

wobei festgestellt werden konnte, daß die Reaktionen in den meisten Fällen nicht völlig im entsprechenden Sinne verlaufen. Eingehendere Versuche auf diesem Gebiete sollen später in Angriff genommen werden.

### **133. H. Fühner: Über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung wäßriger Lösungen von Äther, Chloroform, Phenol u. a.**

[Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 27. Februar 1909.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über Mischnarkose, d. h. Narkose durch gleichzeitige Einwirkung verschiedener Narcotica, machte ich die Beobachtung, daß beim Zusammengießen gesättigter wäßriger, vollständig klarer Lösungen von Äther und Chloroform eine starke Trübung auftritt. Diese verschwindet nach einiger Zeit beim Stehen der Mischung in offenem Glase infolge von Verdampfung der gelösten Substanzen. Hingegen bleibt die Flüssigkeit beim Aufbewahren in vollgefüllter, gut verschlossener Flasche lange Zeit undurchsichtig und wird erst allmählich dadurch klar, daß sich Äther-Chloroform in Gestalt kleiner Tropfen am Boden des Gefäßes absetzt.

Die beiden Narcotica verdrängen sich hiernach gegenseitig aus ihren wäßrigen Lösungen, und diese Tatsache ist darum pharmakologisch wichtig, weil sie eine Erklärungsmöglichkeit bietet für die Beobachtung, daß bei der Mischnarkose, z. B. mit Äther-Chloroform, die Mischung wirksamer erscheint als ihre Komponenten.

Fälle von gegenseitiger Löslichkeiterniedrigung sind in der physikalisch-chemischen Literatur zahlreich beschrieben<sup>1)</sup>). Doch scheint mir die erwähnte Beobachtung in dieser Form neu zu sein.

Im Anschluß hieran prüfte ich noch die gesättigten wäßrigen Lösungen verschiedener anderer flüssiger Nichtelektrolyte in ihrem Verhalten und fand dabei Folgendes: Phenollösung bleibt klar beim Vermischen mit Chloroformlösung; hingegen entsteht eine stark milchige Trübung beim Zusammenbringen mit Ätherlösung. In dieser Mischung scheiden sich schon bald ölige Tropfen an der Oberfläche ab. Ben-

<sup>1)</sup> Vergl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907. — Daß die Löslichkeit von Äther in Wasser bei Gegenwart von Chloroform abnimmt, ist schon lange bekannt. (W. Nernst, Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung. Ztschr. f. phys. Chem. 6, 16 [1890].)

zollösung mischt sich klar mit Äther-, Chloroform- und Phenollösung. Lösungen von Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Äthylchlorid verhalten sich ebenso. Hingegen mischt sich eine Lösung von Gärungsämylalkohol zwar klar mit Chloroform- und Ätherlösung, gibt aber milchige Trübung mit Phenollösung. Essigesterlösung vermengt sich klar mit Ätherlösung, gibt mit Chloroformlösung Trübung und mit Phenollösung milchige Mischung.

Das Verhalten von Ätherlösung zu Phenollösung habe ich weiter verfolgt. Bei 20° löst sich Äther zu 6.48, Phenol zu 8.40 Gewichtsprozenten in Wasser. Milchige Trübung tritt noch auf beim Zusammengießen 5-prozentiger, nicht aber 4-prozentiger Lösungen beider Substanzen.

Dem Gesagten entsprechend, verschiebt sich für die sich in ihrer Löslichkeit negativ beeinflussenden Komponenten der Mischungen das Verteilungsverhältnis zwischen Wasser und z. B. Olivenöl oder Benzol zugunsten der lipoiden Phase. Ich stellte für das System Wasser-Benzol quantitativ fest, daß bedeutend mehr Phenol aus der wäßrigen Phase in die Benzolphase übergeht bei gleichzeitiger Gegenwart von Äther als ohne diesen. Bei Gegenwart von Phenol muß umgekehrt auch mehr Äther aus der wäßrigen Phase ausgepreßt werden und sich im Benzol anreichern. V. Rothmund hat die Notwendigkeit einer derartigen gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung thermodynamisch abgeleitet und in Gemeinschaft mit Wilsmore an der Verteilung von Phenol und Kaliumsulfat zwischen Wasser und Benzol experimentell nachgeprüft<sup>1)</sup>. Für den Äthylalkohol fand ich, daß er in viel geringerem Maße den Verteilungskoeffizienten des Phenols zwischen Wasser und Benzol beeinflußt wie der Äther.

