

567. J. Traube: Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichts- und Constitutionsbestimmung. II.

[XI. Abhandlung ¹⁾.]

(Eingegangen am 13. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte wurde gezeigt, dass die neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung in sehr einfacher Weise auf wässrige Lösungen irgend welcher Stoffe anwendbar ist. Es wäre nunmehr der Nachweis zu führen, dass die Methode auch ganz allgemein eine Molekulargewichtsbestimmung sowohl aus dem specifischen Gewichte der homogenen Substanz als auch ihrer Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel zulässt.

In vorliegender Mittheilung sollen nur die Kohlenwasserstoffe behandelt werden.

Das Molekularvolumen ist hier

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

wo m das Molekulargewicht, und s das specifische Gewicht ist.

Es ist ferner bei im Mittel 15⁰

$$V_m = \Sigma nC + 25.9 - (pR + q| = + r| \equiv) \quad (2)$$

ΣnC ist die Summe aus den Producten der Atomconstanten multiplicirt mit der Anzahl der Atome, 25.9 ist die mol. Dilatationsconstante, p , q und r bezeichnen die Anzahl Ringe, Aethylen- und Acetylenbindungen im Molekül. Jeder dieser 3 Grössen entspricht ein bestimmtes Dekrement.

Es ist:

das Atomvolumen des Kohlenstoffs	=	9.9 ccm
» » » Wasserstoffs	=	3.1 »
das Dekrement für den Hexamethylenring . . .	=	8.1 »
» » » Benzolring = 8.1 + 5.1 =		13.2 »
» » » die Aethylenbindung	=	1.7 »
» » » Acetylenbindung ²⁾	=	(2 × 1.7)

Die folgende Tabelle enthält für die verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe, für welche spec. Gewichtsbestimmungen bei etwa Zimmertemperatur vorlagen, unter m das Molekulargewicht, unter s das spec. Gewicht bei der Temperatur t , unter V_m beob. das nach Gleichung 1 berechnete, unter V_m ber. das nach Gl. 2 berechnete Molekularvolumen, d bezeichnet die Differenz. Die Werthe s sind nahezu sämmtlich aus Beilstein's Handbuch und Landolt-Börnstein's Tabellen entlehnt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 und 3179; 28, 410, 2722 und 2728 und Zeitschr. Anorg. Chem. 3, 1, 1892; 8, 12, 77, 323 und 338, 1895.

²⁾ Dieser Werth bedarf sicherlich einer wenn auch geringen Correctur.

