

Schultz¹⁾ gefunden hat, und krystallisirt aus heissem Alkohol in schillernden Blättchen. Das Propylderivat bildet eine bei 115° schmelzende Verbindung, welche in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist und schneeweisse Blättchen darstellt. Amyljodid liefert eine bei 69° schmelzende Amylverbindung, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist und besonders schön aus Amylalkohol in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch ein Dinitro-*o*-dikresol erhalten habe, welches offenbar mit dem von Hrn. Gerber beschriebenen identisch ist.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₆	I.	II.
C	55.26	55.50	— pCt.
H	3.95	4.51	— »
O	31.58	—	— »
N	9.21	—	9.43 »

187. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung und das Acetoxim.

(Eingegangen am 17. März.)

Bei unserer Untersuchung über die Raoult'sche Methode (der Moleculargewichtsbestimmung gelangten wir zu dem Ergebnisse, dass das Verfahren der organischen Chemie ausgezeichnete Dienste leisten könne, dass dasselbe aber mit grosser Vorsicht anzuwenden²⁾, und vor allem, wenn irgend möglich, nur Eisessig, nicht aber Benzol oder Wasser als Lösungsmittel zu benutzen sei³⁾. Eine soeben erschienene Mittheilung E. Beckmann's⁴⁾ ist in hohem Maasse geeignet, diese unsere Aussage zu bekräftigen. Beckmann findet das Moleculargewicht des Acetoxims, Campheroxims und anderer Oxime doppelt so gross, als sie bisher angenommen, auf Grund von

¹⁾ Schultz, diese Berichte XVII, 467.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XXI, 538.

³⁾ Auwers, diese Berichte XXI, 708.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 766.

Bestimmungen, die er in Benzollösung vorgenommen hat. Bedenkt man, dass das Acetoxim aus Aceton und Hydroxylamin entsteht, dass es bei der Spaltung in diese wieder übergeht, dass es bei 135° C. siedet, und dass die schon von V. Meyer und Janny ausgeführte Dampfdichtebestimmung des völlig unzersetzt flüchtigen Körpers scharf auf die einfache Formel stimmt, zu deren Annahme überdies das gesammte chemische Verhalten des Körpers zwingt —, so wird man wohl an der Richtigkeit derselben nicht zweifeln; und da schon Raoult darauf aufmerksam gemacht hat, dass Benzol als Lösungsmittel bei Phenolen, Alkoholen und Säuren — also Verbindungen mit freiem Hydroxyl — Depressionen ergibt, welche nur halb so gross, also Moleculargewichte, die doppelt so gross sind, als die berechneten, so zweifelten wir keinen Augenblick, dass die Resultate E. Beckmann's sich durch die Wahl des Lösungsmittels erklären. Dass Beckmann für die von ihm untersuchten Ktone und Aldehyde richtige Werthe, für die entsprechenden Oxime dagegen so auffallende Zahlen erhalten hat, erklärt sich unserer Ansicht nach einfach dadurch, dass die erstgenannten Körper keine freie Hydroxylgruppe besitzen, während in den letzteren eine solche vorhanden ist, ein Umstand, der bei Anwendung von Benzol die letzteren Werthe unzuverlässig macht, während er bei Benutzung von Eisessig keinen störenden Einfluss auszuüben vermag. Wir haben daher gestern, sogleich nach Empfang der Beckmann'schen Abhandlung, eine Anzahl Bestimmungen mit reinem Acetoxim in Eisessiglösung vorgenommen, deren Ergebnisse hier folgen¹⁾. Bezüglich der Bedeutung der einzelnen Buchstaben vgl. diese Berichte XXI, 715.

Acetoxim, C_3H_7NO . $M = 73$.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.805°.

Angewandt: 0.7193 g Acetoxim in 90.0 g Eisessig.

Gefunden:

E	C	A	M
15.400°	0.405	0.507	77
15.400°	0.405	0.507	77
15.400°	0.405	0.507	77
		0.507	77

¹⁾ Unsere Abhandlung war für die vorige Nummer der »Berichte« bestimmt und rechtzeitig eingesandt, musste jedoch, nach gütiger Mittheilung seitens der Redaction, in Folge besonderer Umstände für diese Nummer zurückgelegt werden.

Zugesetzt: 1.1421 g Acetoxim.

Gefunden:

E	C	A	M
14.775 ^o	0.625	0.493	79
14.760 ^o	0.640	0.504	77
14.760 ^o	0.640	0.504	77
		0.500	78

Berechnet für		Gefunden	
M = 73	M = 146	im Mittel	
A	0.534	0.267	0.504

	Theorie	Mittel der Versuche
Moleculargewicht	73	77

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Acetoxime die ursprünglich von dem Einen von uns aufgestellte, einfache Formel beibehalten müssen.

Den Satz aber, dass man bei der Raoult'schen Methode, wenn irgend möglich, Eisessig, nicht aber Benzol oder andere Lösungsmittel anwenden sollte, möchten wir nochmals aufs stärkste betonen. Wenn die Umstände die Anwendung von Eisessig ausschliessen, und man gezwungen ist, zu Benzol oder Wasser seine Zuflucht zu nehmen, so dürfen die Resultate jedenfalls nur dann als maassgebend angesehen werden, wenn Versuche mit einer Substanz von sicher bekanntem Moleculargewicht und einer entschieden ähnlichen Constitution gezeigt haben, dass in der betreffenden Gruppe von Körpern die Untersuchung mit Benzol oder Wasser brauchbare Resultate liefert. Denn nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen werden eben nur mit Eisessig immer richtige Resultate erhalten, während andere Lösungsmittel sehr häufig zu Ergebnissen führen, die mit den sichereren Grundlagen der Moleculargewichtsbestimmung — Ermittlung der Gasdichte und des chemischen Verhaltens — im Widerspruch stehen. — Der Umstand, dass die Methode — wie rein empirisch festgestellt ist — sich bisher nur für ein Lösungsmittel als allgemein gültig erwiesen hat, beeinträchtigt ihren Werth nicht, wenn man sich dieses Umstandes bewusst bleibt, wird aber Jeden, der denselben ausser Acht lässt, zu verhängnissvollen Irrthümern führen.

Göttingen, den 15. März 1888. Universitäts-Laboratorium.