

(vgl. oben); auch hierin hat der Schwefel die K.Z. 3, und dementsprechend ist die Verbindung empfindlich gegen Oxydationsmittel, im Gegensatz zum Formaldehydbisulfit  $\text{H}_2\text{C}-\text{SO}_3\text{Na}$  mit seinem koordinativ gesättigten Schwefel-Atom.

Die Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure und andere Verbindungen, in denen der Schwefel die K.Z. 2 hat, z. B. die thioschweflige Säure, stabilisieren sich nach unseren Versuchen, indem sie—letzten Endes—in elementaren Schwefel übergehen. Hier wird also der besonders stabile  $\text{S}_8$ -Ring angestrebt; infolgedessen wirken diese Substanzen oxydierend. Die Bildung von Polythionat-Ion aus Bisulfit und  $\text{S}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{S}_2(\text{OH})_2$  ist einerseits aufzufassen als ein erster Schritt auf dem Wege zur Verkettung von S-Atomen wie im elementaren Schwefel; diese Reaktion wird

andererseits noch begünstigt durch die Tendenz des  $[\text{HSO}_3]$  zur Aufnahme von S an Stelle von H. [Gl. (40)].

Der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Reaktionsvermögen, wie wir ihn bei den zwei Formen der Sulfoxylsäure festgestellt haben, scheint auch sonst in der Schwefel-Chemie von wesentlicher Bedeutung zu sein. Es ist z. B. bekannt<sup>92</sup>, daß  $\text{SO}_2$  (K.Z. 2) auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt, während  $\text{SO}_3''$  (K.Z. 3) und  $\text{HSO}_3'$  (K.Z. 4) bekanntlich Jod reduzieren. Derivate von Sulfensäuren (K.Z. 2) sind starke Oxydationsmittel<sup>93</sup>, während Organosulfinsäuren (K.Z. 3) oxydierbar sind.

Eingeg. 22. August 1944. [A. 39.]

<sup>92</sup> Vgl. die Versuche von J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 242, 93 [1887].

<sup>93</sup> Siehe z. B. A. Gutmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2821 [1907]; 41, 1651 [1908]; 48, 1162 [1915].

## Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfon-Verbindungen (Auszug)<sup>\*)</sup>

Von Dr. F. MIETZSCH, I. G.-Farben-Industrie A.-G., Wuppertal-Elberfeld

Vor etwa 12 Jahren wurde im Elberfelder Werk der I. G. Farbenindustrie A.-G. die erste chemotherapeutisch hoch wirksame Sulfonamid-Verbindung zur tierexperimentellen Untersuchung gegeben; vor 9 Jahren kam das Prontosil in den Handel. Selten hat wohl ein pharmazeutisches Teilgebiet so viel wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse erregt, wie das Gebiet der therapeutisch verwendbaren Sulfon(amid)-Verbindungen. Da der einfachste wirksame Vertreter der Reihe, das 4-Amino-benzolsulfonamid, als chemischer Stoff bereits bekannt war, konnte es nicht mehr umfassend patentrechtlich geschützt werden. Infolgedessen haben chemische Laboratorien in der ganzen Welt sich mit den Sulfonamiden beschäftigt und dabei ihre Spezialerfahrungen zur Abwandlung des 4-Amino-benzolsulfonamids angewendet. Einen Querschnitt durch die Ergebnisse dieser vielfältigen Forschungen zu ziehen, ist das Ziel der ausführlichen Abhandlung, die als Beifl. zu dieser Zeitschrift erscheint\*).

Die therapeutische Anwendung der Sulfonamide ist in ihrer neueren Entwicklung durchaus ein Kriegskind. Darin sind auch die Schwierigkeiten begründet, die sich einer rein wissenschaftlichen Betrachtung dieses Gebietes entgegenstellen. Durch den vielfach unterbrochenen geistigen Austausch und durch die schwierige Beschaffbarkeit von ausländischer Literatur und Patentschriften ist es gerade auf dem Sulfonamid-Gebiete vorgekommen, daß vieles an verschiedenen Stellen mehrfach gemacht worden ist. Chemisch gleiche Verbindungen sind unter den verschiedensten Handelsnamen in den verschiedenen Ländern herausgekommen; durch geringe chemische Variationen sind ähnliche Produkte entstanden, die die Übersichtlichkeit weiter erschweren. Schließlich lassen die meisten Veröffentlichungen, u. zw. nicht nur die Patentschriften, sondern auch die wissenschaftlichen Arbeiten, die aber letzten Endes auch nur mit dem Ziel praktischer Auswertung unternommen wurden, Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung nicht immer klar erkennen. Meist wird erst durch die sich an-

schließenden klinischen Arbeiten deutlich, bei welchen speziellen bakteriellen Infektionen die Spitzenleistungen der einzelnen Präparate liegen; denn wie für andere Medikamente gilt auch für die Sulfonamide, daß man trotz aller „Polyvalenz“, die man bei einzelnen Vertretern vorfindet, nicht auf ein optimales Allheilmittel gegen alle vorkommenden bakteriellen Infektionen rechnen darf, sondern immer die Spitzenleistung einzelner Vertreter praktisch ausnutzen wird.

In der Arbeit wurde Wert darauf gelegt, ausführliche Literaturhinweise unter Einbeziehung des gesamten ausländischen Schrifttums und unter Hervorhebung der Erstveröffentlichungen zu geben. Alle irgendwie bedeutenderen Handelsnamen wurden aufgeführt. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung und die besonderen Leistungen der einzelnen Stoffe gegen einzelne Infektionen wurden herausgestellt. Die Anordnung des Stoffes ist innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen systematisch. Dadurch ist bedingt, daß die Darstellung nicht immer ganz in der Reihenfolge der geschichtlichen Entwicklung bleibt; es wird aber so ein besserer systematischer Überblick gewonnen.

Die Arbeit beginnt mit der Behandlung der sulfonamidhaltigen Azo-Verbindungen, die zur Erschließung des ganzen Gebietes geführt haben.

Sodann werden die Substitutionsprodukte des 4-Amino-benzolsulfonamids abgehandelt, u. zw. zuerst die durch Veränderung der aromatischen Amino-Gruppe entstehenden so genannten  $\text{N}^4$ -Derivate.

