

185. J. Traube: Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. III.

[XIII. Abhandlung¹⁾²⁾.]

(Eingegangen am 2. März.)

Das Molekularvolumen eines Stoffes ist gleich dem Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte $V_m = \frac{m}{s}$, und es ist ferner $= \sum nC + Cov.$, d. h. gleich der Summe der Atomvolumina vermehrt um den Raum, in welchem die Molekel schwingt: dem molekularen Covolumen.

Das molekulare Covolumen war nun — für wässrige Lösungen — eine Constante, und es wurde gezeigt³⁾, dass dieser Umstand hier zu einer einfachen Methode der Molekulargewichtsbestimmung führte.

Gleichzeitig wurde bemerkt, dass auch für die meisten homogenen Flüssigkeiten, insbesondere diejenigen, welche nicht associiren, das molekulare Covolumen annähernd constant $= 24.5 \left(1 + \frac{1}{273}t\right)$ sei⁴⁾, wenn t die Temperatur in Celsiusgraden ist.

War dieses der Fall, und liessen sich die Abweichungen von jenem — Satze von Avogadro für Flüssigkeiten — in hinreichend scharfer Weise formuliren, so war hiermit eine allgemeine Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegeben, welche an Einfachheit alle übrigen Methoden übertraf.

Bisher wurde, soweit es sich um homogene Stoffe handelte, die Brauchbarkeit der Methode nur an den Kohlenwasserstoffen und einigen Säureestern⁵⁾ erwiesen.

Etwa 80 der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe hatten sehr angenähert gleiches Covolumen, sofern man den Einfluss des Benzol-decrements, sowie der Aethylen- und Acetylenbindung in bestimmter Weise berücksichtigte.

¹⁾ Berichtigung. In meiner letzten Mittheilung (diese Berichte 28, 3293) stellte ich die von mir aufgestellte Gleichung $V_m - \sum nC = \text{Const.}$ in Parallele mit der Gleichung von van der Waals $V - b = \text{Const.}$ und bemerkte, dass beide Gleichungen bei gleichen — äusseren — Drucken Gültigkeit hätten. Dies ist nicht der Fall, sondern beide Gleichungen gelten nur bei gleichen — äusseren + inneren — Drucken. Ich komme auf diesen wichtigen Punkt demnächst zurück.

²⁾ Vergl. diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 u. 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292. Z. anorg. Chem. 3, 1 (1892); 8, 12, 77, 323, 338 (1895). Ann. d. Chem. 290, 43 (1896).

³⁾ Diese Berichte 28, 2728. ⁴⁾ Diese Berichte 28, 3298.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 2924, 3296.

Es sind nun inzwischen von mir etwa 2000 der verschiedenartigsten Verbindungen berechnet worden, und wenngleich natürlich darauf verzichtet werden muss, das gesammte Material an dieser Stelle zu veröffentlichen, so habe ich in der folgenden Tabelle eine Anzahl möglichst typischer und verschiedenartiger Verbindungen zusammengestellt, welche zeigen sollen, wie weit der hier aufgestellte Satz sich als gültig erweist.

Als annähernd normal sollen solche Flüssigkeiten zunächst behandelt werden, bei welchen die nach den Gleichungen $V_m = \frac{m}{s}$ und $V_m = \sum nC + Cov.$ berechneten Molekularvolumina — höchstens — um -4 bis $+2$ Einheiten von einander abweichen, die Constanten demnach zwischen den äussersten Grenzen 22 und 28 schwanken.

Als Atomvolumina¹⁾ wurden hierbei diejenigen Werthe berücksichtigt, welche aus dem Studium der wässrigen Lösungen abgeleitet worden waren. Nur für Brom und Jod schien es erwünscht, höhere Werthe zu wählen, als diejenigen, welche sich aus dem Studium wässriger Lösungen monohalogenirter Fettsäuren ergeben hatten. Für Brom setzte ich bei 15° den Werth 17.7, für Jod = 21.4. Das Benzoldecrement²⁾ wurde, entsprechend den Ausführungen diese Ber. 28, 2924, = 13.2 gesetzt, und der Einfluss der Aethylen- und Acetylenbindung berücksichtigt.

