

221. Karl Rast: Eine Verbesserung der Bangerschen Methode der Molekulargewichts-Bestimmung.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juni 1921.)

Von den Mikromethoden der Molekulargewichts-Bestimmung¹⁾ dürfte die Bangersche diejenige sein, welche die geringsten Mengen Substanz und die wenigste Apparatur erfordert; man braucht einige cmm Lösung und an Apparaten eine Petri-Schale und ein Mikroskop. Um so bedauerlicher ist es, daß diese schöne Methode nur nach längerer Übung und auch dann nur bei ziemlicher Konzentration brauchbare Resultate gibt; gelang es doch in einigen dem Verfasser bekannten Fällen nicht, zu einem eindeutigen Resultat zu kommen. Es glückte nun, eine Modifikation dieser Methode zu finden, die nicht nur die Genauigkeit sehr erhöht — bis zu 1% Fehlergrenze —, sondern auch das Anwendungsgebiet bis in die Verdünnung $\frac{1}{100}$ ausdehnt, wo sie eine Konzentrationsdifferenz von 8% noch unterscheidet; außerdem ist sie noch etwas einfacher.

Das Prinzip der Bangerschen Methode ist folgendes: Hat man in einer Capillare Tröpfchen einer abwechselnd osmotisch stärkeren und schwächeren Lösung, so sucht sich die Konzentration derselben auszugleichen, indem von den verdünnteren Tröpfchen Lösungsmittel auf die konzentrierteren isotherm hinüberdestilliert, da die schwächeren Lösungen die größere Dampfspannung besitzen. Die stärkeren wachsen also auf Kosten der schwächeren, was man im Mikroskop verfolgen kann; bei Wasser dauert es Tage, bei Alkohol Stunden, bei noch flüchtigeren Lösungsmitteln Minuten. Man kann auf diese Weise eine Objektlösung für osmotisch stärker oder schwächer als eine bekannte Vergleichslösung eines anderen Stoffes erklären, in eine osmotische Skala einordnen und nötigenfalls durch eine zweite Unterteilung die Grenzen noch enger ziehen. So erfährt man die Normalität der Lösung.

Ein unscheinbarer, aber großer Vorzug dieser Methode, den mit ihr keine andere teilt, ist der, daß sie keine peinlich gereinigten und getrockneten Lösungsmittel erfordert, ja sogar beliebige Gemische als Lösungsmittel zu verwenden gestattet; ist es ja doch nur notwendig, daß Objekt- und Vergleichslösung aus der gleichen Flüssigkeit hergestellt werden. Auch Banger hebt schon mit Recht als einen

¹⁾ Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 167 (ebullioskopisch). — Drucker und Schreiner, Biol. C. 33, 99 [1913] (kryoskopisch). — Banger, B. 37, 1754 [1904]; Soc. 85, 286 [1904]. — Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. VIII, 1 [1915].

Hauptvorteil hervor, daß sie das alle organischen Körper leicht lösende Pyridin zu verwenden gestattet, das für ebullioskopische Zwecke sehr schwer genügend rein zu erhalten ist und für kryoskopische un bequem tief gefriert.

Der schwächste Punkt liegt in den sehr kleinen Änderungen der ca. halbmillimeterlangen Tröpfchen, die dem Anfänger die Entscheidung über Zu- oder Abnahme der Tröpfchen sehr schwer macht. Die unumgängliche Forderung, im Gesichtsfelde $\frac{1}{10}$ -Teilstriche — etwa scheinbare $\frac{1}{10}$ -mm — richtig zu schätzen, werden überdies viele Augen ablehnen müssen. Es mag hier gleich bemerkt werden, daß die im Folgenden mitgeteilten Zahlen ganze (kleine) Teilstriche eines 50 teiligen Okularmikrometers bedeuten, während unter Bargers Zahlen (geschätzte) Zehntel dieser Größe zu verstehen sind.