Daran schließen sich die durch Veränderung der Sulfonamid-Gruppe gebildeten sog.  $\text{N}^1$ -Abkömmlinge, die späterhin ihre überragende Bedeutung erlangten. Größere Unterkapitel dieses Abschnittes sind die Aryl-, Heteroaryl- und Acyl-Derivate.

Es folgen die Verbindungen mit aliphatisch gebundener Amino-Gruppe, die besonders bei Anaerobierinfektionen Wirkung zeigen, und die gemischt aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen Sulfone.

Den Abschluß bildet ein kurzes Kapitel über den chemischen Nachweis in den Ausscheidungen und über den chemischen Wirkungsmechanismus der Sulfonamide.

Eingeg. 31. Januar 1944 [A. 37.]

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beifl. zur Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker“ Nr. 54. Umfang 19 Seiten mit 16 Tabellen. Preis etwa 3,20 RM., bei Vorausbestellung bis zum 10. 4. 1945 2,40 RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, (15) Eisleben i. Thür.

## Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung<sup>\*)</sup>

### 4. Mitt. über das anomale osmotische Verhalten von Kettenmolekülen<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. FRIEDRICH KLAGES und KLEMENT MÖHLER

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium und dem Vierjahresplaninstitut für synthetische anorganische Chemie zu München

#### Problemstellung

Die weitere Untersuchung des anomalen osmotischen Verhaltens von Substanzen mit perl schnurartig gebauten Kettenmolekülen machte die Ausarbeitung einer neuen, auf dem osmotischen Prinzip beruhenden Molekulargewichtsbestimmungsmethode erforderlich, die es gestattet: 1. sichere Messungen auch in sehr verdünnten Lösungen ( $1/100$ — $1/1000$  molar) auszuführen, 2. die Temperaturabhängigkeit des beobachteten Effektes zu verfolgen, und 3. die Lösungsmittel

auf möglichst breiter Grundlage auszuwählen. Hierzu waren die bisher gebräuchlichen Methoden nicht geeignet, wie sich aus folgender kurzen Übersicht ergibt:

1. Die am einfachsten durchzuführende kryoskopische Methode bietet zwar den Vorteil der ohne besondere Hilfsmittel erzielbaren großen Meßgenauigkeit (in früheren Versuchen wurde z. B. in Dioxan und Eisessig ohne Schwierigkeit eine reproduzierbare Fehlergrenze von etwa  $1/4000$  der molaren Gefrierpunktsdepression erzielt), doch ist sie auf nur wenige, bei leicht erreichbaren Temperaturen schmelzende Lösungsmittel beschränkt und vor allem nur bei der Schmelztemperatur selbst durchführbar.

2. Die ebullioskopische Methode bietet demgegenüber lediglich den Vorteil der größeren Lösungsmittelauswahl und auch der größeren Löslichkeit der zu untersuchenden

<sup>\*)</sup> Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der Tagung des VDCh in München am 16. Oktober 1943. — Zugleich Teil der Doktor-Dissertation Möhler, München 1945.

<sup>1)</sup> 3., zusammenfassende Mitt.: Kolloid-Z. 93, 19 [1940]; 2. Mitt.: Liebigs Ann. Chem. 541, 17 [1939].

Substanz bei der Siedetemperatur. Sie ist aber ebenfalls nur auf eine Temperatur beschränkt und erreicht infolge der niedrigeren molaren Konstante sowie der ziemlich schwierig zu bestimmenden genauen Siedetemperatur nur selten eine Fehlergrenze von weniger als  $1/_{500}$  des molaren Effektes.

3. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse in mancher Beziehung bei der direkten Bestimmung des osmotischen Druckes, denn diese kann vollkommen unabhängig von der Art des Lösungsmittels und auch der Versuchstemperatur durchgeführt werden. Ferner ist der zu messende Effekt sehr groß, so daß, wie die Verwendung dieser Methode für die Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Substanzen zeigt, die untere Fehlergrenze in den günstigsten Fällen bis herab zu dem  $10^6$ ten Teil der Steighöhe einer einmolaren Lösung beträgt. Die Bestimmung der Lösungen niedermolekularer Substanzen scheitert hier aber an der Membranfrage, denn es gibt noch kein Material, das bei einem Verhältnis der Molekulargewichte von Substanz zu Lösungsmittel unterhalb 100:1 streng semipermeabel ist.

4. Eine Umgehung dieser Membranfrage gelang mit Hilfe der besonders von *Ullmann*<sup>2)</sup> entwickelten Methode der isothermen Destillation. Sie kommt im Prinzip auf eine Verwendung des Dampfraumes als Membran heraus, der für nichtflüchtige Stoffe streng semipermeabel ist, erweist sich jedoch in der praktischen Anwendbarkeit als recht umständlich, da der gesamte Transport des Lösungsmittels durch die „Membran“ über den Dampfzustand erfolgen muß. Das ist aber sowohl auf der Verdampfungs- als auch auf der Kondensationsseite mit einer erheblichen Wärmetönung verbunden, so daß, da Lösungsmittel und Lösung möglichst innerhalb  $0,001^\circ$  übereinstimmende Temperaturen haben müssen, die Lösungsmittelwanderung nur äußerst langsam erfolgt. Man kann daher die Gleichgewichtseinstellung nicht abwarten, sondern den Gleichgewichtsdruck nur aus der Änderung der Verdampfungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken rechnerisch interpolieren, wodurch sich jede Messung über mehrere Tage hinzieht und die für die direkte Messung des osmotischen Druckes angegebene Fehlergrenze nicht entfernt erreicht wird, sondern nur etwa die der kryoskopischen Methode. Schließlich ist bei der relativ komplizierten Apparatur die Änderung der Meßtemperatur während eines Versuches nur mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Es erschien daher vorteilhafter, für die geplanten Untersuchungen eine neue Methode auszuarbeiten. Insbes. schien hierfür die direkte Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung geeignet zu sein, die trotz ihrer theoretischen Bedeutung für die Ableitung der sekundären osmotischen Effekte bisher in der Praxis sehr vernachlässigt wurde.

