

sich bei 290—292°, also um circa 20° niedriger wie derjenige der isomeren Verbindung.

Auch die caprylirte Base giebt gut charakterisirte Salze.

Ihr Acetylderivat war nicht fest zu erhalten, wogegen die Benzoylverbindung, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$, leicht krystallisirt.

Der dem Amidocaprylbenzol entsprechende Jodkohlenwasserstoff, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 304—305°, lieferte, mit Chromsäure oxydirt wie das Jodoctylbenzol, *p*-Jodbenzoesäure (Schmelzpunkt der Säure 266°, ihres Methyläthers 114°), wonach auch die caprylirte Base den *p*-Verbindungen angehört.

Das *p*-Amidoctyl- und *p*-Amidocaprylbenzol entstehen ferner bei anhaltendem Erhitzen des Octyl- bzw. Caprylalkohols mit salzsaurem Anilin auf circa 300°, doch in geringerem Betrage als bei der Benutzung von Chlorzink-Anilin.

Durch die Einwirkung von Chlorzink-*o*-Toluidin auf Octylalkohol erhielt ich ein Amidoctyltoluol, welches in den Eigenschaften manche Uebereinstimmung mit dem Amidoctylbenzol zeigt, jedoch bei —20° noch nicht erstarrt und um 15° höher wie jenes, also bei 324—326°, siedet.

Die Salze und ebenso das Acetyl- und Benzoylderivat des Amidoctyltoluols krystallisiren leicht.

Zum Schluss sei mir gestattet, Hrn. Prof. V. Merz für seine mir in Rath und That gewordene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

24. W. W. J. Nicol: Eine Theorie der Lösung.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Schrift über die Natur der Lösung, vor der Royal Society of Edinburgh gelesen, habe ich die folgende Theorie der Lösung aufgestellt ¹⁾:

»Die Lösung eines Salzes in Wasser findet statt, weil die Anziehung, welche die Wassermoleküle auf ein Salzmolekül ausüben, eine stärkere ist als die gegenseitige Anziehung der Salzmoleküle. Es folgt daraus, dass, während die Anzahl der gelösten Salzmoleküle zunimmt, die Anziehung der ungleichen

¹⁾ Phil. Mag. -- diese Berichte XVI, 2160.

Moleküle immer mehr ausgeglichen wird durch die der gleichen Moleküle, und wenn diese zwei Kräfte gleichgestellt sind, so findet Sättigung statt. Nachdem der Sättigungspunkt erreicht ist, wird die Kraft, welche geneigt ist, irgend ein Salz-molekül gelöst zu halten, ausgeglichen durch die entgegengesetzte, welche das Streben hat die Absonderung jenes Salz-moleküls von der Lösung zu verursachen¹⁾, wenn aber ein äusserer Einfluss die Wirkung einer dieser Kräfte einschränkt oder beide in ungleichem Maasse ändert, so ist das Gleichgewicht gestört und in Folge dessen findet entweder die Fortsetzung des Lösens oder die Absonderung des Salzes von der Lösung statt.«

Diese Theorie ist also auf die molekularische Theorie der Flüssigkeiten gegründet und ich beabsichtige hiermit einen kurzen Ueberblick der experimentellen Beweise, welche sie unterstützen, zu geben, so weit ich diese Frage ausgearbeitet habe.

In allen meinen auf diesem Gebiete veröffentlichten Schriften habe ich die Composition einer wässerigen Salzlösung durch n Salz-moleküle auf 100 Wassermoleküle ausgedrückt, da ich glaube, dass man nur dadurch Irrthümer und Missverständnisse vermeiden kann. Darauf lege ich besonderen Nachdruck, weil in der letzten Zeit mehrere Beobachter die Resultate der sorgfältigsten Experimente veröffentlicht haben, die aber fast werthlos sind, weil die dazu bereiteten Lösungen 1 : 2 : 3 oder mehr Gramm Moleküle des Salzes in einem Liter der Lösung enthielten; und solche Lösungen sind nicht vergleichbar, weil das molekulare Volumen der verschiedenen Salze kein gleiches ist, folglich ist die Menge des Wassers in den sogenannten gleich concentrirten Lösungen oft sehr verschieden. Ferner ist es in den meisten Fällen das wasserfreie, nicht das krystallwasserhaltige Salz, welches man als das Individuum betrachten muss. Nur bei Salzen, die Constitutionswasser enthalten, kann man das Wasser als einen Lösungsbestandtheil des Salzes ansehen (siehe weiter unten).

