

Gennari, sowie von Landolt müssen dahin eingeschränkt werden, dass die freie Aepfelsäure nicht unbedingt linksdrehend, bzw. nur in bestimmten Temperaturgrenzen linksdrehend ist, indem sie eben- sowohl auch Rechtsdrehung, als Inaktivität besitzt. Es hat sich ferner herausgestellt, dass die Vogelbeerensäure in einer grossen Zahl organischer Medien löslich ist, wobei diese Lösungen — neben Rechtsdrehung — in der Mehrzahl der Fälle Linksdrehung aufweisen, was mit der Drehungsrichtung der Ester, Salze, Amide übereinstimmt: auf Grund dieser Thatsachen und darauf basirender Ueberzeugungen haben wir die freie (monomolekulare) Vogelbeerensäure als eine linksdrehende Substanz hinstellen können. Schliesslich sei noch erwähnt, dass diese *l*-Aepfelsäure beim Schmelzen je nach der Dauer des Schmelzens mehr oder weniger tiefgehende Veränderungen erleidet, die sich in dem optischen Drehungsvermögen deutlich wieder- spiegeln, — diese Vorgänge beruhen jedoch nicht in einer stereo- chemischen Umgruppierung und nicht auf der Bildung einer neuen Aepfelsäuremodifikation, sondern lassen sich auf eine beginnende Anhydrisirung der *l*-Aepfelsäure zurückführen.

Riga, September 1899.

---

**437. P. Walden: Ueber ein neues, anorganisches, ionisirendes Lösungsmittel.**

(Eingeg. am 16. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Die nachstehende Mittheilung stellt einen vorläufigen Bericht über eine umfassende experimentelle Untersuchung des flüssigen Schwefeldioxyds dar, welche in meinem Laboratorium unternommen worden ist. Als äussere Veranlassung zu dieser umfangreichen Serie von Studien diente das Bestreben, die alle Gebiete der Chemie befruchtende Lehre von der elektrolytischen Dissociation — ausser an wässrigen Lösungen — auch in anderen, einfach gebauten, leicht zugänglichen, anorganischen Lösungsmitteln zu verfolgen, um hierdurch weiteres Beweismaterial für diese Lehre zu erbringen, bzw. im umgekehrten Fall, die anders gearteten Regelmässigkeiten in dem neuen Lösungsmittel zu Einschränkungen oder Erweiterungen der in wässrigen Lösungen festgestellten Beziehungen zu verwenden. Die bisher bekannte Zahl solcher anorganischer Ionisirungsmittel ist eine überaus beschränkte, indem nur die von Bouy entdeckte Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , und das durch Cardy und durch J. Schroeder neuerdings entdeckte, flüssige Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , hierbei in Frage kommen. Praktisch dürfte jedoch nur das letztere neue Ionisirungsmittel von

Bedeutung werden, um so mehr, als die ausführlichen Voruntersuchungen von Franklin und Kraus zu interessanten und unerwarteten Resultaten geführt haben. Während jedoch das flüssige Ammoniak die grosse und bedeutungsvolle Klasse der Säuren aus der Reihe der Untersuchungsobjecte ausschliesst, galt es mir, ein ionisirendes Solvens zu finden, das neben den Salzen auch die Säuren ohne chemische Einwirkung zu lösen und event. zu dissociiren im Stande wäre. Ein solches Medium ist in dem flüssigen Schwefeldioxyd entdeckt worden: 1. dieser Körper besitzt eine bisher nicht bekannte Lösungskraft für die mannigfachsten Stoffe, sowohl anorganische, als auch organische, 2. in diesen Lösungen, die oft charakteristische Färbungen aufweisen, obwohl das Solvens, wie auch der gelöste Stoff farblos sind, treten chemische Umsetzungen mit Leichtigkeit ein, was darauf hindeutet, dass die gelösten und zur Wechselwirkung gebrachten Körper im Zustande der elektrolytischen Dissociation sich befinden, 3. diese elektrolytische Dissociation wurde alsdann thatsächlich durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt gefunden, wobei sich ergab, dass die gemessenen einfachen Salze nicht nur gute Elektrolyte sind, sondern in zahlreichen Fällen sogar besser leitend befunden wurden, als in wässrigen Lösungen; 4. galt es, den Dissociationsgrad der studirten Elektrolyte auch nach den anderen üblichen (osmotischen) Methoden zu controlliren, wobei die Methode der Siedepunktserhöhung (in der Landsberger-Walker'schen Ausarbeitung) zur Verwendung kam, hierbei ergaben sich jedoch Verhältnisse, wie sie auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit und in Analogie mit den wässrigen Lösungen nicht vorhergesehen werden konnten. Diese neuen Befunde erheischen nun eine weitere, eingehende, chemische und physikalische Untersuchung des neuen Ionisierungsmittels, um zu ermitteln, ob das Lösungsmittel nicht chemisch auf den gelösten Stoff einwirkt, d. h. eine neue Klasse von complexen Schwefligsäure-Verbindungen der einfachen Salze KJ, RbJ, NaJ u. s. w. entstehen lässt, und ferner, ob nicht in diesem neuen Lösungsmittel polymere Ionen ihre Entstehung nehmen.

**Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.** So spärlich die bisherigen Angaben über die Rolle des flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel sind<sup>1)</sup>, so unfangreich ist thatsächlich die Schaar der Substanzen, welche von diesem Medium, oft in unbegrenzter Menge, aufgelöst werden. Hierbei tritt noch ein weiteres neues Moment hinzu, indem sehr viele Verbindungen — sowohl Salze, als auch ganz

<sup>1)</sup> Dammer, Anorgan. Chemie, Bd. I, 621, woselbst nur die Löslichkeit von P, S, J, Br, von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in flüssiger schwefliger Säure aufgeführt wird.

indifferente Stoffe (Kohlenwasserstoffe) — sich mit charakteristischer Farbe in dem flüssigen Schwefeldioxyd lösen. Nachstehend lasse ich die mannigfachsten Körperklassen in gedachter Beziehung folgen, um das soeben Behauptete zu belegen:

Anorganische Körper (Salze). Leicht löslich ist: Jodkalium (mit gelber Farbe), Natriumjodid (ebenfalls gelbe Lösung liefernd), Ammoniumjodid (gelb), Rubidiumjodid (gelb), Trimethylsulfonjodid (gelb), Tetramethylammoniumjodid (gelb). Tetraäthylammoniumjodid (gelb); Bromkalium (farblos), Rhodanammonium (farblos), Methylammoniumchlorid (farblos), Dimethylammoniumchlorid (farblos), Trimethylammoniumchlorid (farblos), Tetramethylammoniumchlorid (farblos); Tetramethylammoniumbromid (farblos), sublimiertes Ferrichlorid (gelbbraun), CobaltRhodanid (blau).

Organische Körper. a) Kohlenwasserstoffe: Leicht löslich sind Benzol, Toluol, Triphenylmethan (sämtlich farblose Lösungen gebend), Diphenyl (gelbe Lösung), Fluoren (gelbe Lösung), Phenanthren (gelbe Lösung), Naphtalin (grünlich-gelb), Nitrobenzol (grünlich), Limonen (gelb), Pinen (gelb); erheblich weniger löslich sind Anthracen (gelbe Lösung),  $\beta$ -Dibromnaphtalin (gelbliche Lösung); nahezu unlöslich: Ligroin, Jodoform.

b) Alkohole u. anal.: Leicht löslich sind alle Fettalkohole (vom Methyl- bis Capryl-Alkohol hinauf), wobei farblose Lösungen entstehen, Benzylalkohol (farblose Lösung), Menthol (farblos), Borneol (farblos),  $\alpha$ -Kresol (gelb),  $\beta$ -Naphtol (gelb), Hydrochinon (gelb), Pikrinsäure (farblos), Trinitroresorcin (gelblich), Phenol (gelb).

