

Mittheilungen.

166. Hermann Kopp: Zu A. Naumann's Methode der Molekulargewichts-Bestimmung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Hr. Naumann hat (diese Berichte X, 1421, 1819, 2014, 2099; XI, 33) verdienstliche Versuche darüber ausgeführt, in welchem Gewichtsverhältniss eine mit Wasser nicht mischbare andere flüchtige Substanz bei dem Einleiten von Wasserdampf gleichzeitig mit Wasser überdestillirt, und auf seine Resultate (X, 1821, 2015 und ausführlicher 2099) eine neue Methode der Molekulargewichts-Bestimmung gegründet. Das in Molekulargewichten m und M ausgedrückte Mengenverhältniss $g:G$ der zwei zusammen überdestillirenden Substanzen fand er gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen $p:P$ dieser Substanzen bei der Destillationstemperatur:

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P} \quad (1; \text{X, 2099 ff.}),$$

woraus im Verhältniss zu dem Molekulargewicht des Wassers m das Molekulargewicht der anderen Substanz $M = \frac{mGp}{gP}$ (2); für die andere Substanz ist bei der Destillation derselben im Wasserdampf unter dem Luftdruck b , wenn für die Destillationstemperatur die Spannkraft des Wasserdampfes $= p$ ist, $P = b - p$.

Hr. Horstmann (diese Berichte XI, 204) hat in dieser Methode der Molekulargewichts-Bestimmung ein Verfahren der Dampfdichte-Bestimmung gesehen, welches auf der einfachen Beziehung beruhe, die zwischen der Dampfdichte, der Dampfspannung und der Menge einer Flüssigkeit bestehen müsse, welche mit der Volumeinheit eines Dampf- oder Gasstromes überdestillirt, wenn dieser Strom, bei unveränderten Dampfspannungen, mit dem Dampf der anderen Substanz gesättigt ist. Unter Anerkennung des Verdienstes des Hrn. Naumann, die Brauchbarkeit dieser Methode bei Anwendung von Wasserdampf bewiesen und den Weg zu weiterer Verwerthung dieser Methode geebnet zu haben, bemerkte Hr. Horstmann, dass die erwähnte zu Grunde liegende Beziehung längst bekannt und auch schon früher zu Dampfdichte-Bestimmungen benutzt worden sei, wobei er an von ihm selbst veröffentlichte Versuche erinnert. Hr. Naumann (diese Berichte XI, 429) hat unter gleichzeitiger Angabe, wesshalb er die früheren Versuche des Hrn. Horstmann als für die hier in

Rede stehende Frage nicht in Betracht zu ziehende ansieht, sich dagegen verwehrt, dass von Diesem „Dampfdichte“ substituirt worden sei, wo Hr. Naumann nur von „Molekulargewicht“ reden zu können glaubte.

Ich möchte zunächst hierzu bemerken, dass Hr. Naumann's Methode für die zwei Substanzen, wenn deren Dampftensionen für die Destillationstemperatur bekannt sind, an sich doch nur das Verhältniss der Dampfdichten $d:D$, mit welchen diese Substanzen in dem Dampfgemische enthalten sind, geben kann. Das Verhältniss zwischen Molekulargewichten ist überhaupt nicht etwas direct Festzustellendes, nicht als etwas Thatsächliches zu bestimmen; wohl aber lässt sich Etwas experimental bestimmen, was bei Benutzung einer Hypothese auf das Verhältniss der Molekulargewichte schliessen lassen kann, und dieses Etwas ist auch bei der hier besprochenen Methode ein Dampfdichten-Verhältniss.

Ueberlegt man, was statthat bei dem Einleiten von Wasserdampf in eine mit Wasser nicht mischbare flüchtige Substanz — eine höher oder auch eine niedriger als Wasser siedende —, so ergibt sich, soweit ich ersehen kann, dass in Beziehung auf das Ueberdestilliren von Wasser und der anderen Substanz der Vorgang im Wesentlichen so ist, wie wenn Wasser und die andere Substanz neben einander in demselben Destillationsgefäss erhitzt werden. In der letzteren Form ist die Frage nach dem Gewichtsverhältniss, in welchem die beiden Substanzen überdestilliren, schon vor längerer Zeit in Betracht gezogen worden. Fragt man nach dem Mengenverhältniss, in welchem zwei innerhalb desselben Raumes zur Verflüchtigung gebrachte Substanzen verdampfen bezw. im Condensat erhalten werden, so gestaltet sich die Beantwortung sehr einfach, wenn man die beiden Substanzen als keinerlei gegenseitige Einwirkung ausübend, also als nicht mit einander mischbar voraussetzt. Weniger einfach ist sie, wenn es sich um zwei sich zu homogener Flüssigkeit mischende Substanzen handelt; aber auch dann: für die Frage, wie die fractionirte Destillation einer flüssigen Mischung von zwei flüchtigen Substanzen aufzufassen sei, sieht man zweckmässig zunächst zu, wie die Sache sich verhalten würde, wenn die Einwirkung zwischen den beiden Substanzen zu vernachlässigen wäre.

