

537. Alex. Naumann: Ueber eine neue Methode der
Molekulargewichtsbestimmung.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf stehen bei constanter Siedetemperatur die Bestandtheile des Destillats in einem constanten Mengenverhältniss, wie ich ¹⁾ jüngst an neun verschiedenartigen Beispielen nachgewiesen habe. Es lag nahe, eine Beziehung zu suchen zwischen den in Molekulargewichten ausgedrückten Bestandtheilen des Destillats und den Dampfspannungen derselben bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, da nach der mechanischen Gastheorie unter sonst gleichen Verhältnissen die Dampfspannung von der Anzahl der Moleküle abhängt, welche sich im Gaszustande befinden. Es hat sich nun, wie die nachfolgende Tabelle lehrt, in allen untersuchten Fällen ergeben, dass das in den bekannten, aus der normalen Dampfichte abgeleiteten, Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile gleich ist dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur. Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstand b ; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheils des Destillats, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung ebenfalls bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, so ist

$$1) \quad \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P}.$$

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt für jedes Gemenge die Mittelwerthe aus den früher mitgetheilten einzelnen Beobachtungen. Die beiden letzten Columnen belegen das ausgesprochene Gesetz. Die zur Berechnung der Werthe der letzten Columne benutzten Dampfspannungen sind theils den Beobachtungen von Regnault entnommen, nämlich für Wasser ²⁾, Benzol ³⁾, Terpentinöl ⁴⁾, Kohlenstofftetrachlorid ⁵⁾ und Aethylbromid ⁶⁾; theils liegen ihnen eigene Bestimmungen zu Grunde, über die ich demnächst berichten werde, nämlich für Toluol, Nitrobenzol, Aethylbenzoat und Naphtalin.

¹⁾ Diese Berichte X, 1421, 1819, 2014.

²⁾ Mémoires de l'académie 1847, XXI, 624 bis 633.

³⁾ Daselbst 1862, XXVI, 423.

⁴⁾ Desgl. 501.

⁵⁾ Desgl. 434.

⁶⁾ Desgl. 453.

Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf.

Substanz	Molekularformel	Speifisches Gewicht	Siedetemperatur			Barometerstand (corr.) Mm.	Mengenverhältnisse in Molekulargewichten d. Wassers zur Substanz im Destillat " : " : M	Verhältnis der Dampfspannung d. Wassers zu derjenigen d. Flüssigkeit bei der Dampfgleichgewichtstemperatur p : P
			der Substanz für sich (uncorr.)	des Flüssigkeitsgemenges	des Dampfes gemenges			
Benzol	C_6H_6	0.8773	79.5°	68.5°	69.1°	742	0.41	0.42
Toluol	C_7H_8	0.8657	108.5	82.4	84	752	1.27	1.26
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	0.8827	160	93.2	94.8	745.5	6.6	5.88
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	1.599	76.1	65.7	66.7	747	0.86	0.86
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	1.2060	208	98.6	99	753	38.5	33.3
Aethylbromid	C_2H_5Br	1.4069	72	37	37	741	0.064	0.065
Aethylbenzozat	$C_2H_5C_7H_5O_2$	1.048	213	98.7	99.1	751	49.91	45.99
Naphthalin	$C_{10}H_8$	—	218	97.4	98.8	750	38.98	36.4

Aus Gleichung 1 folgt, wenn das Molekulargewicht M gesucht wird:

$$2) \quad M = \frac{m G p}{g P}.$$

Ist der eine Körper Wasser, so ist $m = 18$, p aus der Tabelle der Wasserdampfspannungen von Regnault¹⁾ zu ersehen, g und G sind die im Destillat bestimmten Gewichtsmengen von Wasser und dem fraglichen Körper, ferner ist $P = b - p$.

So z. B. sei das Molekulargewicht des Naphtalins nach der Methode der Destillation im Wasserdampf zu bestimmen. Es gingen über 49.4 Gr. Wasser und 8.9 Gr. Naphtalin bei 98.2° (corr.) und einem Barometerstand von 733 Mm. (corr.). Bei $t = 98.2^\circ$ ist die Wasserdampfspannung $p = 712.4$ Mm., daher die Naphtalindampfspannung $P = b - p = 733 - 712.4 = 20.6$ Mm; das Molekulargewicht des Wassers ist $m = 18$. Setzt man diese Werthe in die Gleichung 2, so hat man für das Molekulargewicht des Naphtalins