Hiernach kann die weitaus grösste Menge sämmtlicher Flüssigkeiten als normal bezeichnet werden, und es lassen sich, wie sich gleich zeigen wird, auch die Abweichungen in bestimmte Regeln kleiden.

r folgenden Tabelle ist m das Molekulargewicht, s das — meist aus Beilstein's Handbuch — von möglichst zuverlässigen Beobachtern entnommene specifische Gewicht, t die Temperatur, V_m beob. das aus m und s berechnete Molekularvolumen, V_m ber. das nach der Gleichung $V_m = \sum nC + Cov.$ berechnete Molekularvolumen, und endlich findet sich unter Cov. der Raum, welcher übrig bleibt, wenn man von dem Molekularvolumen V_m beob. die Summe der Atomvolumina³⁾ abzieht.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2724.

²⁾ Ob es vom theoretischen Standpunkte aus berechtigt ist, für Brom und Jod, sowie das Benzoldecrement und die Doppelbindung obige Werthe zu setzen, oder ob in denselben gewisse Nebenfactors enthalten sind, bleibt künftigen Abhandlungen zu entscheiden vorbehalten. Von dem mich hier leitenden praktischen Gesichtspunkt aus, eine brauchbare Methode der Molekulargewichtsbestimmung zu schaffen, scheint obiges Vorgehen erlaubt.

³⁾ Diese Berichte 28, 2724 und 2924.

Soweit die spec. Gewichte sich auf eine wesentlich von 15° abweichende Temperatur beziehen, wurden auf Grund früherer ¹⁾ Bemerkungen die Correction für das Covolumen sowie die sehr geringen Correctionen an den Atomconstanten, letztere schätzungsweise, angebracht. So ist beispielweise das Volumen der CH₂-Gruppe bei 0° = 16.0 bei 15° = 16.1 gesetzt worden, die übrigen Constanten wurden entsprechend geändert.

