

c) 2.9 g Arsinsäure, in 20 ccm 2-n. Natronlauge und 10 ccm Wasser gelöst und mit Sauerstoff in der Birne behandelt, nahmen ihn sofort lebhaft auf. Nach ungefähr 5 Tagen war die Aufnahme zum Stillstand gekommen. Auch hier wieder die Beobachtung, daß die Lösungsfarbe nach kurzer Zeit schwarzgrün und schließlich braunrot wird. Das Auftreten eines Niederschlags wurde ebensowenig wie bei der Carbonsäure beobachtet. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs betrug für 2.9 g Arsinsäure 375 ccm (0°, 760 mm).

---

**191. Hans Reihlen und K. Th. Nestle: Über Molekulargewichts-Bestimmungen in flüssigem Ammoniak und das Molekulargewicht des Inulins.**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 9. April 1926.)

Vor kurzem teilten Schmid und Becker<sup>1)</sup> mit, daß sich Inulin in Ammoniak löst und in diesem eine gut meßbare Gefrierpunkts-Erniedrigung bewirkt. Setzt man als kryoskopische Konstante des Ammoniaks den von den Genannten empirisch ermittelten Wert von 13.18 ein, so ergibt sich daraus für das Inulin ein Molekulargewicht, das der Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  entspricht. Da aber der aus der Schmelzwärme des Ammoniaks errechnete Wert der kryoskopischen Konstante viel kleiner ist, liegt es nahe, an einen Versuchsfehler, wie er namentlich durch ungenügenden Feuchtigkeits-Ausschluß entstehen könnte, zu denken.

Indessen ist dies nicht wahrscheinlich. Wir haben vor einiger Zeit ebenfalls Versuche über kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Ammoniak gemacht, und zwar unter Benutzung einer Vakuum-Apparatur nach Stock, eine Arbeitsweise, die jedes Eindringen von Feuchtigkeit natürlich völlig ausschließt.

Als Probesubstanzen verwandten wir Harnstoff und fanden damit für die kryoskop. Konstante Werte in der Größenordnung von 17. Die Versuche wurden darauf abgebrochen und sollen im einzelnen hier nicht aufgeführt werden, weil sie keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können. Immerhin sind sie natürlich genau genug, um zusammen mit den Versuchen von Schmid und Becker zu beweisen, daß das kryoskopische Verhalten des Ammoniaks anomal ist.

Wir haben nun untersucht, ob diese Anomalie auch dann in Erscheinung tritt, wenn man tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen nach Stock und Pohland<sup>2)</sup> statt in der Nähe des Siedepunktes des Ammoniaks bei tiefen Temperaturen ausführt.

Allerdings wird die Genauigkeit tensimetrischer Messungen um so kleiner, je kleiner der Dampfdruck des Lösungsmittels bei der Untersuchungs-Temperatur ist, so daß man in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes derartige Messungen nicht mehr ausführen kann, weshalb der bei  $-73^{\circ}$  gefundene Wert von 71 statt 60 als innerhalb der Fehlergrenze liegend zu betrachten ist.

<sup>1)</sup> B. 58, 1968 [1925].

<sup>2)</sup> B. 58, 657 [1925]; vergl. ferner Reihlen und Nestle, A. 447, 211 [1926].

Wir fanden für das Molekulargewicht des Harnstoffs in flüssigem Ammoniak:

Temp. . .	—33.5	—39	—45	—63.3	—73		
Konz. . .	3.9	3.4	4.3	3.8	4.2	4.2	5.4
Mol.-Gew.	65	62	60	65	58	63	71; ber. 60.1.