Hätte man zur Zeit Kremers', Schiff's und Gerlach's eine derartige molekulare Ansicht von Salzlösungen schon angewendet anstatt der procentischen Zusammensetzung oder beinahe ebenso irreführenden Theile pro 100 Wassertheile, dann glaube ich, dass das viel disputirte Problem der Lösung schon längst erledigt worden wäre.

¹⁾ Ausser der zwischen den ungleichen Molekülen von Wasser und Salz und zwischen den gleichen Molekülen von Salz thätigen Anziehungskraft giebt es noch die gegenseitige Anziehung der Wassermoleküle; da aber das Maass dieser für dieselbe Temperatur und die oben angegebenen Fälle beinahe ein Constantes ist, habe ich es nicht für nöthig gehalten, diesen dritten Faktor hier einzuführen.

Wenn ein Salz in Wasser aufgelöst wird, ein Molekül auf 100 Wasser, so ist das Volumen der Lösung ein geringeres, als die Summe der Volumina des getrennten Wassers und Salzes.

Diese Contraction wird für einen starken Beweis der Richtigkeit der Hydrattheorie gehalten, eine Ansicht, welche aber durch die Thatsache, dass, wenn man eine solche Lösung verdünnt, eine weitere Contraction stattfindet, umgestossen wird; und es ist unmöglich zu glauben, dass ein mit 100 Wassermolekülen verbundenes Salz-molekül sich mit einer grösseren Anzahl von Wassermolekülen verbindet und dadurch eine fernere Contraction verursacht. Bei einigen Salzen hört die durch Verdünnung hervorgebrachte Contraction auf, wenn die Zahl der Wassermoleküle 200, bei anderen erst, wenn dieselbe 800 erreicht hat. Nun sind diese Zahlen viel höher als die der Wassermoleküle in den Cryohydraten der entsprechenden Salze, welche gewöhnlich für die, die grösste Wassermenge bindenden Hydrate gehalten werden. Ausserdem geschieht die Verdünnung bei einer Temperatur von 20—60° C. über dem Punkt, bei welchem das Cryohydrat sich bildet, also bei einer Temperatur, bei der ein Salz mit sogar weniger Wasser verbunden sein soll.

Wenn man ein Salz-molekül nach dem andern in 100 Wassermolekülen auflöst, so findet man, dass das Volumen jedes einzelnen Moleküls eine stets zunehmende Grösse ist, bis der Sättigungspunkt erreicht ist, oder mit andern Worten, dass das Volumen in der Lösung jedes Moleküls ein grösseres ist, als das des vorhergehenden. Dies verursacht die gegenseitige Anziehung der Salz-moleküle. Wenn wenige Salz-moleküle dabei sind, so kommt jedes einzelne nur selten in Berührung mit einem gleichen; bei zunehmender Anzahl aber sind die Zusammenstösse mit gleichartigen Molekülen immer häufiger, bis schliesslich bei dem Sättigungspunkt die betreffenden Moleküle so oft zusammenstossen, dass sie in fast steter Berührung mit einander sind, und dann separiren sich die Salz-moleküle von der Lösung in demselben Verhältnisse, wie das Lösen in einem andern Theile vorgeht. In meinen Experimenten über Verdünnung habe ich gefunden, dass je löslicher ein Salz ist, je weniger man seine Lösung zu verdünnen braucht, um den Punkt zu erlangen, bei welchem bei weiterer Verdünnung keine Contraction stattfindet. Dies stimmt mit der Behauptung, dass die Cohäsion des Salzes eins der Faktoren der Lösung ist, überein; denn je geringer die Cohäsion, desto löslicher das Salz und desto geringer die Anziehung zwischen den Salz-molekülen, deshalb können sich eine grössere Anzahl Moleküle in einer Lösung befinden, ohne einen gegenseitigen Einfluss auszuüben.