| | m | s | t | V _m beob. | V _m ber. | Cov. |
|---|--------|--------|------|-------------------------|------------------------|------|
| Propylchlorid, C ₃ H ₇ Cl | 78.50 | 0.8915 | 17.8 | 88.1 | 90.7 | 23.5 |
| <i>n</i> -Amylchlorid, C ₅ H ₁₁ Cl . . . | 106.51 | 0.8834 | 20 | 120.5 | 123.1 | 23.7 |
| Dimethyläthylcarbinolchlorid, C ₅ H ₁₁ Cl | 106.51 | 0.8708 | 15 | 122.3 | 122.7 | 25.5 |
| Oktylchlorid, C ₈ H ₁₇ Cl | 148.58 | 0.8786 | 15 | 169.1 | 171.0 | 24.0 |
| β -Chlorallylchlorid, C ₃ H ₄ Cl ₂ . . | 110.93 | 1.233 | 17.5 | 90.0 | 92.9 | 23.2 |
| Aethylidenchlorid, C ₂ H ₄ Cl ₂ . . | 98.93 | 1.1743 | 20 | 84.2 | 84.9 | 25.6 |
| 1, 1, 1, 2-Tetrachloräthan, C ₂ H ₂ Cl ₄ | 167.81 | 1.5825 | 0 | 106.0 | 102.7 | 27.8 |
| 1, 1, 2, 2-Tetrachloräthan, C ₂ H ₂ Cl ₄ | 167.81 | 1.6258 | 0 | 103.2 | 102.7 | 25.0 |
| Chloroform, CHCl ₃ | 119.36 | 1.4857 | 20 | 80.4 | 78.9 | 27.8 |
| Benzylchlorid, C ₇ H ₇ Cl | 126.49 | 1.107 | 14 | 114.2 | 116.8 | 23.2 |
| α -Chlornaphtalin, C ₁₀ H ₇ Cl . . . | 162.50 | 1.1881 | 16 | 136.8 | 135.2 | 27.6 |
| Aethylbromid, C ₂ H ₅ Br | 109.00 | 1.4500 | 15 | 75.2 | 78.9 | 22.2 |
| Hexylbromid, C ₆ H ₁₃ Br | 165.16 | 1.1725 | 20 | 140.8 | 143.7 | 23.4 |
| Acetylendibromid, C ₂ H ₂ Br ₂ . . | 185.93 | 2.2714 | 17.5 | 81.8 | 81.6 | 26.3 |
| Bromoform, CHBr ₃ | 252.88 | 2.8341 | 0 | 89.2 | 89.9 | 23.8 |
| Dichlorbrommethan, CHCl ₂ Br . . | 163.86 | 1.9254 | 15 | 85.1 | 83.0 | 28.0 |
| <i>o</i> -Bromtoluol, C ₇ H ₇ Br | 171.02 | 1.4010 | 18 | 122.1 | 121.6 | 26.6 |
| Allyljodid, C ₃ H ₅ J | 167.90 | 1.829 | 23 | 91.8 | 91.4 | 26.9 |
| <i>n</i> -Propyljodid, C ₃ H ₇ J | 169.91 | 1.743 | 20 | 97.4 | 99.1 | 24.6 |
| <i>i</i> -Propyljodid, C ₃ H ₇ J | 169.91 | 1.703 | 20 | 99.7 | 99.1 | 26.9 |
| Propargyljodid, C ₃ H ₃ J | 165.88 | 2.0177 | 0 | 82.2 | 81.1 | 25.6 |
| β -Dijodäthylen, C ₂ H ₂ J ₂ . . . | 279.73 | 2.942 | 21 | 95.1 | 93.5 | 28.0 |
| Chlordibromnitromethan, CClBr ₂ NO ₂ | 253.37 | 2.421 | 15 | 104.6 | 106.1 | 24.4 |
| Aethyläther, C ₄ H ₁₀ O | 74.08 | 0.7201 | 15 | 102.8 | 102.0 | 26.7 |
| Jodäthyläther, C ₄ H ₉ JO | 199.93 | 1.6924 | 0 | 118.1 | 118.2 | 24.4 |
| <i>n</i> -Propyl-Heptyläther, C ₁₀ H ₂₂ O . | 158.17 | 0.7987 | 0 | 198.0 | 196.1 | 26.4 |
| Allyläther, C ₆ H ₁₀ O | 98.08 | 0.8046 | 18 | 121.9 | 120.3 | 27.7 |
| Diallylglycerinäther, C ₉ H ₁₆ O ₃ . | 172.13 | 0.9972 | 0 | 172.6 | 170.3 | 26.8 |
| Isoamylmercaptan, C ₅ H ₁₂ S . . . | 104.15 | 0.8348 | 20 | 124.7 | 128.5 | 22.5 |
| Essigsäures Allyl, C ₅ H ₈ O ₂ . . | 100.06 | 0.9376 | 0 | 106.7 | 107.6 | 23.6 |
| Essigsäures Butyl, C ₆ H ₁₂ O ₂ . . | 116.09 | 0.8817 | 20 | 131.6 | 133.9 | 24.0 |
| Propionsäures Oktyl, C ₁₂ H ₂₄ O ₂ . | 200.19 | 0.8692 | 15 | 230.3 | 230.1 | 26.1 |
| Laurinsäures Aethyl, C ₁₄ H ₂₈ O ₂ . | 228.22 | 0.8671 | 19 | 263.2 | 262.4 | 26.8 |
| Hexylglycerintriacetat, C ₁₂ H ₂₀ O ₆ | 260.16 | 1.1087 | 0 | 234.6 | 236.9 | 22.2 |
| Acetylchlorid, C ₂ H ₃ OCl | 78.47 | 1.1051 | 20 | 71.0 | 74.1 | 23.2 |
| Isobutrylchlorid, C ₄ H ₇ OCl . . . | 106.51 | 1.0174 | 20 | 104.7 | 106.3 | 24.7 |

¹⁾ Diese Berichte 28, 3926.

