

den Fettrest wandert. Ob in dem Amylphenol aus dem Iso- und dem Tertiäramylalkohol wirklich das Tertiäramylphenol vorliegt müssen weitere Versuche strenger beweisen, bei welchen vom Tertiäramylbenzol ausgegangen werden soll.

Bonn, Februar.

89. J. Traube: Methode der Moleculargewichts- und Constitutionsbestimmung.

[VII. Abhandlung].

(Eingegangen am 28. Februar.)

In einer etwa gleichzeitig in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. erscheinenden Abhandlung wurde von mir der Satz ausgesprochen:

Eine Molekel eines beliebigen in Wasser gelösten Stoffes übt auf das Lösungsmittel die gleiche Anziehung aus; die der Anziehung entsprechende Contraction beträgt pro Gramm-Molekel im Mittel = 12.2 ccm.

Für Elektrolyte nimmt der Satz die speciellere Form an.

Ein Gramm-Aequivalent beliebiger in Wasser gelöster Ionen übt auf das Wasser eine Anziehung aus, welche einer Contraction von 12.2 ccm entspricht.

Es wurde in jener Abhandlung gezeigt, dass diese Sätze, welche unmittelbar an das Gesetz von Avogadro erinnern, auf die Erscheinungen des osmotischen Drucks und der elektrolytischen Dissociation, vor allem auch auf das Gesetz von Faraday ein neues Licht werfen.

Ich will hier auf die Begründung dieser Sätze und deren theoretischen Folgerungen nicht näher eingehen; dieselben wurden abgeleitet aus den Beziehungen des Molecularvolumens zum molecularen Lösungsvolumen, worüber ich wiederholt an dieser Stelle¹⁾ berichtet habe.

Von der durch die Thatsachen anscheinend gerechtfertigten Annahme ausgehend, dass ein Stoff bei der Lösung in Wasser selbst sein Volumen nicht ändert, dass somit die fast immer beobachtete Contraction allein auf Kosten des Wassers zu setzen sei, bestimmte ich für eine grössere Anzahl der verschiedenartigsten in Wasser löslichen Stoffe die Differenzen von Molecularvolumen der homogenen Substanz und molecularem Lösungsvolumen der verdünnten wässrigen Lösung.

¹⁾ J. Traube, diese Berichte 27, 3173.

Diese Differenzen $V_m - v_m$ bezeichnen ohne Weiteres — bei obiger Annahme — die Contraction des Wassers in ccm pro Gramm-Molekel gelösten Stoffes.

Diese Contractionswerthe waren nun keineswegs, wie man nach obigem Satze erwarten sollte, in allen Fällen = ca. 12.2 ccm; die Werthe lagen vielmehr für die verschiedensten organischen Stoffe innerhalb der Grenzen ca. 1.5—12. Es zeigte sich aber, dass diese Grössen in innigstem Zusammenhange standen mit den von Ramsay und Shields¹⁾ u. a. aufgestellten Associationsfactoren.

Der auf capillarimetrischem und sonstigen Wegen berechnete Associationsfactor bezeichnet diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel mal grösser das Moleculargewicht für den homogenen flüssigen Zustand als für den Gaszustand ist. Diese Associationsfactoren sind nach Ramsay und Shields in den meisten Fällen = cc 1, d. h. die Flüssigkeit ist »nicht associirend«, häufig aber auch, namentlich bei hydroxylhaltigen Stoffen grösser als 1, d. h. die Flüssigkeit ist »associirend«.

Es ergab sich nun ein ausgesprochener Parallelismus der Contractionen pro Gramm-Molekel und der Associationsfactoren, derart, dass die associirenden Stoffe (z. B. Glycol, Methylalkohol, Essigsäure), wesentlich kleinere Contractionen ergaben als 12.2, während die Contractionswerthe der nicht associirenden Stoffe dem Werthe 12.2 grösstentheils weit näher lagen.