Ferner haben die Experimente über die Contraction, welche bei Verdünnung bei verschiedenen Temperaturen vorgeht, gezeigt, dass im

Fälle von Salzen, deren Löslichkeit mit der Erhöhung der Temperatur schnell zunimmt, die Contraction bei einer hohen Temperatur unbedeutender ist, als bei einer niederen. In Fällen aber, wo die Temperatur wenig Einfluss auf die Löslichkeit hat, bleibt die Contraction so ziemlich gleich. Eine Steigerung der Löslichkeit wird dadurch bewerkstelligt, dass die Cohäsion des Salzes schneller abnimmt als die Adhäsion des Wassers; die Wärme übt also den nämlichen Einfluss auf eine Salzlösung aus, wie die Verdünnung, weil die Cohäsion der sich schon darin befindenden Salzmoleküle geschwächt wird und darum kann man mehr Salz auflösen, ehe das Gleichgewicht eintritt. Durch die Experimente von Kremers und Gerlach über die Ausdehnung der Salzlösungen wird dies noch deutlicher gemacht; sie fanden, dass schwache Lösungen sich schneller ausdehnen als Wasser, concentrirte dagegen am Anfang schneller, dann langsamer, bis der Coëfficient der Ausdehnung ein geringerer ist, als der des Wassers, und bei stark concentrirten Lösungen habe ich beobachtet, dass sogar das Volumen bei einer hohen Temperatur viel geringer ist, als das des Wassers. Dies ist leicht zu begründen. In einer schwachen Lösung verursacht die Wärme erstens eine Ausdehnung des Wassers, zweitens eine Abnahme der Anziehungskraft zwischen den Salz- und Wassermolekülen, und in Folge dessen findet ausser der Ausdehnung des Wassers eine weitere statt; in einer concentrirten Lösung aber ist es anders. Hier tritt freilich wieder die Ausdehnung des Wassers ein, der Einfluss einer Erhöhung der Temperatur bewirkt aber, wie schon gesagt, eine Abnahme gegenseitiger Anziehung der Salzmoleküle, und diese kann so bedeutend sein, dass die Ausdehnung, welche der Einfluss der Wärme auf die zwischen den Wasser- und Salzmolekülen bestehende Anziehungskraft ausübt, dadurch neutralisirt wird, und es folgt eine deutliche Contraction. An meinen eigenen Experimenten habe ich beobachtet, dass die Zunahme des molekularen Volumens bei einer Erhöhung der Temperatur für jedes Molekül eine geringere ist, je concentrirter die Lösung.

Diese Erklärung wird noch stärker unterstützt durch einige in der neuen Zeit gemachten Experimente über den Siedepunkt verschiedener Salzlösungen. So lange die Lösung gesättigt ist, ist der, die

zurückhaltende Kraft jedes Salzmoleküls ausdrückende Werth $\frac{p - p'}{p}$
n

(p bezeichnet den Druck des Wasserdampfes bei einer bestimmten Temperatur, p' den des Wasserdampfes einer n-Salzmoleküle enthaltenden Lösung bei derselben Temperatur) ein bei steigender Temperatur abnehmender, wie zu erwarten steht, denn der Einfluss der Wärme vermindert die Anziehung des Salzes auf das Wasser. Wenn aber die Lösung von gleicher Concentration bleibt (d. i. n = constant),

dann ist der Werth $\frac{p-p'}{p}$ ein zunehmender, das heisst, dass mit dem Steigen der Temperatur das Wasser von jedem Salzmolekül fester gehalten wird; nun kann dies nur dadurch verursacht sein, dass, wie oben gesagt ist, die Salzmoleküle weniger Einfluss auf einander haben und folglich eine grössere Anziehung auf die Wassermoleküle ausüben.

Ferner, wenn man das molekulare Volumen eines Salzes in einer gesättigten Lösung mit dem im festen Zustande vergleicht, so findet man, dass je mehr die beiden sich nähern, desto löslicher das Salz ist. Da nun der Unterschied zwischen diesen beiden Volumina ein Maass der gegenseitigen Anziehung der Salzmoleküle ist, so ist es klar, angenommen, dass alles Uebrige gleich ist, dass die Löslichkeit eines Salzes in umgekehrtem Verhältnisse zu seiner Cohäsion steht. Der einzige Faktor der Lösung, welche noch nicht einmal indirekt gemessen worden ist, ist die Anziehungskraft, welche das Wasser auf irgend ein einziges Salzmolekül ausübt. Zu den dazu nöthigen Daten wird man wahrscheinlich gelangen können durch das Beobachten des Dampfdruckes der Salzlösungen, ein Gebiet, welches bis jetzt wenig Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat. Ist diese Anziehung einmal bestimmt, dann wird es meiner Ansicht nach möglich sein, alle Phänomene der Lösung zu erklären.