| | m | s | t | V _m beob. | V _m ber. | Cov. |
|---|--------|--------|------|-------------------------|------------------------|------|
| Buttersäureanhydrid, C ₈ H ₁₄ O ₃ | 158.11 | 0.9574 | 16.5 | 165.1 | 165.1 | 26.0 |
| Dichloressigsäure, C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂ | 128.92 | 1.5216 | 15 | 84.7 | 84.2 | 26.4 |
| Dichloressigs. Aethyl, C ₄ H ₆ Cl ₂ O ₂ | 156.95 | 1.2821 | 20 | 122.4 | 121.9 | 26.8 |
| Akrylsäures Aethyl, C ₅ H ₈ O ₂ | 100.06 | 0.9136 | 15 | 109.5 | 109.5 | 25.9 |
| Oelsäure, C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282.27 | 0.898 | 14 | 314.4 | 313.7 | 26.6 |
| Diallylessigsäure, C ₈ H ₁₂ O ₂ | 140.1 | 0.9555 | 15 | 146.6 | 144.8 | 27.7 |
| Kohlensäures Diäthyl, C ₅ H ₁₀ O ₃ | 118.08 | 0.9762 | 20 | 120.9 | 123.3 | 23.9 |
| α-Oxybuttersäures Aethyl, C ₆ H ₁₂ O ₃ | 132.10 | 0.9952 | 10 | 132.7 | 133.3 | 24.9 |
| Chloräthanals. Aethyl, C ₄ H ₅ ClO ₃ | 136.49 | 1.2223 | 20 | 111.7 | 111.1 | 26.9 |
| Propylätherglykolsäures Methyl, C ₆ H ₁₂ O ₃ | 132.10 | 0.9811 | 4 | 134.6 | 137.0 | 22.2 |
| Oxalsäures Diäthyl, C ₆ H ₁₀ O ₄ | 146.08 | 1.0793 | 20 | 135.4 | 136.7 | 23.0 |
| Isobornsteinsäures Diäthyl, C ₈ H ₁₄ O ₄ | 174.11 | 1.0213 | 15 | 170.4 | 170.5 | 25.8 |
| Benzoësaures Propyl, C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 164.10 | 1.0316 | 16 | 159.0 | 160.0 | 25.0 |
| Salpetersäures äpfelsäures Diäthyl, C ₈ H ₁₃ NO ₇ | 235.10 | 1.2024 | 16 | 195.5 | 194.7 | 26.8 |
| α-Methyläthanyltricarbonsäures Triäthyl, C ₁₂ H ₂₀ O ₆ | 260.15 | 1.0770 | 20 | 241.5 | 240.1 | 27.7 |
| Citronensäures Triäthyl, C ₁₂ H ₂₀ O ₇ | 276.15 | 1.1369 | 20 | 242.9 | 242.4 | 26.8 |
| Dimethylacetylentetracarbonsäures Tetraäthyl, C ₁₆ H ₂₆ O ₈ | 346.20 | 1.114 | 15 | 310.8 | 308.9 | 27.8 |
| Aethylcarbonylthiosäures Aethyl, C ₅ H ₁₀ SO ₂ | 134.14 | 1.0285 | 18 | 130.4 | 133.1 | 23.4 |
| Methylal, C ₃ H ₈ O ₂ | 76.06 | 0.8604 | 20 | 88.4 | 91.8 | 22.9 |
| α-Butylthiophen ¹⁾ , C ₈ H ₁₂ S | 140.15 | 0.957 | 19 | 146.4 | 146.7 | 25.9 |
| Butylsulfid, C ₆ H ₁₈ S | 146.18 | 0.8363 | 10 | 174.8 | 175.0 | 24.3 |
| α-Thionaphтол, C ₁₀ H ₈ S | 160.06 | 1.146 | 23 | 139.7 | 141.1 | 25.1 |
| Phenylhydrazin, C ₆ H ₈ N ₂ | 108.16 | 1.0981 | 20 | 98.5 | 100.3 | 24.5 |
| Isobutylsenföhl, C ₅ H ₉ NS | 115.16 | 0.9638 | 14 | 119.4 | 120.2 | 25.0 |
| Isobutylisocyanid, C ₅ H ₉ N | 83.10 | 0.7873 | 4 | 105.5 | 103.2 | 27.0 |
| Phenylrhodanid, C ₇ H ₅ NS | 135.13 | 1.155 | 17.5 | 116.9 | 116.5 | 26.5 |
| Propionitril, C ₃ H ₅ N | 57.08 | 0.7818 | 20 | 73.0 | 74.8 | 24.5 |
| Laurnitril, C ₁₂ H ₂₃ N | 181.20 | 0.8273 | 15 | 219.0 | 219.3 | 25.6 |
| Benzylcyanid, C ₈ H ₇ N | 117.09 | 1.0178 | 20 | 114.9 | 117.3 | 23.9 |
| Dipropylcyanamid, C ₇ H ₁₄ N ₂ | 126.18 | 0.8616 | 20 | 146.4 | 145.6 | 27.1 |
| Methylunonylketon, C ₁₁ H ₂₂ O | 170.17 | 0.8295 | 17.5 | 205.1 | 208.7 | 22.5 |
| Aethylamin, C ₂ H ₇ N | 45.06 | 0.6892 | 15 | 65.3 | 68.9 | 22.3 |
| Isoamylamin, C ₅ H ₁₃ N | 87.13 | 0.7493 | 20 | 116.3 | 117.9 | 24.7 |
| Cumidin, C ₉ H ₁₃ N | 135.13 | 0.9526 | 20 | 141.8 | 144.0 | 24.1 |
| Methylpropylketoxim, C ₅ H ₁₁ ON | 101.12 | 0.9095 | 20 | 111.2 | 113.7 | 23.8 |
| Diäthylamin, C ₄ H ₁₁ N | 73.12 | 0.7084 | 20 | 103.2 | 101.5 | 28.0 |
| Aethylnitrat, C ₃ H ₅ NO ₃ | 91.08 | 1.1065 | 20 | 82.3 | 83.7 | 24.9 |
| Isoamylnitrat, C ₅ H ₁₁ NO ₃ | 133.12 | 0.9978 | 20 | 133.4 | 132.0 | 27.7 |
| Propylnitrit, C ₅ H ₇ NO ₂ | 89.09 | 0.8864 | 20 | 100.5 | 99.4 | 27.4 |

