

Mittheilungen.

102. Alex. Naumann: Zur molekularen Constitution der Dämpfe, als Antwort auf Horstmann's Bemerkungen.

(Eingegangen am 15. Februar.)

A. Horstmann ¹⁾ hat an meine ²⁾ seitherigen Untersuchungen über die Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf und die darauf gegründete Methode der Molekulargewichtsbestimmung einige Bemerkungen geknüpft, welche den Schein erwecken könnten, als ob Horstmann die Priorität des dargelegten Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung gebühre.

Zunächst substituirt Horstmann dem von mir gebrauchten Ausdruck „Molekulargewichtsbestimmung“ das Wort „Dampfdichtebestimmung“. Es liegt darin eine nicht unwesentliche Aenderung. Ich habe durch meine Destillationsversuche den experimentellen Nachweis geliefert, dass das in Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile gleich ist dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile für sich bei der im Dampfmenge gemessenen Siedetemperatur, und auf diese thatsächliche Beziehung meine Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegründet. Aus der Gleichheit der beiden genannten Verhältnisse folgt aber noch keineswegs die Gleichheit der Dampfdichte der einzelnen Gemengtheile für sich mit derjenigen im Dampfmenge. (Wenn $a : b = c : d$, so ist nicht nothwendig $a = c$ und $b = d$.) Im Gegentheil liegt Grund genug zu der Annahme vor, dass bei gleicher Temperatur der gleiche Raum ein grösseres Gewicht eines isolirten gesättigten Dampfs einschliesst, als wenn der Dampf in einem Gemenge mit einem indifferenten Gase oder Dampf den gleichen Partialdruck ausübt wie vorher für sich. Ich meinestheils habe aber diese Frage nicht berührt, sondern mich ausschliesslich an die thatsächlich beobachteten Verhältnisse gehalten. Demgemäss konnte ich nur von „Molekulargewicht“ reden. Wenn mir nun Horstmann dafür „Dampfdichte“ substituirt, so entscheidet er damit nicht nur ganz willkürlich über die erwähnte Frage, sondern entstellt auch den Sinn, in dem ich meine Untersuchungen mitgetheilt und für die Bestimmung des Molekulargewichts benutzt habe.

Freilich, wenn Horstmann meine Molekulargewichtsbestimmung zu einer Dampfdichtebestimmung stempelt, so kann er mit einem um so grösseren Schein von Berechtigung auch umgekehrt verfahren.

¹⁾ Diese Berichte XI, 204

²⁾ Ebendasselbst X, 1121, 1819, 2014, 2099.

Wenn Horstmann seiner Zeit nur im Entferntesten daran gedacht hätte, dass die Verdunstung der Essigsäure in Luft die Möglichkeit der Bestimmung des Molekulargewichts hochsiedender oder ohne Zersetzung nicht siedender Körper auch in den Dämpfen des Wassers oder anderer Flüssigkeiten voraussehen liesse, ich glaube er würde eine betreffende Bemerkung sicherlich nicht unterdrückt haben. Und so sind denn auch seine damaligen Versuche mit Essigsäure weder für ihn selbst noch für irgend einen Anderen der Ausgangspunkt zur Begründung einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung geworden, wie ich solche neulich aus meinen Beobachtungen über die Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf entwickelt habe, mit besonderem Hinweis auf hochsiedende und ohne Zersetzung nicht siedende Körper, für welche die bekannten Methoden im Stich lassen.

