

Analog der Umsetzung des Epichlorhydrins mit Toluidin verlaufen auch die Reactionen bei zahlreichen anderen aromatischen Aminen und Diaminen und deren Substitutionsproducten. Von diesen Verbindungen ist eine grosse Anzahl dargestellt worden, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden.

#### 457. Wilhelm Biltz: Ueber Hydrate in wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 12. Juli 1904.)

Im Jahre 1900, machten Hr. H. C. Jones und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> zur Erklärung einiger abnormer Resultate bei Gefrierpunktsbestimmungen in wässrigen Elektrolytlösungen von der bekannten Annahme Gebrauch, ein Theil des Lösungswassers sei mit dem gelösten Elektrolyt zu Hydraten zusammengetreten. Zwei Jahre später stellte ich<sup>2)</sup>, auf fremde und eigene, und zwar nicht nur kryoskopische Versuche gestützt, ziemlich ausführlich die Gründe zusammen, welche für die Zulässigkeit einer, allerdings von den durch Hrn. Jones vertretenen Anschauungen abweichenden, Hydrattheorie sprechen. Meine damals geäußerte Hoffnung (l. c. S. 215), die genannten Forscher würden sich leicht von der Unhaltbarkeit ihrer speciellen Vorstellungen überzeugen, hat sich indessen nicht erfüllt. Vielmehr hat sich Hr. Jones darauf beschränkt, mir gelegentlich<sup>3)</sup> sein Befremden über mein Eingreifen in sein Arbeitsgebiet auszudrücken. Es erscheint zum mindesten fraglich, ob ein derartig grosses Gebiet wie das kryoskopische Studium der wässrigen Lösungen als Monopol eines Fachgenossen betrachtet werden darf; es unterliegt aber keinem Zweifel, dass es einem zweiten Bearbeiter, der als Opponent, nicht als Concurrent, aufzutreten beabsichtigt, zugestanden werden muss, seine Auffassung experimentell und theoretisch zu begründen.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte<sup>4)</sup> veröffentlichen nunmehr die HHrn. Jones und F. H. Getman eine Abhandlung: »Ueber die Existenz von Hydraten in concentrirten, wässrigen Lösungen der Elektrolyte und einiger Nichtelektrolyte« gewissermaassen als einen

<sup>1)</sup> Jones und Chambers, Amer. chem. Journ. 23, 89 [1900]; Chambers und Frazer, ebenda 23, 512 [1900]. Der Kürze halber möchte ich mich im Folgenden darauf beschränken, Hrn. Jones, unter dessen Auspicien die fraglichen Untersuchungen vorgenommen wurden, allein zu citiren.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 40, 185 [1902].

<sup>3)</sup> z. B. Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 251 [1903].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 1511 [1904].

für ein grösseres Publicum berechneten Auszug aus einer ausführlichen, experimentell sehr reichhaltigen Mittheilung in dem Amer. chem. Journ.<sup>1)</sup> Die genannten Abhandlungen zeichnen sich in ihren theoretischen Theilen durch eine auffällige Ignorirung alles dessen, was bisher über das vorliegende Thema bekannt ist<sup>2)</sup>, aus. Es erwächst mir daher die Pflicht, den Lesern der »Berichte« darzulegen, dass die theoretischen Entwicklungen von Hrn. Jones zum grössten Theil als nicht neu, zu einem anderen Theil als nicht zutreffend bezeichnet werden müssen.

Zahlreiche Elektrolyte zeigen bei steigender Concentration der Lösungen keine so starke, einer fortwährenden Verminderung des Dissociationsgrades entsprechende Verkleinerung der molekularen Gefrierpunktsdepression, wie sie nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation und dem Massenwirkungsgesetze zu erwarten wäre. Vielfach tritt in höheren Concentrationen sogar ein Anwachsen dieses Werthes auf. In diesem Falle zeigt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit der molekularen Gefrierpunktsdepression von der Concentration demgemäss ein Minimum. Die Grösse der Anomalie correspondirt mit der solcher, welche sich aus Siedepunktsbestimmungen, Tensionsmessungen, thermischen Messungen und Löslichkeitsbestimmungen ergeben haben<sup>3)</sup> und ist in augenfälliger Weise von der Natur des betreffenden Elektrolyten abhängig. Die Erscheinungen lassen sich deuten, wenn man annimmt, dass ein Theil des vorhandenen Lösungswassers durch Addition an die Moleküle des gelösten Stoffes als solches ausser Function gesetzt wird, ein Verfahren, das rechnerisch auf eine Volumcorrection herauskommt.

