

Andererseits deutete auch der vorher erwähnte, beim Verbrennen zurückbleibende anorganische Rest auf Calcium, da er mit Ammoniak und Ammoniumphosphat einen amorphen Niederschlag gab.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass eben jene Krystalle, welche für Schreiner das Ausgangsmaterial bildeten, ein Doppelposphat sind, vielleicht Calcium enthalten, und dass es diesem Forscher nicht gelungen ist, zunächst die Base von dem Metall vollkommen zu befreien.

Er giebt an, dass das Goldsalz nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine andere Base liefere, welche genau ebenso aussieht, die aber, an Phosphorsäure gebunden, nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Sollte vielleicht Schreiner dann erst die reine Base in Händen gehabt haben?

Die aus dem Goldsalz erhaltene Base soll aber auch andererseits mit Salzsäure kein krystallisirtes Chlorhydrat mehr geben. Ferner hat Schreiner beim Zusammenbringen des in Wasser gelösten Goldsalzes mit Magnesium einen deutlichen Spermaeruch wahrgenommen. Auch diesen Geruch konnten wir nicht bemerken.

Jedenfalls bleiben hier vorläufig noch einige Unklarheiten; wir können noch nicht mit Sicherheit die Identität beider Basen behaupten. Manches spricht allerdings dafür. Mit Sicherheit dagegen spricht kaum eine Thatsache! Hoffentlich gelingt es uns, in der nächsten Zeit das nöthige Material zu erlangen, damit wir die Schreiner'sche Base in grösserer Menge darstellen können. Wir denken dann in kurzer Zeit diese Arbeit zum Abschluss zu bringen.

### 131. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen. V.

(Eingegangen am 2. März.)

In dem soeben erschienenen Heft dieser Berichte bespricht Hr. Prof. Victor Meyer p. 536 die Raoult'sche Methode der Bestimmung des Moleculargewichts durch Gefrierpunkterniedrigung. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ostwald bereits seit Monaten viel zur Anwendung gekommen; Hr. Prof. Ostwald hat schon einige bezügliche Resultate mitgetheilt<sup>1)</sup>, binnen Kurzem dürfte Hr. Dr. Hentschel weitere Mittheilungen machen.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikal. Chemie II, 79.

Für mich erschien die Methode zunächst willkommen, um das Moleculargewicht des früher beschriebenen<sup>1)</sup> vermuthlichen Polymeren des Benzaldoxims festzustellen; die erhaltenen Resultate machten aber wünschenswerth, auch andere Oxime zu berücksichtigen.

Das bemerkenswertheste Ergebniss der Versuche besteht darin, dass die geprüften Ketoxime (in Benzollösung) ein doppelt so grosses Moleculargewicht besitzen als bisher angenommen wurde.

Acetoxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ , erniedrigt den Gefrierpunkt des Benzols bei verschiedenen Verdünnungen wie folgt:

1 Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ gelöst in	Erniedrigung
50 Molekülen Benzol . . . . .	0.625
100       »       »       . . . . .	0.33
250       »       »       . . . . .	0.13
500       »       »       . . . . .	0.055
1000      »       »       . . . . .	0.03.

Aus dem ersten Werth berechnet sich nach der Gleichung:

$$\text{Mol.-Gew.} = \text{Const.} \frac{\text{Gewichtsproc. der Lösung}}{\text{Temperaturerniedrigung in Celsius-Graden}}$$

(wenn für Benzol die Raoult'sche Constante 50 eingesetzt wird) für Acetoxim das Moleculargewicht 147 statt des früheren 73.

Die Gefrierpunktserniedrigung nimmt, wie man sieht, selbst bei sehr grosser Verdünnung proportional mit der gelösten Substanz ab, das Molekül bleibt also unverändert =  $2 \left( \frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \cdot \text{CNOH} \right)$ .

Aceton zeigt in Benzollösung die seinem bisherigen Moleculargewicht entsprechende Gefrierpunktserniedrigung. Die Lösung von 1 Molekül  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  in 100 Molekülen Benzol ergab eine Erniedrigung von  $0.61^\circ$ , entsprechend einem Moleculargewicht = 61 statt 58.

Auch das Moleculargewicht von Campheroxim führt zu der Annahme, dass bei dessen Bildung sich zwei Moleküle des Ketons theiligen<sup>2)</sup>.

1 Molekül Oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$ , in 100 Molekülen Benzol gelöst bewirkte eine Erniedrigung von  $0.31^\circ$ .

1 Molekül Campher unter gleichen Verhältnissen eine solche von  $0.61^\circ$ .

Die Untersuchung von Benzaldoxim in Benzollösung 1 Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH} + 50$  Moleküle Benzol ergab annähernd das  $1\frac{1}{2}$ fache des bisherigen Moleculargewichts. Ein Gleiches traf für das krystal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2766.

<sup>2)</sup> Die Menthone und Menthonoxime stehen in demselben molecularen Verhältniss.

linische und daher leichter zu reinigende Anisaldoxim zu. Bestimmungen in verdünnteren Lösungen thuen dar, dass sich die Substanz unter den obwaltenden Verhältnissen im Zustande der Dissociation befindet.

