

dünnungsgesetzes das eifrige, aber bisher vergebliche Bestreben zahlreicher Autoren gewesen ist, eben jenen wahren Dissociationsgrad für auch nur einigermassen 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 können¹⁾. 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. Westenberger²⁾ mit einem Schmp. 45° erhalten worden. Später haben H. Goldschmidt und N. Polonowska³⁾ den Schmelzpunkt corrigirt und geben denselben zu 61° an. Schliesslich konnte John A. Miller⁴⁾ denselben auf 64° erhöhen. Ich selbst fand, ohne von diesen Correcturen zu wissen, den Schmp. 61—62°⁵⁾.

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-

¹⁾ Amer. chem. Journ. 31, 356 [1904].

²⁾ Diese Berichte 16, 2993 [1883].

³⁾ Diese Berichte 20, 2407 [1887].

⁴⁾ Diese Berichte 22, 2790 [1889].

⁵⁾ Diese Berichte 23, 1687 [1890].

nenen Versuche sind mit den HHrn. Dr. W. Lommel und E. Fickendey fortgesetzt und von Hrn. Privatdocent Dr. K. Beck¹⁾ durch Bestimmungen der inneren Reibung erweitert worden. Indem ich mir vorbehalte, darauf an anderer Stelle näher einzugehen, mag hier über die Hauptergebnisse berichtet werden.

Zunächst schien es, als ob in dem Aldoxim vom Schmp. 45°, welches aus der Natriumverbindung durch Fällen der wässrigen Lösung mit Kohlensäure erhalten werden konnte, einfach ein wasserhaltiges Präparat vorliege, denn der nach dem Absaugen auf porösem Thon gefundene Schmelzpunkt stieg beim Trocknen auf 63°. Aufbewahren über Wasser gestattete umgekehrt, diesen Schmelzpunkt auf 45° zu reduciren. Dieselbe Erniedrigung fand auch beim Schmelzen unter Wasser statt. Da aber bisweilen trotz des Trocknens sich der niedrige Schmelzpunkt erhielt, war anzunehmen, dass auch ein wasserfreies Oxim vom Schmp. 45° existire. Die Versuche haben das schliesslich unzweifelhaft gemacht. Wird das höher schmelzende Oxim verflüssigt und nach schnellem Abkühlen gerieben, so scheiden sich manchmal Blättchen mit dem Schmp. 45° ab. Einimpfen von höher schmelzender Substanz führt immer zu Nadeln vom Schmp. 64°.

Das Zusammenfallen der Schmelzpunkte der wasserhaltigen Präparate und der wasserfreien neuen Modification scheint nur auf Zufall zu beruhen. Die neuesten Versuche des Hrn. Fickendey machen wahrscheinlich, dass in den wasserhaltigen Präparaten das Wasser nur mechanisch festgehalten, aber nicht chemisch gebunden ist.

Bei der niedrig schmelzenden Modification sinkt der Schmelzpunkt beim Schmelzen unter Wasser bis auf 25.5°.

2. Benzaldoxim.

Die Fähigkeit, eine dritte Modification zu bilden, ist nicht auf das Anisaldoxim beschränkt. Zunächst ist dieselbe noch beim Antibenaldoxim constatirt worden.

Aus wässriger Lösung konnte ein bei 16° schmelzendes Präparat erhalten werden, dessen Schmelzpunkt sich leicht auf 35° erhöhte. Unter Wasser schmilzt Antibenaldoxim ebenfalls bei 16°. Für diesen Schmelzpunkt ist auch hier wahrscheinlich mechanisch anhaftendes Wasser verantwortlich zu machen.

Ausserdem liess sich durch Reiben des geschmolzenen, stark abgekühlten, wasserfreien Aldoxims eine krystallinische Modification vom Schmp. + 5° gewinnen.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. für physikal. Chem. 48, 674 [1904].

3. Cuminaldoxid.

Auch das Anticuminaldoxid, dessen Schmelzpunkt von Westenberg¹⁾ mit 52°, später von Goldschmidt mit 58° angegeben wird²⁾, aber durch Umkrystallisiren aus Ligroin auf 61° erhöht werden kann, giebt bei der Abscheidung aus wässrigen Lösungen Präparate, welche den niedrigeren Schmelzpunkt von 48° zeigen. Dieses beruht wohl ebenfalls auf dem Gehalt an mechanisch anhaftendem Wasser.

Aus wasserfreiem Oxim konnte von Hrn. Fickendey nur in einem einzigen Falle, mit einem spurenhaltig verunreinigten Präparate, eine bei 35° schmelzende, krystallinische Abscheidung erzielt werden.

Wie weit die Darstellbarkeit von dritten Modificationen bei anderen Aldoximen und bei Ketoximen möglich ist, muss noch durch die beabsichtigte Fortsetzung der Versuche entschieden werden.

Besondere chemische Derivate haben die neuen Modificationen bis jetzt nicht mit Sicherheit ergeben.

Bis auf weiteres erscheint es daher am einfachsten, dieselben als monotrope Modificationen zu betrachten, wie solche von mir kürzlich bei Methylenjodid beobachtet und bei dem Benzophenon längst bekannt sind.

Dass diese Modificationen bei tautomer reagirenden Körpern auftreten, von welchen bisher nur zwei Formen, aber drei Ester bekannt sind, wird immerhin das Interesse für dieselben erhöhen.

459. V. Kohlschütter und M. Kutscheroﬀ: Zur Kenntniss der Metallnitrosoverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. Juli 1904.)

Unter Metallnitrosoverbindungen verstehen wir eine Anzahl die NO-Gruppe enthaltender, salzartiger Stoffe, die grösstentheils durch directe Einwirkung von Stickoxyd auf Metallsalze entstehen. Die Bezeichnung ist der organischer NO-Derivate nachgebildet, die Verbindungen selbst aber unterscheiden sich von Letzteren völlig dadurch, dass sie ebensowenig wie das Stickoxyd selbst eine der charakteristischen Nitrosoactionen geben.

Die bekannteste Klasse dieser Verbindungen ist die der Ferro-nitrososalze, deren braune Lösungen jeder Chemiker beim Nachweis von Salpetersäure mit Eisenvitriol und ähnlichen Reactionen unter den

¹⁾ Diese Berichte 16, 2994 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 23, 2175 [1890].