c) Säuren: löslich sind u. A. Chloressigsäure (farblos), Dichloressigsäure (farblos),  $\alpha$ -Brombuttersäure (farblos), Benzoësäure (farblos), Salicylsäure (farblos),  $m$ -Oxybenzoësäure (farblos),  $\beta$ -Naphtoësäure (farblos), Brenzschleimsäure (farblos).

d) Ester: leicht löslich zu farblosen Lösungen sind Essigsäureäthylester, Bernsteinsäureäthylester, Isopropylacetessigester, Fumarsäureäthylester, Brommaleinsäureäthylester, Zimtsäureäthylester, Aepfelsäuredimethylester, Mandelsäureäthylester, Essigsäurebornylester; mit gelber Farbe löste sich Ricinolsäurepropylester.

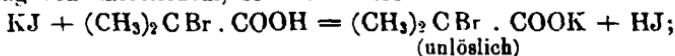
e) Basen und basische Verbindungen: leicht löslich sind Diäthylamin (gelb), Anilin (gelbe Lösung), Diphenylamin (blutrothe Lösung), Benzylamin (gelbe Lösung),  $p$ -Toluidin (gelb),  $\alpha$ -Naphtylamin (blutroth),  $\beta$ -Naphtylamin (orange), Phenyl- $\beta$ -naphtylamin (blutroth), Benzidin (orange), Chrysanilin (orange), Carbazol (gelb), Chinolin und Pyridin (gelb), Acetanilid (farblos), Formamid (gelb), Acetnaphtalid (gelb).

Die verschiedenen Färbungen scheinbar indifferenter und analog gebauter Stoffe könnten event. zur Lösung von Constitutionssfragen herangezogen werden, worüber ich weitere Untersuchungen mir vorbehalte.

Ueber einige Reactionen in flüssiger schwefliger Säure. Zur Illustration des gegenseitigen Verhaltens von Stoffen, die in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst sind, seien einige typische Beispiele hierhergesetzt. a) Wechselersetzung von Neutralsalzen: die Schwefligsäurelösungen von Kaliumjodid und von Trimethylammonium-

chlorid wirken auf einander unter Ausscheidung von (unlöslichem) Kaliumchlorid ein:  $KJ + NH(CH_3)_3 Cl = KCl + NH(CH_3)_3 J$ ;  
 (löslich) (löslich) (Fällung) (löslich)

b) Umsetzung zwischen Neutralsalz und Säure:  $\alpha$ -Bromisobuttersäure, in flüssiger schwefliger Säure gelöst, wurde mit der Lösung von Jodkalium zusammengebracht; es tritt eine Wechselwirkung unter Fällung von unlöslichem, bromisobuttersaurem Kalium ein:



c) Farbenreactionen: Setzt man zu der verdünnten (gelben) Lösung des sublimirten Eisentrichlorids in flüssigem Schwefeldioxyd eine Lösung von Rhodanammonium, so tritt eine tiefblutrote Färbung auf, wie sie in wässriger Lösung als charakteristische Reaction auf Ferriionen benutzt wird; die Lösung der Salicylsäure in schwefliger Säure liefert beim Versetzen mit der Lösung von Eisentrichlorid in schwefliger Säure eine violetbraune Färbung, die indessen verschieden ist von den in wässrigen Lösungen erhältlichen.

Elektrische Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Schwefeldioxyd. Um die Rolle des flüssigen Schwefeldioxyds als Ionisierungsmittel an einigen Salztypen festzulegen, wurden die nachstehenden Verbindungen eingehend untersucht: Kaliumjodid, Natriumjodid, Ammoniumjodid, Rubidiumjodid, Trimethylsulfonjodid, Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Kaliumbromid, Kaliumrhodanid, Ammoniumrhodanid. In der folgenden tabellarischen Uebersicht sind die erhaltenen Daten zusammengestellt, wobei  $V$  = Volumen, in welchem ein Molekulargewicht in Grammen gelöst ist;  $\mu$  bedeutet die molekulare elektrische Leitfähigkeit; die Temperatur ist diejenige des schmelzenden Eises ( $= 0^\circ$ ).