So kommt es nach Bargers Belegbeispielen vor, daß im Gebiet von vier Vergleichskonzentrationen die Änderungen lediglich einige solche Zehntel betragen, so daß das Ergebnis besonders dem Anfänger vollkommen verschwommen erscheint. Ferner sind nach Bargers Methode leicht flüchtige Lösungsmittel, wie Pentan, Äther usw., unverwendbar, da sich die winzigen Tröpfchen schon während des Einfüllens stark konzentrieren. Auch die unvermeidliche Verunreinigung der Tropfen durch einander, welche eintritt, wenn sie nach einander die Röhre hinabgleiten, gleicht die Konzentrationen etwas aus und verringert die Empfindlichkeit der Methode, wenn sie auch den Sinn der Differenz niemals umkehren kann.

Diese Schwächen legten folgenden Gedanken nahe: Wenn es gelingt, statt der vielen kleinen Tropfen, einen einzigen von einigen cm Länge zu verwenden, wird die Methode gleichzeitig viel empfindlicher und viel einfacher. Denn die Längenveränderung wird möglicherweise ver Hundertfacht, das Füllen der Röhren weitgehend vereinfacht und die Zahl der nötigen Ablesungen auf zwei oder sogar nur eine verringert; letzteres, wenn es gelingt, den Tropfen an einem Ende festzulegen. Außerdem müßten diese großen Tropfen gegen Verunreinigung durch einander viel unempfindlicher sein, und endlich müßten sie die Verwendung von viel flüchtigeren Lösungsmitteln als bisher gestatten.

Alles dies konnte verwirklicht werden. Insbesondere stiegen die Veränderungen in einzelnen Fällen bis zu 1000 Teilstrichen (10 mm abs.) an, wurden also manchmal mit bloßem Auge leicht sichtbar, und blieben auch in unmittelbarer Nähe des isotonischen Punktes selten unter 10 Teilstrichen.

Weiterhin konnte mit dem sehr flüchtigen Pentan noch äußerst genau gemessen werden. Endlich glückte das erwähnte Festlegen der Tropfen an einem Ende durch einen Kunstgriff.

Für so lange Tropfen reicht das Gesichtsfeld natürlich nicht aus; doch konnte diese Schwierigkeit durch eine besondere Anordnung umgangen werden.

Beschreibung der Methode.

Die wirkliche Länge der Tropfen ist an sich gleichgültig; es interessieren hier nur ihre Änderungen. Darum genügt es, wenn ein Ende festgelegt wird, das andere gegen eine Strichmarke zu messen, die man in der Nähe des Meniskus anbringt. Eine solche Marke, die gleichzeitig mit dem Meniskus im Gesichtsfeld scharf erscheint, herzustellen, ist allerdings nicht möglich, aber auch gar nicht nötig; es genügt ja vollauf, wenn Meniskus und Marke nacheinander scharf eingestellt werden können, da das Okularmikrometer zwischen beiden vermittelt. Als Marke dient ein Strich auf einem Glasstreifen (»Meßplatte«), auf den die Capillare aufgeklebt wird.

Das Festlegen des einen Tropfenendes endlich beruht auf folgender Erscheinung: Wenn man eine Capillare nochmals (bis auf Haarfeinheit) auszieht, dann in der feingezogenen Strecke abbricht, Flüssigkeit in dieselbe einschließen läßt und schließlich mit dem feinen Ende den Saum einer Flamme berührt, so schmilzt dasselbe zu, ohne daß die Flüssigkeit zurückweicht; es bildet sich nur ein winziges Bläschen und der Flüssigkeitstropfen ist unverrückbar festgelegt.

Meßplatten: Man verwendet Glasstreifen, 1—2 cm breit, 17 cm lang; als Strichmarke eignet sich ein mit Canadabalsam aufgeklebtes schwarzes Haar, das durch ein Deckgläschen geschützt wird; oder die Bruchkante eines umgekniffenen Stückchens Stanniol, das in gleicher Weise aufgeklebt wird; oder endlich lediglich ein Deckgläschen, dessen Ränder mit Canadabalsam überstrichen werden.