In den beiden neuesten Abhandlungen von Hrn. Jones wird als bemerkenswerth hervorgehoben, dass Beziehungen zwischen dem Kristallwassergehalte der festen Salze und dem Betrage der Gefrierpunktsanomalie existiren.<sup>4)</sup> Diese Analogie ist sehr eng gefasst. Man kann, wie ich gezeigt habe (l. c. 216), da die Wasserbindungstendenz, auf welche es hier ankommt, unter den Begriff der Neigung zur Complexbildung überhaupt zu rechnen ist, nach dem Vorgange von Abegg und Bodländer<sup>5)</sup> erkennen, dass die Gefrierpunktsanomalie mit

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 31, 303 [1904].

<sup>2)</sup> Eine ziemlich umfassende Literaturzusammenstellung findet sich in meiner citirten Arbeit. Eine sehr eingehende Berücksichtigung hat die Frage ferner in einer Monographie von E. Baur, »Von den Hydraten in wässriger Lösung«, Ahrens'sche Sammlung, VIII. Band, 1903, gefunden.

<sup>3)</sup> Vergl. dazu Zeitschr. für physikal. Chem. 40, 206—213.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 1512 [1904]; Amer. chem. Journ. 31, 344—350 [1904].

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 453 [1899].

wachsender, der Neigung zur Complexbildung ungefähr reciproker Zersetzungsspannung der Ionen abnimmt. Dieser Satz enthält bereits implicite die Beziehung, auf welche Hr. Jones hinweist; wie an einer anderen Stelle meiner Arbeit (S. 214) ausdrücklich hervor gehoben wird, ist es »ersichtlich, dass auch die« (eventuell) »von dem nichtdissociirten Theile gebundene Wassermenge eine Function der Ionen ist, wenn man beachtet, dass, wie Abegg und Bodländer gezeigt haben, sogar der Krystallwassergehalt fester Salze von der Wasserbindungstendenz abhängig gemacht werden kann, die den sie bildenden Componenten im Ionenzustande zukommt«. Sachlich ist übrigens zu bemerken, dass, wie mir scheint, diese Extrapolation von den Eigenschaften der Ionen auf die der festen Salze gerade für die vorliegende Hydratationsfrage nur von zunächst beschränkter Bedeutung ist; ich habe daher auf diesen Punkt speciell weniger Werth gelegt, als dies jetzt Hr. Jones thut.

Was die im Folgenden als Citate mitgetheilten Aeusserungen von Hrn. Jones über die Wasseradditionsfähigkeit von Nichtelektrolyten, über die Lage des Minimums als Function der Wasserbindungstendenz und über den Einfluss höherer Temperaturen anbetrifft, so möchte ich mich, um die Darstellung möglichst knapp zu gestalten, darauf beschränken, ihnen meine diesbezüglichen Sätze gegenüberstellen:

»Die wohlbekannte Thatsache, dass auch manche Nichtelektrolyte abnorm grosse Gefrierpunkterniedrigungen hervorrufen können, lässt sich wahrscheinlich auf dieselbe Ursache« (Hydratation) »zurückführen. Es ist ferner sehr gut denkbar, dass derartige Substanzen in concentrirten Lösungen ebenfalls Hydrate zu bilden vermögen«<sup>1)</sup>.

