

- b) Unterscheidung von drei- und fünfwerthigem Stickstoff.
- c) Anzahl und Qualität der Ringe.
- d) Cis- und Transisomerie; Ortsisomerie.

In besonderen Abhandlungen werde ich den Werth der Methode nach dieser Richtung nachweisen.

3. Zur Bestimmung von Molekulargewichten.

Die folgende Mittheilung giebt hierüber Aufschluss.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

538. J. Traube: Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. I.

[X. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

Das Molekularvolumen einer homogenen Verbindung wird in bekannter Weise aus dem Molekulargewicht m und dem spec. Gew. s berechnet nach der Gleichung

$$V_m = \frac{m}{s} \quad (1).$$

Ferner berechnet sich das Molekularvolumen aus der Summe der in der vorhergehenden Abhandlung zusammengestellten Atomconstanten, vermehrt um den Werth der mol. Dilatationsconstante und dem Quotienten aus Molekularcontraction und Associationsfactor. Ist A dieser Factor, ΣnC die Summe der Atomwerthe multiplicirt mit der Anzahl der Atome, so ist demnach

$$V_m = \Sigma nC + 12.4 + \frac{1}{A} \cdot 13.5 \quad (2).$$

Ist der Berechnung das richtige Molekulargewicht zu Grunde gelegt, so fallen die nach Gl. (1) und (2) berechneten Werthe von V_m zusammen; hat dagegen das Molekulargewicht die doppelte Grösse, so unterscheiden sich beide Werthe um $12.4 + \frac{13.5}{A}$ ccm.

Der Associationsfactor ist in den weitaus meisten Fällen = 1, das Molekularvolumen demnach meist = $\Sigma nC + 25.9$. Die Fälle, in denen der Associationsfactor grösser als 1 ist, lassen sich leicht in allgemeine Regeln kleiden, sodass es für jede homogene Verbindung durch eine einfache Bestimmung des specifischen Gewichtes im homogenen Zustande oder in einem beliebigen Lösungsmittel möglich sein wird, das Molekulargewicht festzustellen.

Ueber die Regeln zur Bestimmung der Associationsfactoren und die Anwendung der Methode auf homogene Verbindungen wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte veröffentlicht werden.

Besonders einfach gestaltet sich eine Molekulargewichtsbestimmung für solche Stoffe, welche in Wasser löslich sind, oder für Säuren und Basen, welche wasserlösliche Salze bilden.

Hier kommen die Associationsfactoren nicht in Betracht.

Nach der vorhergehenden Mittheilung ist in diesem Falle das molekulare Lösungsvolumen $v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$. Ferner ist $v_m = \Sigma nC + 12.4$.

Ist der Berechnung das richtige Molekulargewicht zu Grunde gelegt, so fallen beide Werthe von v_m zusammen. Bei doppelter Grösse des Molekulargewichts beträgt der Unterschied = 12.4 Einheiten.

Da nun nach der in der vorhergehenden Abhandlung enthaltenen Tabelle die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werthen nur selten 2 bis 3 Einheiten betragen, so sind Fehler in der Bestimmung des Molekulargewichts ausgeschlossen.

Hieran kann selbst der Umstand nichts ändern, dass man etwa ein einzelnes Hydroxylsauerstoffatom für ein Carbonylsauerstoffatom hält. Bedingung ist in erster Linie nur, dass man weiss, wie viel Ringe¹⁾ bestimmter Art eine Verbindung enthält, und ob der Stickstoff 3- oder 5werthig ist²⁾.

Eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung etwa einer 1 bis 3 procentigen, oder bei Mangel an Substanz einer 0.5 procentigen wässrigen Lösung genügt hiernach zur Bestimmung des Molekulargewichts, 0.1 bis 0.2 g Substanz sind demnach hinreichend. Ueber die Ausführung der Bestimmungen spec. Gewichte vergl. u. a. meine: Physikalisch-Chemischen Methoden 1893, S. 12.

Liegt eine Säure vor, so ist es in den meisten Fällen³⁾ am vortheilhaftesten, unter Zusatz einer minimalen Menge Phenolphthaleïn mit

¹⁾ Da das Dekrement der meisten stickstoffhaltigen Ringe (Pyridin, Piperidin u. s. w.) sehr gering ist, so ist hier, soweit es sich um wässrige Lösungen handelt, die Kenntniss der Anzahl der Ringe nicht erforderlich.

²⁾ Bei den geometrisch isomeren Verbindungen ist für die Cis-Stellung ein kleines Dekrement zu subtrahiren, welches nur bei Nachbarstellung von 2 Carbonylgruppen eine beträchtlichere Grösse, die Grösse von ca. 4.5 Einheiten erreicht. Vergl. die ausführlichere Mittheilung.

³⁾ In gewissen Fällen, beispielsweise bei bromirten und jodirten Säuren, ist dies dringend erwünscht, da hier, selbst bei den Natronsalzlösungen, noch in ziemlich grossen Verdünnungen complexe Moleküle auftreten.

Natron zu titrieren, oder eine gewogene Menge der Säure in der entsprechenden Menge Normalnatron zu lösen. War die Concentration der Natronsalzlösung, deren specifisches Gewicht bestimmt wurde, nicht grösser als 1 bis etwa 3 pCt., so hat man unter der annähernd zulässigen Annahme, dass vollständige Ionisation vorliegt, bei der Berechnung des molekularen Lösungsvolumens für jedes eintretende Natriumion 13.5 Einheiten, d. h. die Constante der Molekularcontraction zu subtrahiren. Für concentrirtere Lösungen subtrahire man der Ionisationsabnahme entsprechend weniger.

Beispiel: Für eine wässrige Lösung von 3.030 pCt. *m*-amidobenzoësaurem Natrium, $C_7H_6NO_2Na$, wurde das spec. Gewicht 1.01266 bei $15^\circ/4^\circ$ gefunden. Das Molekulargewicht m ist = 159.11; aq demnach = 5092.04; folglich $v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} = 89.1$ ccm.

Es ist nun:

| | |
|--------------------------------------|------------|
| Mol.-Dilatationsconstante | = 12.4 ccm |
| 7 Kohlenstoff | = 69.3 » |
| 6 Wasserstoff | = 18.6 » |
| 1 Stickstoff dreierwerthig | = 1.5 » |
| 1 Carbonylsauerstoff | = 5.5 » |
| 1 Hydroxylsauerstoff | = 0.4 » |
| 1 Natrium | = 3.1 » |
| | 110.8 ccm |

Hiervon gehen ab

1 Benzolring 8.1 »

und wegen Spaltung in 2 Ionen

| | |
|------------------------|----------|
| 1 Molekularcontraction | 13.5 » |
| | 89.2 ccm |

Gef. 89.1 ccm, ber. 89.2 ccm. Das Molekulargewicht ist demnach richtig angenommen.

Berlin. Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. anorg. Chem. 8, 325.