Es tritt also keinerlei Anomalie auf, und die Erniedrigung des Dampfdrucks  $\Delta p$  von flüssigem Ammoniak wird durch die Formel:

$$\Delta p = \frac{p \cdot S}{\varrho \cdot M} \cdot 17, \quad \begin{array}{l} \text{wo } S \text{ g Sbst. vom Mol.-Gew. } M, \\ \varrho \text{ g NH}_3 \text{ und } p \text{ den Dampfdruck des NH}_3 \\ \text{bei der Versuchs-Temperatur bedeuten,} \end{array}$$

auch bei tiefen Temperaturen richtig wiedergegeben. Man sieht daraus auch, daß nach der Methode von Stock und Pohlund Substanzen untersucht werden können, die sich bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks bereits zersetzen. Ferner haben wir zwei tensimetrische Molekulargewichts-Bestimmungen von Inulin ausgeführt und übereinstimmend mit Schmid und Beckers kryoskopischen Messungen die Werte 320 bzw.  $337 \pm 40$  gefunden (für  $C_{12}H_{20}O_{10}$  ber. 324).

Das Präparat stammte aus der Sammlung des Chem. Instituts der Universität Wien und war von Hrn. Dr. Schmid zur Verfügung gestellt worden, der es bereits nach der Vorschrift von Irving<sup>3)</sup> durch Auslaugen mit immer konzentrierter werdendem Alkohol gereinigt hatte. Diesen Prozeß haben wir nochmals wiederholt. Das Präparat hatte dann noch einen Aschengehalt von 0.18%, was selbst unter der Voraussetzung, daß die Asche als Kaliumcarbonat in dem Präparat vorhanden und dieses in dem flüssigen Ammoniak vollständig in 3 Ionen dissoziiert sei, den Dampfdruck nur um 0.008 mm herabgesetzt hätte. Die spez. Drehung fanden wir zu  $[\alpha]_D^{18} = -38.8^\circ$  in Übereinstimmung mit den Angaben von Haller<sup>4)</sup>.

Bei Präparaten vom Habitus des Inulins ist die völlige Trocknung oft sehr schwierig und besonders wichtig, weil Spuren von Wasser das Verhalten dieser Körper ganz außerordentlich beeinflussen können. Das nach Irving bis zur Gewichtskonstanz vorgetrocknete Inulin wurde deshalb, ehe es im Ammoniak gelöst wurde, in der Vakuum-Apparatur selbst bei 20<sup>0</sup> und einem Druck von weniger als 0.001 mm Hg 24 Stdn. nachgetrocknet.

Der Vorbehalt, unter dem Schmid und Becker ihre Untersuchung veröffentlicht hatten, ist damit als behoben zu betrachten; das Inulin ist in flüssigem Ammoniak als Disaccharid gelöst.

Schließlich seien noch einige theoretische Bemerkungen über das kryoskopische Verhalten des Ammoniaks angeführt. Der von Massol<sup>5)</sup> für die molekulare Schmelzwärme des Ammoniaks gefundene Wert von 1838 cal, aus dem sich die kryoskopische Konstante zu 7.25 berechnet und auf den sich Schmid und Becker beziehen, ist zweifellos viel zu hoch. Karwat<sup>6)</sup> hat die Schmelzwärme neuerdings calorimetrisch zu 1426 cal bestimmt und aus der Dampfspannung des festen Ammoniaks zu 1422 cal berechnet. Unter Zugrundelegung der von Stock und Henning<sup>7)</sup> gemessenen Werte der Dampfspannung des flüssigen Ammoniaks findet man<sup>8)</sup> nach der

<sup>3)</sup> Soc. **117**, 1474 [1920].    <sup>4)</sup> C. r. **116**, 514 [1892].    <sup>5)</sup> C. r. **134**, 655 [1902].

<sup>6)</sup> Ph. Ch. **112**, 486 [1924].    <sup>7)</sup> Z. f. Physik **4**, 226 [1901].

<sup>8)</sup> Die Rechnung verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Teichmann.

Nernstschen Näherungsformel einen ganz ähnlichen Wert, nämlich 1418 cal. Daraus ergibt sich für die kryoskopische Konstante der Wert von 9.4.