»Wir sprachen ferner schon damals« (Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 286 1903) »die Sätze aus, dass derartige Lösungen von Elektrolyten 1. eine ungewöhnlich grosse Siedepunkterhöhung des Lösungsmittels anweisen, und dass 2) das Minimum in der Siedepunktscurve bei einer

»Einfacher als das vorliegende Problem ist zunächst die Erforschung der Einwirkung, welche Nichtelektrolyte auf das Lösungsmittel ausüben. Durch eine grössere Reihe von Arbeiten ist sichergestellt worden, dass diese . . . mit steigender Concentration fallende Werthe« (der Molekulargrösse) »zeigen. . . . Es liegt nahe, diese Erscheinung molekulartheoretisch als eine Addition der Moleküle des Lösungsmittels an die des gelösten Stoffes aufzufassen«<sup>2)</sup>:

»Es ist klar, dass durch Superposition beider Einflüsse« (Dissociation und Hydratation) »ein Curvenbild erhalten werden muss, wie es thatsächlich beobachtet wurde, d. h. es muss ein Maximum der Molekulargrösse, bezw. ein Minimum der molekularen Depression vorhanden sein und zwar

<sup>1)</sup> H. C. Jones und F. H. Getman, diese Berichte 37, 1514 [1904].

<sup>2)</sup> Wilhelm Biltz, Zeitschr. für phys. Chem. 40, 213 [1902].

grösseren Concentration liegt, als in der Gefrierpunktscurve. Dies stand in Uebereinstimmung mit unserer Annahme einer Existenz von Hydraten in derartigen Lösungen; denn die entstehenden Hydrate mussten bei höherer Temperatur weniger stabil sein<sup>1)</sup>.

muss das Maximum für Substanzen von gleichem Dissociationsgrade je nach ihrer Wasserbindungstendenz näher oder weiter von der Ordinatenaxe entfernt liegen. . . . Es leuchtet ein, dass bei Steigerung der Temperatur die Wasseraddition sich verringert; demnach muss man bei 100° Resultate erhalten, welche durch dieses Moment weniger entstellt sind, als bei 0°<sup>2)</sup>.

Ausnahmen von der besagten Erscheinung der Minima finden sich bei einigen Sulfaten.<sup>3)</sup> Der Deutung, dass dieser Umstand sich durch Polymerisation der Moleküle erklärt, kann ich um so eher beistimmen, als ich mich in diesem Zusammenhange bereits für Aluminiumbromid, den Haloïden des Cadmiums, des Zinks, des Quecksilbers und »in geringerem Grade auch bei anderen der untersuchten Salze« der gleichen, durch die grundlegenden Arbeiten Hittorf's vorgezeichneten Erklärung bedient und für diese Polymerisation der Elektrolyte in wässriger Lösung, deren häufige Verbreitung inzwischen von anderen Autoren nachgewiesen worden ist<sup>4)</sup>, den Namen Autocomplexbildung vorgeschlagen habe.

Es scheint mir keinem Zweifel zu unterliegen, dass Untersuchungen der beschriebenen Art über die Natur concentrirter, wässriger Lösungen zur Beantwortung der viel umstrittenen Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für starke Elektrolyte beitragen können. Wenn aber Hr. Jones in dem Satze: »Die Hypothese über die Existenz von Hydraten in concentrirten, wässrigen Lösungen wird sich voraussichtlich zu einer allgemeinen Theorie dieser Lösungen ausgestalten lassen«<sup>5)</sup> den Anspruch erhebt, die Bedeutung dieser Versuche zuerst erkannt zu haben, und fortfährt: »Es ist schon wiederholt, und zwar mit Recht, hervorgehoben worden, dass die für den physikalischen Chemiker so wichtigen Beziehungen zwischen den Gasen und gelösten Stoffen wahrscheinlich nur für sehr verdünnte Lösungen gelten. Der Grund, weshalb diese

<sup>1)</sup> H. C. Jones und F. H. Getman, l. c. 1511.

<sup>2)</sup> Wilhelm Biltz, l. c. 215 und 221. Der Sperrdruck fehlt im Original.

<sup>3)</sup> H. C. Jones und F. H. Getman, l. c. 1512.

<sup>4)</sup> A begg, Zeitschr. für Elektrochemie 10, 77 [1904]; Labendzinski, Inaug.-Dissertation Breslau 1904; Kohlschütter, diese Berichte 37, 1164 [1904].

<sup>5)</sup> loc. cit. 1514, 1515.