Es durfte hieraus gefolgert werden, dass die Association der Molekeln zu grösseren Complexen stets mit einer Volumverkleinerung verbunden ist, und es ergab sich unmittelbar eine überaus einfache Methode der Bestimmung der Associationsfactoren, d. h. also der Bestimmung von Moleculargewichten sowohl homogener flüssiger, wie fester Substanzen. Es zeigte sich, dass die Kenntniss des specifischen Gewichtes der homogenen Substanz allein genügt, um eine annähernde Vorstellung über die Grösse des Moleculargewichts im flüssigen und festen Zustande zu erlangen.

Die Bestimmungen von Moleculargewichten homogener flüssiger und fester Stoffe haben aber gegenwärtig noch kein akutes Interesse, ich will daher an dieser Stelle nicht näher auf die Ergebnisse meiner Arbeiten nach dieser Richtung eingehen.

Dagegen führt obiger Satz auch zu einer einfachen ganz allgemein anwendbaren Methode der Moleculargewichtsbestimmung gelöster bzw. gasförmiger Stoffe. Diese Methode soll in Folgendem, soweit es sich um kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Stoffe handelt, kurz besprochen werden.

¹⁾ Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 432; Ramsay und Aston, ibid. 15, 89 u. 98.

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen gehört zu den nicht oder nur sehr wenig associirenden Stoffen.

Angenommen, es handle sich um einen solchen Stoff, dann lautet die Regel, welche zur Bestimmung des Moleculargewichts führt:

Das Moleculargewicht ist so zu bestimmen, dass die Contraction oder Differenz von Molecularvolumen und molecularem Lösungsvolumen = ca. 12.2 ccm beträgt.

Eine spezifische Gewichtsbestimmung der homogenen Substanz und einer verdünnten wässrigen Lösung würden demnach, ohne dass eine Kenntnis der Constitution hier erforderlich wäre, genügen, um sichere Schlüsse über das Moleculargewicht ziehen zu können.

Aber die Methode gestaltet sich noch einfacher, und bleibt keineswegs nur auf die in Wasser löslichen Stoffe beschränkt.

Bekanntlich hat Kopp zuerst auf die Additivität der Molecularvolumens hingewiesen, und hat eine Regel aufgestellt, welche es ermöglichte, das Molecularvolumen einer Verbindung aus der Summe der Atomvolumina zu berechnen.

Diese Kopp'sche Regel lautet für kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen bei Siedetemperatur:

$$V_m = m \ 11 \ C + n \ 5.5 \ H + p \ 7.8 \ O' + q \ 12.2 \ O''.$$

Hier ist V_m das Molecularvolumen; die Zahlen 11, 5.5, 7.8 und 12.2 sind die bezw. Atomvolumina von Kohlenstoff, Wasserstoff, Hydroxylsauerstoff und doppelt gebundenem Sauerstoff, m, n, p und q bedeuten die Anzahl der Atome.

Kopp stellte später fest, dass dieser Regel in zahlreichen Fällen nur eine rohe Gültigkeit zukam, und alle Versuche dieselbe in ihrer Allgemeinheit zu modificiren, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

Aus zwei Gründen war dieses nicht anders möglich:

1. Die bisherigen Beobachter nahmen keine Rücksicht auf den Grad der Association. Eine Regel, welche etwa aus Werthen associirender Flüssigkeiten abgeleitet war, konnte unmöglich gelten für nicht associirende Flüssigkeiten und umgekehrt.

2. Die bisherigen Beobachter haben angenommen, dass das Molecularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina sei, ohne sich zu fragen, ob nicht bei der Bildung einer Molekel aus den Atomen eine Volumenänderung eintrete.

In letzterem Falle würde noch eine Constante hinzukommen und eine Regel würde lauten:

$$V_m = m \ V_a \ C + n \ V_a \ H + \dots + A.$$

V_a sei das Atomvolumen, A die betreffende Constante.

Aus meinen früheren Arbeiten folgt bereits, dass das, was sich bei den homogenen Stoffe nur als Regelmässigkeit zeigt, bei den

verdünnten wässrigen Lösungen Gesetzmässigkeit wird. Aus diesem Grunde war es mir zunächst möglich, den störenden Einfluss der Association zu eliminiren.

