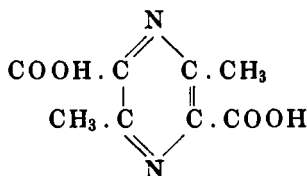


Die Constitution der Ketindicarbonsäure wäre diese:



Zürich, den 11. August 1886. Polytechnisches Laboratorium.

533. E. Paternò und B. Nasini: Bestimmung des Moleculargewichtes organischer Körper mittelst des Gefrierpunktes ihrer Lösungen.

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu erforschen, wie weit die von Raoult¹⁾ gefundenen Regeln zur Bestimmung der Moleculargewichte sich eignen würden zur Lösung gewisser Fragen aus der organischen Chemie. Wir haben die Haupt-Regel Raoult's folgenden Prüfungen unterworfen: Erstens haben wir untersucht, ob ihre Giltigkeit fortbesteht, wenn man polymere Verbindungen, wie Aldehyd und Paraldehyd, Acetonitril und Kyanmethin, Cyanamid und Dicyandiamid vergleicht; zweitens haben wir bei Verbindungen, deren Formel noch nicht ganz sicher festgestellt ist, versucht, ob man durch Anwendung von Raoult's Regel zu Schlussfolgerungen gelangen kann, die sich mit den Resultaten der rein chemischen Untersuchung gut vertragen. In dieser Hinsicht wurden einige von dem einen von uns studirte Verbindungen verwendet, von welchen einige Gegenstand lebhafter Discussion gewesen sind: Lapacho-Säure und Lapachon, Pikrotoxin und Pikrotoxihydrat²⁾; ferner kam auch das Santonid (Schmelzpunkt 127°), eines der vielen von Prof. Cannizzaro entdeckten Isomeren des Santonins, zur Untersuchung, da dieser Körper in Folge seines ungewöhnlich starken optischen Drehungsvermögens möglicherweise ein Polymeres des Santonins hätte sein können.

Die von uns befolgte Methode der Untersuchung war genau die von Raoult angegebene. Die Thermometer waren in $\frac{1}{50}$ Grade

¹⁾ Compt. rend. 94, 1517; 95, 188; 96, 1030; 97, 941; 99.

²⁾ Gazz. Chim. ital. VI, 351; VII, 193; IX, 57; XI, 36; XII, 336.

getheilt und gestatteten 0.002^o abzuschätzen. Als Lösungsmittel kam womöglich Wasser, sonst Benzol und Essigsäure zur Verwendung.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die benutzten Substanzen wurden entweder von uns dargestellt oder, wenn fertige Präparate vorlagen, dieselben mit der grössten Sorgfalt gereinigt. Der Aldehyd wurde aus reinstem Paraldehyd erhalten, das Acetonitril (Versuch 7 und 8) wurde aus Acetamid mittelst Phosphorpentasulfid dargestellt, und kam auch (Versuch 9) ein aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammendes Präparat zur Verwendung. Kyanmethin wurde nach Keller aus Acetonitril und Natrium bereitet; Cyanamid aus Schwefelharnstoff und Quecksilberoxyd; Dicyandiamid wurde von Schuchardt bezogen und hatte den richtigen Schmelzpunkt 204—205^o. Die anderen Substanzen waren natürlicherweise alle von uns dargestellt.

(Siehe folgende Tabelle auf Seite 2529.)

Aus den mitgetheilten Versuchen scheint uns hervorzugehen, dass im Allgemeinen die Raoult'sche Regel dadurch eine neue willkommene Bestätigung erfahren hat, obwohl dieselbe nicht streng giltig ist und unter den organischen Körpern nicht allein die eigentlichen Salze und Ammoniumverbindungen Ausnahmen bilden. Von den drei von uns untersuchten polymeren Verbindungen haben wir in zwei Fällen, Aldehyd und Paraldehyd, Cyanamid und Dicyandiamid, mit der Regel übereinstimmende Resultate erhalten.

Beim Kyanmethin giebt die moleculare Erniedrigung Zahlen, welche mit der Dampfdichte¹⁾ und den chemischen Eigenschaften dieses Körpers nicht übereinstimmen. Man könnte wohl annehmen, dass dem Kyanmethin in Lösung ein verwickelteres Molekül zukomme, allein bei solcher Annahme würde die Uebereinstimmung der Angaben der zwei verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Moleculargrösse verloren gehen, und die Raoult'sche Regel würde die vom Entdecker ihr zugeschriebene Wichtigkeit nicht mehr beibehalten, weil sie in zweifelhaften Fällen nicht mehr zur Bestimmung des wahren Moleculargewichtes dienen könnte. Diese Annahme scheint uns jedoch wenig wahrscheinlich, da die Erniedrigungscoefficienten des Kyanmethins mit der Lösung veränderlich sind, ein Maximum bei dem Gehalt von 1.6—2 g in 100 Theilen Wasser bieten und dann eine fortschreitende Abnahme zeigen. Würde die Unregelmässigkeit von dem Bestehen einer zusammengesetzteren Molekel in Lösung herrühren, so müsste dem Maximum

¹⁾ Die Dampfdichte des Kyanmethins war bis jetzt nicht bestimmt worden; wir fanden die Zahl 4.16, während die für die Formel $(\text{CH}_3\text{CN})_2$ berechnete 4.25 ist. Wie man aus der beigefügten Tabelle sieht, würde die moleculare Erniedrigung mindestens eine doppelte Formel verlangen.