I. KJ		II. NaJ		III. NH <sub>4</sub> J		IV. RbJ	
V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$
15.3	44.5	18.6	30.2	20.3	36.3	25.1	43.5
24.3	45.0	37.7	32.6	30.2	37.6	50.7	50.4
36.9	49.7	60.0	35.1	54.8	43.5	94.8	58.2
				91.5	49.2	132	63.8
						173	68.3
V. S CH <sub>3</sub> J		VI. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J		VII. N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J		VIII. KBr	
V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$
30.5	98.3	14.2	81.4	20.8	98.8	14.6	30.9
54.6	105.5	31.3	83.2	43.7	104.3	29.4	30.5
100.6	115.7	50.4	89.3	91.5	112.9	38.6	31.7
144.0	124.5	79.1	94.0	135.9	121.9	50.2	33.2
194.5	133.3	98.4	97.9	181.1	126.9	71.5	35.4

IX. KCNS		X. NH <sub>4</sub> CNS	
V	$\mu$	V	$\mu$
10.4	17.4	17.4	8.62
22.2	17.8	27.5	8.61
36.3	19.2	42.7	9.07
53.9	20.9	66.8	10.1
73.0	22.9	—	—

Ausserdem wurde noch Jodkalium bis zu hohen Verdünnungen hinauf studirt.

XI. Jodkalium KJ

V	42.0	108.9	134.3	197.6	314.8	456.7	592.1	760
$\mu$	52.6	62.5	64.3	71.5	79.3	88.4	94.3	99.0

Zum Vergleich der in den Tabellen I bis XI niedergelegten Werthe mit den Leitfähigkeiten derselben Salze in wässrigen Lösungen mussten — da in der Literatur die Angaben über Messungen bei 0° fehlen — die 10 angeführten Salze hierauf bezüglich untersucht werden;  $t = 0^\circ$ , d. h. die Temperatur des schmelzendes Eisbades.

XII. KJ		XIII. NaJ		XIV. NH <sub>4</sub> J		XV. RbJ	
V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$
25.3	73.08	16	57.3	16	69.95	16	70.9
50.6	79.0	32	58.9	32	71.88	32	74.6
75.9	81.9	64	60.2	64	73.89	64	76.5
				128	75.28	128	78.4
						256	80.2
						512	80.6
						1024	82.3

XVI. S(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J		XVII. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J		XVIII. N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J		XIX. KCNS	
V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$	V	$\mu$
32	70.88	16	51.02	16	43.11	16	64.40
64	74.46	32	54.81	32	47.74	32	66.36
28	78.52	64	57.12	64	50.14	64	68.08
56	79.93	128	58.12	128	51.58	128	69.42
		512	61.11	512	54.01		
		1024	62.56	1024	54.81		

Wie aus der Gegenüberstellung der Daten für die elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd und in Wasser (in gleicher Weise für die gleichen Salze bei 0° ermittelt) sich ohne Weiteres ergibt, besitzen 1. die Salze im ersten Lösungsmittel durchgehends eine erhebliche Leitfähigkeit, sodass das Schwefeldioxyd als ein gutes Ionisirungsmittel aufzufassen ist, 2. weisen etliche Salze sogar eine grössere Leitfähigkeit auf, als für dieselbe Concentration in Wasser ermittelt worden ist, 3. die verschiedenen (dabei aber ganz analog constituirten) Salze weisen mit zunehmender Verdünnung ein verschiedenes Verhalten in Bezug auf das Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit auf. Das grösste Anwachsen zeigen die Jodide, das geringste die Rhodanide, wobei die Jodide — in schwefliger Säure gelöst — eine viel stärkere Leitfähigkeitszunahme zeigen, als in Wasser gemessen; 4. während in wässrigen Lösungen die Salze des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums (bei gleichem negativem Ion) nahezu die gleiche Leitfähigkeit für gleiche Concentration besitzen, finden in Schwefeldioxyd abweichende Beziehungen statt, indem das Ammoniumsalz schlechter leitet, als das Kalium- oder Rubidium-Salz; 5. während in Wasser mit zunehmender Complexität des (positiven) Ions, z. B.  $\text{NH}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_4 : \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , die Leitfähigkeit abnimmt (vergl. XIV, XVII, XVIII), beobachten wir in Schwefeldioxyd gerade die umgekehrte Beziehung (vergl. III, VI, VII); 6. während in wässriger Lösung die Leitfähigkeitszunahme  $\Delta$  zwischen  $V_{512} - V_{16}$  um den Werth 10 schwankt, beträgt dieselbe Grösse in flüssigem Schwefeldioxyd z. B. für Jodkalium  $\Delta = \mu_{780} - \mu_{15.3} = 99.0 - 44.5 = 45.5$ ; hieraus folgt, dass in beiden Ionisirungsmitteln die gleichen Salze für gleiche Concentrationen einen verschiedenen Dissociationsgrad besitzen müssen, andererseits folgt 7., dass in Schwefeldioxyd auch die Ionengeschwindigkeit eine verschiedene ist (vergl. KJ, bezw. RbJ, das nahezu gleich leitet; in  $\text{SO}_2$  und in  $\text{H}_2\text{O}$ , XI und XV; ferner XVII, XVIII, XVI und VI, VII, V).