Es ergab sich dann sofort, dass bei der Bildung einer Molekel aus den Atomen stets eine Dilatation ¹⁾ erfolgt. Diese Ausdehnung ist anscheinend für alle, nicht nur organischen Stoffe gleich gross.

Die Constante A ist demnach positiv, und wurde im Mittel für das mol. Lösungsvolumen in wässrigen Lösungen = 13.5, für das Molecularvolumen somit = $13.5 + 12.2 = 25.7$ bestimmt.

Die beiden von mir für ca. 15° C. abgeleiteten Regeln ²⁾ lauten:

I. $v_m = m 10 C + n 3.05 H + p 1 O' + q 4 O'' + r 6 O''' + 13.5$
und

II. $V_m = m 10 C + n 3.05 H + p 1 O' + q 4 O'' + r 6 O''' + 25.7.$

Hier ist v_m das mol. Lösungsvolumen, V_m das Molecularvolumen, O''' ist der Aethersauerstoff, welcher, wie für die spec. Refraction auch hier einen anderen Werth, als der Hydroxylsauerstoff O' oder Carbonylsauerstoff O'' erfordert. Bei Ersatz von Hydroxylsauerstoff durch Alkyle ist somit ein Inkrement von 5 Einheiten für den Sauerstoff hinzuzufügen. Die übrigen Zeichen und Zahlen haben die Bedeutung wie oben.

Für jeden Benzolring sind 12.8 Einheiten zu subtrahiren. Ein scheinbar vorhandener Einfluss der »Doppelbindung« ist jedenfalls so gering, dass derselbe vorläufig vernachlässigt werden kann ³⁾.

Die Regel I gestattet nun mit grösster Annäherung das mol. Lösungsvolumen zu berechnen, welches ein beliebiger kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Stoff einnehmen würde, wenn derselbe in verdünnter wässriger Lösung enthalten wäre.

Nach Regel II ist mit grösster Annäherung das Molecularvolumen zu berechnen, welches eine beliebige homogene Substanz einnehmen würde, falls ihre Molekeln nicht associirt wären.

¹⁾ Sehr bemerkenswerth ist es, dass bei der Bildung einer Molekel aus den Atomen, und ebenso bei dem Zusammentreten verschiedenartiger Molekeln zu Doppelsalzen (vergl. Zeitschr. anorg. Chem. 8, 74, 1895) eine Dilatation erfolgt, dagegen eine Contraction bei der Wasseranziehung, sowie der Verbindung gleichartiger Molekeln zu grösseren Complexen. Es scheinen hier ganz allgemein gültige Sätze vorzuliegen.

²⁾ Kleinere Correctionen werden sich wohl später noch herausstellen; dieselben kommen aber für die Moleculargewichtsbestimmung nicht in Betracht.

³⁾ Derselbe beträgt höchstens 1—1.5 Einheiten, vergl. w. u. S. 416 dieser Abhandlung.

Mit Hülfe dieser Regeln, beisp. Regel I lässt sich nun für jede Substanz durch eine einzige spec. Gewichtsbestimmung das Moleculargewicht berechnen. Bedingung ist nur die jedenfalls annähernde Kenntniss der Constitution.

Man hat mit Hülfe des experimentell bestimmten spec. Gewichts der homogenen Substanz das Molecularvolumen zu berechnen, und dann nach Regel I das mol. Lösungsvolumen, welches der Stoff bei Lösung in Wasser einnehmen würde.

War dem Moleculargewicht ein richtiger Werth zu Grunde gelegt, so muss für jeden nicht associirenden Stoff jetzt die Differenz Molecularvolumen minus moleculares Lösungsvolumen im Mittel = 12.2 sein.

Bei Verdoppelung des Moleculargewichts würden wir den Werth $2 \times 12.2 + 13.5 = 37.9$ bei Halbierung = $\frac{1}{2} (12.2 - 13.5) = -0.7$ erhalten.

Erfolgt die Berechnung nach Formel II, so wird 1) bei richtig bestimmtem Moleculargewicht beobachteter und berechneter Werth zusammenfallen, 2) bei Verdoppelung des Moleculargewichts die Differenz = 25.7, 3) bei Halbierung = -12.8 sein müssen.

