

Auerbach und Borries zeigen wird, wesentlich vereinfachen. Für die indirekte Bestimmung der Trockenmasse aus der Dichte der Honiglösung haben Fiehe und Stegmüller eine recht genaue Formel angegeben. Aber auch dieses Verfahren, das ja immerhin noch eine Reihe von Wägungen erfordert, läßt sich durch ein viel bequemerer ersetzen, das auf der refraktometrischen Untersuchung des geschmolzenen, unverdünnten Kunsthonigs beruht. Die experimentellen und rechnerischen Grundlagen für diese Methode haben Fr. Auerbach und G. Borries zum Teil schon veröffentlicht<sup>13)</sup>, zum Teil werden sie in der oben erwähnten Arbeit niedergelegt werden.

So ist zu hoffen, daß mit der weiteren Ausgestaltung und Verfeinerung der Honiganalyse dem praktischen Nahrungsmittelchemiker immer bessere Waffen in die Hand gegeben werden, um Verfälschungen jener köstlichen Erzeugnisse der Blumen und Bienen, aber auch des für weite Kreise allein erschwinglichen Brotaufstrichs wirksam zu bekämpfen.

## Über den Wert der Kryoskopie für lacktechnische Untersuchungen.

Von JOHANNES SCHEIBER und OTTO NOUVEL.

Labor. f. angew. Chemie u. Pharm. d. Univ. Leipzig.

Die Anwendung kryoskopischer bzw. ebullioskopischer Methoden auf Stoffgemische erlaubt zwar keine Ableitung von Molekulargewichten im üblichen Sinne, gewährt aber doch vielfach Einblicke in die Zustandsänderungen eines Systems, die auf andere Weise nicht oder nur sehr schwierig zu erhalten sind. Dies gilt insbesondere bei lacktechnischen Rohstoffen, also Ölen oder Harzen, sowie bei deren Kombinationen, die als Lackbasen bekannt sind und technisch im größten Maßstabe hergestellt werden. Obwohl natürlich die chemische Natur der betreffenden Rohstoffe bis zum gewissen Grade bekannt ist, so bieten doch die Vorgänge beim Verkochen von Ölen, beim Verschmelzen von Ölen mit Harzen usw. so viele dunkle Punkte, welche gewöhnlicher Forschung vorläufig verschlossen geblieben sind, daß jede neue Erkenntnis von Wert ist, zumal wenn sie zugleich eine Methodik voraussetzt, welche leichte Anwendbarkeit mit relativ sicheren Ergebnissen zu vereinen gestattet.

Daß die in üblicher Weise zu ermittelnden Änderungen von Gefrier- oder Siedepunkten, für deren Feststellung die bewährte Beckmannsche Apparatur verfügbar ist, zu den speziell für Lösung gewisser lacktechnischer Probleme geeigneten Methoden zu rechnen sind, soll im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden. Wenn hierbei zunächst kryoskopische Messungen in den Vordergrund treten, so hängt dies lediglich mit den gewählten Versuchsbedingungen zusammen. Daß an sich auch ebullioskopische Verfahren brauchbar sind, insbesondere auch bei den Lösungen der Lackbasen in geeigneten Verdünnungen, den sogenannten Lacken, wird später in einer besonderen Publikation gezeigt werden.

### 1. Standöl-Kontrolle.

Unter Standöl versteht man bekanntlich ein durch Erhitzen eingedicktes Leinöl. Die Ursache der Verdickung beruht in erster Linie auf Polymerisationen der ungesättigten Komplexe<sup>1)</sup>. Weiterhin spielen oxydative<sup>2)</sup> und hydrolytische Einflüsse<sup>3)</sup> eine Rolle. Ist nun schon das Leinöl selbst kein Individuum, außerdem noch nicht einmal eine echte Lösung verschiedener Stoffe, sondern ein flüssiges Kolloid, so ist klar, daß, zusammen mit den beim Erhitzen stattfindenden Umsetzungen, im Standöl ein mehr oder weniger kompliziertes Stoffgemisch vorliegen wird.