Diese abweichenden Verhältnisse legten es nahe, den Dissociationsgrad der studirten Salze in Schwefeldioxyd auch auf einem anderen Wege zu ermitteln; zu diesem Zweck wurden Molekulargewichtsbestimmungen der Körper nach der Siedemethode angestellt, wobei das Landsberger-Walker'sche Verfahren angewendet wurde.

#### Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Schwefeldioxyd.

Da das flüssige Schwefeldioxyd bisher nicht als Lösungsmittel zu Siedepunktsermittlungen gedient hat, so existiren naturgemäss keinerlei Angaben über die Grösse der molekularen Siedepunktserhöhung E.

In Folge dessen musste dieselbe ermittelt werden, was geschehen konnte<sup>1)</sup> auf Grund der van't Hoff-Beermann'schen Formel<sup>2)</sup>  
 $E = \frac{0.02 T^2}{W}$ , worin  $T = \text{absolute Siedetemperatur} = (273^{\circ} - 10^{\circ})$   
 $= 263^{\circ}$ ,  $W = \text{latente Verdampfungswärme} = 92.09$ ; hieraus errechnet sich für  $E = \text{molekulare Siedepunktserhöhung} = 15.02$ . Derselbe Werth für  $E$  wurde 2. experimentell ermittelt bezw. bestätigt durch die Beobachtungen an Naphtalin, Toluol und Acetanilid (s. u.). Bei den nachfolgenden Messungen wurde das Molekulargewicht  $M$  auf Grund der Walker'schen Formel berechnet:

$$M = \frac{\text{Constante} \times \text{Substanzmenge}}{\text{Spec. Gew. d. Lösungsmittels} \times \text{Vol. d. Lösung} \times \text{Siedepunktserhöhung}}$$

Das spec. Gewicht des Lösungsmittels, d. h. des flüssigen Schwefeldioxyds<sup>3)</sup>, beträgt beim Siedepunkt ( $- 10^{\circ}$ )  $s = 1.460$ ;  $g$  bedeute die Substanzmenge,  $v$  = Volum der Lösung in ccm;  $\vartheta$  = Siedepunktserhöhung in C.-Graden,  $V$  = Anzahl Liter, in welchen 1 Mol. gelöst ist.

1. Naphtalin,  $C_{10}H_8$ ,  $M = 128$ .

V	g	v	$\vartheta$	$M_{\text{ref.}}$
3.47	0.645	17.5	0.31°	122.3
—	1.227	19.4	0.505	129
1.17	1.227	11.2	0.870	129.

2. Toluol,  $C_6H_5 \cdot CH_3$ ,  $M = 92$ .

—	0.872	15.0	0.62	96
—	1.892	15.5	1.43	88
1.77	0.872	16.8	0.61	88
—	1.744	16.9	1.215	87.4
0.464	3.488	17.6	2.45	88.2.

3. Acetanilid,  $M = 135$ .

g	v	$\vartheta$	$M_{\text{beob.}}$
1.555 g	14.7 ccm	0.79°	137.7
1.555 g	11.7 »	1.01°	135.