Diese Differenzen werden aber nur genau erreicht bei völlig nicht associirten Flüssigkeiten.

Bei den associirten Flüssigkeiten dagegen ist der Associationsfactor zu berücksichtigen. Hier ist nicht die Contraction allein, sondern (Regel I) das Product aus Contraction \times Associationsfactor = 12.2 zu setzen.

1) Zu den nicht associirten Stoffen, oder solchen, bei denen die Associationsfactoren höchstens 1.2—1.3 sind, gehört nun die überwiegende Mehrzahl der organischen Stoffe¹⁾; beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Säureester, gem. Aether, Säureanhydride, Halogenalkyle, Mercaptane, Schwefeläther u. s. w.

2) Zu den associirenden Stoffen im eigentlichen Sinne gehören vornehmlich die hydroxylhaltigen Stoffe.

Auch hier kann man jedem Stoffe die annähernde Grösse des Associationsfactors gleichsam ansehen.

Es gilt die Regel: Der Associationsfactor ist um so grösser, je kleiner das Moleculargewicht und je grösser im Verhältniss zum Moleculargewicht die Anzahl der Hydroxylgruppen ist.

Associationsfactoren grösser als 2—2.5 d. h. Contractionswerthe kleiner als 5—6 ccm pro Gramm-Molekel haben nur wenige Verbindungen wie, Glycol, Glycerin, Methylalkohol, Ameisensäure u. s. w., aber selbst hier ist die Contraction positiv = 1.5—5 ccm.

¹⁾ Ob auch im festen Zustande, soll vorläufig dahingestellt bleiben, aber praktisch können hier die festen Stoffe wie die Flüssigkeiten¹⁾ behandelt werden. Vergl. w. u. S. 417.

Alle anderen hydroxylhaltigen Stoffe haben Associationsfactoren, welche zwischen ca. 2 und 1 bis 1,5 liege; Die Contraction pro Gramm-Molekel ist im Mittel = 8 ccm. Aehnlich verhalten sich Ketone und Aldehyde mit niederem Moleculargewicht.

Eine genauere Kenntniss der Associationsfactoren ist in keinem Falle zur Bestimmung des Moleculargewichts erforderlich.

Man hat sich nur zu merken, dass bei hydroxylhaltigen Stoffen etc. die Contractions häufig um ca. $\frac{1}{3}$ geringer ausfallen als 12.2.

Die praktische Regel zur Bestimmung des Moleculargewichts lautet demnach — von den wenigen obigen Ausnahmen abgesehen — wie folgt:

Das Moleculargewicht ist so zu bestimmen, dass die Contraction pro Gramm-Molekel 6—12.2 ccm beträgt.

Die Verdoppelung des Moleculargewichts würde zu den Werthen 25.5—37.9, die Halbierung zu den Werthen —3.8 bis —0.7 führen.

Irrthümer sind demnach hier, wie selbst bei den wenigen Ausnahmen, auch ohne Berücksichtigung der Associationsfactoren ganz ausgeschlossen.

In Folgendem sollen nun, um die Anwendbarkeit der Methode zu zeigen, die Werthe für die verschiedenartigsten zunächst flüssigen Kohlenwasserstoffe mit 1-, 2- und 3fachen Bindungen, 1, 2 und 3 Benzolringen veröffentlicht werden. m ist das Moleculargewicht, s das für die Temperatur t berechnete spec. Gewicht, $V_m = \frac{m}{s}$ das Molecularvolumen, v_m das nach obiger Regel I berechnete hypothetische mol. Lösungsvolumen für Wasser, d die Differenz = Contraction pro Gramm-Molekel.

Die Werthe s sind den Angaben der zuverlässigsten Beobachter in Beilstein, Landolt-Börnstein's Tabellen, auch Landolt und Jahn Zeitschr. physikal. Chem. 10, 289, 1892 entnommen.

Die Werthe d liegen innerhalb der Grenzen 12.2 ± 4 .

Die Abweichungen sind sicherlich zum Theil auf die nicht genügende Reinheit der Präparate, Fehler der spec. Gewichtsbestimmung und insbesondere den Umstand zurückzuführen, dass die spec. Gewichte nicht sämmtlich bei 15° bestimmt wurden, für welche Temperatur die Regel abgeleitet wurde.