Die für die Herstellung von Standöl erforderlichen Temperaturen liegen bei etwa 300° C. Noch bei 280° C ist die Reaktion ziemlich träge. Andererseits darf man aber auch nicht erheblich über 300° C erhitzen, da ungefähr bei 315° C, bisweilen noch eher, andererseits aber auch gelegentlich erst später, eine sehr heftige Reaktion einsetzt, welche die Temperatur bis zur Entzündung zu steigern vermag.

Während es nun die technischen Einrichtungen bei einiger Vorsicht mittels elektrischer Temperaturkontrolle erlauben, die Temperatur unter einer gefahrdrohenden Höhe zu halten, besteht insofern eine sehr erhebliche Fabrikationsschwierigkeit, als das Ende der Reaktion kaum zu erkennen ist. In der Praxis behilft man sich mit Zähigkeitsprüfungen rohester Art (Fadenbildung zwischen den Fingern usw.). Wenngleich nun auch der Sieder durch langjährige Übung seine Sude überraschend gut zu beurteilen versteht, so kann

er gewisse Ungleichmäßigkeiten doch nicht vermeiden. Außerdem ist bei Verarbeitung jeder neuen Ölpattie mit Fehlergebnissen zu rechnen.

Analytische Kontrollen irgendwelcher Art kommen für die Praxis nicht in Betracht, da sie entweder keine hinreichenden Anhaltspunkte liefern oder für ihre Durchführung zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Wohl aber hat sich eine Kontrolle des „Molekulargewichtes“ als brauchbar erwiesen.

Versuche nach dieser Richtung hin sind nicht neu. So hat bereits Normann kryoskopische Bestimmungen von Leinöl in Benzol mitgeteilt, gelangte aber nicht zu befriedigenden Ergebnissen<sup>4)</sup>. Ferner hat Fokin<sup>5)</sup> über Versuche ähnlicher Art berichtet. Die besten Resultate erhielten indes Seaton und Sawyer<sup>6)</sup>, welche gereinigte Stearinsäure als Solvens vorschlugen. Die Zahlen dieser Forscher decken sich mit den unsrigen, welche mit Naphthalin gewonnen worden sind, das sich als besonders geeignet erwies.

Wie zu erwarten, besteht zwischen der Viskosität eines Standöles und seinem mittleren Molekulargewicht keine Parallelität. Vielmehr ist es erforderlich, was übrigens in jeder gut geleiteten Lackfabrik als selbstverständlich erachtet wird, von jeder Ölpattie eine Probe zu einem Standöl gewünschter Beschaffenheit zu verkochen und dann an diesem die als Charakteristikum zu benutzende mittlere Molekulargröße zu ermitteln, die dann für diese Ölpattie zugrunde gelegt wird. Die Durchführung der Bestimmung selbst bietet keine Schwierigkeiten und kann daher als laufende Kontrollprobe dienen. Die Werte sind gut reproduzierbar.

Die nachfolgenden Zahlen sollen zeigen, daß bei Ölen verschiedener Beschaffenheit der „innere“ Gang der Reaktion ein unterschiedlicher ist, indem trotz anscheinend gleicher äußerer Beschaffenheit, die mehr als Zeitcharakteristikum anzusehen sein wird, die mittleren Molekulargewichte erheblich voneinander abweichen. Außerdem lassen die Zahlen erkennen, daß sich der Polymerisationseffekt bei 200° C selbst nach mehreren Stunden noch nicht einzustellen beginnt.

Untersucht wurden frisches (1) und gelagertes (2) gewöhnliches Leinöl. Die Werte sind das Mittel dreier Einzelbestimmungen.

	(1)	(2)
Unerhitzte Öle	781	751
6 h/200° C	784	702
3 h/300° C	1168	917
6 h/300° C	1492	1128

Bei dem Öl (2) machen sich deutlich hydrolysierende Einflüsse bemerkbar. Erwähnt sei, daß die Zahlen von Seaton und Sawyer für unerhitztes Öl im Mittel 745, für während zwei Stunden auf 315,5° C erhitztes Öl 1237 betragen.