Hiernach zeigen die untersuchten drei Nichteletrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd ein bei wechselnder Verdünnung nahezu gleichbleibendes Molekulargewicht und die molekulare Siedepunkts erhöhung ergibt sich = 15.0. — Unter Zugrundelegung dieser Constante wurden nun für die oben gemessenen Elektrolyte die nachstehenden sonderbaren Resultate erzielt.

<sup>1)</sup> Walker-Lumsden, Journ. Chem. Soc. **73**, 502 (1898).

<sup>2)</sup> van't Hoff, Vorlesungen II, 48 (1899).

<sup>3)</sup> Lango, Chem. Centralblatt 1899, I, 914.

## 4. Kaliumjodid, KJ, M = 166.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>	
	0.52	14.6	0.12°	311	
3.28	0.95	18.9	0.15°	348	
1.36	1.416	11.6	0.380	331	
	0.487	3.407	1.215	289	
	0.407	4.080	1.895	222	
	0.333	4.996	10.0	3.045	169.

## 5. Natriumjodid, NaJ, M = 150.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>
2.53	1.020	17.2	0.23	265

## 6. Rubidiumjodid, RCJ, M = 212.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>
1.38	1.536	10.0	0.42	376.

7. Ammoniumjodid, NH<sub>4</sub>J, M = 145.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>
1.07	1.451	10.7	0.405	345.

## 8. Kaliumrhodanid, KCNS, M = 97.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>
0.682	1.549	10.9	0.66°	222
0.35	2.862	10.3	1.68	170
0.22	4.577	10.4	5.04	90.

9. Trimethylsulfjinjodid, S(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, M = 204.

V	g	g	ϑ	M <sub>beob.</sub>
2.98	0.871	12.4	0.325	222
	1.884	12.0	0.840	192
	3.310	12.1	1.955	144
0.526	4.917	12.7	3.575	111.

10. Tetraethylammoniumjodid, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J, M = 257.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>
4.44	0.915	15.8	0.29	205
2.81	0.915	10.0	0.50	188.

11. Tetramethylammoniumjodid, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J, M = 201.

V	g	v	ϑ	M <sub>beob.</sub>
1.676	1.643	13.7	0.80	154.

Wenn wir gemäss den Forderungen der Theorie der Lösungen die Messungen, welche sich auf hochconcentrirte Lösungen beziehen, als zu fehlerhaft aus der Discussion ausschliessen, wobei wir nur Concentrationen vergleichen wollen, für welche die Nichtelektr.

lyte nahezu constante Werthe für die Molekulargrösse ergaben (Concentration  $c =$  ca. 3 — 10 — 15 — 20), so erkennen wir ohne Weiteres, dass 1. ein Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Elemente unter einander besteht, da z. B. die Salze 4—7 sich ganz anders in Bezug auf M verhalten, als die Salze 8—11, — die ersten weisen das Doppelte gegenüber dem theoretischen Molekulargewicht auf, während die letzteren eine dem theoretischen Werth nahestehende Molekulargrösse besitzen —, hingegen 2. diese zweite Klasse der Elektrolyte sich ähnlich wie die Nichtelektrolyte verhält.

Wenn wir ferner uns des Umstandes erinnern, dass alle studirten Elektrolyte gute Leiter sind, demnach in den zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogenen Concentrationsintervallen in messbarer oder gar erheblicher Menge in elektrische Theilmoleküle gespalten sein müssen, so müssten wir in jedem Falle ein anderes Bild für den Gang und die Grösse des Molekulargewichts erwarten: für sämmtliche Salze musste M kleiner, als dem theoretischen Werth entsprechend erhalten werden, statt dessen haben wir in einzelnen Fällen diesen Werth bei sehr guten und mässigen Elektrolyten (z. B. 9 und 8, V und IX) gleich dem theoretischen ermittelt; ganz unerwartet ist jedoch die doppelte Molekulargrösse für die Elektrolyte 4—7, was ganz aus dem Rahmen des Geforderten herausfällt und nicht ohne Weiteres mit der üblichen Auffassung vereinbar ist.