Berücksichtigen wir diese Factoren, so würden die Werthe zwar noch näher gerückt werden, aber keinesfalls verschwinden.

Es würden Abweichungen bestehen bleiben, die entweder ihren Grund hätten in der Verschiedenheit der Associationsfactoren, oder auch einem Einfluss der Doppelbindung, sowie dreifachen Bindung. Diese Frage ist noch eine offene. Es scheint allerdings die Doppelbindung das Molecularvolumen um 1—1.5 Einheiten zu vermindern.

	m	t	s	V _m	v _m	d
<i>n</i> -Pentan, C ₅ H ₁₂	72.08	15 ⁰	0.6337	113.7	100.1	13.6
sec. Pentan, C ₅ H ₁₂	72.08	13.7	0.6282	114.7	100.1	14.6
Hexan, C ₆ H ₁₄	86.10	17	0.6630	129.9	116.2	13.7
Diisopropyl, C ₆ H ₁₄	86.10	17.5	0.6680	128.9	116.2	12.7
<i>n</i> -Heptan, C ₇ H ₁₆	100.11	14.9	0.6886	145.4	132.3	13.1
sec. Heptan, C ₇ H ₁₆	100.11	18.5	0.6819	146.8	132.3	14.5
Oktan, C ₈ H ₁₈	114.13	15.1	0.7074	161.3	148.4	12.9
Dekan, C ₁₀ H ₂₂	142.16	14.9	0.7278	195.3	180.6	14.7
Tetradekan, C ₁₄ H ₃₀	198.2	20	0.7645	259.2	245.0	14.2
Amylen, C ₅ H ₁₀	70.07	16.4	0.6664	105.1	94.0	11.1
Hexylen, C ₆ H ₁₂	84.09	15.2	0.6886	122.1	110.1	12.0
<i>n</i> -Heptylen, C ₇ H ₁₄	98.10	19.5	0.7026	139.6	126.2	13.4
Oktylen, C ₈ H ₁₆	112.12	16.0	0.7256	154.5	142.3	12.2
Ceten, C ₁₆ H ₃₂	224.24	15.2	0.7893	284.0	271.1	12.9
<i>n</i> -Oktadekylen, C ₁₈ H ₃₆	252.25	18	0.7910	318.9	303.3	15.6
α-Dimethylallylen, C ₅ H ₈	68.06	20	0.6940	98.1	87.9	10.2
Valerylen, C ₅ H ₈	68.06	15	0.6874	99.0	87.9	11.1
Diallyl, C ₆ H ₁₀	82.07	20	0.6895	119.0	104.0	15.0
Tetradekyliden, C ₁₄ H ₂₆	194.18	15.2	0.8000	242.7	232.8	9.9
Eikosylen, C ₂₀ H ₃₈	278.27	24	0.8181	340.1	329.4	10.5
Benzol, C ₆ H ₆	78.04	16.0	0.8834	88.3	79.0	9.3
Toluol, C ₇ H ₈	92.06	14.7	0.8707	105.7	95.1	10.6
Aethylbenzol, C ₈ H ₁₀	106.07	14.5	0.8746	121.3	111.2	10.1
<i>o</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	14.1	0.8852	119.8	111.2	8.6
<i>m</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	15.7	0.8683	122.1	111.2	10.9
<i>p</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	14.7	0.8659	122.5	111.2	10.3
Propylbenzol, C ₉ H ₁₂	120.09	15.7	0.8658	138.7	127.3	11.4
Isopropylbenzol, C ₉ H ₁₂	120.09	15.1	0.8663	138.6	127.3	11.3
Mesitylen, C ₉ H ₁₂	120.09	14.6	0.8649	138.8	127.3	11.5
Pseudocumol, C ₉ H ₁₂	120.09	14.7	0.8829	136.0	127.3	8.7
		20	0.8530	140.7	127.3	13.4
Isobutylbenzol, C ₁₀ H ₁₄	134.10	14.5	0.8716	153.7	143.4	10.3
Cymol, C ₁₀ H ₁₄	134.10	13.7	0.8619	155.6	143.4	12.2
Dibenzyl, C ₁₄ H ₁₄	182.1	10.5	0.995	182.9	170.6	12.3
<i>p</i> -Aethylbenzylbenzol, C ₁₅ H ₁₆	196.11	18.9	0.985	199.1	186.7	12.4
<i>m</i> -Dixyliläthan, C ₁₈ H ₂₂	238.15	20	0.966	246.5	235.0	11.5
Benzylcymol, C ₁₇ H ₂₀	224.14	15	0.9685	231.4	218.9	12.5
Styrol, C ₈ H ₈	104.06	17	0.9060	114.8	105.1	9.7
Distyrol, (C ₈ H ₈) ₂	208.12	15	1.016	204.8	196.7	8.1
Phenylacetylen, C ₈ H ₆	102.04	20	0.9295	109.8	99.0	10.8
Aethylphenylacetylen, C ₁₀ H ₁₀	130.07	21	0.923	140.9	131.2	9.7
α-Methylnaphtalin, C ₁₁ H ₁₀	142.07	11.5	1.0287	138.0	128.4	9.6
β-Methylnaphtalin, C ₁₁ H ₁₀	142.07	22.4	1.0042	141.4	128.4	13.0
Aethylnaphtalin, C ₁₂ H ₁₂	156.09	10	1.0184	153.3	144.5	8.8
Naphtalintetrahydrür, C ₁₀ H ₁₂	132.08	12.5	0.981	134.5	124.5	10.0
Naphtalinhexahhydrür, C ₁₀ H ₁₄	134.1	23	0.934	143.6	130.6	13.0
Naphtalinoktohydrür, C ₁₀ H ₁₆	136.12	22	0.892	152.6	136.7	15.9
Phenantrentetrahydrür, C ₁₄ H ₁₄	182.1	10.2	1.067	170.7	157.8	12.9
Aethylantracenhydrür, C ₁₆ H ₁₆	208.12	18	1.049	198.4	183.9	14.5
Inden, C ₉ H ₈	116.06	15	1.040	111.6	102.3	9.3