Außer Naphthalin wurde auch noch Tetrachlorkohlenstoff als Solvens benutzt. Die erhaltenen Ziffern sind annähernd die gleichen; indes war die Thermometereinstellung keine sehr schnelle, so daß das kryoskopische Verfahren vorzuziehen ist.

Die Methode hat sich besonders dann als wertvoll erwiesen, wenn es sich um die Herstellung eines Standöles in Gegenwart anderer Stoffe handelt, wie dies bei Bereitung verschiedener hochwertiger Speziallacke erforderlich ist. Sie leistet auch gute Dienste bei Herstellung von Holzölstandöl, das besonders diffizil zu behandeln ist. Näheres mitzuteilen verbietet sich aus Gründen der Geheimhaltung.

### 2. Untersuchungen über Öl-Lacke.

Die Bereitung von Öl-Lacken erfolgt in der Weise, daß man ein Öl, z. B. Leinöl, mit Harzen wie Kolophonium oder Kopalen zusammenschmilzt und die Schmelze mit passenden Verdünnungen streichfähig macht. Außerdem werden noch sogenannte Sikkative zugefügt.

Es hat sich nun schon lange zwischen den Kolophonium-Leinöl-Lacken und Kopal-Leinöl-Lacken insofern ein sehr erheblicher Unterschied in der Praxis ergeben, als, abgesehen von anderem, die notwendige Lagerzeit der ersteren eine viel geringere ist als die der letzteren. Über die Ursache hierfür bestanden zwar Vermutungen, die aber bislang jeder positiven Unterlage entbehrten. Weiterhin hatte sich auch gezeigt, daß unter den Kopalen sich insofern Unterschiede zeigten, als manche von ihnen sich gleich gut mit Leinöl wie auch Holzöl verarbeiten lassen, während gerade einer der am häufigsten im Markte befindlichen Kopale mischbarer Art, der gerade jetzt besondere Bedeutung erlangen sollte, der Borneo-Kauri, die auf ihn gesetzten Hoffnungen nicht erfüllte und z. B. dem erheblich geringer bewerteten Pontianak-Kopal speziell in Kombination mit Leinöl ganz wesentlich nachstand.

Eine auf kryoskopischer Grundlage durchgeführte Untersuchung hat die Ursachen für diese rätselhaften Erscheinungen hinreichend

<sup>13)</sup> Fr. Auerbach u. G. Borries, Die Bestimmung der Trockenmasse von Kunsthonig mit dem Refraktometer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, 43, 297 [1922].

<sup>1)</sup> Fahrion, Trocknende Öle, 1911, S. 106/34. <sup>2)</sup> ebenda.

<sup>3)</sup> Coffey, Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, 19.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 31, 211 [1907].

<sup>5)</sup> Journ. Russ. Phys. Ges. 39, 310 [1907].

<sup>6)</sup> Zentr. 1, 576 [1918].

aufzuklären erlaubt. Es hat sich nämlich ergeben, daß die Kombinationen Kolophonium/Leinöl als einfache Lösungen zu bewerten sind, während die Kombinationen Kopal/Leinöl, mit Ausnahme des Borneo-Kauri, mindestens bis zum gewissen Grade, Verbindungen der Komponenten darstellen. Der Borneo-Kauri hingegen gibt wieder lediglich eine Lösung. Damit ist das Verhalten der verschiedenen Lacke vollkommen klar. Die Reifung der Kolophoniumlacke ist deshalb eine so kurze, weil das Öl seine ursprüngliche Beschaffenheit beibehalten hat; das gleiche gilt für den Borneo-Kauri-Lack. Hingegen liegt in den „echten“ Kopallacken eine besondere Verbindung von Kopal mit Öl vor, die sich naturgemäß unter anderm auch in der Reifung besonders verhalten wird, und zwar infolge wahrscheinlicher Absättigung gewisser reaktiver Gruppen im verzögernden Sinne.