Petri-Schalen: Zur Verbesserung der optischen Definition und des Wärmeausgleichs mißt man nach Barger die Röhrchen, in eine mit Wasser gefüllte Petri-Schale eingelegt. Eine solche ist leicht zu fertigen, indem man auf einen Glasstreifen, 4 cm breit, 20 cm lang, 4 Glasstäbe als Rand mit Wachs aufklebt. Solche Streifen sind nie ganz eben; die konkavere Seite des Streifens soll nach unten gekehrt sein, da sie sich auf dem anzuwässenden Objektisch strenger schiebt. Die Petri-Schalen oder die Meßplatten tragen Nummern.

Capillaren: Diese sollen $\frac{1}{2}$ —1.2 mm äußere Dicke haben, 20—30 cm lang und glatt abgeschnitten sein. Die Herstellung erfolgt durch zwei Personen aus gewöhnlichen Glasröhren; ein Anzug liefert 3 m Capillare. Es ist nicht notwendig, daß dieselben überall gleich dick sind; es ist sogar bequemer, wenn sie sich an einem Ende etwas erweitern.

Mikroskop: Man verwendet ausschließlich Objektiv 3, Okular 4 (Leitz). (Vergrößerung: 105-fach.) Dem entspricht Zeiß: Okular 3, Objektiv B.

Ausführung.

Skala der Vergleichslösungen: Man verdünnt eine 1-n. Lösung mit Hilfe einer Bürette oder Pipette auf 0.2-, 0.4-, 0.6- und 0.8-n.¹⁾.

Füllen der Röhren: Man verschließt die Capillare rechts mit dem angehauchten Finger, läßt durch Lüften des Fingers links ca. 5 cm Vergleichslösung aufsteigen, dann durch Heben und Neigen 3—4 mm Luftblase und schließlich 4—5 cm Objektlösung eintreten. Diese läßt man 3 cm weit ins Rohr hineingleiten, schmilzt rechts zu und zieht das linke Ende fein aus (über einem 3 mm hohen Flämmchen erhitzen, außerhalb desselben ausziehen). Dann bricht man links ab, so daß 2 cm des Ausgezogenen stehen bleiben, und schmilzt dies am Ende zu. Dann zieht man auch rechts fein aus, bricht rechts ebenso lang ab und läßt die Flüssigkeit zurücksinken, bis sie in die feine Spitze links einschießt (deren zugeschmolzenes Ende wird mit dem Fingernagel abgebrochen). Dann berührt man den Saum einer Flamme²⁾: erst mit dem linken äußersten Ende, dann mit dem rechten. Das Ausziehen und Zuschmelzen der rechten Seite wird meist einmal wiederholt, da das leere Ende zu lang ist.

Einlegen der Röhren: Die Röhre wird auf die Meßplatte gelegt, so daß das Ende des Objekttröpfens $\frac{1}{2}$ mm nahe an der Strichmarke liegt, und mit weichem Wachs rechts und links festgeklebt. Das Ganze legt man — Capillare nach unten — in eine Petri-Schale ein und füllt mit destilliertem Wasser, das im Zimmer gestanden hat. Nach 5—10 Min. mißt man mittels eines Okularmikrometers den Abstand des Meniskus des Objekttröpfens vom Strich oder Stanniolrand. So mißt man die erste Serie durch.

In erster Serie kann man nach 3—12 Stdn. die zweite Messung vornehmen und hat dann die Lösung zwischen zwei Grenzen eingeschlossen, die um 0.2-n. auseinander liegen, was oft schon genügt. Andernfalls teilt man das Intervall nochmals in 2 oder 5 Stufen und läßt jetzt über Nacht stehen, bei über 60° siedenden Lösungsmitteln 2 Tage.

Die Veränderungszahlen bilden durchaus nicht immer eine gerade Linie; dies kommt von der wechselnden Größe der Luftblase her, durch die die Dämpfe der Flüssigkeit hindurchdestillieren müssen; der Sinn der Veränderung ist jedoch stets richtig.