No.	Name der Verbindung	Lösungsmittel	Concentration, d. h. Gewicht der in 100 Th. Lösung enthalt. Substanzmenge	Erniedrigung des Gefrierpunktes Grad	Erniedrigungscoefficient	Moleculare Erniedrigung	Formel
1	Aldehyd	Wasser	0.779	0.32	0.4107	18.07	C_2H_4O
2	»	»	3.229	1.38	0.4274	18.81	»
3	»	»	3.249	1.39	0.4279	18.83	»
4	»	»	9.887	4.32	0.4369	19.22	»
5	Paraldehyd	»	2.469	0.36	0.1458	19.24	$(C_2H_4O)_3$
6	»	»	4.957	0.75	0.1513	19.97	»
7	Acetonitril	»	2.952	1.28	0.4336	17.78	$CH_3.CN$
8	»	»	7.824	3.30	0.4216	17.28	»
9	»	»	2.489	1.13	0.4539	18.61	»
10	Kyanmethin	»	0.6553	0.04	0.0610	—	—
11	»	»	0.6651	0.04	0.0601	—	—
12	»	»	1.1095	0.07	0.0631	—	—
13	»	»	1.6528	0.13	0.0786	9.67	$(CH_3.CN)_3$
14	»	»	2.1684	0.16	0.0738	—	—
15	»	»	3.7103	0.26	0.0701	—	—
16	»	»	4.1646	0.28	0.0672	—	—
17	»	»	7.6970	0.42	0.0546	—	—
18	»	»	13.8540	0.64	0.0461	5.67	$(CH_3.CN)_3$
19	»	Essigsäure	1.342	0.26	0.1937	23.68	»
20	Cyanamid	Wasser	0.9803	0.38	0.3876	16.28	CN_2H_2
21	Dicyandiamid . . .	»	1.570	0.29	0.1850	15.54	$(CN_2H_2)_2$
22	Lapacho-Säure . . .	Benzol	1.036	0.21	0.1916	46.37	$C_{15}H_{14}O_3$
23	Lapachon	»	1.796	0.32	0.1781	43.10	$C_{15}H_{14}O_3$
24	Pikrotoxin	Essigsäure	0.9926	0.18	0.1813	{ 109.14 43.15	{ $C_{30}H_{34}O_{13}$ $C_{12}H_{14}O_5$
25	»	»	1.046	0.19	0.1816	{ 109.32 43.22	{ $C_{30}H_{34}O_{13}$ $C_{12}H_{14}O_5$
26	Pikrotoxidhydrat	»	1.0339	0.15	0.1451	44.98	$C_{15}H_{18}O_7$
27	»	»	1.2106	0.16	0.1322	40.98	»
28	Santonid	Benzol	2.182	0.42	0.1925	47.36	$C_{15}H_{18}O_3$

der Verdünnung ein Maximum der Erniedrigung entsprechen, was unsere Versuche nicht ergeben haben. Thatsächlich bleibt es jedoch, dass bei alleiniger Berücksichtigung des Erniedrigungspunkts man dem Kyanmethin die Formeln: $(\text{CH}_3\text{CN})_6$, $(\text{CH}_3\text{CN})_7$ oder $(\text{CH}_3\text{CN})_9$ zuschreiben müsste, welche mit der Dampfdichte und dem chemischen Verhalten dieses Körpers im Widerspruch stehen.

Was die anderen von uns untersuchten Körper anbelangt, so ist zu bemerken, dass die Zahlen, welche mit der Lapachosäure und dem Lapachon erhalten wurden, keine Argumente gegen die Raoult'sche Regel abgeben können, da die von dem einen von uns vertretene Ansicht, dass das Lapachon ein Polymeres der Lapachosäure sei, nicht genügend erwiesen ist. Beim Pikrotoxin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es sich um ein Gemenge oder eine sehr lose Verbindung handle, die durch blosses Umkrystallisiren schon gesprengt werden kann, da, obwohl die Untersuchungen von Paternò und Oglialoro von Schmidt und Löwenhardt¹⁾ bestätigt wurden, trotzdem die von Barth und Kretschy gefundene Thatsache nicht zu läugnen ist, dass, wenn auch das Pikrotoxin ein einheitlicher Körper ist, derselbe doch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol zerlegt werden kann. Die bei dieser Verbindung erhaltenen Resultate können somit nicht gegen die Raoult'sche Regel geltend gemacht werden. Es bleibt daher sicher, dass in vielen Fällen diese Regel, namentlich hinsichtlich der Ermittlung der Moleculargewichte, sich mit grosser Genauigkeit bewahrheitet.

Wir werden unsere Versuche fortsetzen und werden dieselben zur Lösung jener Fragen aus der organischen Chemie verwenden, welche Verbindungen betreffen, die von uns studirt werden oder untersucht worden sind; wir hoffen, dass unsere und Raoult's Bemühungen dazu beitragen werden, diese Regel immer mehr zu befestigen, da dieselbe dazu berufen scheint, der organischen Chemie grosse Dienste zu leisten.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 817.