Abgesehen von der ersten experimentellen Bestätigung des Gesetzes durch *Raoult*<sup>3)</sup> ist von den älteren Bearbeitern nur *Beckmann*<sup>4)</sup> hervorzuheben, der erstmals, jedoch ohne Erfolg, versuchte, die durch die gelöste Substanz verursachte Dampfdruckerniedrigung zur Molekulargewichtsbestimmung heranzuziehen. Beide Forscher arbeiteten noch mit getrennten Apparaturen für Lösung und Lösungsmittel, sowie mit Quecksilber als Manometerflüssigkeit. Die einzige wirklich brauchbare Methode stammt von *Menzies*<sup>5)</sup>, der erstmals das Prinzip des Differentialmanometers und die Verwendung des Lösungsmittels selbst als Manometerflüssigkeit auf diese Methode übertragen hat. Doch gestattet das Verfahren nur die Messung der Dampfdruckerniedrigung beim Siedepunkt des Lösungsmittels, bietet also gegenüber der ebullioskopischen Methode, von der es sich auch apparativ ableitet, wegen der Festlegung der Meßtemperatur keine Vorteile, so daß es in der Praxis keine Anwendung gefunden hat.

Bei voller Ausnutzung aller gegebenen Möglichkeiten kann man aber auch hier, wie bei der Methode der isothermen Destillation, bei breiter Lösungsmittelauswahl unabhängig von der Versuchstemperatur und auch der Molekellgröße der zu untersuchenden Substanz arbeiten. Darüber hinaus hat man noch den Vorteil, daß sich der Gleichgewichtsdruck praktisch augenblicklich ohne wesentliche Verdampfung oder Kondensation von Lösungsmittel einstellt, so daß man ihn nicht erst durch ein langwieriges Interpolationsverfahren ermitteln muß und die Ablesegenauigkeit des Manometers von normalerweise etwa  $\pm 0,2$  mm voll ausnützen kann. Eine gewisse Schwierigkeit besteht lediglich darin, daß die absolute Höhe der Dampfdruckerniedrigung und damit der meßbare Effekt wesentlich kleiner ist als der osmotische Druck, so daß die erreichbare Fehlergrenze sehr ungünstig liegt. Doch läßt sich dieser Nachteil durch Arbeiten bei Temperaturen um den Siedepunkt und Verwendung des Lösungsmittels als Manometerflüssigkeit im Sinn von *Menzies* weitgehend ausgleichen, wie im einzelnen aus folgender Betrachtung hervorgeht:

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 419 [1931].

<sup>3)</sup> Ebenda **2**, 353 [1888].

<sup>4)</sup> Ebenda **4**, 532 [1889].

<sup>5)</sup> Ebenda **78**, 231 [1911].

Bezeichnet man in Analogie zu anderen osmotischen Methoden mit K die aus dem für verd. Lösungen gültigen Grenzgesetz berechnete hypothetische Dampfdruckerniedrigung einer einmolaren Lösung in Millimeter Lösungsmittelsäule bei der Versuchstemperatur, so erhält man aus der bekannten *Raoult'schen* Gleichung:

$$\Delta p/p = n/N^6$$

da für diesen speziellen Fall  $n = 1$  und  $\Delta p = K \cdot D_{Hg}/D_L$  wird, für K den Wert:

$$K = \frac{D_{Hg} \cdot p \cdot M_L}{D_L^2 \cdot 1000}$$

Die auf Grund dieser Beziehung für eine Reihe von Lösungsmitteln errechneten Konstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt:

Lösungsmittel	K <sub>p</sub>	K				
		20°	40°	60°	80°	100°
Äther	34,6°	855,2	1924	3918	—	—
Aceton	56,0°	231,9	562,8	1230	2418	—
Chloroform	61,0°	117	284,5	599,7	1218	—
Methanol	65,5°	65,3	184,4	458	1077	—
Benzol	80,0°	104,6	260,4	594,3	1203	2266
Dioxan	101,0°	30,29	91,35	226,2	500	1000
Wasser	100,0°	4,31	13,76	37,84	91,9	202,7

Tabelle 1. Lösungsmittelkonstanten für verschiedene Temperaturen.

Man erkennt deutlich neben dem überwiegenden Einfluß der Siede- und auch der Versuchstemperatur, bzw. des von beiden abhängigen Dampfdruckes, die nicht zu vernachlässigende Wirkung des Molekulargewichtes und vor allem der Dichte des Lösungsmittels. So sind z. B. die Konstanten des Chloroforms infolge seiner hohen Dichte gegenüber dem nahezu gleich siedenden Aceton nur etwa halb so groß und fallen erst mit dem des etwa  $20^\circ$  höher siedenden Benzols zusammen. Besonders ungünstig liegen ferner die Werte für die infolge Assoziation relativ hoch siedenden Lösungsmittel kleiner Molekellgröße, wie etwa Methanol oder gar Wasser.

In der Nähe des Siedepunktes liegen die Konstanten der organischen Lösungsmittel zwischen 500 und 2000 mm, d. h. bei einer Ablesegenauigkeit von  $0,2$  mm Lösungsmittelsäule würde auch hier die Fehlergrenze ungefähr  $1/_{500}$  der Steighöhe einer einmolaren Lösung betragen und damit etwa in der gleichen Größenordnung liegen wie bei der kryoskopischen Methode und der Methode der isothermen Destillation. Aber auch bei tieferen Temperaturen liegen die Verhältnisse durchaus noch nicht ungünstig, so daß bei der gegebenen Ablesegenauigkeit in dem Bereich von  $20^\circ$  unterhalb bis  $20^\circ$  oberhalb der Siedetemperatur (der höchsten, ohne besondere Schutzmaßnahmen noch zulässigen Arbeitstemperatur) mit Sicherheit Molekulargewichtsbestimmungen noch von  $1/_{500}$  bis zu etwa  $1/_{1000}$  molaren Lösungen durchführbar sein sollten. Ja in besonders günstigen Fällen, z. B. in Äther, kann man bei gleicher Genauigkeit mit der Temperatur sogar bis zu  $40^\circ$  unter den Siedepunkt hinuntergehen, so daß der auswertbare Temperaturbereich  $40$ – $60^\circ$  beträgt.

Danach ist die angeführte Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,2$  mm Lösungsmittelsäule (entsprechend etwa  $0,01$  mm Hg) für die geplanten Untersuchungen durchaus ausreichend, und es kam lediglich darauf an, das Verfahren praktisch so auszustalten, daß dieser, zunächst rein theoretisch abgeleiteten Ablesegenauigkeit auch die realisierbare experimentelle Fehlergrenze der Methode entspricht.

### Apparatur.

Hierbei traten vor allem zwei Schwierigkeiten auf, an deren Überwindung mit einfachen apparativen Mitteln im wesentlichen die bisherigen Versuche zur praktischen Auswertbarkeit dieser Methode gescheitert sind: Der vollständige Ausschluß von Luft und das Arbeiten unter möglichst isothermen Bedingungen.