Es kommt weniger auf große Peinlichkeit der Ausführung an als auf die Sicherheit der Vermeidung von Verwechslungen. Man wähle deshalb stets eine Vergleichslösung von anderer Farbe als die Objektlösung und wende die Objekttröpfen stets auf dieselbe Seite, z. B. die linke, so daß sie also im Gesichtsfeld rechts erscheinen. Als vorzügliche Ursubstanz diene Azobenzol, dessen glatte Krystalle sehr sauber über Glanzpapier und durch Flaschenhälse

¹⁾ Unter Normalität ist wie bei Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu verstehen: 1 Mol. pro kg Lösungsmittel.

²⁾ Bei Pyridin 2 cm hoch, sonst kleiner.

gleiten; nur bei roten Objektlösungen verwende man Naphthalin. Als Lösungsmittel sind alle niedrigsiedenden geeignet, insbesondere auch Äther (gewöhnlich), der sich durch schnellen Eintritt der Veränderungen auszeichnet, Essigäther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, 90-proz. Alkohol. Hohes Lösungsvermögen besitzt pyridinhaltiges Aceton. Doch beachte man, daß bei Herstellung der Lösungen mit Lösungsmitteln, die nicht streng konstant siedend, Erwärmen unmöglich ist, da sie sich sonst fraktionieren.

Die Herstellung der Objektlösungen.

Bei geringen Substanzmengen ist die Fehlergrenze nicht mehr durch die Molekulargewichts-Bestimmung, sondern durch die Herstellung der Objektlösungen bedingt. Diese geschieht bei kostbaren Substanzen in einer Glasröhre von 3 mm Lumen und ca. 15 cm Länge durch Einwägen der Substanz (einige mg) und des Lösungsmittels (50—100 mg). Man füllt die Substanz ein, schüttelt sie zu Boden und reinigt, wenn nötig, die Wandung mit Holzdraht. Dann zieht man das obere Ende mäßig aus, so daß man die Capillare noch einführen kann, bricht ab, wägt, bringt das Lösungsmittel mittels einer ganz neuen Capillarpipette ein, wägt und schmilzt oben zu. Nach dem Zuschmelzen ist natürlich auch das Erwärmen erlaubt. Zum Gebrauch bricht man das Ende ab und schmilzt hernach wieder zu.

Die Veränderungen durch Wärmeausdehnung kann man vernachlässigen, wenn im Raume die Temperatur auf 1—2° gleich bleibt.

Entscheidung über das einfache oder doppelte Molekulargewicht läßt sich stets durch die erste Serie, also in einem halben Tag, herbeiführen. Bedarf 5—10 mg. Zur Aneignung der Methode empfiehlt sich als Objektlösung eine 0.5-n. Lösung von Naphthalin in Essigäther (3.2 g in 50 g).

Sehr geeignete haltbare Skalen stellt man dadurch her, daß man sie auf langhalsige Ampullen füllt. Eine solche hat ca. 2 ccm Inhalt und einen Hals von ca. 16 cm Länge und solcher Weite, daß man eine Capillare eben noch einführen kann; nach jedesmaligem Gebrauch wird der Hals zugeschmolzen. Sie werden aus Glasrohr von 1.5 mm lichter Weite durch Aufblasen einer Kugel gefertigt. Zur Füllung pumpt man die Ampullen luftleer und schmilzt den Hals an einer verengten Stelle ab. In eine Flasche eingestoßen, füllen sich diese Ampullen von selbst, indem die Spitze abbricht. Der Hals ist leerzusaugen. Die Lösungen müssen einzeln auf der chemischen Wage hergestellt werden (für das Lösungsmittel genügt die halbanalytische). Für beinahe alle Zwecke genügt eine einzige Skala, nämlich eine Pyridin-Skala. Pyridin erfordert stets einen (besser 3—5) Tage Wartezeit.