Beziehungen anscheinend nicht auch für concentrirte Lösungen zu treffen, ist der, dass in derartigen Lösungen sich die gelöste Substanz mit einem Theil des Lösungsmittels zu Hydraten vereinigt und dass sich so die Menge des thatsächlich als Solvens wirkenden Lösungsmittels verringert<sup>1)</sup>, so ist ihm wohl das Resumé meiner citirten Arbeit entgangen: »Die scheinbaren, nach osmotischen Methoden gefundenen Abweichungen elektrolytisch stark dissociirter, anorganischer Salze vom Massenwirkungsgesetze lassen sich durch die Annahme des Auftretens gewisser chemischer Reactionen beim Lösungsprocesse erklären, und zwar kommen als solche in erster Linie die Hydratation, ferner die Autocomplexbildung und die Hydrolyse in Betracht. Der Grad der Abweichung ist im allgemeinen abhängig von der mehr oder minder grossen Neigung der Ionen des betreffenden Salzes zur Complexbildung. Ist die Neigung zur Complexbildung auf ein Minimum gesunken,  $\text{>}(\text{CsNO}_3)\text{<}$ , so erweist sich der experimentelle Befund mit dem Massenwirkungsgesetze in Uebereinstimmung<sup>2)</sup>.

Die hier präcisirte Anschauung, dass die Abweichungen starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze nicht durch die Anwesenheit von Ionen in grösserer Zahl principiell bedingt seien, sondern in Abhängigkeit von deren Natur ständen, vertreten nenerdings auch Abegg (Die Theorie der elektrolyt. Dissoc., Ahrens'sche Sammlung Bd. VIII, 84 [1903]: »Die chemischen Thatsachen, die zu einer Erklärung der Anomalien in Betracht kommen, sind einerseits die Selbstcomplexbildung, andererseits die Hydratation der Ionen«), sowie Rothmund und Drucker, Zeitschr. für physik. Chem. 46, 851 [1903]: »so muss weiter geschlossen werden, dass, wie ja auch aus den Rechnungen von Storch und Euler hervorgeht und, wie auch Wegscheider betont, bei den Anomalien der starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetze gegenüber der individuelle Charakter des Stoffes sehr wesentlich ist«. — Hr. Jones hat diese und die sonstige einschlägige Literatur offenbar unberücksichtigt gelassen. Er hätte sonst nicht jenem schon eingangs erwähnten Irrthum bei der Handhabung seiner Hypothese zum Opfer fallen können. Hr. Jones nimmt nämlich an, dass die Hydrate nur in concentrirten Lösungen bestehen, »in verdünnten Lösungen können Hydrate von irgend wie erheblicher Grösse des Complexes nicht existiren<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Der erste dieser beiden Sätze wird durch die Originalität seines Inhaltes gewiss jedermann überrascht haben.

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten des Cäsiumnitrats vergl. indessen auch Wilhelm Biltz, Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 47.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1516 [1904].

Von Nernst ist in der ersten Auflage seines Lehrbuches (S. 370) für die Hydratation des gelösten Stoffes A nach dem Schema:  $AnH_2O = A + nH_2O$  entwickelt worden, dass in verdünnten Lösungen der hydratisirte Bruchtheil von der Concentration nahezu unabhängig ist und die Anschauung, welche sich in der Literatur häufig findet, dass Hydrate mit zunehmender Verdünnung zerfallen, als irrig zurückgewiesen. In der That lässt sich aus der gegebenen Reaktionsgleichung ohne weiteres ablesen, dass bei einer Verminderung des Wassers (Concentrirung) die relative Menge von  $AnH_2O$  abnehmen muss (Dehydratisirung), während umgekehrt bei Verdünnung die relative Menge von  $AnH_2O$  wächst (Hydratation). Bei mässigen Concentrationsänderungen verdünnter Lösungen wird, da Wasser in jedem Falle in starkem Ueberschusse vorhanden ist, diese Verschiebung des Gleichgewichtes nicht sehr merklich werden, der hydratisirte Bruchtheil also nahezu constant erscheinen; in concentrirten Lösungen kann bei einer grossen Wasserbindungstendenz der gelösten Stoffe ein wesentlicher Unterschied im Grade der Hydratisirung bemerkbar werden, wodurch sich die fraglichen Anomalien, wie ich des weiteren ausgeführt habe<sup>2)</sup>, deuten liessen. In verdünnten Lösungen ist, wie wir sehen, die Hydratation an sich zwar am stärksten, die absolute Masse des Lösungsmittels überwiegt aber derart, dass eine Verringerung der activen Masse desselben durch Wasseraddition praktisch nicht in Betracht kommt; »aus diesem Grunde stimmen in jenem Falle die osmotischen Gesetze mit den experimentell ermittelten Daten völlig; nicht aber, weil eine solche Wasseraddition überhaupt fehlt«. Wenn Hr. Jones das Gegentheil behauptet, so befindet er sich im Widerspruche mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und vertritt eine Anschauung, welche bereits seit mehr als 10 Jahren als erledigt gilt.