Nach Elliot<sup>9)</sup> „dürfte“ für sehr verdünnte Lösungen der Wert 9.7 betragen, doch steht seine Ansicht, daß in flüssigem Ammoniak Substanzen wie Phthalimid und Trinitro-anilin viel weniger dissoziiert seien als in Wasser, in so schroffem Widerspruch mit den hohen Werten der Leitfähigkeit derartiger Lösungen, daß seine Ableitung nicht als einwandfrei gelten kann.

Was schließlich den von Schmid und Becker angegebenen Wert von 13.18 für die kryoskopische Konstante des Ammoniaks anbetrifft, so täuschen die Dezimalen eine viel zu hohe Versuchs-Genauigkeit vor. Der Wert ist gemittelt aus sieben Bestimmungen mit Acetanilid und Mannit, die Einzelwerte liegen zwischen 11.02 und 14.64 und zeigen, von einem einzigen Fall abgesehen, einen deutlichen Gang in dem Sinn, daß mit steigender Konzentration die Konstante kleiner wird.

Die mittlere Meßgenauigkeit kann höchstens 5% betragen haben, so daß man als Mittelwert unter Elimination des aus der Reihe herausfallenden Wertes  $13.5 \pm 0.6$  oder einfach 14 wird annehmen können. Das sind rund 50% mehr als der theoretische Wert beträgt.

### Beschreibung der Versuche.

Tensimetrische Versuche mit Harnstoff in flüssigem Ammoniak<sup>10)</sup>.

Kältebad: Flüssiges Ammoniak ( $-33.5^{\circ}$ ).

Substanz .....	0.0554 g	p in mm ...	766.4	766.8	766.8
Ammoniak .....	1.370 g	$\Delta p$ in mm..	8.0	8.0	8.0
g Salz in 100 g Ammoniak ...	3.9	M im Mittel	65 $\pm$ 2		

Kältebad: Schmelzendes Äthylenchlorid<sup>11)</sup> ( $-39^{\circ}$ ).

Substanz .....	0.0820 g	p in mm ...	565.3	565.6	565.6	565.0
Ammoniak .....	1.924 g	$\Delta p$ in mm..	7.2	6.7	6.8	6.5
g Salz in 100 g Ammoniak ...	4.3	M im Mittel	60 $\pm$ 2			

Substanz .....	0.3899 g	p in mm ...	565.2	571.2
Ammoniak .....	11.539 g	$\Delta p$ in mm..	5.4	5.2
g Salz in 100 g Ammoniak ...	3.4	M im Mittel	62 $\pm$ 3	

Kältebad: Schmelzendes Chlor-benzol ( $-45^{\circ}$ ).

Substanz .....	0.0820 g	p in mm ...	398.4	398.6	398.8	399.0
Ammoniak .....	1.929 g	$\Delta p$ in mm..	4.5	5.2	5.2	4.7
g Salz in 100 g Ammoniak ...	4.2	M im Mittel	58 $\pm$ 5			

Substanz .....	0.1774 g	p in mm ...	400.4	400.2
Ammoniak .....	4.740 g	$\Delta p$ in mm..	3.8	4.0
g Salz in 100 g Ammoniak ...	3.8	M im Mittel	65 $\pm$ 5	

Kältebad: Schmelzendes Chloroform ( $-64^{\circ}$ ).

Substanz .....	0.0820 g	p in mm ...	121.4	121.8	122.2
Ammoniak .....	1.940 g	$\Delta p$ in mm..	1.4	1.4	1.4
g Salz in 100 g Ammoniak ...	4.2	M im Mittel	63 $\pm$ 5		

Kältebad: Schmelzender Propionsäure-äthylester ( $-73^{\circ}$ ).

Substanz .....	0.0869 g	p in mm ...	61.5	62.0	62.6
Ammoniak .....	1.612 g	$\Delta p$ in mm..	0.8	0.8	0.8
g Salz in 100 g Ammoniak ...	5.4	M im Mittel	71 $\pm$ 10		

<sup>9)</sup> C. 1924, II 1069. <sup>10)</sup> Apparative Einzelheiten s. A. 447, 211 [1926].