	m	s	t	V _m beob.	V _m ber.	d
<i>n</i> -Pentan, C ₅ H ₁₂	72.08	0.6337	15	113.7	112.6	+ 1.1
sec. Pentan, C ₅ H ₁₂	72.08	0.6282	13.7	114.7	112.6	+ 2.1
Hexan, C ₆ H ₁₄	86.10	0.6630	17	129.9	128.7	+ 1.2
Diisopropyl, C ₆ H ₁₄	86.10	0.6680	17.5	128.9	128.7	+ 0.2
<i>n</i> -Heptan, C ₇ H ₁₆	100.11	0.6886	14.9	145.4	144.8	+ 0.6
sec. Heptan, C ₇ H ₁₆	100.11	0.6819	18.5	146.8	144.8	+ 2.0
Oktan, C ₈ H ₁₈	114.13	0.7074	15.1	161.3	160.9	+ 0.4
Dekan, C ₁₀ H ₂₂	142.16	0.7278	14.9	195.3	193.1	+ 2.2
Tetradekan, C ₁₄ H ₃₀	198.2	0.7645	20	259.2	257.5	+ 1.7
<i>n</i> -Pentadekan, C ₁₅ H ₃₂	212.22	0.7724	15	274.7	273.6	+ 1.1
<i>n</i> -Hexadekan, C ₁₆ H ₃₄	226.24	0.7754	18	291.7	289.7	+ 2.0
Amylen, C ₅ H ₁₀	70.07	0.6664	16.4	105.1	104.7	+ 0.4
Hexylen, C ₆ H ₁₂	84.09	0.6886	15.2	122.1	120.8	+ 1.3
<i>n</i> -Heptylen, C ₇ H ₁₄	98.10	0.7026	19.5	139.6	136.9	+ 2.7
Oktylen, C ₈ H ₁₆	112.12	0.7256	16	154.5	153.0	+ 1.5
<i>n</i> -Tetradekylen, C ₁₄ H ₂₈	196.20	0.7745	15	253.0	249.6	+ 3.4
Ceten, C ₁₆ H ₃₂	224.24	0.7893	15.2	284.0	281.8	+ 2.2
Heptadekylen, C ₁₇ H ₃₄	238.25	0.7977	10	298.7	297.9	+ 0.8
<i>n</i> -Oktadekylen, C ₁₈ H ₃₆	252.26	0.7910	18	318.9	314.0	+ 4.9
α -Dimethyläthylen, C ₅ H ₈	68.06	0.6940	20	98.1	96.8	+ 1.3
Valerylen, C ₅ H ₈	68.06	0.6874	15	99.0	96.8	+ 2.2
Diallyl, C ₆ H ₁₀	82.07	0.6983	11.9	117.5	112.9	+ 4.6
Methylpropylacetylen, C ₆ H ₁₀	82.07	0.7377	13	111.1	112.9	- 1.8
Oenanthin, C ₇ H ₁₂	96.08	0.7458	20	128.8	129.0	- 0.2
Oktin, C ₈ H ₁₄	110.10	0.7595	14	144.9	145.1	- 0.2
Conylen, C ₈ H ₁₄	110.10	0.7608	15	144.7	145.1	- 0.4
Diisocrotyl, C ₈ H ₁₄	110.10	0.7726	18	142.5	145.1	- 2.6
4-Propyl-3,6-Heptadien, C ₁₀ H ₁₈	138.13	0.7721	15	178.9	177.3	+ 1.6
Dodekyliden, C ₁₂ H ₂₂	166.15	0.7917	15	209.8	209.5	+ 0.3
Tetradekyliden, C ₁₄ H ₂₆	194.18	0.8000	15.2	242.7	241.7	+ 1.0
Cetylen, C ₁₆ H ₃₀	222.21	0.8039	20	276.4	273.9	+ 2.5
Eikosylen, C ₂₀ H ₃₈	278.27	0.8181	24	340.1	338.3	+ 1.8
Dodekon, C ₁₂ H ₂₀	164.14	0.8385	20	195.7	201.6	- 5.9
Dipropargyl, C ₆ H ₆	78.04	0.8191	0	95.2	97.1	- 1.9
Hexahydrobenzol, C ₆ H ₁₂	84.08	0.7287	20	115.3	114.4	+ 1.3
Hexanaphten, C ₇ H ₁₄	98.10	0.7624	17.5	128.6	130.5	- 1.9
Oktonaphten, C ₈ H ₁₆	112.11	0.7580	17.0	147.9	146.6	+ 1.3
Isooktonaphten, C ₈ H ₁₆	112.11	0.7637	17.5	146.8	146.6	+ 0.2
Nonaphten, C ₉ H ₁₈	126.13	0.7667	20	164.5	162.7	+ 1.8
Hexahydrocymol, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.8116	17	172.7	178.8	- 6.1
Terpilenhydrür, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.8060	17.5	173.8	178.8	- 5.0
Dekanaphten, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.783	15	178.9	178.8	+ 0.1
Menthonaphten, C ₁₀ H ₂₀	140.14	0.796	15	176.1	178.8	- 2.7
Hendekanaphten, C ₁₁ H ₂₂	154.16	0.8002	20	192.6	194.9	- 2.3
Dodekanaphten, C ₁₂ H ₂₄	168.17	0.8055	14	208.7	211.0	- 2.3
Tetradekanaphten, C ₁₄ H ₂₈	196.20	0.8190	17	239.5	243.2	- 3.7