Belegbestimmung (von einem Praktikanten ohne Vorübung ausgeführt):

Objektlösung: Naphthalin in Essigäther 0.45-n. Skala: Azobenzol in Essigäther 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7-n. A = Ablesung nach 5 Min., B nach 12 Stdn. (Mikrometerteilstriche).

	0.1	0.3	0.4	0.5	0.7-n.
A	-- 40	-- 49	-- 38	-- 37	-- 21
B	+ ca. 100	0	-- 21	-- 56	-- ca. 90
Änderung	+ 140	+ 49	+ 17	-- 18!	-- 69!

Die Normalität liegt also zwischen 0.4 und 0.5.

2. Serie

	0.42	0.44	0.46	0.48-n.
A	-- 25	-- 30	-- 17	+ 1
B	- 1	-- 26	-- 17	-- 24
Änderung	+ 24	+ 4	0	-- 25

Die Lösung ist also mit einer 0.46-n. isotonisch gefunden, woraus sich ein Molekulargewicht von 125 berechnet ($M = 128$).

Diphenylamin in Benzol. 2. Serie. 0.636-n.

	0.610	0.627	0.652	0.670-n.
A	-- 31	-- 28	-- 3	0
B	-- 17	+ 7	-- 14	-- 39
Änderung	+ 14	+ 35	-- 11	-- 39

Aus den Grenzen 0.627 und 0.652 berechnet sich das Mittel zu 0.639 und das Molekulargewicht zu 168.2 ($M = 169$). B = nach 2 Tagen.

In zweiter Serie müssen natürlich alle Lösungen einzeln auf der chemischen Wage mit exsiccator-trocknen Substanzen hergestellt sein und bei beiden Ablesungen genau gleiche Temperaturen herrschen; dann werden aber Resultate von ähnlicher Genauigkeit leicht erreicht.

Bei schwerer flüchtigen Lösungsmitteln (Wasser, Ameisensäure usw.) kann man nach Barger die isotherme Destillation durch Erwärmung sehr unterstützen. Auch hier bringt das gegenwärtige Verfahren eine große Vereinfachung: Bei Bargers Verfahren zwingen nämlich die beim Abkühlen auftretenden Kondensationen in den trennenden Luftblasen dazu, im Strome siedenden Wassers unter dem Mikroskop zu messen und die Veränderungen abzuwarten. Hier genügt es dagegen, die Meßplatten in den Trockenschrank zu bringen und nach der Abkühlung wieder zu messen. Die Änderungen sind viel zu groß, als daß sie durch so kleine Störungen verwischt würden. Die Befestigung der Capillare geschieht in diesem Falle durch Festschmelzen des freien Endes an der schmaler zu wählenden und zur Spitze ausgezogenen Meßplatte.

Noch etwas verfeinern läßt sich die Methode durch eine Abänderung, die aber wesentlich mehr Ablesungen erfordert. Man gibt nach dieser nicht einen, sondern mehrere lange Tropfen analog der ursprünglichen Bangerschen Methode in die Röhre und muß jetzt natürlich von jedem Tropfen Anfang und Ende gegen einen Fixpunkt messen. Um eine an unverwechselbaren Fixpunkten reiche Meßplatte herzustellen, muß man dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einem unregelmäßigen, charakteristischen, klar durchsichtigen Muster belegen.

Diese Anforderungen erfüllt sehr gut ein Muster aus Glasfäden, das folgendermaßen hergestellt wird: Man bestreicht die Meßplatte dünn mit Canada- oder Copaivabalsam und knüllt dann über ihr etwas Glaswolle zwischen den Fingern. Um passende Dichte der Bestreuung zu erzielen, legt man sie einmal unter das Mikroskop. Das Gesichtsfeld soll immer nur einige Fäden zeigen, die mit einigen Strichen notierbar sind; ihre Enden und Schnittpunkte liefern die Fixpunkte. Zweifarbigkeit des Musters erreicht man durch Bestreuen mit kurzgeschnittenen feinsten Metalldrähten; sie erhöht die Wiedererkennbarkeit. Man läßt das Harz im Trockenschrank erhärten und langsam abkühlen.