¹⁾ Das Decrement des Thiophenringes für homogene Verbindungen wurde
= 11.4 gesetzt.

Aus vorliegenden Zahlen, die, wie erwähnt, nur einen kleinen Bruchtheil des von mir bearbeiteten Materials darstellen, ziehe ich die Folgerungen:

1. In homologen Reihen wächst das Covolumen vom ersten zu den nächstfolgenden Gliedern, und nimmt für die mittleren und höheren Glieder einen constanten Werth an.

2. Bei isomeren Stoffen wächst das Covolumen von den primär-, zu den secundär-, zu den tertiär-substituirten Verbindungen.

3. Bei gleichem Kohlenstoffgehalt ist das Covolumen in den verschiedenen Reihen nicht völlig gleich gross. In den meisten Reihen, wie beisp. den Kohlenwasserstoffen, den Säureestern etc. schwankt dasselbe um den theoretischen Mittelwerth herum. Es ist kleiner für Reihen, wie Ketone, Aldehyde und vor allem die w. u. genannten Verbindungen. Grösser als der Mittelwerth ist das Covolumen bei den zusammengesetzten Sauerstoffäthern, den salpetersauren und salpetrigsauren Aethern und anderen secundär- und insbesondere tertiär-substituirten Verbindungen. Das Covolumen wird namentlich erhöht durch den Eintritt mehrerer Halogenatome sowie eines 2fach und 3fach substituirten Stickstoffatoms.