Es mag gleich bemerkt werden, daß die eben skizzierten Verhältnisse bei Holzöl-Lacken nicht gelten. Hier liegen besondere Bedingungen vor, die noch Gegenstand der Untersuchung sind.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst die mittleren Molekulargewichte der Komponenten für sich unter den bei der Lackbereitung gewählten Bedingungen kontrolliert wurden. Ein Vergleich der für die Einzelkomponenten erhaltenen Zahlen mit den bei den Gemischen festgestellten Werten gestattete dann ohne weiteres eine Beurteilung des eventuellen Effektes.

Als Lösungsmittel wurde Naphthalin benutzt. Die Versuchstemperatur betrug durchweg 280 ° C.

#### a) Versuche mit Kolophonium.

Komponente	Erhitzungsdauer	gef. mittl. Molekulargewicht
Deutsches Harz	3 h/280 ° C	439
	6 h/280 ° C	406
Franz. Harz AA	3 h/280 ° C	415
	6 h/280 ° C	384
Amer. Harz G	3 h/280 ° C	456
	6 h/280 ° C	434
Leinöl (1)	3 h/280 ° C	910
	6 h/280 ° C	1137

Gemische	Erhitzungsdauer	gef. Werte	ber. Werte	Differenz
Deutsches Harz/	3 h/280 ° C	722	674	+ 48
Leinöl (1); 1 : 1	6 h/280 ° C	815	772	+ 43
Franz. Harz/	3 h/280 ° C	711	662	+ 49
Leinöl (1); 1 : 1	6 h/280 ° C	761	761	0
Amer. Harz/	3 h/280 ° C	660	683	- 23
Leinöl (1); 1 : 1	6 h/280 ° C	735	786	- 51

Die gefundenen Differenzen sind einmal gegenüber den absoluten Zahlenwerten sehr gering, außerdem im Vorzeichen wechselnd. Sie dokumentieren sich dadurch als Versuchsfehler.

Tatsächlich ergab denn auch eine unter besonders sorgfältigen Bedingungen durchgeführte Versuchsreihe mit amerikanischem Kolophonium WW und Lackleinöl unter weitgehender Variation des Komponentenverhältnisses eine fast völlige Übereinstimmung in den berechneten und den gefundenen Ziffernwerten, so daß an der Tatsache einer bloßen Lösung von Harz in Öl nicht zu zweifeln ist. Bemerkte sei, daß bei dieser Serie auf Vermeidung einer thermischen Nachwirkung besonders geachtet wurde<sup>7)</sup>.

Ansatz	Erhitzungsdauer	gef. Werte	ber. Werte	Differenz
Amer. Harz WW	1 h/280 ° C			
	2 h/280 ° C	483		
	3 h/280 ° C			
Lackleinöl	1 h/280 ° C	782		
	2 h/280 ° C	886		
	3 h/280 ° C	998		
4 Teile Harz/	1 h/280 ° C	604	583	+ 21
2 Teile Öl	2 h/280 ° C	643	618	+ 25
	3 h/280 ° C	675	655	+ 20
4 Teile Harz/	1 h/280 ° C	625	611	+ 14
3 Teile Öl	2 h/280 ° C	665	656	+ 9
	3 h/280 ° C	691	704	- 13
4 Teile Harz/	1 h/280 ° C	660	633	+ 27
4 Teile Öl	2 h/280 ° C	693	685	+ 8
	3 h/280 ° C	723	741	- 18
3 Teile Harz/	1 h/280 ° C	661	654	+ 7
4 Teile Öl	2 h/280 ° C	727	713	+ 14
	3 h/280 ° C	788	778	+ 10
2 Teile Harz/	1 h/280 ° C	711	682	+ 29
4 Teile Öl	2 h/280 ° C	755	752	+ 3
	3 h/280 ° C	801	827	- 26

Hiernach dürfte der Mangel einer Verbindungsfähigkeit von Kolophonium mit Leinöl feststehen.