Die Werthe werden dann erheblich nähergerückt. Jedenfalls erkennt man aber auch ohnedies, dass das nach Regel II S. 413 berechnete Molecularvolumen sich um höchstens 3 bis 4 Einheiten von dem beobachteten Werthe unterscheidet, woraus sich ergibt, dass das

spec. Gewicht eines jeden Kohlenwasserstoffs mit grosser Annäherung im Voraus zu berechnen ist.

Der grosse Einfluss der Ringbindung gestattet ferner, für jeden Kohlenwasserstoff, dessen Moleculargewicht nach anderen Methoden bestimmt wurde, mit Sicherheit zu entscheiden, wie viel Benzolringe im Molekül enthalten sind. Wir werden den Werth der Methode für Constitutionsbestimmungen noch weiterhinkennen lernen.

Wie gestaltet sich denn aber die Brauchbarkeit der Methode für feste Stoffe?

Bekanntlich ist die Ausführung der spec. Gewichtsbestimmung bei festen Stoffen mit Schwierigkeiten verknüpft. Möglich wäre es, dass man dieselbe mit Hilfe der »Schwebemethode«¹⁾ überwindet.

Aber hier kommt uns der Umstand zu Hülfe, dass ganz allgemein das mol. Lösungsvolumen in den concentrirteren Lösungen der meisten organischen Lösungsmittel gleichgesetzt werden darf dem Molecularvolumen der homogenen Substanz. Das mol. Lösungsvolumen in nicht zu verdünnten Lösungen von Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, höheren Alkoholen, auch Essigsäure, unterscheidet sich höchstens, und zwar selten, um 2—3 Einheiten vom Molecularvolumen der homogenen Substanz²⁾. Nur Methylalkohol, auch Aethylalkohol, werden besser als Lösungsmittel vermieden. Es genügt also bei festen Stoffen eine einzige spec. Gewichtsbestimmung in Benzol u. s. w., um das Moleculargewicht zu berechnen.

