

93. **A. Fock: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Körper.**

[Eine Erwiderung an Hrn. Isidor Traube.]

(Eingegangen am 5. März.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ hat Hr. I. Traube die von ihm kürzlich aufgestellte Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf's Neue²⁾ von dem flüssigen und Lösungszustand auf den festen Aggregatzustand übertragen, und das Fundament für diese Uebertragung wird im Wesentlichen gebildet durch den Ausspruch (S. 133 Z. 7), »dass bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Covolumens stattfindet, ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Moleküle sich associiren«. Dieser Satz ist aber wohl sehr anfechtbar. Es wird bei der Aufstellung desselben nicht in Betracht gezogen, dass man — abgesehen von der Dimorphie bezw. Polymorphie — zwei scharf getrennte feste Zustände zu unterscheiden hat, nämlich den amorphen und den krystallisirten, und beide lassen sich bekanntlich dahin charakterisiren, dass dem ersten eine regellose, dem letzteren dagegen eine regelmässige Anordnung der kleinsten Theile (Moleküle) zu eigen ist. Nur der amorphe feste Zustand ist die continuirliche Fortsetzung des flüssigen, und bei dem Uebergang in denselben tritt weder ein Schmelzpunkt noch eine Schmelzwärme in Erscheinung. Der Uebergang einer Flüssigkeit in den krystallisirten Zustand ist dagegen unter allen Umständen ein discontinuirlicher, und hier kommt dann für die Volumverhältnisse ein ganz neuer Factor hinzu, nämlich die regelmässige Anordnung der kleinsten Theile. Eine regelmässige Anordnung von Körpern besitzt aber bekanntlich zumeist ein kleineres Volumen als eine willkürliche, zufällige, und die Volumdifferenz zwischen den beiden Zuständen wird im Allgemeinen abhängig sein, einerseits von der Natur und der Beschaffenheit der Körper, andererseits von der mehr oder minder grossen Symmetrie in der regelmässigen Lagerung.

Wenn also bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Covolumens stattfindet, so dürfte dieser Umstand am leichtesten durch die ohnehin nothwendige Annahme der regelmässigen Anordnung verständlich sein, und die Annahme einer besonderen Association der Moleküle wird dann überflüssig. Jedenfalls erscheinen aber wohl hiernach die I. Traube'schen Deductionen — so lange der durch die regelmässige Anordnung bedingte Factor keine Berücksichtigung findet — als bedenklich und unzulässig. Jener Factor lässt sich aber andererseits ohne Kenntniss der Molekulargrösse und der regelmässigen

¹⁾ Diese Berichte 31, 130.

²⁾ Diese Berichte 28, 3300.

Anordnung nicht gut festlegen, und dementsprechend lässt sich auch die I. Traube'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung nicht von dem flüssigen und Lösungszustand auf den festen (krystallisirten) Zustand übertragen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, muss ich hier übrigens bemerken, dass nach meiner Ansicht von einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung nach I. Traube auch für den flüssigen Zustand überhaupt nicht die Rede sein kann. Es handelt sich bei derselben überall — wie Ostwald¹⁾ es treffend charakterisirt — »nur um eine durch Rechenoperationen etwas verschleierte Art des Analogieschlusses«. Wenn keine analog constituirten Körper vorliegen, deren Molekulargrösse sicher bekannt ist, dann versagt das Verfahren.

Schliesslich sehe ich mich noch genöthigt, die Erörterungen Hrn. I. Traube's²⁾ über die bezüglichen Arbeiten anderer Forscher in einigen Punkten zu ergänzen.

Wenn es z. B. heisst, dass Küster bei dem Naphtalin und dem Naphtol Doppelmoleküle constatirte, so wird übersehen, dass ich bereits die Hinfälligkeit dieser Annahme zeigte³⁾. Eine mit Wasser ausgelaugte Schmelze dieser beiden Körper kann eben nicht mehr — wie für die Schlussfolgerung nach Küster — eine homogene feste Lösung bilden, denn der eine Bestandtheil ist in Wasser völlig unlöslich.