Dieses nur kurz skizzirte Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd erfordert — wie schon Eingangs betont — ein aus dem ursprünglichen Arbeitsprogramm heraustrreichendes, umfassendes, sowohl die chemische als auch die physikalische Seite berücksichtigendes Studium; das Verhalten entspricht so wenig dem Gewohnten und Erwarteten, dass es als verfrüht erscheinen würde, wollten wir eine Erklärung der abnormen Thatsachen unternehmen. Ein Analogon finden die obigen Thatsachen einigermaassen in dem Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Ammoniak; für dieses neue Ionisierungsmittel fanden Franklin und Kraus<sup>1)</sup> Verhältnisse, welche in bemerkenswerther Weise sich denen in flüssigem Schwefeldioxyd anschliessen.

Das Dargelegte fordert zu weiteren Versuchen heraus, welche auch bereits von mir unternommen worden sind; das Recht, diese Fragen in dem gedachten Sinne weiterführen zu können, soll durch die vorliegende vorläufige Mittheilung meinem Laboratorium gewahrt werden.

Meinem Mitarbeiter, Hrn. Assistant Dr. M. Centnerszwer, der mich in diesem neuen und mit experimentellen Schwierigkeiten

---

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 20, 848 ff.

verknüpften Gebiet durch sein Geschick und seine Ausdauer erfolgreichst unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Riga, Polytechnicum, im August 1899<sup>1)</sup>.

**438. H. M. Gordin: Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zu bestimmen.**

(Eingegangen am 27. October.)

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide wartet noch immer auf eine Methode, die allgemein anwendbar wäre und Resultate von genügender Genauigkeit liefern würde. Wie Otto Linde<sup>2)</sup> unlängst in einer ausführlichen Arbeit gezeigt hat, sind viele der in Vorschlag gebrachten Methoden, weil sehr ungenau, zu verwerfen. In einzelnen Fällen giebt die Perjodidmethode<sup>3)</sup>, die von mir und A. B. Prescott ausgearbeitet wurde, sehr brauchbare Resultate. In anderen, wieder nur einzelnen Fällen, in welchen die in Betracht kommenden Alkaloide stark ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, leistet die sogenannte alkalimetrische Methode, welche zuerst von Schlösing<sup>4)</sup> vorgeschlagen, späterhin von Beckurts und Holst<sup>5)</sup> erweitert und in den letzten Jahren besonders von C. C. Keller<sup>6)</sup> und Anderen ausgearbeitet worden ist, ziemlich gute Dienste. Das Princip dieser Methode besteht bekanntlich darin, dass man das zu bestimmende Alkaloïd in einem Ueberschusse eingestellter Salzsäure löst und den Ueberschuss der Säure durch eingestellte Kalilauge mit Hülfe eines passenden Indicators zurücktitirt. Aber obwohl das Princip auf unanfechtbarer wissenschaftlicher Grundlage beruht, so leidet die Methode in der practischen Ausführung an grosser Undeutlichkeit der Endreaction. Abgesehen davon, dass in vielen Alkaloïdsalzen die Säure so schwach gebunden ist, dass dieselbe so reagirt, als ob sie frei wäre, sodass keiner der bisher vorgeschlagenen Indicatoren im Stande ist, die Endreaction deutlich zu zeigen, wird diese Methode ganz unbrauchbar, wenn die Alkaloïdlösung durch die Anwesenheit geringer Mengen fremder Stoffe, die den Pflanzenbasen oft sehr hartnäckig anhaften, gefärbt ist. In diesem Falle kann von einer genauen Beobachtung

<sup>1)</sup> Vorliegende Arbeit wurde von mir am 9. September 1899 auf der Sitzung der St. Petersburger physico-chemischen Gesellschaft vorgetragen.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 1899, 172—185; 401—408.

<sup>3)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 1898, 722.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] (1847), 19, 230.

<sup>5)</sup> Arch. d. Pharm. 228 (1890), 330.

<sup>6)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 32 (1894), 44.