Nun stellt allerdings Hr. Jones eine Berechnung der Zusammensetzung der Hydrate von Kupferchlorid, Kupfernitrat, Aluminiumchlorid und Aluminiumnitrat mit dem von ihm erwarteten Erfolge an, dass in jedem Falle die Menge addirten Wassers mit steigender Verdünnung sinkt. Es bleibt noch übrig, diese Rechnung zu charakterisiren: »We must know the« (exact) »dissociation in order to determine the molecular lowering that would be produced if there was no hydration . . . the dissociations  $\alpha$  are calculated from our own conductivity measurements«<sup>3)</sup>. Für die genannten Salze wird also der wahre Dissociationsgrad  $\alpha$  und zwar bis zu Concentrationen von 2.6-n. Leitfähigkeitsmessungen entnommen. Sollte Hrn. Jones unbekannt geblieben sein, dass es seit der Aufstellung des Ostwald'schen Ver-

<sup>1)</sup> loc. cit. 213 u. 215.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 31, 350 [1904].

dünnungsgesetzes das eifrige, aber bisher vergebliche Bestreben zahlreicher Autoren gewesen ist, eben jenen wahren Dissociationsgrad für auch nur einigermaassen concentrirte Lösungen starker Elektrolyte zu ermitteln, da Leitfähigkeitsmessungen nicht einmal für solche Lösungen binärer Elektrolyte die gewünschte Auskunft geben, geschweige denn für ternäre oder quaternäre? Die Resultate, welche sich aus der Rechnung des Hrn. Jones ergeben, sind wegen der gänzlich unsicheren Grundlage, auf welcher sie basiren, zunächst nicht discutabel.

Hr. Jones glaubt schliesslich noch durch die Hypothese, die Wasseraddition fände nur an den undissociirten Bruchtheilen der Moleküle statt, seine Anschauung abrunden zu können<sup>1)</sup>. Wäre dies denkbar, so könnte in der That auch dem Massenwirkungsgesetze entsprechend die Hydratation in concentrirter Lösung zunehmen. Danach würde das Anwachsen der Dissociation mit einer Dehydratisirung gelöster Materie Hand in Hand gehen. Ebenso wenig indessen, wie bei Wärmezufuhr ein Gleichgewicht sich freiwillig so ändert, dass Wärme frei wird, ebenso wenig ist eine derartige Dissociationsreaction, die unter Wasserabspaltung verläuft, mit steigender Verdünnung zu erwarten.

#### 458. Ernst Beckmann: Eine dritte Modification bei Aldoximen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1904.)

##### 1. Anisaldoxim.

Das Antianisaldoxim ist zuerst von B. Westenberger<sup>2)</sup> mit einem Schmp. 45° erhalten worden. Später haben H. Goldschmidt und N. Polonowska<sup>3)</sup> den Schmelzpunkt corrigirt und geben denselben zu 61° an. Schliesslich konnte John A. Miller<sup>4)</sup> denselben auf 64° erhöhen. Ich selbst fand, ohne von diesen Correcturen zu wissen, den Schmp. 61—62°<sup>5)</sup>.

Mit Hrn. A. Sichler ausgeführte Versuche, welche eine Revision dieser Angaben bezweckten, zeigten, dass die Angabe von Westenberger nicht auf einem Irrthum beruht und thatsächlich Präparate mit dem Schmp. 45° erhältlich sind. Die mit Hrn. Sichler begon-

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 31, 356 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2993 [1883].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2407 [1887].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 2790 [1889].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 23, 1687 [1890].