Der vollständige Ausschluß von Luft und anderen leicht flüchtigen Gasen ist deshalb erforderlich, weil diese bei der angestrebten Fehlergrenze von nur  $\pm 0,01$  mm Hg, entsprechend etwa dem  $10^6$ ten Teil des wirklichen Dampfdruckes, auch in den geringsten Mengen die Gleichgewichtseinstellung merklich beeinflussen. Es mußte daher unbedingt im Hochvakuum gearbeitet werden, wofür sich nach zahlreichen vergeblichen Versuchen die in Abb. 1 wiedergegebene, auf dem *Stock'schen* Prinzip beruhende Apparatur am besten bewährt hat:

Der linke, durch das *Stock*-Ventil (die eingeschmolzene Glassfritte dient zum Druckausgleich beim Öffnen des Ventils gegen

<sup>\*)</sup> Es bedeuten: p = Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur in mm Hg von  $0^\circ$ ; n = Molarität der Lösung; N = Molarität des Lösungsmittels, im Grenzfall einer stark verdünnten Lösung gleich der „Molarität“ des reinen Lösungsmittels =  $1000 \cdot D_L/M_L$ ; DHg = Dichte des Quecksilbers bei  $0^\circ$  =  $13,59$ ; DL und ML = Dichte des flüssigen und Molekulargewicht des dampfförmigen reinen Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur.

das Vakuum) abgeschlossene Apparaturteil dient zur Entlüftung und Aufbewahrung des Lösungsmittels, das zur restlosen Entfernung aller leicht flüchtigen Bestandteile aus dem Kolben A in den Vorratskolben B hinüberdestilliert wird. Hierbei erzeugt man in dem Kühlert in einem aufsteigenden Dampfstrom, den, namentlich bei Miterhitzen des Kolbens B zum Sieden, die gesamte Lösung

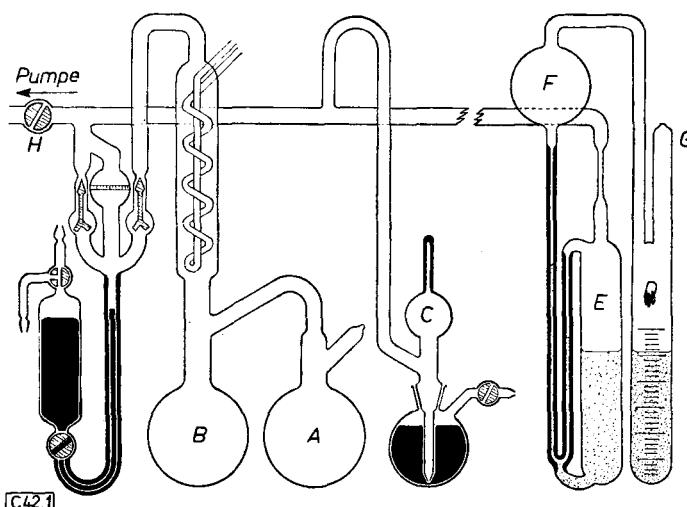


Abb. 1. Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung.

mittelmehr durchlaufen muß und durch den die nicht kondensierten lufthaltigen Dämpfe im oberen Kühlerteil angesammelt werden, von wo man sie laufend durch die Pumpe absaugt. Hahn H wird hierbei so eingestellt, daß im ganzen 5—10% der Lösungsmittelmenge in die Pumpe gehen. Erst nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation ist das Lösungsmittel vollständig luftfrei und kann dann nach Schließen des Ventils beliebig lange aufbewahrt werden. Man kann auf diese Weise verschiedene Lösungsmittel in mehreren derartigen Entlüftungsanlagen an einer Vakuumleitung vorrätig halten.

Das im mittleren Teil der Apparatur befindliche *McLeod*-artige Kondensationsgefäß C von 50—100 cm<sup>3</sup> Inhalt dient zur Kontrolle der erzielten Luftfreiheit, u. zw. galt als Kriterium der vollzogenen Entlüftung des Lösungsmittels und auch der Versuchsapparatur, daß sich der bei Raumtemperatur gesättigte Lösungsmitteldampf bei 100—300 mm Hg Überdruck bis auf ein nicht mehr meßbares Mikrobläschen, das sich innerhalb 5—10 s in der Kondensationsflüssigkeit aufgelöst haben mußte, kondensieren ließ.

Der rechte Teil der Apparatur stellt das eigentliche Meßgefäß dar, das an der angegebenen Verengung nach der Füllung abgeschmolzen werden kann. Es besteht im wesentlichen aus dem zur Volumablesung graduierten, etwa 50 cm<sup>3</sup> großen Lösungsgefäß D und dem Lösungsmittelgefäß E, deren Dampfräume über ein mit dem Lösungsmittelgefäß kommunizierendes Differentialmanometer in Verbindung stehen. An diesem Manometer kann man also in Form der Steighöhendifferenz des reinen Lösungsmittels die Druckdifferenz beider Dampfräume ablesen. F dient als Sicherheitsvolumen, um bei evtl. ungleicher Erwärmung von D und E (z. B. beim Einbringen in den Thermostaten) ein Übersteigen des Lösungsmittels in die Lösung zu verhindern. Da der Lösungsmitteldampf in F gegenüber dem reinen Lösungsmittel ungesättigt ist, sind geringe Temperaturschwankungen von F gegenüber den räumlich eng benachbarten Gefäßen D und E für die Druckeinstellung ohne Belang.

Als Manometerrohre wurden graduierte Capillaren von 0,5—1 mm lichter Weite gewählt, da bei weiteren, an sich leichter ablesbaren Rohren Lösungsmittel von dem Meßrohr in das Lösungsgefäß hinüber destilliert und sich dort infolge seiner gegenüber der Lösung meist geringeren Dichte an der Lösungsoberfläche anreichert, wodurch diese verdünnt und die gemessene Druckdifferenz zu klein wird. Bei Anwendung von Capillaren verschwindet dieser Effekt jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit<sup>7</sup>.