	m	s	t	V _m beob.	V _m ber.	d
Pentadekanaphten, C ₁₅ H ₃₀ . . .	210.21	0.8294	17	253.4	259.3	- 5.9
Tetrahydrotoluol, C ₇ H ₁₂ . . .	96.08	0.7970	18	120.5	122.6	- 2.1
Heptanaphtylen, C ₇ H ₁₂ . . .	96.08	0.7910	20	121.4	122.6	- 1.2
Tetrahydroxytol, C ₈ H ₁₄ . . .	100.10	0.8158	20	135.0	139.7	- 4.7
Dihydro- <i>m</i> -xylol, C ₈ H ₁₂ . . .	108.09	0.8275	20	130.6	130.8	- 0.2
Benzol, C ₆ H ₆	78.04	0.8834	16	88.3	90.7	- 2.4
Toluol, C ₇ H ₈	92.06	0.8707	14.7	105.7	106.8	- 1.1
Aethylbenzol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8746	14.5	121.3	122.9	- 1.6
<i>o</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8852	14.1	119.8	122.9	- 3.1
<i>m</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8688	15.7	122.1	122.9	- 0.8
<i>p</i> -Xylol, C ₈ H ₁₀	106.07	0.8659	14.7	122.5	122.9	- 0.4
Propylbenzol, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8658	15.7	138.7	139.0	- 0.3
Isopropylbenzol, C ₉ H ₁₂ . . .	120.09	0.8663	15.1	138.6	139.0	- 0.4
Mesitylen, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8649	14.6	138.8	139.0	- 0.2
Pseudocumol, C ₉ H ₁₂	120.09	0.8530	20	140.7	139.0	+ 1.7
Isobutylbenzol, C ₁₀ H ₁₄ . . .	134.10	0.8716	14.5	153.7	155.1	- 1.4
Cymol, C ₁₀ H ₁₄	134.10	0.8619	13.7	155.6	155.1	+ 0.5
Dimethyläthylphenylmethan, C ₁₁ H ₁₆	148.12	0.8736	15	169.5	171.2	- 1.7
Isohexylbenzol, C ₁₂ H ₁₈ . . .	162.13	0.8568	16	189.2	187.3	+ 1.9
Pentaäthylbenzol, C ₁₆ H ₂₆ . .	218.18	0.8985	19	242.8	245.7	- 2.9
Allylbenzol, C ₉ H ₁₀	118.07	0.918	15	128.5	131.1	- 2.6
Dibenzyl, C ₁₄ H ₁₄	182.10	0.995	10.5	182.9	181.5	+ 1.4
<i>p</i> -Aethylbenzylbenzol, C ₁₅ H ₁₆ .	196.11	0.985	18.9	199.1	197.6	+ 1.5
Benzylcymol, C ₁₇ H ₂₀	224.14	0.9685	15	231.4	229.8	+ 1.6
<i>m</i> -Dixyläthyl, C ₁₈ H ₂₂	238.15	0.966	20	246.5	245.9	+ 0.6
Styrol, C ₈ H ₈	104.06	0.9060	17	114.8	115.0	- 0.2
Distyrol, C ₁₂ H ₁₆	208.12	1.016	15	204.8	203.9	+ 0.9
Phenylacetylen, C ₈ H ₆	102.04	0.9295	20	109.8	107.1	+ 2.7
Aethylphenylacetylen, C ₁₀ H ₁₀ .	130.07	0.923	21	140.9	139.3	+ 1.6
α -Methylnaphtalin, C ₁₁ H ₁₀ . .	142.07	1.0287	11.5	138.0	141.1	- 3.1
β -Methylnaphtalin, C ₁₁ H ₁₀ . .	142.07	1.0042	22.4	141.4	141.1	+ 0.3
Aethylnaphtalin, C ₁₂ H ₁₂ . . .	156.09	1.0184	10	153.3	157.6	- 4.3
Naphtalintetrahydrür, C ₁₀ H ₁₂ .	132.08	0.981	12.5	134.5	140.8	- 6.3
Naphtalinhexahydrür, C ₁₀ H ₁₄ .	134.10	0.934	23	143.6	148.7	- 5.1
Naphtalinoktohydrür, C ₁₀ H ₁₆ .	136.12	0.892	22	152.6	156.6	- 4.0
Aethylanthracenhydrür, C ₁₆ H ₁₆ .	208.12	1.049	18	198.4	201.1	- 2.7
Phenantrentetrahydrür, C ₁₄ H ₁₄ .	182.10	1.067	10.2	170.7	175.1	- 4.4

Die Tabelle enthält mehr als 80 Kohlenwasserstoffe. Nur in einigen wenigen Fällen, (in denen vermuthlich die Substanzen nicht genügend rein waren, oder Fehler bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes vorliegen) betragen die Abweichungen von V_m beob. und V_m ber. 4 bis 6.3 ccm. Bedenkt man, dass eine Verdoppelung des Molekulargewichts einen Unterschied von 25.9 ccm bedingt, so ergibt sich hiernach eine zuverlässige Methode

der Molekulargewichtsbestimmung. Ist andererseits das Molekulargewicht bekannt, so kann man feststellen, wie viel Hexamethylen- oder Benzolringe im Molekül enthalten sind. Ebenso zweifle ich nicht, dass man auch wird entscheiden können, in welchem Falle ein Fünfring oder ein Sechsring vorliegt.