Bei ungesättigten Lösungen, welche sich beim Vermengen nicht mehr trüben, läßt sich eine Beeinflussung in genannter Richtung auch capillarimetrisch feststellen. Ich verwandte hierbei das von I. Traube angegebene Stalagmometer. In diesem ergaben Phenolwasser von 4% und Ätherwasser von 4% nahezu dieselbe Tropfenzahl. Vermischt man gleiche Teile beider Lösungen, so beobachtet man eine Vermehrung der Tropfenzahl um etwa 6%. Verwendet man an Stelle der Ätherlösung eine solche von Äthylalkohol mit derselben Tropfenzahl (etwa 12%), so findet man hier keine Vermehrung in der Tropfenzahl der Mischung<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> V. Rothmund, Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 674 [1901]; ferner V. Rothmund und N. T. M. Wilsmore, Ztschr. für physikal. Chem. **40**, 611 [1902].

<sup>2)</sup> Hingegen fand ich Vermehrung der Tropfenzahl einer Chloralhydratlösung sowohl in Mischung mit isocapillarer Äther- wie Alkohollösung.

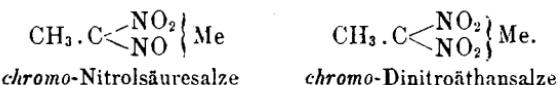
Die weitere Verwertung dieser Befunde für pharmakologische Untersuchungen über Narkose und Hämolyse durch Mischungen verschiedener Narcotica behalte ich mir vor.

**134. A. Hantzsch und G. Kanasirski:**  
**Über die farbigen und farblosen Salze aus Äthylnitrolsäure.**

(Eingegangen am 27. Februar 1909.)

Die farblose Äthylnitrolsäure erzeugt bekanntlich nicht nur primär farbige Chromosalze, sondern durch spontane Isomerisation der letzteren außerdem noch isomere, farblose, viel beständigeren Salze, welche nicht mehr in die ersten zurückverwandelt werden können. Da die Konstitution der beiden Salzreihen in der vor mehr als zehn Jahren erschienenen Arbeit von Hantzsch und Graul<sup>1)</sup> nur diskutiert, nicht aber bestimmt werden konnte, haben wir diese Frage auf Grund der iuzwischen gewonnenen Anschauungen zu lösen versucht.

Die nach Behrend und Tryller<sup>2)</sup> aus Methyläthylketon bequem und völlig rein zu erhaltende Äthylnitroälsäure, die dann in offenen Gefäßern monatelang aufbewahrt werden kann, erweist sich auch durch optischen Vergleich mit ihren roten Alkalosalzen als Pseudosäure; denn sie zeigt nach dem unten folgenden Diagramm auch im Ultraviolett nur allgemeine Absorption, während die Alkalosalze nicht nur viel stärker, sondern auch ausgesprochen selektiv absorbieren. Ihr Absorptionsband charakterisiert sie also, wie die Salze aus Dinitrokörpern, als Chinoide; der chinoide Chromophor wird in beiden farbigen Salzen durch Zusammentritt der beiden an sich farblosen, negativen Gruppen bei der Salzbildung erzeugt, entsprechend den folgenden Formeln:



Der einzige wesentliche, freilich auch beachtenswerte Unterschied besteht zwischen der freien Äthylnitrolsäure und dem freien Dinitroäthan und zwar darin, daß letzteres nicht vom Typus der Nitrolsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , also nicht als *aci*-Nitrokörper  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{NO} \cdot \text{OH}$ , sondern nur als echter Nitrokörper,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , besteht. Ferner wird durch die Farblosigkeit und die allgemeine Absorption der Äthylnitrolsäure als nitrierte Isonitrosoverbindung auch bestätigt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2863 [1898].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **283**, 239.