Was sodann die Kritik meiner Untersuchungen anbetrifft, so wird behauptet: »Wenn früher Fock zu Ergebnissen gelangt war, die mit den meinigen im besten Einklang stehen würden, so kommt derselbe neuerdings zu dem Ergebniss, dass die Moleküle aller festen Salze einfach sind.« Demgegenüber ist zu bemerken, dass ich einzig und allein für die beiden Salze Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat anfänglich Doppelmoleküle⁴⁾ herleitete, aber es geschah das unter der als »fraglich« und »unsicher« hingestellten Voraussetzung, dass die Dissociation eine sehr geringe sei. Andernfalls mussten nothwendig einfache Moleküle gefolgert werden. Der Gegensatz, den hier Herr I. Traube zwischen meinen früheren und neueren Ergebnissen bezw. Interpretationen glaubt construiren zu können, beschränkt sich also auf einen bedingten Schluss hinsichtlich eines einzigen Salzpaars.

Wenn Herr I. Traube aber schliesslich sagt: »Es scheint mir besser, dass die Interpretation der von Fock ausgeführten Versuche durch die ältere Ansicht von Nernst und Roozeboom ersetzt wird, dann würden auch die Fock'schen Ergebnisse mit der molekular-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 574 (1897).

²⁾ Diese Berichte 81, 130. ³⁾ Zeitschr. f. Kryst. 28, 404 (1897).

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2734.

volumetrischen Methode in Einklang zu bringen sein¹, so ist das letztere einfach nicht richtig. Weder Nernst noch Roozeboom haben auch nur für ein einziges Salz Doppelmoleküle gefolgert, und ebenso lassen sich aus meinen neueren Versuchen¹) für keinen der Körper Doppelmoleküle erschliessen, und zwar ganz gleichgiltig. ob man von der einfachen Formel $\frac{c(1-\gamma)}{x} = \text{const.}$ (»ältere Ansicht«) ausgeht oder der Summenformel $\frac{c(1-\gamma)}{x} + \frac{c\gamma}{\nu x} = \text{const.}$ (»neuere Ansicht«).

Herr I. Traube hat jedenfalls wohl keine der für eine solche Schlussfolge erforderlichen Rechnungen durchgeführt. Der Gegensatz, der durch die Forderung der einen oder anderen Formel zum Ausdruck gelangt, erstreckt sich eben nicht soweit, dass irgendwo in dem einen Falle einfache, in dem anderen Falle Doppelmoleküle gefolgert werden müssen; derselbe ist vielmehr nur insofern von Bedeutung, als überhaupt jeglicher Methode, bei der noch Widersprüche — wenn auch untergeordnete — auftreten, noch Bedenken anhaften. Nun habe ich aber in einer neuen Arbeit²) gezeigt, dass dieser Gegensatz nur scheinbar war und von einer irrthümlichen Annahme der Dissociation herrührte. In Wirklichkeit werden die Forderungen der beiden Formeln gleichzeitig erfüllt; beide sind gleichberechtigt und führen zu demselben identischen Resultat hinsichtlich der Molekulargrösse. Jeglicher Gegensatz ist also behoben und der Methode können keinerlei Bedenken mehr gegenübergestellt werden.

94. W. Hentschel: Synthese von Diphenylhydantoin.

(Eingeg. am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bischoff und Hausdörfer³) haben die auffallend träge Einwirkung von Phosgen auf Phenylglycinanilid durch Verwendung des letzteren in Form seiner Natrium-Verbindung erzwungen und sind so unter Ringschliessung zu dem Hydantoinderivat gelangt.

Bei der Darstellung desselben Productes bin ich vom Phenylglycinester ausgegangen, der in Benzollösung glatt mit Phosgen reagirt. Das gebildete Carbaminsäurechlorid giebt mit Anilin condensirt ein Harnstoffderivat, welches schon bei mehrmaligem Umkrystallisiren unter Alkoholabspaltung in Diphenylhydantoin übergeht.

¹) Zeitschr. f. Kryst. **28**, 337 (1897).

²) Zeitschr. f. physikal. Chem. **25**, 74 (1898).

³) Diese Berichte **25**, 2273.