Das Benzol hat nach obiger Tabelle 3 Doppelbindungen. Der Einfluss der Doppelbindung auf das Volumen wurde allerdings vornehmlich aus dem abweichenden Verhalten der Benzol- und Hexamethylenkohlenwasserstoffe abgeleitet. Dieser Einfluss ist um so auffallender, als aus dem Studium der wässrigen Lösungen der Schluss zu ziehen war, dass hier anscheinend weder ein Einfluss der Aethylen- noch Acetylenbindung stattfindet. So insbesondere beträgt für wässrige Lösungen das Benzol- wie auch Hexamethylendekrement = 8.1 Einheiten, bei den homogenen Verbindungen aber war das Dekrement des Hexamethylens = ccm 8.1 dagegen dasjenige des Benzols = ccm 8.1 + 5.1 Einheiten. Es scheint mir gegenwärtig die folgende Erklärung einige Wahrscheinlichkeit für sich zu haben:

Die Aethylen- und Acetylenbindung haben keinen nachweisbaren Einfluss auf das Molekularvolumen der einfachen Molekel, wohl aber auf deren Association. Der Associationsfactor wird für jede mehrfache Bindung, demnach auch für jeden Benzolring um einen constanten Betrag erhöht.

In obiger Tabelle sind nur bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten.

Für feste Kohlenwasserstoffe bestimmt man entweder das spezifische Gewicht ¹⁾ oberhalb des Schmelzpunkts ²⁾, oder man bestimmt das spezifische Gewicht einer nicht zu verdünnten Lösung in Benzol, Chloroform, u. a. organischen Lösungsmitteln (möglichst nicht Methyl- und Aethylalkohol). Es ist dann $V_m = \frac{m + L}{d} - \frac{L}{\delta}$. Hier bezeichnet m das Molekulargewicht, L die zugehörige Menge Lösungsmittel, d und δ die Dichten von Lösung und Lösungsmittel.

Die so berechneten Molekularvolumina unterscheiden sich nur um so wenige Einheiten (meist 1—3 Einheiten) von dem Molekularvolumen der homogenen Substanz, dass hierdurch die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt wird. Für flüssige Kohlenwasserstoffe kann man natürlich ebenso verfahren.

¹⁾ vergl. meine Physikal. Chem. Methoden 1893, S. 20.

²⁾ Die Abhängigkeit der verschiedenen Constanten von der Temperatur wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erörtert werden.

Eine 13.04 procentige Lösung von Benzol in Eisessig (spec. Gew. = 1.0515) hatte nach Beckmann bei 20° das spec. Gew. = 1.020. Hiernach ergibt sich $V_m = 91.8$ nach unserer Tabelle V_m ber. = 90.7.

Kannonikoff fand das specifische Gewicht einer 18.77 procentigen Lösung von Naphtalin in Benzol (spec. Gew. 0.8804) bei 19.1° = 0.90312. Das Molekularvolumen des Naphtalins ist hiernach 125.9 ccm, aus den Constanten ber. = 125.0. Für Kohlenwasserstoffe liegen vorläufig keine weiteren Belege vor, wohl aber für zahlreiche andere Verbindungen.

In Beilstein's Handbuch und an anderen Stellen finden sich eine grosse Anzahl specifischer Gewichtsangaben bezogen auf 0°. Wenngleich diese Werthe in meiner Tabelle nicht berücksichtigt wurden, so sei bemerkt, dass die Atomconstanten wie die mol. Dilatationsconstante innerhalb des kleinen Temperaturintervalls 0 bis 15° sich nicht sehr ändern, so dass man die betreffenden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der gegebenen Constanten durchmustern kann. Man wird dann sicherlich noch auf manchen Widerspruch bei den weniger genau untersuchten Kohlenwasserstoffen stossen. So sei u. a. hingewiesen auf die S. 139 und 140 in der 3. Auflage von Beilstein's Handbuch beschriebenen Kohlenwasserstoffe: β -Paracoten, $C_{11}H_{18}$ und Didekin, $C_{20}H_{36}$, ebenso im Bande II S. 220 auf das Diterebenthylen, $C_{20}H_{38}$. Hier stimmt Beobachtung und Berechnung nur dann überein, wenn eine ganz andere Constitution oder ein anderes Molekulargewicht angenommen wird. Ebenso enthält das Band I S. 135 beschriebene Heptin, spec. Gew. 0.8031, sehr wahrscheinlich einen Sechsring. Diese Beispiele könnten leicht vermehrt werden.

Für die Ausführung der specifischen Gewichtsbestimmung genügt 1 g Substanz und weniger. Eine Genauigkeit selbst nur der 3. Decimale würde für die Molekulargewichts- und Ringbestimmung — zwar nicht erwünscht sein — aber genügen; kleine Pyknometer von ca. 1 ccm Inhalt sind daher anwendbar.

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