#### b) Versuche mit Kopalen.

Die Kopale mußten entsprechend ihrer Eigenart erst „abgeschmolzen“ werden, da sie sich sonst nicht zu lösen vermögen. Dies geschah bei den hierfür üblichen Temperaturen von etwa 300 ° C und höher. Trotz dieses anscheinend gewaltsamen Eingriffes erwiesen sich indes die mittleren Molekulargewichte bei weiter fortgesetztem Erhitzen bei 325 ° C und 280 ° C als bemerkenswert konstant. In Betracht kommen hier nur die Werte für 280 ° C.

Komponente	Erhitzungsdauer	gef. mittl. Molekulargewicht
Madagaskar-Kopal	3 h/280 ° C	636
	6 h/280 ° C	582
Kauri-Kopal	3 h/280 ° C	554
	6 h/280 ° C	525
Pontianak-Kopal	3 h/280 ° C	519
	6 h/280 ° C	518
Kongo-Kopal	3 h/280 ° C	730
	6 h/280 ° C	731
Borneo-Kauri	3 h/280 ° C	553
	6 h/280 ° C	541
Leinöl (2)	3 h/280 ° C	848
	6 h/280 ° C	1103

Gemische	Erhitzungsdauer	gef. Werte	ber. Werte	Differenz
Madagaskar/	3 h/280 ° C	918	742	+ 176 !
Leinöl (2); 1 : 1	6 h/280 ° C	993	843	+ 150
Kaurikopal/	3 h/280 ° C	861	701	+ 160 !
Leinöl (2); 1 : 1	6 h/280 ° C	1057	815	+ 242 !!
Pontianak/	3 h/280 ° C	792	683	+ 109
Leinöl (2); 1 : 1	6 h/280 ° C	1012	811	+ 201 !!
Kongokopal/	3 h/280 ° C	876	789	+ 87
Leinöl (2); 1 : 1	6 h/280 ° C	1028	917	+ 111 !
Borneo-Kauri/	3 h/280 ° C	654	700	- 46 ?
Leinöl (2); 1 : 1	6 h/280 ° C	773	822	- 49 ?

Es ergibt sich also bei den ersten vier Kopalen nicht nur eine sehr erhebliche Verschiedenheit gegenüber den Kombinationen von Kolophonium mit Leinöl, sondern auch eine auffällige Abweichung gegenüber dem Borneo-Kauri, der sich vollkommen den Kolophoniumharzen zur Seite stellt. Tatsächlich sind die für diesen „Kopal“ erhaltenen Werte den für speziell amerikanisches Harz mitgeteilten durchaus analog.

Hingewiesen sei für die „echten“ Kopale auf die Zunahmen in den Differenzen bei längerem Erhitzen. Es steht dies mit der Erwartung vollkommen im Einklang, da die „Ölaufnahme“ ein Zeitphänomen ist. Daß, beurteilt nach den ziffernmäßigen Ergebnissen, der Kauri (echter Neuseeländer) weit voransteht, stimmt mit der besonders leichten Ölaufnahme gerade dieses Kopals völlig überein. Die Zahlen für den Madagaskar sind wahrscheinlich etwas zu niedrig, was auf die gewählte Versuchstemperatur zurückzuführen ist. In der Praxis verkocht man gerade Madagaskar mit dem Öl bei Temperaturen erheblich über 300 ° C; das gleiche gilt für Kongo.

Speziell für den Kongokopal ist außerdem unter Benutzung feinsten Lackleinöls noch eine Versuchsserie unter Innehaltung verschiedener Komponentenverhältnisse zur Durchführung gebracht. Hierbei zeigt sich die Ölaufnahmefähigkeit besonders deutlich, insbesondere auch in ihrer Abhängigkeit von der Zeitdauer der Reaktion und der Menge des vorhandenen Öles. Es liegt also unbedingt eine reguläre Umsetzung vor, welche bei Kolophoniumsorten trotz Innehaltung durchaus analoger Bedingungen nicht zu beobachten ist, also den Unterschied zwischen „echtem“ Kopal einerseits, Kolophoniumharz andererseits besonders deutlich erkennen läßt.