Etwas größere Schwierigkeiten bereitete die Ausschaltung der durch Temperaturschwankungen verursachten Fehlerquellen. Infolge der großen Temperatur-

abhängigkeit des Dampfdruckes, die z. B. gerade in der Möglichkeit der Messung der Dampfdruckerniedrigung in Form einer Siedepunktheröhung zum Ausdruck kommt, verursachen selbst die kleinsten Temperaturdifferenzen zwischen Lösungs- und Lösungsmittelgefäß merkbare Schwankungen der Dampfdruckdifferenz. So beträgt z. B. die Dampfdruckänderung je 0,001° Temperaturerhöhung in der Nähe des Siedepunktes noch immer 0,02—0,05 mm Hg, also 0,5—1 mm Lösungsmittelsäule. Dazu kommt als weiterer erschwerender Umstand, daß im Gegensatz zur kryoskopischen und ebullioskopischen Methode das System selbst keine Wärmepufferwirkung besitzt, sondern durch möglichst intensive Einwirkung von außen auf konstanter Temperatur gehalten werden muß.

Es war daher z. B. auch nicht möglich, die geringen Temperaturschwankungen der normalen Thermostaten durch Zwischen- schaltung eines Luft- oder Vakuummantels auszuschalten, da in diesem Fall der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu gering ist, und, abgesehen von einer viel zu langsamen Gleichgewichtseinstellung, schon die geringsten Einwirkungen von außen, z. B. die Beleuchtung mit einer Glühlampe zur Ablesung der Druckdifferenz, merkbare Dampfdruckänderungen verursachen.

Es mußte vielmehr die Apparatur direkt in die Thermostatenflüssigkeit eintauchen und versucht werden, einerseits durch die aus der Abbildung ersichtliche räumliche Annäherung von D und E, andererseits durch eine möglichst starke Herabdrückung der Temperaturschwankungen des Thermostaten durch Verwendung überdimensionierter Thermofühler, die Temperaturngleichheit zwischen Lösungs- und Lösungsmittelgefäß aufrecht zu erhalten. Als untere Grenze wurde hierbei eine Temperaturkonstanz des Thermostaten innerhalb eines Bereiches von nur 0,006—0,01° erhalten, doch trat auch dann meistens noch ein geringer, dem Temperaturgang des Thermostaten paralleler Gang der Dampfdruckdifferenz auf, der sich jedoch durch Mitteilung sämtlicher Werte weitgehend ausgleichen ließ.

#### Ausführung der Messung.

Die zu untersuchende Substanz wird durch den Einfüllstutzen G eingewogen, G abgeschmolzen, und das Meßgefäß in der angegebenen Weise über eine leicht abzuschmelzende Capillare an die Entlüftungsapparatur angeschlossen. Zur Füllung mit dem Lösungsmittel wird zunächst mehrmals hintereinander mit einer Quecksilber-Pumpe kurz auf etwa 1 mm Hg evakuiert und die ganze Apparatur mit Lösungsmitteldampf gefüllt, bis nach 5—10 maliger Wiederholung dieser Operation vollständige Luftfreiheit erreicht ist, wozu alles in allem 1—2 h erforderlich sind. Erst dann werden etwa 40 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel in das Lösungsmittelgefäß hinüberdestilliert und die Capillare abgeschmolzen, so daß nunmehr der gesamte Versuch für sämtliche Messungen vollständig von der Außenwelt abgeschlossen ist.

Anschließend wird durch vorsichtiges Kippen von etwas Lösungsmittel in das Lösungsgefäß (u. U. unter gleichzeitiger schwacher Erwärmung des Lösungsmittelgefäßes mit Hand) die eigentliche Lösung hergestellt und die ganze Apparatur in den Thermostaten verbracht. Hier erfolgt innerhalb 1—1 1/2 h die Einstellung des Gleichgewichts, dessen Konstanz während weiterer 2 h kontrolliert wurde. Als endgültiger Wert für die beobachtete Druckdifferenz wurde jeweils der Mittelwert der innerhalb dieser 2 h von 10 zu 10 min beobachteten Steighöhen angenommen. Bei den einen größeren Temperaturgang aufweisenden Messungen bei 60 und 80° erwies es sich zuweilen auch als zweckmäßig, den Mittelwert des Temperaturgangs durch Ablesen von 10 zu 10 s während etwa 2 min zu ermitteln und die Konstanz der so erhaltenen Mittelwerte von Zeit zu Zeit nachzuprüfen.

Nach erfolgter Messung konnte durch einfaches Hinüberkippen von weiterem Lösungsmittel in das Lösungsgefäß eine neue Konzentration eingestellt werden. Infolge des vollständigen Abschlusses von der Umgebung war es auf diese Weise möglich, innerhalb 4—5 Tagen mit einer einzigen Apparaturfüllung mehrere Konzentrationsstufen, jeweils bei verschiedenen Temperaturen, im ganzen bis zu etwa 10 Einzelbestimmungen, mit der gleichen Genauigkeit zu ver messen.

Die Berechnung der erhaltenen Molekulargewichte erfolgt mit Hilfe der in Tab. 1 angeführten Lösungsmittelkonstanten durch die im Prinzip für alle osmotischen Methoden gültige Gleichung<sup>8</sup>:

$$M = \frac{E \cdot K}{V \cdot h} \cdot 1000$$

#### Versuchsergebnisse

Bei den praktischen Versuchen haben wir uns auf die Lösungsmittel Aceton, Chloroform, Methanol,

<sup>7</sup>) Man kann diese Fehlerquelle auch dadurch umgehen, daß man das Manometer mit der Lösung kommunizieren läßt, da dann das Lösungsmittel nur noch in das Manometer hinein destillieren kann, dessen kleine Oberfläche sich auf der Lösungsmittel- seite schnell mit einer Lösungsmittelschicht bedeckt, so daß schließlich das ganze System stationär wird. Diese an sich zwar genauere Möglichkeit wurde aber wieder fallen gelassen, weil sie im praktischen Gebrauch zu umständlich ist. So steigt z. B. bei der beim Einsetzen in den Thermostaten schwer zu vermeidenden ungleichmäßigen Erwärmung der Gefäße D und E trotz der Zwischenschaltung von F leicht etwas Lösung in das reine Lösungsmittel über, wodurch der ganze Versuch hinfällig wird. Auch stören bei der Herstellung der Lösung die mit dem Lösungsgefäß kommunizierenden Capillaren des Manometers, die sich leicht mit der noch nicht gelösten Substanz verstopfen, und schließlich befindet sich auch das Sicherheitsgefäß F dann unter dem Druck des gesättigten Lösungsmitteldampfes, so daß die Temperaturschwankungen von F gegenüber D und E u. U. den Gleichgewichtsdruck beeinträchtigen können.