Jetzt erübrigt es mir nur die Resultate, die ich bezüglich des Zustandes der Salze in der Lösung erzielt habe, kurz darzulegen:

Erstens. Das simultane Lösen zweier Salze, die keinen chemischen Einfluss auf einander haben.

Hier findet man gewöhnlich, dass die Löslichkeit beider zunimmt, nämlich mehr Salz löst sich auf, als wenn man jedes einzelne Salz für sich in der Hälfte des Wassers auflöste. In den meisten Fällen steigert sich die Löslichkeit des am leichtesten löslichen Salzes mehr als die des minder löslichen. Dies ist veranlasst durch die Verdünnung der Lösung des einen Salzes durch die des andern, denn man findet, dass das molekulare Volumen jedes der Salze in einer gesättigten Lösung beisammen, dasselbe ist wie das jenes Salzes in einer gesättigten Lösung für sich. Die Zunahme der Löslichkeit wird verursacht durch das Dazwischenstellen der Moleküle eines anderen Salzes, welches das Scheiden einer homogenen Masse von der Lösung hemmt.

Zweitens. Der Zustand zweier Salze, bei denen in der Lösung eine Doppelzersetzung vorgehen kann. In diesem Falle findet bei einer schwachen Lösung die Zersetzung mit der Bildung der das geringste Volumen besitzenden Salze statt. Bei einer concentrirten Lösung ist die Zersetzung nur partiell und es bildet sich das weniger lösliche Salz.

Drittens. Die Veränderung im Molekularvolumen, welche das Ersetzen eines Metalls oder Salzradicals durch ein anderes bewirkt.

In genügend verdünnten Lösungen, die weniger als 1 Aequivalent auf 100 g Wasser enthalten, bleibt der Unterschied des Volumens zwischen einem Metalle und einem andern bei Verbindung mit demselben Salzradicale ganz gleich und das nämliche gilt auch bei Salzradicalen. Dies ist ganz unabhängig von der Beschaffenheit der Salze im festen Zustande; es bleibt sich gleich, ob sie mit Wasser verbundene oder wasserfreie sind; nur beim Constitutionswasser, welches ein Bestandtheil des Salzes in der Lösung bildet, ist es anders. Das Krystallisationswasser hat dasselbe Volumen wie das Lösungswasser nach dem Auflösen des Salzes.

Zum Schluss möchte ich noch anführen, dass man diese Phänomene nur durch die Hypothese erklären kann, dass bei schwachen Lösungen die intermolekularen Zwischenräume CO extensiv sind und dieselben bieten deshalb, bei gleicher Temperatur, besondere Vortheile für das Beobachten der molekularen Volumina organischer Körper. Das Volumen eines Unterschiedes CH_2 habe ich mit befriedigenden Resultaten bestimmt. Ich habe aber noch nicht Zeit gehabt in dieser interessanten Richtung weitere Beobachtungen anzustellen. Da aber der Frage der Lösung gegenwärtig so viele Aufmerksamkeit gewidmet wird, so hoffe ich, dass auch dieses Gebiet vollständig erforscht wird.

Birmingham, Mason College, Laboratorium.

25. Robert Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der kürzlich veröffentlichten Abhandlung über Disulfone ¹⁾ — so habe ich zum Unterschiede von denjenigen Sulfonen, worin das Radikal Sulfuryl, SO_2 , nur einmal enthalten ist, den Monosulfonen, die Verbindungen genannt, welche das Sulfuryl zweimal, entweder neben zwei divalenten Alkoholradicalen oder neben einem solchen und zwei einwerthigen Alkylen enthalten — wurde unter Anderem das Verhalten jener Verbindungen gegen Kali ausführlich erörtert.

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon; nach Untersuchungen von R. Otto und H. Damköhler mitgetheilt von Robert Otto. Journal für praktische Chemie (N. F.) Bd. XXX, 171—208 und 321—366.