Man verwendet 7 Tropfen von ca. 1.5 cm Länge und mißt die inneren fünf. Die trennenden Luftblasen macht man 1–2 mm lang. Nur ein Endtropfen kann festgelegt werden. Am anderen Ende darf das Rohr niemals kurzerhand zugeschmolzen werden, sondern muß vorher, wie beschrieben, ausgezogen sein; andernfalls neigen die Luftbläschen dazu, sich lang zu ziehen. Man lege Wert auf übersichtliche Skizzierung der Gesichtsfelder mit den Tropfenenden. Die Fixpunkte werden auf der Skizze mit Farbstift markiert. Man beachte ferner, daß eine Ablesung gegen einen Fixpunkt, der im Tropfen liegt, +, gegen einen solchen in der Luftblase – ist. Das Okularmikrometer muß sehr lange Striche haben; am besten ist ein solches, dessen Teilung ein Quadrat bedeckt.

Mittels dieser Verfeinerung gelang es bei $\frac{1}{3}$ -Lösungen noch 1% Differenz nachzuweisen (Harnstoff in 90-proz. Alkohol; die eine Lösung wurde aus einem Teil der andern durch Zusatz von 1% Lösungsmittel hergestellt) und bei einer Konzentration von $\frac{1}{100}$ und 8% Differenz die Tropfen noch im richtigen Sinn in zwei ausgesprochene Serien zu scheiden.

Acetanilid in Essigäther, $\frac{1}{100}$. 8% Differenz. Tropfen 2, 4, 6 stärker.
l. E. = linkes Ende, Sa. = Summa.

Tropfen	A. l. E.	r. E.	Sa.	B. l. E.	r. E.	Sa.	Änderung
2	+ 26	+ 5	+ 31	+ 8	+ 36	+ 44	+ 13
3	+ 33	– 10	+ 23	– 21	+ 45	+ 24	+ 1
4	+ 4	+ 15	+ 19	– 64	+ 91	+ 27	+ 8
5	+ 31	+ 40.5	+ 71.5	– 37	+ 108	+ 71	– 0.5
6	+ 4	– 25	– 21	– 60	+ 45	– 15	+ 6

Man sieht deutlich, daß Tropfen 2, 4 und 6 zusammengehören und stärker sind. $B =$ nach 24 Stdn. Das ist, absolut gerechnet, eine Unterscheidung von 0.0008 n . Diese Abänderung kommt aber nur für feine Messungen in Betracht. Für alle gewöhnlichen Zwecke genügt die zuerst beschriebene weit einfachere Methode vollkommen.

Es erwies sich später als zweckmäßig, statt der bisher erwähnten linearen osmotischen Skalen solche mit geometrischer Gliederfolge einzuführen. Eine solche mit 15 % Gliederdifferenz würde demnach folgende Konzentrationen umfassen:

1.00-, 0.85-, 0.72-, 0.61-, 0.52-, 0.44-, 0.37-, 0.31-, 0.26- und 0.22- n .

Wegen ihrer großen Genauigkeit und — wie bereits Barger hervorhebt — Unabhängigkeit von den besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels eignet sich die beschriebene Methode hervorragend zur Untersuchung von Assoziationen. Insbesondere schien es interessant, die bisher anscheinend noch niemals als Lösungsmittel herangezogenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe in dieser Richtung zu untersuchen; mußten sich doch gerade in ihnen, als den typisch gesättigsten Verbindungen die assoziierenden Hydroxyl- usw. -Gruppen, am stärksten auswirken¹⁾; doch mag die Unzugänglichkeit ihrer Gefrierpunkte und die für ebullioskopische Messungen viel zu große Inkonstanz der Siedepunkte auch der reinsten Präparate bisher ihre Verwendung verhindert haben. Für die beschriebene Methode gehören sie aber wegen ihrer großen Verdampfungsgeschwindigkeit gerade zu den besten Lösungsmitteln; bei Pentan erinnern die großen Ausschläge in unmittelbarer Nähe des isotonischen Punktes direkt an ein empfindliches Nullinstrument.