So ist beispielsweise nach Beckmann das spec. Gewicht einer Lösung von 13.04 pCt. Benzol in Eisessig bei 20° (spec. Gew. 1.0515) = 1.020. Hieraus berechnet sich das moleculare Lösungsvolumen = 91.8 ccm. Nach Regel II S. 413 berechnet sich das Molecularvolumen = 91.2 ccm.

Nach Kannonikof hat eine 18.77 proc. Lösung von Naphtalin in Benzol (spec. Gew. = 0.8804) das spec. Gew. 0.90312 bei 19.1°. Hieraus berechnet sich das moleculare Lösungsvolumen des Naphtalins = 125.9; das Molecularvolumen ist nach Regel II = 124.5. Diese Beispiele könnten zahlreich vermehrt werden. Auch bei Flüssigkeiten genügt demnach eine einzige spec. Gewichtsbestimmung in einem geeigneten Lösungsmittel zur Moleculargewichtsbestimmung.

Für feste Stoffe, welche wie Salze, Zuckerarten etc. in Wasser löslich sind, bedarf es gleichfalls nur einer spec. Gewichtsbestimmung in diesem Lösungsmittel. Das mol. Lösungsvolumen wird demnach

¹⁾ Siehe mein Lehrbuch: Physikal.-chem. Methoden 1893, S. 10.

²⁾ Ob es noch vorthéilhafter ist, verdünnte Lösungen zu wählen, wird in künftigen Arbeiten besprochen werden.

in diesem Falle experimentell bestimmt, und das Molecularvolumen berechnet.

Ein Vergleich der neuen Methode mit den Gefrierpunkts-, Siedepunkts- und Dampfdichtemethoden scheint mir zu folgendem Ergebniss zu führen:

Die molecularvolumetrische Methode erfordert eine spec. Gewichtsbestimmung im homogenen oder gelösten Zustande. Nur die dritte Stelle des spec. Gewichts muss genau sein. Es genügt daher die Anwendung pipettenartiger Pyknometer von 1 ccm Inhalt. Die nöthige Substanzmenge ist somit gering; bei Anwendung einer Lösung würden einige Zehntel Gramm ausreichen. Kostspielige Apparate, insbesondere Thermometer, werden überflüssig; vor Allem dauert die Zeit einer Moleculargewichtsbestimmung kaum 15—20 Minuten.

Der wesentlichste Unterschied der neuen und älteren Methoden besteht darin, dass mit Ausnahme der in Wasser löslichen Stoffe für die erstere Methode ein annähernde Kenntniss der Constitution erforderlich ist. Da aber in den weitaus meisten Fällen die Entscheidung zwischen 2 oder 3 möglichen Formeln schwankt, so ist dieser Umstand ein grösserer Vortheil als Nachtheil. Die Methode wird dadurch gleichzeitig zu einer Methode der Constitutions-¹⁾ und wahrscheinlich auch Configurations-Bestimmung.

Weitere Veröffentlichungen erfolgen in kürzester Zeit an anderer Stelle.

Berlin, Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Einige Beispiele seien gleich hier erwähnt: Das Metastyrol hat nach Angaben im Beilstein die unbestimmte Formel $(C_8H_8)_x$. Ist das daselbst angegebene spec. Gewicht 1.054 bei 13° richtig, so ist $x = 3$, denn in diesem Falle wird die Contraction $V_m - v_m = 296.2 - 188.3 = 7.9$.

Auf S. 176 im II. Band der neuesten Auflage von Beilstein ist ein von Krämer und Böttcher aus dem Petroleum von Baku hergestellter Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{14}$ beschrieben. Das spec. Gew. wird zu 0.982 bei 15° angegeben. Dieser Kohlenwasserstoff muss 2 Ringe enthalten, denn nur in diesem Falle ist $V_m - v_m = 161.0 - 150.6 = 10.4$. Das auf derselben Seite beschriebene Diterebenthyl, $C_{20}H_{30}$, müsste 3 Ringe enthalten; das Bixylylen, $C_{16}H_{16}$, S. 252, dessen Constitutionsformel noch fraglich, enthält, wie angenommen, 2 Ringe etc. etc.