Während vorher, so viel ich mich jetzt erinnere, immer nur das Mischungsverhältniss und die Ungleichheit der Flüchtigkeit in dem Sinne, dass unter der letzteren die Dampftension der einen und die der anderen Substanz bei der Destillationstemperatur verstanden sei, als den Erfolg der fractionirten Destillation bedingend angesehen wurden, machte in einer der Royal Society zu London im April 1863 vorgelegten Mittheilung (R. Soc. Proc. XII, 534; Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 328) Hr. Wanklyn darauf aufmerksam, dass ausser den

Dampftensionen der Bestandtheile bei der Destillationstemperatur und dem Zusammensetzungsverhältniss der gemischten Substanz auch die Adhäsion zwischen den Bestandtheilen und die Dampfdichten der letzteren von Einfluss seien; bei Vernachlässigung der Adhäsion sei für den Fall, dass eine aus zwei Substanzen nach gleichen Gewichten derselben zusammengesetzte Mischung der Destillation unterworfen werde, die relative übergehende Menge jeder der beiden Substanzen gegeben durch das Produkt aus der Spannkraft ihres Dampfes bei dem Siedepunkt der Mischung in ihre Dampfdichte. — Eingehender behandelte Hr. Berthelot in einer im August 1863 der Pariser Akademie gemachten Mittheilung (Compt. rend. LVII, 430; Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 321) die Frage. Ausdrücklich hervorhebend, dass bei wechselseitiger Einwirkung der zwei Substanzen und Bildung einer Mischung der Erfolg etwas abgeändert sei, legte er dar, dass, wenn zwei Substanzen zusammen zur Verflüchtigung gebracht werden — wo der Siedepunkt die Temperatur sein müsste, bei welcher die Summe der Dampftensionen dem Luftdruck das Gleichgewicht hält ($p + P = b$) —, die zugleich verdampfenden Mengen der beiden Substanzen, — ohne dass das Gewichtsverhältniss, in welchem die letzteren vorhanden sind, einen Einfluss ausübt, — stehen müssen im Verhältniss der Produkte aus den Dampftensionen in die zugehörigen Dampfdichten; d. h. dass, wenn wir für g , G , p und P die oben angegebenen Bedeutungen beibehalten und d : D das Verhältniss der Dampfdichten bedeuten lassen, g : $G = dp$: DP sei. Das ist die nämliche Beziehung zwischen den hier in Betracht kommenden Grössen, wie sie die Eingangs dieser Notiz angegebenen Naumann'schen Formeln ausdrücken, nur dass an Stelle des Verhältnisses der Moleculargewichte m : M das Verhältniss der Dampfdichten d : D in Anwendung gekommen ist.

Man könnte sagen, dass diese Darlegung dafür genüge, voraussehen zu lassen, dass sich so, wie dies Hr. Naumann gethan, das Dampfdichte- beziehungsweise Moleculargewichts-Verhältniss zweier Substanzen, deren Dampftensionen für die Verflüchtigungstemperatur bekannt sind, ableiten lasse, oder das Dampftensions-Verhältniss zweier Substanzen, wenn das Dampfdichte- beziehungsweise Moleculargewichts-Verhältniss für dieselben bekannt ist. Aber man muss sagen, dass Dies nicht vorausgesehen worden ist. Hr. Naumann ist von den Resultaten aus, welche ihm seine Versuche über die Destillation verschiedener mit Wasser nicht mischbarer Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf ergaben, zu der Erkenntniss der hier besprochenen Beziehung gelangt.

Ich habe hier von Hrn. Berthelot's Darlegung nur, was auf gleichzeitige Verflüchtigung nicht miteinander mischbarer Substanzen Bezug hat, in Erinnerung gebracht; es ist meines Ermessens die beste

Grundlage für die allgemeinere Betrachtung der fractionirten Destillation einer Mischung verschiedener Substanzen, bei welcher Operation in vielen Fällen Das, was factisch statt hat, innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen Dem entspricht, was jene Darstellung lehrt. — An Das zu erinnern, was bezüglich der Mengenverhältnisse, nach welchen innerhalb desselben Raumes zwei Substanzen zusammen verdampfen, vor 15 Jahren dargelegt war, erscheint mir desshalb als nützlich, weil es in unserer Zeit da fehlt, wo es wohl stehen sollte. Im Jahresbericht für 1863 ist über Hrn. Wanklyn's Mittheilung berichtet, bezüglich der Berthelot'schen aber in Betreff der allgemeineren Resultate gesagt, dass Dieser zu einem völlig gleichlautenden Ergebniss gekommen sei (was nicht der Fall ist). In der Naumann'schen allgemeinen und physikalischen Chemie finde ich (ich habe S. 570 ff. nachgesehen) darüber Nichts, wenn gleich Hrn. Berthelot's Aufsatz bei Anführung einiger experimentaler Resultate Desselben citirt ist, und im Artikel „Destillation, nasse“ des neuen Handwörterbuchs der Chemie nur die Angabe (II, 952), nach Wanklyn sei die Menge der einen und der anderen gleichzeitig destillirenden Flüssigkeit abhängig von der relativen Menge derselben im Siedegefäss, von der Dampfdichte und von der latenten Wärme des Dampfes.

Heidelberg, den 28. März 1878.

167. Victor Meyer u. Jul. Züblin: Ueber Nitrosoverbindungen der Fettreihe. II.

(Eingegangen am 28. März.)

In unserer vorigen Mittheilung über Nitrosoverbindungen der Fettreihe¹⁾ beschrieben wir u. A. das, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylacetessigäther entstehende Nitrosoketon



und bemerkten, dass bei anscheinend ganz unwesentlicher Abänderung des Darstellungsverfahrens durchaus andere Substanzen entstehen. Wir haben nun zunächst festgestellt, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Körper entstehen, und es hat sich gezeigt, dass man aus Methylacetessigäther und salpetriger Säure nach Willkür drei verschiedene Körper erhalten kann, nämlich:

1) Nitrosomethylacetone $\text{CH}_3 \text{--- CO --- CH (NO) --- CH}_3$, entsteht, ganz wie wir es angegeben, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in überschüssigem wässrigem Kali (ca. 3 Mol.) gelöstem Methylacetessigäther.

¹⁾ Diese Berichte XI, 320.