Wie sehr namentlich diese letzteren Einflüsse in Betracht kommen, zeigt die folgende Zusammenstellung einiger typischen Verbindungen mit ausnahmsweise hohen Constanten.

| | m | s | t | V _m | Cov. |
|---|--------|--------|----|----------------|------|
| Chlorkohlenstoff, CCl ₄ | 153.80 | 1.6319 | 0 | 94.2 | 31.9 |
| Chloral, C ₂ Cl ₃ HO | 147.36 | 1.5197 | 15 | 97.0 | 29.0 |
| Pentachloräthan, C ₂ HCl ₅ | 202.25 | 1.6926 | 10 | 119.5 | 30.6 |
| Diisoamylamin, C ₁₀ H ₂₃ N | 157.20 | 0.7683 | 20 | 204.6 | 32.8 |
| Triäthylamin, C ₆ H ₁₅ N | 101.15 | 0.7277 | 20 | 139.0 | 31.6 |
| Triisobutylamin, C ₁₂ H ₂₇ N | 185.23 | 0.7684 | 20 | 241.1 | 37.1 |
| Propyldichloramin, C ₃ H ₇ NCl ₂ | 128.09 | 1.1484 | 20 | 111.5 | 32.0 |
| n-Oktylnitrit, C ₈ H ₁₇ NO ₂ | 159.16 | 0.862 | 17 | 184.6 | 30.0 |
| n-Oktyläther, C ₁₆ H ₃₄ O | 242.27 | 0.8050 | 17 | 300.9 | 31.4 |

In Anbetracht dieser erheblichen Abweichungen könnte es zweifelhaft erscheinen, ob für Flüssigkeiten ein dem Satze von Avogadro entsprechender Satz gültig wäre. Dennoch bin ich der Ansicht, dass das scheinbar unregelmässige Verhalten der hier (und weiter unten) behandelten Stoffe nur durch — secundäre — Einflüsse bewirkt wird, denn die Ausnahmen verschwinden, sobald die wässrigen Lösungen derartiger Stoffe in Betracht gezogen werden. Man gestatte mir, dass ich auf diesen wichtigen Punkt eingehender zurückkomme, sobald es gilt, die theoretische Seite dieser Fragen näher zu besprechen.

Analoge Abweichungen finden nun auch nach der entgegengesetzten Seite statt.

Die folgende Tabelle enthält einige typische Verbindungen mit besonders niedrigen Constanten.

| | m | s | t | V _m | Cov. |
|--|--------|---------|------|----------------|------|
| Wasser, H ₂ O | 18.02 | 1 | 4 | 18.0 | 9.6 |
| Ameisensäure, CH ₂ O ₂ | 46.01 | 1.22734 | 15 | 37.5 | 15.5 |
| Essigsäure, C ₂ H ₄ O ₂ | 60.03 | 1.05704 | 15 | 56.8 | 18.7 |
| Valeriansäure, C ₅ H ₁₀ O ₂ | 102.07 | 0.94462 | 15 | 108.1 | 21.7 |
| Methylalkohol, CH ₄ O | 32.03 | 0.79726 | 15 | 40.2 | 15.6 |
| Aethylalkohol, C ₂ H ₆ O | 46.04 | 0.79503 | 15 | 57.9 | 17.2 |
| Propylalkohol, C ₃ H ₈ O | 60.06 | 0.80883 | 15 | 74.2 | 17.4 |
| Octylalkohol, C ₈ H ₁₈ O | 130.12 | 0.83025 | 15 | 156.7 | 19.4 |
| Propylenglykol, C ₃ H ₈ O ₂ | 76.06 | 1.0403 | 19.4 | 73.1 | 15.9 |
| Glycerin, C ₃ H ₈ O ₃ | 92.06 | 1.2691 | 12.5 | 72.5 | 14.9 |
| Methylformiat, C ₂ H ₄ O ₂ | 60.03 | 0.9795 | 15 | 61.3 | 18.1 |
| Acetonitril, C ₂ H ₃ N | 41.02 | 0.7891 | 15 | 52.0 | 19.6 |
| Aceton, C ₃ H ₆ O | 58.05 | 0.7973 | 15 | 72.8 | 19.0 |
| Acetaldehyd, C ₂ H ₄ O | 44.03 | 0.7876 | 16 | 55.9 | 18.2 |

Die hierher gehörenden Verbindungen dürften wohl sämmtlich als associirend bezeichnet werden.