$$M = \frac{18 \cdot 8.9 \cdot 712.4}{49.4 \cdot 20.6} = 113.$$

Der Formel $C_{10}H_8$ entspricht das Molekulargewicht 128. Die gefundene Zahl 113 lässt keinen Zweifel darüber, dass 128 und nicht etwa das Doppelte dieser Zahl als das Molekulargewicht des Naphtalins zu betrachten ist. Die von mir²⁾ seinerzeit direct beobachtete Dampfspannung des Naphtalins beträgt für die obige Temperatur gegen 20 Mm., würde also das gleiche Resultat ergeben wie die aus dem obigen Destillationsversuch selbst abgeleitete von 20.6 Mm. — Bei der Versuchstemperatur von gegen 100° wäre die Dampfdichtebestimmung des Naphtalins nach dem Hofmann'schen Verfahren absolut unausführbar, da wegen der niedrigen Spannung des Dampfes selbst unter den sonst günstigsten Verhältnissen kaum einige Zehntelmilligramme Substanz angewandt werden dürften.

Durch vorstehende Mittheilung wollte ich die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Destillation oder Sublimation in indifferenten Dämpfen oder Gasen begründen und die Art ihrer Anwendung zunächst an einem Körper von schon bekanntem Molekulargewicht demonstrieren. Besitzt ein ohne Zersetzung nicht siedender Körper bei irgend welchen Temperaturen eine Dampfspannung von nur wenigen Millimetern, so wird sich wohl in den meisten Fällen eine andere innerhalb dieser Temperaturen siedende Substanz finden lassen, in welcher der fragliche Körper sich nicht löst und in deren Dampf dann die Verflüchtigung stattfindet, wonach in der dargelegten Weise das Molekulargewicht erschlossen

¹⁾ Mémoires de l'académie 1847, XXI, 624 bis 683.

²⁾ Diese Berichte IV, 647.

wird. Bei höherem Druck überhitzter Wasserdampf möchte in vielen Fällen sich als zweckmässig erweisen. So z. B. geht Anthrachinon bei 100° mit Wasserdämpfen im constanten Mengenverhältniss von 0.20 Gr. Anthrachinon auf 100 Gr. Wasser über. Die Dampfspannung desselben ist aber zu gering, um sich anderweitig genau genug bestimmen zu lassen. Sie berechnet sich gerade nach dem erwähnten Mengenverhältniss und dem schon bekannten Molekulargewicht unter Anwendung der Gleichung 1 zu 0.13 Mm. Es müsste also für Anthrachinon und ihm in fraglicher Hinsicht ähnliche Körper eine höhere Temperatur erzeugt werden. In anderen Fällen, wie etwa bei Alizarin, wäre Sublimation im Quecksilberdampf, gebotenen Falls bei erniedrigtem Druck, zu erproben. Voraussichtlich lassen sich auch im Gasstrom betreffende Bestimmungen ausführen, wenn ebenfalls auf vollständige Sättigung des angewandten und zu messenden Gases mit dem fraglichen Körper bei geeigneter Temperatur Bedacht genommen wird.

In angedeuteter Richtung gedenke ich weitere Versuche anzustellen, insbesondere zur Ausfüllung noch vorhandener Lücken in der Molekulargewichtsbestimmung. Ferner beabsichtige ich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens für Ermittlung der Abhängigkeit der molekularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur zu prüfen, z. B. für Schwefel oder für Essigsäure, deren abnorme Dampfdichte, wie ich¹⁾ früher nachgewiesen habe, durch die Beimengung complicirterer Essigsäuremoleküle mitbewirkt wird. Vorversuche mit Quecksilber, dessen Gasmolekül wenigstens bei den bis jetzt angewandten höheren Temperaturen einatomig ist, deuten auf die Möglichkeit der Ermittlung seines Moleküls bei niederen Temperaturen.

Ueberhaupt liegt die Bedeutung des durch die eingangs angeführten Untersuchungen über Destillation mit Wasser nicht mischbarer Körper durch eingeleiteten Wasserdampf angebahnten und hier näher dargelegten Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung vorwiegend darin, dass es da einzutreten verspricht, wo die bekannten Methoden im Stich lassen.

Giessen, 4. December 1877.

538. Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Ueber eine krystallisirte Verbindung des Broms mit Essigsäurehydrat — Essigsäuredibromid. — (Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Unter den chemischen Verbindungen, welche wegen den wichtigen theoretischen Folgerungen, die sich für die Affinitätslehre daran knüpfen, schon seit längerer Zeit das Interesse der Chemiker in immer

¹⁾ Diese Berichte III, 702.