Zum Beleg wurde Benzylalkohol in Pentan untersucht.

Es ließ sich eine 0.34- n Lösung herstellen, die das 4.1 (\pm 0.1)-fache des theoretischen Molekulargewichts zeigte, also sehr starke Assoziation ergab. Als Vergleichssubstanz diente Azobenzol, die Temperatur betrug 9.5°.

Es erschien interessant, die gleiche Substanz auch in Benzol zu untersuchen und es ergab sich in diesem Lösungsmittel nur das 1.62 (\pm 0.03)-fache des normalen Molekulargewichts bei gleicher Konzentration und Temperatur²⁾.

Die Assoziation war also, wie zu erwarten, in Pentan weit größer als Benzol.

¹⁾ Vergl. P. Waentig u. G. Pescheck, Ph. Ch. 93, 568 [1919]; H. v. Halban, Ph. Ch. 77, 729 [1911]; K. Drucker u. R. Kassel, Ph. Ch. 76, 373 [1910].

²⁾ K. v. Auwers (Ph. Ch. 12, 692 [1893]) fand eine etwas kleinere Assoziation durch Gefrierpunktserniedrigung, doch scheint die ganze Messungsreihe etwas zu niedrige Werte zu fördern.

Da die Methode nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch Temperatur und Konzentration zu variieren erlaubt, gibt sie offenbar ein Mittel an die Hand, auch die Gesetze der Assoziation zu erforschen.

Für Herstellung der Erfordernisse incl. Skalen durch eine Apparatebau-Firma wird Sorge getragen werden und dann Ankündigung erfolgen.

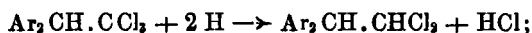
Hrn. Prof. v. Halban, der diesen Versuchen größtes Wohlwollen entgegenbrachte und mich mit Rat und Anregung unterstützte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Würzburg, Chem. Institut, Juni 1921.

222. K. Brand: Über Untersuchungen in der Tetraarylbutan-Reihe und über das 1.1.4.4-Tetraphenylbutatrien. (4. Mitteilung über die Reduktion organischer Halogenverbindungen¹⁾.)

(Eingegangen am 20. Mai 1921.)

Die kathodische Reduktion von *asymm.* Diaryl-trichlor-äthanen führt in siedend-alkoholischer Lösung an Kupfer unter Verdrängung nur eines Chloratoms durch Wasserstoff in der Hauptsache zu *asymm.* Diaryl-dichlor-äthanen:



aus *asymm.* 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichlor-äthan wurde also als Hauptprodukt 1.1-Diphenyl-2.2-dichlor-äthan erhalten. Nebenbei entstand aber noch eine andere chlorhaltige Verbindung vom Schmp. 188—190°, die sich jetzt als 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.2.3.3-tetrachlor-butan erwiesen hat. Tetraphenyl-tetrachlor-butan ist durch Verknüpfung zweier Moleküle Diphenyl-trichlor-äthan unter Verlust von je einem Chloratom entstanden:



Das Tetraphenyl-tetrachlor-butan erregte mein Interesse, weil es leicht in einen in prachtvoll gelben Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff übergeführt werden kann. Die Ausbeute an Tetraphenyl-tetrachlor-butan ist zwar gering, aber doch so groß, daß seine Darstellung für die weitere Untersuchung möglich ist. Da mir aber zur Zeit elektrischer Strom nicht mehr in beliebiger Form und Menge zur Verfügung steht, so versuchte ich die Gewinnung des Tetraphenyl-

¹⁾ K. Brand, Z. El. Ch. 16, 669 [1910]; B. 46, 2935 ff. [1913]. Hier muß es auf S. 2938 in der Überschrift anstatt »Reduktion an Blei« »Reduktion an Zink« heißen; Brand und Matsui, B. 46, 2942 ff. [1913].