang mir die Zusammensetzung einer rot gefärbten Verbindung des Nitrobenzols mit Anilin auf dem angegebenen Wege zu bestimmen. Diese kann durch die Formel $C_6H_5 \cdot NO_2, C_6H_5 \cdot NH_2$, oder genauer: $(C_6H_5 \cdot NO_2, C_6H_5 \cdot NH_2)_n$ ausgedrückt werden. Wegen der großen Unbeständigkeit dieser Verbindung, sowie wegen der weitgehenden Dissoziation derselben in Anilin und Nitrobenzol, scheint diese Bestimmung von besonderem Interesse zu sein. Andere, bis jetzt bekannte Analysenmethoden, wie zum Beispiel die »thermische«, versagen hier. Kremann und seine Mitarbeiter sind sogar zu dem

¹⁾ Es ist zu betonen, daß hier a und b keine Volumenkonzentration der entsprechenden Komponente (Anzahl der Gramm-Mol. in der Volumeneinheit), sondern die molekulare Konzentration (das Verhältnis der vorhandenen Gramm-Mol. der einen Komponenten zur Gesamtsumme der Gramm-Mol.) bedeuten.

Schlusse gekommen, daß das Anilin mit Nitrobenzol keine Verbindung gebe¹⁾. Augenscheinlich ist dies jedoch der Fall, da die intensiv roten Färbungen des Anilins in Nitrobenzollösungen (wie auch umgekehrt) trotzdem die Anwesenheit der undissoziierten Verbindung unzweideutig beweisen. Diese Lösungen absorbieren, im Gegensatz zu farblosem Anilin bezw. Nitrobenzol alle Strahlen vom grünen bis zum violetten Teile des sichtbaren Spektrums. Durch Alkoholzusatz wird diese Verbindung schon bei normaler Temperatur sofort und vollständig in die Komponenten gespalten (es tritt Entfärbung ein). Auf S. 272 sind die Resultate dieser vorläufigen Versuche in einer gemeinsamen Tabelle zusammengestellt. Diese mit einem Krüssschen Spektrophotometer und mit Gasglühlicht²⁾ angestellten Versuche sind auf dem zweiten oben angegebenen Wege, also ohne Anwendung irgend eines Lösungsmittels, ausgeführt worden³⁾. Das Leuchtgas leitete ich mittels eines von A. L. Gandurin beschriebenen Regulators unter konstantem Drucke ein.

Das Nitrobenzol, wie auch das Anilin wurde von mir persönlich aus dem Kahlbaumschen Benzol: »Thiophenfrei« dargestellt. Die (Kontroll-)Bestimmung des Molekulargewichts des erhaltenen Anilins in Nitrobenzollösung ergab:

Substanzmenge: 40.4444 g Nitrobenzol; 0.5605 g Anilin; Gefrierpunkts-erniedrigung 1.064°; $K = 70.7$.

$$\text{Hieraus } M = \frac{7070 \cdot 0.5605}{1.064 \cdot 40.4444} = 92.1; \text{ theoretisch: } M = 93.$$

Die Dicke der Flüssigkeitsschicht in der Cuvette war $11 - 1 = 10$ mm. Die Messungen wurden innerhalb drei Tagen mehrmals wiederholt. Versuchsfehler 1%. Die spezifischen Gewichte der Lösungen sind mittels der Westphalschen Wage bestimmt worden. Die Messungen wurden bei 22–23° angestellt.

¹⁾ Kremann, ebenda S. 14 vergl. auch M. 25, 1271.

²⁾ Leider konnte ich keine streng konstante Lichtquelle (wie z. B. die Nernst-Lampe) benutzen.