<sup>11)</sup> Die Kältebäder müssen zur Erreichung guter Temperatur-Konstanz groß sein; wir verwandten stets mindestens 500 g des Kryostaten.

Inulin: Aschengehalt: 0.06810 g Sbst.: 0.00012 g Rückstand  
 = 0.18%. Spez. Drehung: Konz. 2.036 g in 100 ccm Wasser im 2-dm-Rohr:  
 -1.58°.  $[\alpha]_D^{18} = -38.8^\circ$ .

### Molekulargewichts-Bestimmung:

Kältebad: Siedendes Ammoniak (-33.5°).

1. Inulin .....	0.0200 g		p in mm ...	756.8	756.8	756.8
Ammoniak .....	1.342 g		$\Delta p$ in mm..	0.6	0.6	0.6
g I in 100 g NH <sub>3</sub> .....	1.49		M im Mittel	320 ± 40		
2. Inulin .....	0.0226 g		p in mm ...	759.4	759.4	
Ammoniak .....	1.444 g		$\Delta p$ in mm..	0.6	0.6	
g I in 100 g NH <sub>3</sub> .....	1.56		M im Mittel	337 ± 40		

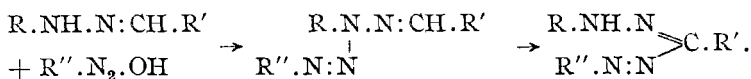
## 192. M. Busch und Heinr. Pfeiffer:

### Über den Reaktions-Mechanismus der Formazyl-Bildung.

[Aus d. Institut für angewand. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April 1926.)

Die gleichzeitig von H. von Pechmann<sup>1)</sup> und E. Bamberger<sup>2)</sup> entdeckten Formazylverbindungen entstehen bekanntlich bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Aldehydazone bzw. auf  $\beta$ -Ketosäure-ester, indem letztere intermediär Hydrazone bilden. Nun hat v. Pechmann<sup>3)</sup> bereits festgestellt — und wir konnten bei Gelegenheit die Richtigkeit seiner Angaben nur bestätigen —, daß *asymm.* sekundären Hydrazinen entstammende Hydrazone R<sub>2</sub>N.N:CH.R keine Formazylverbindungen liefern; der genannte Forscher bemerkt dabei: „Die bisherigen Beobachtungen begründen keine einwandfreie Erklärung des bemerkenswerten Verhaltens der von sekundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazone, auch nicht mit Zuhilfenahme stereochemischer Spekulationen.“ Das anomale Verhalten der genannten Hydrazone deutet aber zweifellos darauf hin, daß das Imid-Wasserstoffatom bei der Formazylbildung eine wesentliche Rolle spielt, offenbar derart, daß die Diazoniumverbindung nur an dieser Stelle in die Hydrazon-Molekel einzugreifen vermag und das zunächst entstehende Kupplungsprodukt ein Diazohydrazon ist, das sich weiterhin zur Formazylverbindung umlagert:



Diese Annahme bietet an und für sich nichts Unwahrscheinliches, denn einerseits wissen wir aus den Untersuchungen von Wohl und Schiff<sup>4)</sup>, daß primäre Hydrazone in essigsaurer Lösung den Diazorest am sekundären Stickstoff aufnehmen unter Bildung von „Diazohydraziden“; andererseits haben Busch und Kunder<sup>5)</sup> den Nachweis geführt, daß auch salpetrige Säure, entgegen der früheren Anschauung, primär die Imidgruppe der Hydrazone angreift. Eine wesentliche Stütze für die oben dargelegte Auffassung von

<sup>1)</sup> B. 25, 3175 [1892].

<sup>2)</sup> B. 25, 3201 [1892].

<sup>3)</sup> B. 27, 1679 [1894].

<sup>4)</sup> B. 33, 2741 [1900].

<sup>5)</sup> B. 49, 317 [1916], sowie Busch und Schöffner, B. 56, 1612 [1923].