<sup>8</sup>) Es bedeuten: E = Einwaage in Gramm; V = Lösungsvolumen in Kubikzentimeter; h = Dampfdruckdifferenz in Millimeter Lösungsmittelsäule.

Benzol und in einigen orientierenden Versuchen auch Dioxan, sowie zunächst auf die Temperaturen 20, 40 und 60° beschränkt. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben möglichst weitgehend gereinigt und vor dem Einfüllen in die Apparatur noch einmal sorgfältig mit Hilfe eines 7-Kugelaufztes fraktionsiert, wobei nur der mittlere, innerhalb maximal eines halben Grades übergehende Anteil verwertet wurde. Als Testsubstanzen dienten Fluoren, Benzoin und Benzoesäure p. A. von Schering-Kahlbaum ohne weitere Reinigung.

Um einen Überblick über die mit diesen Substanzen erreichte Meßgenauigkeit zu geben, ist in Tab. 2 das Protokoll eines einzigen Versuches, der in drei verschiedenen Verdünnungsstufen bei den angegebenen 3 Temperaturen durchgemessen wurde, wiedergegeben:

Sämtliche angeführten Messungen wurden mit einer einzigen Apparaturfüllung gewonnen und zeigen, daß man bei der beschriebenen Mittelung der beobachteten Einzelablesungen zu durchaus brauchbaren Werten für das Molekulargewicht gelangt. Die bei den Einzelwerten beobachteten Schwankungen innerhalb etwa 0,5 mm bei 20° und 1 mm bei 40 und 60° (zuweilen wurden bei 60° auch noch höhere Schwankungen beobachtet) entsprechen einer Temperaturdifferenz zwischen beiden Meßgefäß von etwa  $\pm 0,001^{\circ}$ . Sie lassen sich bei den uns zur Verfügung stehenden Thermostaten nicht vermeiden.

In Tab. 3 ist eine Reihe weiterer Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationstufen wiedergegeben. Die Versuche verliefen vollkommen analog, so daß hier nur die Mittelwerte der abgelesenen Dampfdruckdifferenzen angeführt sind:

Obwohl die in Tab. 1 angegebenen Konstanten ausschließlich auf theoretischem Wege aus Literaturangaben abgeleitet und gewonnen wurden, verteilen sich die in diesen Tabellen angeführten etwa 150 Werte ziemlich gleichmäßig auf beiden Seiten des wirklichen Molekulargewichts, so daß prinzipielle methodische Fehler ausgeschlossen werden können. Im einzelnen zeigen bei den eine Druckdifferenz oberhalb 2 mm aufweisenden Versuchen in 94% der Fälle die gefundenen Molekulargewichte eine Fehlergrenze von  $\pm 10\%$  und in 70% der Fälle sogar nur von  $\pm 5\%$  des theoretischen Wertes. Die allgemeine Feh-

lerngrenze der Methode kann man also mit etwa  $\pm 10\%$  angeben, und es besteht durchaus die Hoffnung, sie durch eine spätere evtl. Verbesserung der Thermostaten vielleicht noch auf

			20°	40°	60°
1. Konzentrationsstufe	Lösungsvolumen Molarität .....		11,6 0,0113	12,0 0,0110	12,0 0,0110
	Steighöhe in mm (h)	beobachtet von 15-15 min	3,0; 2,8; 2,6 2,7; 2,9; 2,8 2,8; 3,0; 2,7	6,6; 6,5; 6,4 6,5; 6,6; 6,2 6,5; 6,2; 6,2	14,3; 14,2; 14,7 14,4; 14,5; 14,3 14,4; 14,4; 14,4
		Mittelwert	2,8	6,4	14,4
	Molekulargewicht berechnet .....		156	160	155
	Lösungsvolumen Molarität .....		18,4 0,0071	18,4 0,0071	18,0 0,0073
	Steighöhe in mm (h)	beobachtet von 15-15 min	1,9; 1,8; 1,8 1,0; 1,7; 1,5	4,5; 4,1; 4,3 4,7; 4,5; 4,1	9,8; 9,3; 9,3
2. Konzentrationsstufe		Mittelwert	1,6	4,4	9,3
	Molekulargewicht berechnet .....		172	152	160
	Lösungsvolumen Molarität .....		23,8 0,0055	23,8 0,0055	24,5 0,0054
	Steighöhe in mm (h)	beobachtet von 15-15 min	1,7; 1,7; 0,9 1,8; 1,8; 1,4 1,6; 1,4	3,2; 3,2; 3,2 3,2; 3,6; 3,2 3,4; 3,2; 3,2	7,1; 6,6; 6,8 6,9; 6,6; 6,8 7,3; 6,8; 6,1
		Mittelwert	1,4	3,25	6,8
	Molekulargewicht berechnet .....		145	159	161

Tabelle 2.  
Molekulargewichtsbestimmung von Fluoren ( $M = 166$ ) in Aceton. Einwaage 21,8 mg.

