

Ebenso dürften sich die genannten Chemiker davon überzeugen, dass auch das von ihnen aus Methylisoeugenol auf entsprechendem Wege erhaltene krystallisirte Product nicht, wie sie annehmen, eine Hydroxylverbindung, sondern auch ein Keton ist, dessen Carbonylsauerstoff nicht in der α -, sondern in der β -Stellung zum Methyl steht.

537. J. Traube: Ueber das Molekularvolumen.

[9. Abhandlung.]

(Eingegangen am 29. October.)

In einer Reihe von Mittheilungen ¹⁾ wurde von mir über eine Volumconstante berichtet, welche durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

$$v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}.$$

Es bezeichnet m das Molekulargewicht einer in Wasser gelösten Substanz, aq ist die Anzahl Gramme Wasser, welche auf 1 Gramm-Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten ist, d und δ sind die Dichte der Lösung bezw. des Wassers.

Jene in Cubikcentimetern gemessene Constante wurde von mir als molekulares Lösungsvolumen bezeichnet.

Das molekulare Lösungsvolumen erwies sich nicht gleich dem Molekularvolumen des gelösten Stoffes, da δ — die Dichte des Wassers als solches — nicht die Dichte des Wassers in der Lösung ist.

Das Wasser erfährt in verdünnten Lösungen stets eine Contraction.

Diese Contraction ist aber pro Gramm-Molekulargewicht beliebiger Stoffe gleich gross und zwar nach neueren Bestimmungen ²⁾ = 13.5 ccm.

Diese letztere Grösse wird von mir als Molekularcontraction in Wasser bezeichnet. Wird um ihren Werth das molekulare Lösungsvolumen vermehrt, so würde sich das Molekularvolumen ergeben.

Das Molekularvolumen wäre demnach:

$$V_m = v_m + 13.5 = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} + 13.5.$$

¹⁾ Vergl. diese Berichte 25, 2524, 27, 3173 und 3179; 28, 410 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 1 (1892), 8, 12, 77, 323 und 338, 1895.

²⁾ Dieser Werth ist an Stelle des früher vorläufig bestimmten Werthes = 12.2 einzuführen. Möglicherweise ist derselbe auch noch um 1 bis 2 Einheiten zu klein.

Das so aus verdünnten Lösungen abgeleitete Molekularvolumen fällt aber keineswegs immer mit dem aus den homogenen Stoffen berechneten Molekularvolumen zusammen.

In den meisten Fällen allerdings, nämlich dann, wenn die Molekel der homogenen Substanz das Molekulargewicht der gasförmigen hat, werden beide Werthe gleich oder nahezu identisch. Bildet die Substanz aber complexe Molekeln, so zeigen sich Abweichungen. Das aus der homogenen Substanz berechnete Molekularvolumen wird kleiner als das aus den verdünnten Lösungen abgeleitete Volumen.

Die Abweichungen gehen parallel den Associationsfactoren. Es sind das diejenigen Zahlen, welche angeben, um wie viel mal grösser das Molekulargewicht eines homogenen flüssigen oder festen Stoffes als dasjenige eines gasförmigen ist. Es ist möglich, aus den Abweichungen die Associationsfactoren wenigstens angenähert zu berechnen, und so gelangt man zu der ersten wirklich einfachen und umfassenden Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten homogener flüssiger wie auch fester Stoffe.

Sind in einer Lösung ionisirte ¹⁾ (elektrolytisch dissociirte) Molekeln vorhanden, so wird ein Ion in Bezug auf die Contractionserscheinungen einer nicht ionisirten Molekel gleichwerthig. Auch jedes Gramm-Ion ²⁾ bewirkt daher eine Contraction des Wassers = 13.5 ccm.

Ist die Anzahl Ionenäquivalente, in welche eine Molekel zerfällt, = k , ist γ der aus dem Leitvermögen etc. abgeleitete Ionisationsgrad, so ist demnach die Contraction pro Gramm-Molekel eines beliebigen ionisirten oder nicht ionisirten Stoffes

$$c = 13.5[1 + (k - 1)\gamma].$$

Diese Gleichung gestattet auch, wie man erkennt, aus der Molekularcontraction oder dem spec. Gewichte einer Lösung annähernd den Ionisationsgrad eines Stoffes abzuleiten.