Ansatz	Erhitzungsdauer	gef. Wert	ber. Wert	Differenz
Kongo, elected	1 h/280 ° C			
	2 h/280 ° C	793		
	3 h/280 ° C			
Lackleinöl	1 h/280 ° C	782		
	2 h/280 ° C	886		
	3 h/280 ° C	998		
4 Teile Kongo/	1 h/280 ° C	825	789	+ 36
2 Teile Öl	2 h/280 ° C	901	824	+ 77
	3 h/280 ° C	988	861	+ 127
4 Teile Kongo/	1 h/280 ° C	862	788	+ 74
3 Teile Öl	2 h/280 ° C	938	833	+ 105
	3 h/280 ° C	1003	881	+ 122
4 Teile Kongo/	1 h/280 ° C	869	788	+ 81
4 Teile Öl	2 h/280 ° C	946	840	+ 106
	3 h/280 ° C	1009	896	+ 113

<sup>7)</sup> v. Auwers, Ztschr. f. phys. Chem. 18, 516 [1895].

Ansatz	Erhitzungsdauer	gef. Wert	ber. Wert	Differenz
	1 h/280 °C	897	787	+ 110
3 Teile Kongo/	2 h/280 °C	983	846	+ 137
4 Teile Öl	3 h/280 °C	1033	910	+ 123
	1 h/280 °C	934	786	+ 148
2 Teile Kongo/	2 h/280 °C	1029	855	+ 174
4 Teile Öl	3 h/280 °C	1124	930	+ 194

Auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Praxis der Öl-Lackbereitung kann aus naheliegenden Gründen nicht weiter eingegangen werden. Es kann aber immerhin als bemerkenswertes Resultat der im Grunde genommen sehr einfachen Versuche angesehen werden, daß eine so alte Technik wie die Lackindustrie aus ihnen zu profitieren vermochte, was zu weiteren Forschungen solcher Art nur anregen kann.

Zum Schluß erfüllen wir noch die angenehme Pflicht, der Lackfabrik Hermann Frenkel in Leipzig-Mölkau für bereitwillige Überlassung wertvoller Rohstoffe unseren Dank zum Ausdruck zu bringen.

## Das Molargewicht.

Von OTTO LIESCHE, Seelze b. Hannover.

Das Beckmann-Thermometer und die Beckmannschen Methoden zur Bestimmung des Molargewichtes gelöster Stoffe haben den Namen des Mannes, dessen Lebenswerk seine Schüler an seinem siebzigsten Geburtstag dankbar anerkennen und den Fachgenossen in würdige Erinnerung bringen wollen, schon seit mehr als dreißig Jahren in die wissenschaftlichen Kreise aller Nationen getragen.

Merkwürdig und bezeichnend für die Vielseitigkeit der geistigen und praktischen Betätigung des Jubilars ist es, daß das Wesen seines anderen, weltberühmt gewordenen Erfolges, der Beckmannschen Umlagerung, hiervon grundverschieden ist.

Auf der einen Seite, bei den Molargewichtsbestimmungen, hat es sich darum gehandelt, den großen erkenntnistheoretischen Fortschritt, den uns die Entdeckung des osmotischen Druckes und die darauf begründete Lösungstheorie gebracht haben, der alltäglichen Praxis des Laboratoriums nutzbar zu machen. In minutiöser Konstruktions- und Erfindertätigkeit wurden physikalische Apparate und Methoden gefunden, in ausdauernder Geduld ständig vervollkommen und vereinfacht. Auch in der Hand des Chemikers ohne große Beherrschung physikalischer Technik arbeiten die Methoden so präzise, daß sie jene ideale Theorie an vielen Tausenden von Stoffen bewährten und dadurch diesen Stoffen ihren Platz in dem umfassenden System der Hunderttausende sicherstellten.