Substanz	Lösungsmittel	20°			40°			60°		
		c <sup>9</sup> )	h <sup>10</sup> )	M <sub>gef</sub>	c <sup>9</sup> )	h <sup>10</sup> )	M <sub>gef</sub>	c <sup>9</sup> )	h <sup>10</sup> )	M <sub>gef</sub>
Fluoren $M = 166$	Aceton	1,38	19,35	165	1,45	50,3	162	—	—	—
		0,89	12,05	171	0,88	29,2	169	0,872	60,7	171
		0,80	11,7	159	0,75	27,0	157	0,636	53,8	155
		0,278	4,3	150	0,264	9,7	153	0,264	18,9	172
		0,257	3,7	161	0,255	9,7	148	0,205	16,1	157
		0,146	2,4	141	0,146	5,05	168	0,140	10,5	165
		0,125	1,7	170	0,121	4,3	159	0,120	7,4	201
		0,082	1,3	145	0,081	3,5	180	0,082	5,7	177
		0,043	0,6	166	0,042	1,6	148	0,041	3,0	168
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Methanol	0,745	3,25	150	0,734	8,6	157	0,746	19,5	175
		0,80	8,00	174	0,418	4,6	168	0,406	10,7	174
		0,327	1,6	133	0,314	3,7	157	0,320	9,05	162
		—	—	—	0,264	2,9	168	0,264	7,25	167
	Benzol	0,175	0,63	182	0,170	2,05	153	0,175	4,85	165
		—	—	—	0,088	1,0	155	0,085	2,25	162
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Chloroform	0,881	5,4	171	0,866	13,0	173	0,883	29,4	172
		0,442	2,5	185	0,765	11,1	180	0,720	24,3	176
		—	—	—	0,438	6,45	177	0,423	14,35	175
		—	—	—	0,254	3,8	174	0,251	8,75	170
	Aceton	—	—	—	0,223	3,6	162	0,238	8,85	151
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzoin $M = 212$	Aceton	0,598	6,2	213	0,654	16,8	221	0,589	34,9	208
		0,352	4,0	204	0,352	9,0	218	0,324	19,8	201
		0,262	2,8	217	0,271	7,0	217	0,267	16,0	205
		0,215	2,7	185	0,213	5,9	203	0,213	13,1	200
	Methanol	0,141	1,3	251	0,180	3,4	230	0,134	7,8	212
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Chloroform	0,940	5,1	216	0,932	12,65	210	0,893	26,5	202
		0,493	2,55	226	0,489	6,55	219	0,475	14,6	195
		0,246	1,2	239	0,246	3,2	215	0,237	6,8	210
Benzoesäure $M = 122$	Dioxan <sup>11)</sup>	1,09	1,35	244	1,115	4,8	212	1,145	11,05	234
		—	—	—	0,334	1,43	214	0,334	3,3	229
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Aceton	0,303	7,9	115	0,379	18,85	113	0,378	40,0	113
		0,228	4,4	120	0,224	10,0	126	0,218	23,2	116
		0,158	3,5	105	0,154	7,85	111	0,147	15,95	116
		0,103	2,1	114	0,101	5,05	113	0,097	10,65	112
	Methanol	1,013	5,5	120	1,013	16,0	117	0,920	37,4	113
		0,618	3,2	126	0,618	10,4	109	0,612	25,2	111
		0,370	2,0	121	0,362	5,8	115	0,352	14,35	113
		0,306	1,75	114	0,304	4,3	130	0,304	11,6	120
	Dioxan <sup>11)</sup>	9,08	23,4	118	9,08	61,0	136	—	—	—
		—	—	—	4,89	33,1	135	4,00	67,0	135
		1,995	4,75	127	—	—	—	1,92	33,35	130

Tabelle 3.

$\pm 5\%$  herabzudrücken. Bei den kleinen Druckdifferenzen unterhalb 2 mm wird die Fehlerbreite naturgemäß etwas größer, überschreitet aber auch hier nur in seltenen Fällen die durch die Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,2$  mm bedingten Schwankungen.

<sup>9)</sup> In Volumenprozent, d. h. E/V · 100.  
<sup>10)</sup> Mittelwert.

<sup>11)</sup> Nach den in der zweiten Mitteilung gemachten Angaben gereinigt (a. a. O. S. 26). Mit Dioxan wurden nur orientierende Messungen in einer ersten Apparatur ausgeführt. Sie erreichen daher nicht ganz die später erzielte Meßgenauigkeit.

Damit ist das oben gesteckte Ziel, in verdünnten Lösungen die realisierbare Fehlergrenze der Methode auf die Größenordnung der Ablesegenauigkeit zu senken, im wesentlichen erreicht. Bei etwa gleicher Fehlergrenze wie bei den Methoden der Gefrierpunktniedrigung und der isothermen Destillation zeigt unser Verfahren letzterer gegenüber vor allem den Vorteil der erheblich einfacheren Versuchsführung, so daß es sich vor allem zur Ausführung von Reihenversuchen gut eignet.

### Assoziationswärme der Benzoësäure.

Zum Nachweis der praktischen Anwendbarkeit des neuen Verfahrens wurde in einer letzten Untersuchungsreihe schließlich noch versucht, die sonst nur schwer zugängliche Assoziationswärme der Benzoësäure durch Verfolgung der Temperaturabhängigkeit ihrer Assoziationskonstanten in Benzol- und Chloroform-Lösung zu bestimmen. Allerdings mußten hierbei besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, weil bei der nur geringen Wärmetönung und der dadurch bedingten nur geringfügigen Verschiebung der Konstanten innerhalb des der Messung zugänglichen Temperaturbereiches die Bestimmung der Molekulargewichte auf nur  $\pm 10\%$ , des Dissoziationsgrades  $\alpha$  also nur auf etwa  $\pm 20\%$ , noch zu ungenau ist.

Es wurde daher auf die innerhalb dieser Fehlergrenze ohne erkennbaren Schwerpunkt streuenden Messungen bei  $20^\circ$  verzichtet, und dafür auf der anderen Seite eine weitere Meßreihe bei  $80^\circ$ , also  $20^\circ$  oberhalb des Siedepunktes des Chloroforms, angeschlossen, was sich ohne zusätzliche Schwierigkeiten durchführen ließ. Weiterhin wurde zur Erhöhung der Genauigkeit jeder der 24 Einzelversuche bei jeder der 3 Versuchstemperaturen 2 mal vermessen und jeweils die Mittelwerte der so erhaltenen, im allg. innerhalb eines Bereiches von 10 Einheiten übereinstimmenden Einzel-Molekulargewichte verwertet. Auf diese Weise gelang es, für alle drei Meßtemperaturen in etwa  $\frac{3}{4}$  der Fälle die Schwankungen der gefundenen Molekulargewichte um die einer mittleren Assoziationskonstanten entsprechenden Werte auf  $\pm 5\%$  herabzudrücken.

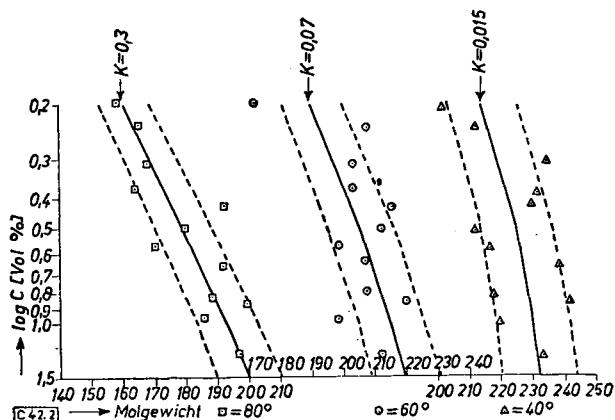


Abb. 2. Assoziationswärme von Benzoësäure in Benzol.