1 Mol. $C_6H_5CHNOH$ gelöst in	Erniedrigung	Mol.-Gew. statt 242 für $2(C_7H_7NO)$
50 Moleküle Benzol . .	0.88	171
250 » » . .	0.21	143
500 » » . .	0.12	125
1000 » » . .	0.06	125.

Die Ergebnisse sollen aber, da mit steigender Verdünnung die möglichen Fehler sich vergrössern, durch die von Raoult angegebene Methode der Moleculargewichtsbestimmung aus der Erniedrigung des Dampfdrucks controlirt werden.

Durch diese Methode möchte ich auch das für Isobenzaldoxim ermittelte Moleculargewicht noch prüfen, indem die Schwerlöslichkeit der Substanz in Benzol die Anwendung sehr verdünnter Lösungen nothwendig macht.

Benzaldehyd besitzt nach seiner Gefrierpunkterniedrigung in Benzollösung (1 Mol. + 100 Mol.) das seiner Formel  $C_6H_5CHO$  entsprechende Moleculargewicht.

Die Bedenken, welche Hr. Prof. V. Meyer gegen die Zuverlässigkeit und leichte Handhabung der Methode erhebt, können nach den hier gemachten Erfahrungen nicht ohne Weiteres getheilt werden.

Van t'Hoff hat der Methode eine sichere wissenschaftliche Grundlage gegeben<sup>1)</sup> und im hiesigen Praktikum hat die Einführung derselben keine besonderen Schwierigkeiten gemacht.

Zur vorläufigen Orientirung über das Moleculargewicht wird zweckmässig in 7.8 g Benzol<sup>2)</sup> das sind 100 Moleküle in Milligrammen, das halbe, ganze, doppelte Moleculargewicht der Substanz in Milligrammen aufgelöst. Die Lösung lässt man in einem Probirrohr unter Umrühren mit einem in  $\frac{1}{10}^0$  getheilten Thermometer durch Eintauchen in Eiswasser theilweise erstarren. Nach Entfernung des Eises schiebt man das Probirrohr behufs einer gleichmässigeren Erwärmung in ein leeres Setzkölbchen und liest unter beständigem Umrühren von 20 zu 20 Secunden die Temperatur ab. Das Quecksilber steigt zuerst sehr langsam, dann merklich schneller und den Punkt, wo dies eintritt, nimmt man als Gefrierpunkt an. — Das Benzoleis scheidet sich um so leichter fein zertheilt aus, je concentrirter die Lösungen sind.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. I, 496.

<sup>2)</sup> Bei anderen Lösungsmitteln verfährt man analog.

In gleicher Weise wird der Gefrierpunkt des Benzols bestimmt.

Bei 100 Molekülen Benzol beträgt die Gefrierpunktserniedrigung durch 1 Molekül gelöste Substanz annähernd  $0.63^{\circ}$  C.

Zu genaueren Versuchen werden 30 — 50 ccm Benzollösung verwendet. Dieselbe giebt man in ein Cylinderglas, durch dessen Stöpsel ein in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  getheiltes Thermometer<sup>1)</sup> und als Rührer ein am unteren Ende zu einem Halbkreis gebogener Platindraht hindurchgeführt werden können. Behufs Erzielung eines langsamen und gleichmässigen Erwärmens umgiebt man das die Lösung enthaltende Gefäss mit einem zweiten als Luftmantel dienenden und taucht während des Umrührens die Vorrichtung in Wasser von  $10 - 15^{\circ}$  C. Im Uebrigen wird wie angegeben verfahren.

Leipzig. Zweites chem. Laboratorium.

### 132. G. v. Knorre und E. Oppelt: Ueber pyrophosphorsaure Salze.

(Eingegangen am 1. März.)

Mit der Untersuchung der Pyrophosphorsäure und deren Salze haben sich bereits eine ganze Anzahl von Forschern beschäftigt.

Die älteste und zugleich umfangreichste Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Schwarzenberg<sup>2)</sup> her, eine weitere von Persoz<sup>3)</sup>, in welcher er vorwiegend Doppelsalze der Pyrophosphorsäure beschreibt. Ueber letztere haben auch Fleitmann und Henneberg<sup>4)</sup> einige Angaben gemacht. Später hat H. Rose<sup>5)</sup> die Reactionen der Pyrophosphorsäure eingehend studirt. Von neueren Arbeiten seien noch diejenigen von C. N. Pahl<sup>6)</sup> und C. Rammelsberg<sup>7)</sup> erwähnt.

Während von den genannten Forschern die normalen Salze der Pyrophosphorsäure und deren Doppelsalze in grosser Zahl untersucht

<sup>1)</sup> Derartige Thermometer, welche für beliebige Temperaturen brauchbar sind, werden von dem Glastechniker F. O. R. Goetze in Leipzig preiswerth angefertigt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 133.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 163.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 387.

<sup>5)</sup> Poggendorff 76, 13.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 1873, 1465.

<sup>7)</sup> Berl. Akad. Berichte 1883, 21.