³⁾ Da das Gleichgewicht zwischen der Verbindung und den Komponenten sich nicht sofort einstellt und mit der Temperatur veränderlich ist, müssen die frischen Gemische eine Zeitlang vor der Bestimmung im Thermostaten belassen werden. Auch die Küvette muß auf konstanter Versuchstemperatur gehalten werden, oder man läßt die zu prüfende Lösung zwischen dem Thermostaten und der Cuvette mit genügender Geschwindigkeit zirkulieren. Die praktische Ausführung des Verfahrens wird von mir später an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Temperatur	Nr. der Lösungen	%Gehalt der Lösungen an $C_6H_5 \cdot NO_2$	Molekulares Verhältnis: $C_6H_5 \cdot NO_2 : C_6H_5 \cdot NH_2$ (a/b)	Spezifisches Gewicht der Lösungen	$KM + K'M' = W$. Das erforderliche Gewicht jeder Lösung bei $a + b = 12$, ausgedrückt in beliebigen Einheiten. $M(C_6H_5 \cdot NO_2) = 123$ $M'(C_6H_5 \cdot NH_2) = 93$	Absorptionsstreifen nach der Skala des Spektrophotometers: 13; Wellenlänge 532.9 $\mu\mu$		Absorptionsstreifen nach der Skala des Apparates: 14; Wellenlänge 518.31 $\mu\mu$		$\frac{100 - \alpha}{KM + K'M'}$ bei $R = 600$ Wellenlänge 532.9 $\mu\mu$ Die Konstanten sind nicht angegeben worden
						α Umdrehung der Trommel	100 - α Absorptionsgröße	α Umdrehung der Trommel	100 - α Absorptionsgröße	
22-23° C	I	79.9	3 : 1	1.165	9.123 + 3.93 = 1386	40	60	7.5	92.5	118.97
	II	72.6	2 : 1	1.151	8.123 + 4.93 = 1356	25	75	3.5	96.5	147.26
	III	56.81	1 : 1	1.120	6.123 + 6.93 = 1296	12	88	1	99.0	169.71
	IV	39.81	1 : 2	1.088	4.123 + 8.93 = 1236	15	85	1.5	98.5	160.93
	V	30.6	1 : 3	1.057	3.123 + 9.93 = 1206	17	83	2	98	157.83
	VI	24.8	1 : 4	—	—	20	80	3.5	96.5	
	VII	20.9	1 : 5	—	—	22	78	5	95	
	VIII	18.0	1 : 6	—	—	28	72	6.5	93.5	
	IX	16.0	1 : 7	—	—	36	64	8	92	
—	—	$C_6H_5 \cdot NO_2$	—	—	—	—	0	—	0	
—	—	$C_6H_5 \cdot NH_2$	—	—	—	—	0	—	0	

kleiner als die
Lösungen
I-V

Hieraus folgt im Zusammenhange mit der theoretischen Ableitung, daß die Verbindung die Zusammensetzung $C_6H_5.NH_2$, $C_6H_5.NO_2$ bzw. $(C_6H_5.NO_2, C_6H_5.NH_2)_n$ besitzt, d. h. Nitrobenzol und Anilin vereinigen sich mit einander in molekularen Verhältnisse 1 : 1.

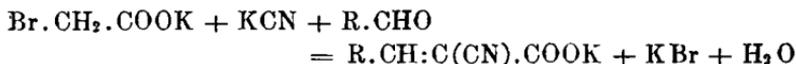
Die Untersuchung wird nach allen Richtungen fortgesetzt¹⁾.
Moskau, 1910.

35. C. H. Clarke und Francis Francis: Über eine neue Methode zur Darstellung von Derivaten der α -Cyan-acrylsäure.

(Eingegangen am 20. Januar 1911.)

Die Entstehung von Derivaten der α -Cyan-acrylsäure beim Kondensieren der Cyan-essigsäure oder ihrer Ester mit Aldehyden ist allgemein bekannt, und es ist auch bereits eine große Zahl von Derivaten der Säure auf diesem Wege dargestellt worden. Bei der Herstellung einiger dieser Verbindungen für die Zwecke einer anderen Untersuchung machten wir jedoch die Erfahrung, daß die gleichen Körper noch einfacher synthetisiert werden können, wenn man das Kaliumsalz der Brom-essigsäure in einer wäßrigen Lösung von Cyankalium mit aromatischen Aldehyden zur Reaktion bringt. Das Verfahren gibt ausgezeichnete Ausbeuten, ist leicht ausführbar und scheint allgemeinerer Anwendung fähig zu sein.

Die sich vollziehende Umsetzung läßt sich durch die Gleichung:



wiedergeben. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die erste Phase der Reaktion in der Bildung des Kaliumsalzes der Cyan-essigsäure besteht, welches sich dann seinerseits bei Anwesenheit von überschüssigem Cyankalium mit dem Aldehyd kondensiert. Tatsächlich haben wir auch feststellen können, daß letztere Umsetzung für sich unter dem Einfluß des Blausäure-Salzes ebenfalls vor sich geht, und zwar mit beträchtlicher Geschwindigkeit.

¹⁾ Vor allem soll die empfohlene Methode durch die Analyse der verschiedenen Verbindungen, deren Zusammensetzung schon bekannt ist, geprüft werden. Hier sei noch erwähnt, daß die Komponenten der zu analysierenden Verbindung nicht unbedingt farblos zu sein brauchen; es genügt vollständig, wenn die Verbindung nur eine einzige Lichtwelle absorbiert, die aber von ihren gefärbten oder farblosen Komponenten nicht absorbiert wird.