Die so gewonnenen Werte sind in Abb. 2 und 3 nach Temperatur und Lösungsmittel geordnet in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Die eingetragenen ausgezogenen Kurven entsprechen den für die angegebenen Gleichgewichtskonstanten  $k$  (für  $c$  in Volumenprozent, also  $= 100 \cdot E/V$ ) berechneten Molekulargewichten, die gestrichel-

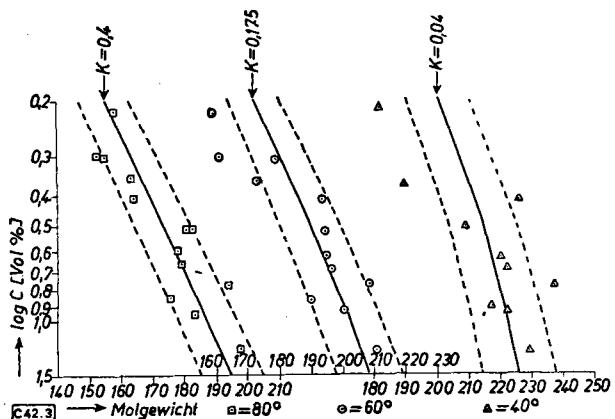


Abb. 3. Assoziationswärme von Benzoësäure in Chloroform.

ten Kurven einer Fehlergrenze von  $\pm 5\%$ .  $k$  wurde hierbei so gewählt, daß das arithmetische Mittel der Abstände der Einzelwerte von der Kurve gleich 0 wird.

Danach ist eine vollkommen eindeutige Verschiebung der Konstanten in dem erwarteten Sinne einer positiven Assoziationswärme erkennbar. Ihre quantitative Auswertung auf Grund der Gleichung von *vant Hoff*:

$$Q = \frac{4.573 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log k_1/k_2$$

führt zu den in Tab. 4 zusammengestellten Werten:

Lösungsmittel	$Q_{60/80^\circ}$	$Q_{40/60^\circ}$	$Q_{40/80^\circ}$
Benzol.....	17,0 9,7	15,9 15,3	16,4 12,7
Chloroform.....			

Tabelle 4.  
Assoziationswärme ( $Q$ ) der Benzoësäure in kcal/Mol.

Zur Abschätzung der Fehlergrenze muß man für die den angenommenen  $k$ -Werten entsprechenden mittleren Molekulargewichte eine Fehlergrenze von mindestens  $\pm 2\%$  ansetzen. Hieraus folgt jedoch bereits eine Unsicherheit der Gleichgewichtskonstante von etwa  $\pm 15\%$  ihres Absolutwertes, woraus sich als maximale Fehlergrenze der Assoziationswärme bei der hier in Betracht kommenden Größenordnung  $\pm 10\text{--}15\%$  bei Zugrundelegung einer Temperaturdifferenz von  $40^\circ$  und von  $\pm 20\text{--}30\%$  bei Zugrundelegung einer Differenz von nur  $20^\circ$  ergibt.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die in Tab. 4 angegebenen Werte, so ergibt sich besonders für Benzol als Lösungsmittel eine sehr schöne Übereinstimmung aller drei Werte innerhalb dieser Fehlergrenze. Die gefundenen Assoziationswärmen stimmen weiterhin sehr gut mit den von *Coolidge*<sup>12)</sup> für Ameisensäure (14,1 kcal), sowie der von *Macdougall*<sup>13)</sup> und *Fenton u. Carner*<sup>14)</sup> für Essigsäure (16,4 bzw. 13,8 kcal) aus den Dampfdichten berechneten Werten überein. Sie weichen dagegen weitgehend von den von *Hendrixon*<sup>15)</sup> aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Benzol bzw. Wasser und Chloroform abgeleiteten Assoziationswärmen ab (8,7 bzw. 8,36 kcal), was ohne Zweifel auf die in diesem Fall vorliegende Hydratbildung<sup>16)</sup>, insbes. der monomolekularen Form, zurückzuführen ist, durch die die Assoziationswärme vermindert wird.

Die Assoziationswärme in Chloroform als Lösungsmittel scheint gegenüber den Benzol-Werten etwas niedriger zu liegen, doch stimmen die Werte hier untereinander nicht so gut überein. Immerhin liegen die Abweichungen von  $Q_{60/80^\circ}$  und  $Q_{40/60^\circ}$  vom Mittelwert noch innerhalb der angegebenen Fehlergrenze, so daß von einer direkten Diskrepanz noch nicht gesprochen werden kann. Dieses Ergebnis dürfte vielmehr der derzeitigen Genauigkeit der Methode entsprechen.

### Zusammenfassung.

Die neue osmotische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes einer gelösten Substanz aus der Dampfdruckniedrigung des Lösungsmittels entspricht in der erreichten Meßgenauigkeit etwa der kryoskopischen Methode und übertrifft die ebullioskopische Methode. Das Verfahren ist infolge des Zwanges zur Entlüftung des Lösungsmittels und des Arbeitens unter streng isothermen Bedingungen zur allgemeinen Verwendung für Molekulargewichtsbestimmungen zu umständlich. Dagegen eignet es sich gut für spezielle Untersuchungen, die die Anschaffung einer komplizierteren Apparatur rechtfertigen. Die Hauptvorteile gegenüber anderen Verfahren liegen:

1. In der erreichten Meßgenauigkeit von etwa  $1/5000$  der molaren Dampfdruckniedrigung.
2. In der großen Auswahl der Lösungsmittel, von deren Schmelz- und auch Siedepunkt man weitgehend unabhängig ist. Auch mit hygrokopischen oder gegen Luftsauerstoff empfindlichen Lösungsmitteln kann man infolge der vollständig abgeschlossenen Apparatur ohne besondere Zusatzaufnahmen arbeiten.
3. In der Möglichkeit der Variation der Versuchstemperatur.
4. In der außerordentlich einfachen Versuchsführung, die es gestattet, Reihenversuche durchzuführen.

Eingeg. 30. März 1944. [A. 42.]

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 50, 2166 [1928].

<sup>13)</sup> Ebenda 58, 2585 [1936].

<sup>14)</sup> J. chem. Soc. [London] 1930, 694.

<sup>15)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 18, 73 [1897].

<sup>16)</sup> B. Szykowsky, Z. physik. Chem. 131, 175 [1927].