Es würde sich hier um eine Methode handeln, welche alle anderen an Einfachheit übertrifft; ob auch an Genauigkeit, muss erst entschieden werden.

Der Satz, welcher besagt, dass eine gleiche Anzahl Molekeln oder Ionen in Lösung eine gleiche Contraction hervorbringen, fordert zu einer Parallele zu dem Satze von Avogadro-van't Hoff, sowie dem elektrolytischen Gesetze von Faraday geradezu heraus.

Es wird eine meiner vornehmlichsten Aufgaben sein, die Verhältnisse nach dieser Richtung klarzustellen, denn, wenn meine an anderer

¹⁾ Diese Berichte 25, 2989.

²⁾ Ob für mehrwerthige Ionen die Valenz in Rechnung zu ziehen ist, ist noch eine nicht mit Sicherheit entschiedene Frage.

Stelle ¹⁾ bereits angedeuteten Vermuthungen richtig sind, so würde die Theorie der Lösung, so wie dieselbe jetzt von der Mehrzahl der Fachgenossen angenommen ist, eine ganz wesentliche Umgestaltung erfahren.

In einer umfangreichen Abhandlung, welche demnächst in den Ann. d. Chem. erscheinen wird, habe ich aus den verdünnten wässrigen Lösungen die wichtigsten Atomconstanten der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente abgeleitet.

Es hat sich dabei Dasselbe ergeben, was ich für die anorganischen Verbindungen nachwies: nämlich, dass die für die homogenen Verbindungen von anderen Seiten gefundenen Regelmässigkeiten für die verdünnten Lösungen, wegen der Ausschliessung der Association, eine weit gesetzmässigere Gestalt annehmen.

Die folgende Tabelle enthält die von mir gefundenen Volumconstanten:

	ccm
Molekularcontraction in Wasser	13.5
Molekulare Dilatationsconstante } bei 15°	12.4
Kohlenstoff	9.9
Wasserstoff, Natrium	3.1
Hydroxylsauerstoff	2.3 bzw. 0.4
Carbonylsauerstoff ²⁾	5.5
Schwefel (Sulfhydryl- und Carbonyl-)	15.5
Schwefel (Sauerstoffschwefel)	ca. 10—11.5
Chlor	13.2
Brom	13.2
Jod	13.2
Cyan	13.2
Dreiwertiger Stickstoff (Amine, Imide, Ringe)	1.5
Fünfwertiger Stickstoff (Ammonium, Ringammonium)	ca. 10.7
Stickstoff in Nitroverbindungen	ca. 8.5—10.7
Phosphor (Phosphine u. s. w.)	ca. 17
Phosphor (Phosphonium)	ca. 28.5
Ringdecrement: Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenantren, Hexamethylen für jeden Ring	8.1

Die Elemente Chlor, Brom und Jod sowie das Cyan haben demnach gleiches Volumen³⁾. Dreiwertiger und fünfwertiger Stickstoff sind ganz wesentlich durch ihr Volumen unterschieden. Die sogenannte Doppelbindung und dreifache Bindung des Kohlenstoffs zeigen keinen nachweisbaren Einfluss auf das Atomvolumen des Kohlenstoffs. Mit der Bildung der meisten Ringe ist eine Volumenverkleinerung verbunden.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 330 u. f.

²⁾ Dies ist auch der Werth für den sogenannten Aethersauerstoff.

³⁾ Nachgewiesen wurde dies zunächst nur für die monohalogenirten Fettsäuren, sowie für Chlor und Cyan auch für die monohalogenirten Alkyle.

Jedem Ring entspricht ein bestimmtes Decrement. Das Decrement für den Benzolring ist $= 8.1$ Einheit im Mittel¹⁾. Für den Hydroxylsauerstoff wurden 2 Werthe erhalten.

2.3 ist der normale Werth für ein alleinstehendes Hydroxylsauerstoffatom. Ist aber am benachbarten Kohlenstoffatom bereits ein Hydroxylsauerstoffatom, vorhanden, oder an demselben Kohlenstoffatom ein Carbonylsauerstoffatom, so erfährt der Hydroxylsauerstoff eine Volumverkleinerung, und sein Volumen beträgt im Mittel 0.4 Einheiten²⁾.