Auf der anderen Seite, bei der Beckmannschen Umlagerung, haben wir eine ausgesprochen chemische Entdeckung, entstanden durch intuitiv richtig gewählte Bedingungen und durch glückliche Beobachtung an sich einfacher chemischer Versuche. Die Bedeutung der Beckmannschen Umlagerung hatte zunächst scheinbar nur engere Grenzen. Die noch ungeklärte Isomerie der Oxime kehrte in den Umlagerungsprodukten als leicht zu erkennende Stellungsisomerie wieder, wodurch Rückschlüsse auf die Konstitution der Oxime ermöglicht wurden. Gerade in den letzten Jahren ist die Beckmannsche Umlagerung wieder in den Vordergrund des Interesses getreten, einmal dadurch, daß ihr eingehenderes Studium zu einer Umkehrung der bisherigen Auffassung der Cis-Trans-Isomerie der Oxime zu führen scheint, sodann durch den Vergleich mit anderen bekannten Umlagerungsreaktionen, bei denen Atome oder Radikale ihre Bindestelle im Molekül wechseln. Auch die Beckmannsche Umlagerung scheint mit dazu berufen zu sein, von der chemisch-experimentellen Seite her in das Dunkel der Valenzbindung und Valenzlösung weiter vorzudringen, in das von der anderen Seite her physikalische Forschung und Theorie starke Schlaglichter entgegenwerfen.

So führt uns die Beckmannsche Umlagerung auf die allerneuesten noch der Lösung harrenden Probleme chemischer und physikalischer Forschung, während die Molargewichtsbestimmungen uns zunächst zurückführen auf einen der festest gefügten Grundpfeiler physikalisch-chemischer Erkenntnis.

Die Beckmannschen Apparate und Methoden zur Molargewichtsbestimmung sind allbekannt; sie bedürfen hier keiner Beschreibung und besonderer Würdigung. Das Verdienst Ernst Beckmanns um die Molargewichtsbestimmung möge aber dadurch gefeiert werden, daß derjenige Schüler, der wohl die meisten Bestimmungen gemeinsam mit dem Meister ausgeführt hat, es versucht, zusammenfassend zu zeigen, worin der tiefere Sinn und die grundlegende Bedeutung des Molargewichtes für die chemische Forschung liegen, des Molargewichtes, dessen Bestimmung uns Ernst Beckmann so leicht und bequem gestaltet hat.

Der Begriff des Molargewichtes wurde 1811 von Avogadro geschaffen, seinen Taufnamen hat er erst später erhalten. Er bildet die logische Brücke zwischen Physik und Chemie und beherrscht das Mittelgebiet der physikalischen Chemie. Auf der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik hat W. Nernst sein klassisches Lehrbuch der „Theoretischen Chemie“ in logischer Konsequenz systematisch aufgebaut und damit die beherrschende und verknüpfende Rolle des Molargewichtes ausdrücklich betont.

Denn die Avogadro'sche Regel ist nichts anderes, als die grundlegende Definition des Begriffes „Molargewicht“, und das Molargewicht bedeutet solche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, die bei gleicher Temperatur in dem gleichen Volumen des gleichen Mediums gewisse thermodynamische Wirkungen gleicher Größe äußern.

Diese Wirkungen sind vornehmlich: der äußere Druck im Gaszustand und der osmotische Druck im Zustand verdünnter Lösung. Dem letzteren wiederum proportional sind unter gleichen Bedingungen die Gefrierpunkts erniedrigung und die Siedepunkts erhöhung des Lösungsmittels, welch letztere in den Beckmannschen Apparaten bestimmt werden, um daraus das Molargewicht zu ermitteln.

Die Verschiedenartigkeit der chemischen Stoffe äußert sich hierbei nur in den verschiedenen Massenkonzentrationen, die zur Erzielung gleichgroßer Wirkungen notwendig sind.

