

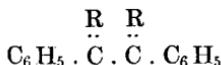
oxydiren, sind bis jetzt gescheitert, und da *α-m*-Xylylacetamid, längere Zeit mit gelbem Schwefelammonium im Rohr auf 250° erhitzt, fast unverändert bleibt und nur wenig Säure liefert, so scheint die Annahme, dass die Ketone bei der gedachten Reaction zuerst in die Säuren und diese darauf in die Amide übergehen, etwas für sich zu haben. Im hiesigen Universitätslaboratorium (Abtheilung Claus) werden die Versuche über die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Aldehyde bei hohen Temperaturen fortgesetzt werden, um die angedeuteten Prozesse vollständig aufzuklären und die Grenze der Reaction festzustellen.

Freiburg i. B., den 4. Februar 1888.

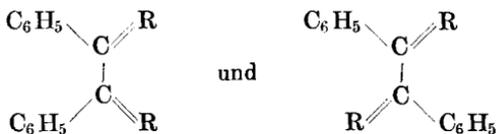
89. Victor Meyer: Ueber die Raoult'sche Methode der Molekulargewichts-Bestimmung.

(Eingegangen am 16. Februar.)

In den letzten Monaten hat mich in Gemeinschaft mit Dr. K. Auwers, Assistenten am Göttinger Universitätslaboratorium, eine demnächst ausführlich mitzutheilende Untersuchung über gewisse Abkömmlinge des Benzils beschäftigt. Dieselbe ergab bei der, in verschiedenartigster Weise vorgenommenen Prüfung für 2 Reihen isomerer Körper unzweifelhaft die gleiche Structur (im Sinne der bisherigen Theorie), bei totaler Verschiedenheit der Substanzen selbst und ihrer Derivate, so dass die Constitution derselben durch das Schema



wiedergegeben und ihre Isomerie durch die — im Sinne der Le-Bel-van t'Hoff'schen Theorie räumlich gedachten — Formeln:



ausgedrückt werden muss.

Da diesem Ergebnisse insofern eine ungewöhnliche Tragweite zukommt, als es zu einer Modification der van t'Hoff-Wislicenus'schen Theorie zwingt, (nach welcher derartig constituirte Körper nur in einer —, und zwar nach Wislicenus in der »begünstigteren« Verbindungsform II existenzfähig sind), so musste uns natürlich daran

gelegen sein, jeden möglichen Einwand, der etwa gegen die oben aufgestellten Structurformeln erhoben werden konnte, zu prüfen. Ein solcher blieb, da die Verbindungen nicht flüchtig sind, trotz unserer zahlreichen, rein chemischen Versuche, die die Structurgleichheit bewiesen, immer noch in der Annahme möglich, dass die Verbindungen polymer seien; wird doch diese Ansicht bezüglich der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure, trotz den Experimentalarbeiten von Anschütz und den überzeugenden theoretischen Darlegungen von v. Hoff und Wislicenus, von Erlenmeyer noch immer aufrecht erhalten. Wir mussten daher den höchsten Werth darauf legen, die Moleculargrößen der untersuchten Verbindungen festzustellen, und unser Augenmerk richtete sich daher auf die, 1883 und in den folgenden Jahren von Raoult¹⁾ veröffentlichte Methode, welche darauf beruht, die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur eines Lösungsmittels (Wasser, Benzol, Eisessig u. a.) durch ein bestimmtes Gewicht eines darin aufgelösten Körpers zu messen, und aus dieser Grösse, welche de Coppet und Raoult eine Function des Moleculargewichts der zugesetzten Substanz ist, auf dieses selbst zu schliessen.

Die klassische Entdeckung Raoult's hat in Deutschland wenig Beachtung gefunden²⁾, und zur Entscheidung von Fragen auf dem Gebiete der organischen Chemie ist sie meines Wissens nur ein Mal — von Hollemann³⁾ — ganz gelegentlich benutzt worden. Ich habe daher Hrn. Dr. Auwers veranlasst, eine eingehende Untersuchung über die Anwendbarkeit dieser Methode vorzunehmen. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieselbe allerdings in der von Raoult veröffentlichten Form für Experimentatoren, die darauf angewiesen sind, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln eines chemischen Laboratoriums zu arbeiten, einige Schwierigkeiten bietet. Letztere sind aber von Dr. Auwers überwunden worden, so dass die Form, welche die Methode unter seinen Händen angenommen hat, nunmehr gestattet, ohne Anwendung eines besonders kostbaren Thermometers (es genügt ein gewöhnliches, in $\frac{1}{10}$ Grade getheiltes Instrument) und mit Hilfe eines einfachen Apparates, den Dr. Auwers demnächst genau beschreiben wird, Moleculargewichtsbestimmungen nicht flüchtiger organischer Körper bei Zimmertemperatur mit einer für die Zwecke der chemischen Forschung ausreichenden Genauigkeit vorzunehmen.

Die Ausführung des Verfahrens setzt immerhin einige Uebung und grosse Sorgfalt im Beobachten voraus, und ich glaube daher

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [5], XXVIII, 133; [6], II, 66, 93, 99, 115; IV, 401; VIII, 289, 317.