Das Molekularvolumen ist daher keine rein additive Eigenschaft, auch constitutive und configurative Einflüsse, wenn auch nur secundärer Natur, machen sich geltend.

Vergleiche die Ergebnisse über Ortsisomerie in der aromatischen Reihe, sowie über Cis- und Transisomerie in meiner citirten ausführlichen Abhandlung.

Besonders bemerkenswerth ist die von mir mit dem Namen »molekulare Dilatationsconstante« (Molekulardilatation) bezeichnete neue, und von keinem der bisherigen Bearbeiter des Volumgebietes beachtete Constante.

Das Molekularvolumen einer Verbindung ist nicht, wie bisher angenommen wurde, gleich der Summe der Atomvolumina, sondern es tritt eine für alle, — nicht nur organische — Stoffe, gleich grosse Constante hinzu.

Bei der Bildung eines beliebigen Moleküls aus den Atomen findet stets eine Dilatation statt. Die molekulare Dilatation ist für alle Stoffe gleich oder annähernd gleich gross. Dieselbe ist bei 15° für das molekulare Lösungsvolumen in wässriger Lösung $= 12.4$ ccm pro Gramm-Molekulargewicht, für das Molekularvolumen $= 12.4 + 13.5 = 25.9$ ccm.

Ueber die weiteren Folgerungen aus diesem Satze vergl. gleichfalls die ausführliche Abhandlung.

Die folgende Tabelle enthält für eine grössere Anzahl von Verbindungen³⁾ unter beob. die molekularen Lösungsvolumina für verdünnte wässrige Lösungen, unter ber. das mit Hilfe der Atom-

¹⁾ In meiner vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 28, 412) war das Decrement aus dem spec. Gewicht der Benzolkohlenwasserstoffe $= 12.8$ abgeleitet worden. Die grosse Correctur erklärt sich vermuthlich daraus, dass jeder Benzolring auch eine annähernd gleiche Vergrösserung des Associationsfactors herbeiführt, die dem Betrage von $12.8 - 8.1$ Einheiten entspricht.

²⁾ So ist beispielsweise der Raum für den Sauerstoff im Aethylalkohol $= 2.3$ ccm zu setzen, dagegen für das zweite Sauerstoffatom im Glycol oder den Hydroxylsauerstoff in der Essigsäure $= 0.4$.

³⁾ vergl. die angekündigte ausführliche Mittheilung.

constanten und der molekularen Dilatationsconstante berechnete molekulare Lösungsvolumen. d bezeichnet die Differenz.

	beob.	ber.	d
Ameisensäure, CH_2O_2	34.5	34.4	+ 0.1
Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	51.0	50.5	+ 0.5
Propionsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	66.7	66.6	+ 0.1
Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	82.6	82.7	- 0.1
Isobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	83.6	82.7	+ 0.9
Valeriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	100.0	98.8	+ 1.2
Isovaleriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	100.0	98.8	+ 1.2
Isocrotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	76.6	76.6	± 0.0
Crotonsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	76.4	76.6	- 0.2
Tetrolsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	69.1	70.3	- 1.2
Milchsäure, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	69.4	68.9	+ 0.5
Oxyisobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	85.8	85.0	+ 0.8
Chloressigsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$	60.4	60.6	- 0.2
Cyanessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CNO}_2$	60.4	60.6	- 0.2
Methylacetat, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	71.7	71.7	± 0.0
Aethylacetat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.1	87.8	+ 0.3
Methylpropionat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	87.8	87.8	± 0.0
Propylformiat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.6	87.8	+ 0.8
Propylacetat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	105.0	103.9	+ 1.1
Aethylpropionat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	104.4	103.9	+ 0.5
Allylacetat, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	98.0	97.7	+ 0.3
Aethylacetacetat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$	117.5	119.3	- 1.8
Methylalkohol, CH_4O	37.0	37.0	± 0.0
Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	52.8	53.1	- 0.3
Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	68.9	69.2	- 0.3
Isopropylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	68.7	69.2	- 0.5
Isobutylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	84.8	85.3	- 0.5
Isoamylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	101.6	101.4	+ 0.2
Dimethyläthylcarbinol, $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	99.5	101.4	- 1.9
Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	63.3	63.0	+ 0.3
Aethylenalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	54.2	53.5	+ 0.7
Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	68.9	70.0	- 1.1
Erythrit, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$	86.7	86.5	+ 0.2
Mannit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	116.7	119.5	- 2.8
α -Glycooctit, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8$	151.9	152.5	- 0.6
Xylose, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	95.6	96.8	- 1.2
Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	111.4	113.3	- 1.9
Lävulose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	110.2	113.3	- 3.1
Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	208.7	208.9	- 0.2
Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	66.6	66.2	+ 0.4
Acetonitril, CH_3CN	46.2	44.8	+ 1.4
Acetamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	54.8	54.7	+ 0.1
Harnstoff, CON_2H_4	43.1	43.2	- 0.1
Sulfoharnstoff, CSN_2H_4	53.6	53.2	+ 0.4
Aethylmercaptan, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	66.7	66.3	+ 0.4