Diese Wirkungen könnten folglich dazu dienen, die Mannigfaltigkeit der chemischen Stoffe nach dem einfachen Größenbegriff des Molargewichtes zu ordnen. Insofern beherrscht und verknüpft das Molargewicht tatsächlich die Gesamtheit der chemischen Stoffe, und deshalb hat Wilhelm Ostwald jene Wirkungen, in denen sich das Molargewicht äußert, „kolligative Eigenschaften“ genannt.

Wenn wir das Maß einer kolligativen Eigenschaft, etwa eine beobachtete Gefrierpunkts erniedrigung oder Siedepunkts erhöhung mit  $e$ , die Massenkonzentration des untersuchten, etwa in Lösung befindlichen Stoffes, d. h. sein Gewicht in der Volumeinheit mit  $c$  bezeichnen, so gilt für das Molargewicht  $M$  ganz allgemein die Gleichung:

$$(1) \quad M = K \cdot \frac{c}{e},$$

worin  $K$  eine von der Natur des untersuchten Stoffes unabhängige Konstante, die sogenannte Molargewichtskonstante ist.

Für Gasdruck und osmotischen Druck als kolligative Eigenschaften ist übereinstimmend  $K = R \cdot T$ , d. h. die in der Thermodynamik immer wiederkehrende Arbeitsgröße, die bei der Temperatur  $T = (273 + t)^\circ \text{C}$  dazu gehört, um den für die molare Menge oder ein Mol eines Stoffes eingenommenen Raum entgegen dem äußeren Druck oder dem osmotischen Druck  $p = e$  zu schaffen. Die sogenannte Gaskonstante  $R$  hat den Wärmewert von 1,986 cal.

Für Gefrierpunkts erniedrigung und Siedepunkts erhöhung hat die Molargewichtskonstante  $K$  jeweils verschiedene, von der gewählten Methode und dem gewählten Lösungsmittel abhängige Werte. Für eine große Anzahl von Lösungsmitteln hat Ernst Beckmann selbst diese Konstanten, die „molare Gefrierpunkts erniedrigung“ und die „molare Siedepunkts erhöhung“ bestimmt, und andere haben die Liste vervollständigt.

Hierbei wird die Konzentration  $c$  des gelösten Stoffes, dem praktischen Bedürfnis entsprechend, nicht auf ein bestimmtes Volumen, sondern auf ein bestimmtes Gewicht des Lösungsmittels bezogen, z. B. auf 1000 g Lösungsmittel.

Dann ist  $K$  diejenige „molare“ Gefrierpunkts erniedrigung, bzw. Siedepunkts erhöhung, die durch ein Mol des gelösten Stoffes in 1000 g Lösungsmittel bedingt würde, wenn die idealen Grenzwerte bis zu dieser Konzentration streng gültig wären, d. h. wenn der Bruch  $c/e$  in Gleichung (1) bis zu dieser Konzentration konstant bleiben würde.

In Wahrheit jedoch bleibt die Größe der kolligativen Eigenschaft  $e$  meist hinter der gleichzeitig anwachsenden Konzentration  $c$  verhältnismäßig zurück; der Bruch  $c/e$  wird also mit steigender Konzentration größer.

Wenn nun Gleichung (1) als algebraischer Ausdruck der Avogadro'schen Regel, mithin als Definitionsgleichung für das Molargewicht  $M$  gelten soll, muß ein Anwachsen des Molargewichtes mit der Konzentration gefolgert werden. Umgekehrt sinkt das Molargewicht mit wachsender Verdünnung, um sich einem für unendliche Verdünnung geltenden kleinsten Werte zu nähern, der aus einer Bestimmungsserie am leichtesten graphisch extrapoliert wird.

Unsere Aufmerksamkeit kann sich einmal jenen Änderungen des Molargewichtes mit der Konzentration, sodann dem gekennzeichneten kleinsten Grenzwert zuwenden.

Im ersten Fall begegnen wir dem Interesse des Physiko-Chemikers, im zweiten Fall dem Interesse des analysierenden und synthetisierenden Stoffchemikers.

Die physikalische Chemie führt die Änderung des Molargewichtes mit der Konzentration auf eine Änderung der Molzahl zurück, die