Es sind vornehmlich die Hydroxylverbindungen, und die Anfangsglieder, — insbesondere das methyilirte Glied, — der einfacheren homologen Reihen. Ausserdem gehören hierher die Nitrokohlenwasserstoffe und einige Schwefelverbindungen.

Für methyilirte und hydroxylhaltige Verbindungen ist die Constante allgemein um so kleiner, je geringer das Molekulargewicht und je grösser der Hydroxylgehalt ist.

Die allgemeine Regel zur Bestimmung des Molekulargewichts ist hiernach die folgende:

Das Molekulargewicht ist so zu bestimmen, dass das Molekularvolumen $\frac{m}{s}$ gleich wird der Summe der Atomvolumina, vermehrt um das molekulare Covolumen.

Das molekulare Covolumen ist für die grosse Mehrzahl der Stoffe annähernd constant, im Mittel = 25.9 ccm bei 15°.

Für associirende Verbindungen (insbesondere methyl-, hydroxylhaltige) ist das molekulare Covolumen kleiner als der Mittelwerth; die Werthe liegen meist zwischen den Grenzen 15 und 22.

Für tertiäre Verbindungen (Amine, mehrfach halogenirte Stoffe, auch hochmolekulare Aether) ist dagegen das molekulare Covolumen grösser als der Mittelwerth; die Werthe liegen meist bei 30—32 und erreichen in wenigen Ausnahmefällen bei den tertiären Aminen einen noch höheren Werth.

Die hier besprochene Methode führt keineswegs immer zu eleganten Resultaten, aber dieselbe ist allgemein anwendbar, überaus einfach und zuverlässig.

Man bedenke, dass eine Verdoppelung des Molekulargewichts eine Differenz für beobachtetes und berechnetes Molekularvolumen von 25.9 ccm im Mittel zur Folge hatte!

Die grössten Abweichungen infolge von Association etc. betragen aber nur in — ganz vereinzelt — Ausnahmefällen 10 bis 11 Einheiten!

Auch ist daran zu erinnern, dass die osmotischen Methoden gleichfalls nicht immer zu eleganten Ergebnissen führen, ja zuweilen mit Vorsicht anzuwenden sind.

Hier genügt eine einzige spezifische Gewichtsbestimmung nicht nur zur Bestimmung des Molekulargewichts im Zustand der Gase und Lösungen, sondern die Abweichungen der Constante vom theoretischen Mittelwerthe gestatten auch, wie dies künftig noch eingehender gezeigt werden soll, eine einfache Bestimmung des Associationsfactors, d. h. des Molekulargewichts im homogenen flüssigen Zustande.

Bestimmt man, nach der früher von mir gegebenen Formel $V_m = \frac{m + L}{d} - \frac{L}{\delta}$, das Molekularvolumen eines Stoffes aus dem spec. Gewichte seiner Lösung in einem beliebigen organischen, nicht hydroxylhaltigen Lösungsmittel, so zeigt sich, dass die Abweichungen von dem Molekularvolumen der homogenen flüssigen Substanz selten 2 bis 3 Einheiten erreichen.

Hieraus ergibt sich unmittelbar die allgemeine Anwendbarkeit der Methode für feste Stoffe.

Auch hydroxylhaltige Lösungsmittel sind keineswegs auszuschliessen, nur ist dann eine entsprechende Correction (entspr. Molekularcontraction für Wasser) anzubringen.

Im Allgemeinen setzt die Methode keine nähere Kenntniss der Constitution der Verbindungen voraus. Nur muss man unterrichtet sein über die Valenz der etwa vorhandenen Stickstoffatome, einigermaassen auch über die Bindungsweise der Sauerstoffatome (ob Carbonyl- oder Hydroxylsauerstoff), vor allem aber über die Anzahl und Art der in der Molekel vorhandenen Ringe.

Ist eines dieser Momente nicht erfüllt, so wende man zur Molekulargewichtsbestimmung eine der osmotischen Methoden an und bediene sich der hier besprochenen Methode zur Bestimmung der Constitution.

Berlin, Organ. Laborat., Techn. Hochschule.