	beob.	ber.	d
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	86.7	87.6	— 0.9
Propylamin, C_3H_9N	71.2	71.5	— 0.3
Allylamin, C_3H_7N	65.6	65.3	+ 0.3
Anilin, C_6H_7N	88.8	86.9	+ 1.9
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	66.8	66.3	+ 0.5
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$	81.8	82.4	— 0.6
Diglycolsäure, $C_4H_6O_5$	88.2	87.9	+ 0.3
Citronensäure, $C_6H_8O_7$	113.0	115.1	— 2.1
Phenol, C_6H_6O	84.3	84.6	— 0.3
Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$	85.4	85.0	+ 0.4
Resorcin, $C_6H_6O_2$	88.4	86.9	+ 0.5
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$	87.1	86.9	+ 0.2
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$	85.6	85.4	+ 0.2
Phloroglucin, $C_6H_6O_3$	89.4	89.2	+ 0.2
<i>o</i> -Kresol, C_7H_8O	99.7	100.7	— 1.0
<i>m</i> -Kresol, C_7H_8O	101.1	100.7	+ 0.4
<i>p</i> -Kresol, C_7H_8O	101.0	100.7	+ 0.3
Quercit, $C_6H_{12}O_5$	105.3	104.8	+ 0.5
Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$	120.8	120.2	+ 0.6
Gallussäure, $C_7H_6O_5$	98.6	101.2	— 2.6
Allozimmtsäure, $C_9H_8O_2$	122.8	120.9	+ 1.9

Die Tabelle lehrt, dass die Abweichungen der berechneten und beobachteten Werthe meist weniger als eine Einheit betragen. Nur in seltenen Fällen beträgt die Differenz 2—3 Einheiten, und auch hier wird diese Abweichung zweifellos, soweit dieselbe nicht auf Beobachtungsfehlern beruht, noch verringert, sobald man gelernt hat, gewissen kleinen constitutiven und configurativen Nebeneinflüssen Rechnung zu tragen.

Ebenso gut stimmt Beobachtung und Berechnung überein für mehr als 50 untersuchte Natriumsalze, sowie eine grössere Anzahl mehr oder weniger ionisirte Säuren und Basen, sobald man mit Hülfe der Constante der Molekularcontraction den Ionisationsgrad in Rechnung zieht.

Die hier veröffentlichten Volumconstanten sind in erster Linie bemerkenswerth nach den folgenden Richtungen:

1. Zur Bestimmung von Lösungsconcentrationen sowie zur Prüfung des Reinheitsgrades einer Substanz. Das specifische Gewicht vermag hiernach in Bezug auf die Reinheit einer Substanz vielfach mehr zu entscheiden als andere physikalische Constanten, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. w.

2. Zur Entscheidung von Constitutions- und Configurationsfragen:

Vornehmlich handelt es sich hierbei um die folgenden Schlüsse:

a) Unterscheidung von Hydroxyl- und Carbonylsauerstoff.
Relative Stellung der Sauerstoffatome.

- 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.