Horstmann bemerkt schliesslich, ich scheine schon bei meiner ¹⁾ früheren Untersuchung über die Dampfdichten der Essigsäure, wie heute, seine ²⁾ diesbezügliche Mittbeilung übersehen zu haben. Dem gegenüber muss ich darauf aufmerksam machen, dass in der nicht einmal eine Druckseite einnehmenden Zusammenstellung meiner Resultate in der Anmerkung gesagt ist: „Die angestellten Versuche sind in ausführlicher Abhandlung mitgetheilt an die Redaction der *Annal. Chem. u. Pharm.*“⁴ Dasselbst Bd. 155, S. 326 u. S. 329 ist auf solche Horstmann'schen Versuche Bezug genommen worden, welche den meinigen insofern vergleichbar waren, als sie ebenfalls mit Essigsäuredampf ohne Vermischung mit Luft ausgeführt worden waren. Und zwar geht aus der zweitgenannten Stelle hervor, dass Horstmann mit unreinem Eisessig gearbeitet hatte, für den er selbst ³⁾ einen Schmelzpunkt von 14.0° angiebt, statt 16.7°. Am angeführten Orte habe ich durch vergleichende Versuche näher dargelegt, dass dieser Umstand die Abweichung der Horstmann'schen Ergebnisse von den meinigen genügend erklärt. Auf die Versuche Horstmann's mit Essigsäure im Luftstrom damals Bezug zu nehmen hatte ich keine Veranlassung, da ich nicht die Berechtigung anerkenne, die molekulare Constitution eines mit einer grossen Luftmenge gemischten Dampfs gleich zu setzen derjenigen des unvermischten Dampfs. Zu dem lag keine Angabe vor, dass Horstmann im Luftstrom eine andere Essigsäure angewandt habe als früher. Aus letzterem Grunde sind auch neulich die betreffenden Versuche unerwähnt geblieben. Ich hätte sonst der beiläufigen Bemerkung: „Ferner beabsichtige ich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens für Ermittlung der Abhängigkeit der molekularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur

¹⁾ Diese Berichte 1870, III, 702.

²⁾ Diese Berichte 1870, III, 73.

³⁾ *Ann. Chem. Pharm.* 1868, Suppl. VI, 61.

zu prüfen z. B. für Schwefel oder für Essigsäure . . .“ den Zusatz geben müssen: für letztere um so mehr, da keine Angabe darüber vorliegt, dass die von Horstmann im Luftstrom geprüfte Essigsäure sorgfältiger gereinigt gewesen ist als die von Demselben bei früheren Versuchen angewandte vom Schmelzpunkt 14.0° statt 16.7° .

Giessen, 14. Februar 1878.

103. E. Schunck u. H. Römer: Ueber den Vergleich des ϵ -Purpurins mit der Purpuroxanthincarbonensäure und über Anthraflavon.
(Eingegangen im Februar.)

Im Decemberheft dieser Berichte (Band X, pag. 2166) findet sich eine längere Erwiderung des Hrn. Rosenstiehl, zunächst auf einige Bemerkungen, die wir über die von ihm unter dem Namen ϵ -Purpurin beschriebene Substanz und über die Spaltungsprodukte des Anthraflavons gemacht haben; ferner die Behauptung, dass uns die Untersuchung der Letzteren nicht zukomme.

Wir halten eine Discussion des ersten Punktes für überflüssig; die beiderseitig angeführten Zahlen und sonstigen Daten sprechen genügend für sich selbst. Wir wollen nur nochmals darauf hinweisen, dass unsere Bemerkungen rein sachlicher Natur sind, sie enthalten keinen Vorwurf für Hrn. Rosenstiehl, dass er ein Gemisch für einen analysereinen Körper angesehen hat, was wohl einem Jeden passiren kann. Sie sollen vielmehr darauf hinweisen mit welcher Leichtigkeit Hr. Rosenstiehl ein solches Gemenge, wie es das ϵ -Purpurin ist, trotz der grossen Abweichung seiner analytischen Resultate, trotz seiner wohl etwas auffälligen Angaben über die Bildung aus Purpuroxanthin etc., und zwar ohne jede Revision derselben, mit der Purpuroxanthincarbonensäure identisch erklärt.

Folgende Betrachtung wird nun noch zeigen, dass wir das mit ϵ -Purpurin bezeichnete Produkt wohl nicht mit Unrecht als ein Gemenge verschiedener Körper kennzeichneten. Im Anfang der Erwiderung des Hrn. Rosenstiehl lesen wir, dass das Rohprodukt, aus welchem das ϵ -Purpurin abgeschieden worden ist, aus diesem, aus Purpurin und Purpurinhydrat bestand. Die Verbrennung des ϵ -Purpurins soll aber die um $2\frac{1}{2}$ pCt. C. zu hohen Zahlen gegeben haben, weil demselben Purpuroxanthin von einer unvollständigen Trennung herrührend, beigemischt war. Wo kommt nun dieses her, wenn es sich nicht im Rohprodukt befand. Die Purpuroxanthincarbonensäure (nach Hrn. Rosenstiehl ϵ -Purpurin) ist denn doch ein so stabiler Körper, dass sie sich bei der gewöhnlichen Manipulation der Reinigung nicht zersetzt und ist überdies äusserst leicht und vollständig von dem Purpuroxanthin zu brennen. Doch wir wollen auch