²⁾ Man vergl. übrigens: Ostwald, Allgemeine Chemie, Bd. 1, S. 406 ff.

³⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas VI, 65.

nicht, dass sich dasselbe je einer so allgemeinen Anwendung erfreuen wird, wie die Moleculargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte. Ich würde jedenfalls Anstand nehmen, die Methode einem Praktikanten von der im Durchschnitt vorauszusetzenden Befähigung anzuvertrauen, wie dies doch bei der Dampfdichtebestimmung allgemein geschieht. Dagegen leistet sie einem umsichtigen und geübten Experimentator, der nicht unterlassen darf, zuvor eine Anzahl von Controlbestimmungen mit Substanzen von bekannter Molecularformel anzustellen, in vielen Fällen vollkommen ausreichende Dienste.

Da, gerade wie das Gesetz von den Atomwärmern, so auch das Raoult'sche Gesetz von den molecularen Depressionen der völligen Schärfe entbehrt, weil die Constante des Gesetzes gewissen Schwankungen unterworfen ist, so ergibt sich, dass man nicht erwarten darf, in allen Fällen genau stimmende Werthe für die Moleculargewichte zu erhalten. Immerhin ist die Annäherung stets eine derartige, dass sie jeden Zweifel darüber, welches Multiplum der empirisch gefundenen Formel das richtige sei, ausschliesst.

Im Folgenden einige Belege für das Gesagte, wie sie Dr. Auwers bei seinen Controlbestimmungen gewonnen hat. Alle Versuche wurden in Eisessiglösung, also bei Temperaturen zwischen 15 und 16° C., vorgenommen. Bemerket sei noch, dass sämtliche Zahlen unter Zugrundelegung des Mittelwerthes der Constante des Raoult'schen Gesetzes, $T = 39$, berechnet worden sind.

Moleculargewicht des Naphtalins ¹⁾.

I	II	Gefunden		V	VI	Ber. für C ₁₀ H ₈
		III	IV			
137	137	137	143	143	143	128 pCt.

Moleculargewicht der Pikrinsäure.

I	II	Gefunden		V	VI	Ber. für C ₆ H ₃ N ₃ O ₇
		III	IV			
233	225	225	220	220	220	229 pCt.

Moleculargewicht des Acetanilids.

I	II	Gefunden		V	VI	Ber. für C ₈ H ₉ NO
		III	IV			
157	152	152	158	158	155	135 pCt.

Moleculargewicht des Benzils.

I	II	Gefunden		V	VI	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₂
		III	IV			
207	203	203	207	207	200	210 pCt.

¹⁾ In allen Beispielen wurden die Versuche I—III einerseits, IV—VI andererseits mit je derselben Substanzmenge ausgeführt, bilden also je eine Reihe für sich.

Nach diesen Controlbestimmungen wurden die isomeren Abkömmlinge des Benzils, welche den Gegenstand unserer eingangs erwähnten Arbeit bilden, auf ihr Moleculargewicht untersucht, wobei folgende Werthe erhalten wurden:

Moleculargewicht des Körpers aus der α -Reihe.

	Gefunden			Theorie
I	II	III		
348	328	328		324 pCt.

Moleculargewicht des Körpers aus der β -Reihe.

	Gefunden				Theorie
I	II	III	IV		
324	324	313	313		324 pCt.

Die Identität der Moleculargrößen beider Verbindungen konnte somit sicher erwiesen werden.

Die Raoult'sche Methode der Moleculargewichts-Bestimmung ist ohne Zweifel die bedeutungsvollste Bereicherung, welche der Vorrath an physikalischen Hilfsmitteln, über den die chemische Forschung verfügt, seit der Entdeckung der Dulong-Petit'schen Methode der Atomgewichts-Bestimmung erfahren hat. Freilich scheint auch das Princip, auf welches die Raoult'sche Methode begründet ist, kein unbedingt gültiges zu sein, da von den circa 250 Substanzen, welche Raoult untersucht hat, zwei, das Jodoform und das Morphin, die doppelten Werthe statt der bisher angenommenen Moleculargrößen ergaben, und da sich auch bei einigen anderen Verbindungen, allerdings kleine, Unregelmässigkeiten zeigen. Dieser Umstand, sowie die immerhin nicht ganz geringe Schwierigkeit ihrer Ausführung, lassen den Werth der Methode für die Chemie an Rang jedenfalls der Avogadro'schen Moleculargewichts-Bestimmung nachstehen, wenn auch ihre Bedeutung in Folge der zahlreichen Anwendungen, deren sie ohne Zweifel noch fähig ist, derjenigen der Dulong-Petit'schen Methode der Atomgewichts-Bestimmung gewiss gleich gestellt werden muss. —

Ich würde mich freuen, wenn diese Zeilen dazu beitragen sollten, dem Raoult'schen Verfahren die Beachtung zu verschaffen, welche ihm wegen seiner Nützlichkeit gebührt, die ihm aber bisher, wenigstens in den Kreisen der deutschen Fachgenossen, nicht zu Theil geworden ist.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.