

Mittheilungen.

234. Harry C. Jones und Frederick H. Getman:
Ueber die Existenz von Hydraten in concentrirten wässrigen
Lösungen der Elektrolyte und einiger Nichtelektrolyte.

(Eingeg. am 8. Februar 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Unsere vor kurzem im »Ostwald-Jubelband«¹⁾ veröffentlichte Abhandlung enthielt eine grosse Zahl von Beobachtungsdaten, aus denen sich bereits die Zulässigkeit der vor 3 Jahren von Jones und Chambers²⁾ gemachten Annahme ergeben dürfte, dass in concentrirten Lösungen von Elektrolyten die betreffende Substanz unter Bildung von Hydraten mit einem gewissen Theil des Lösungsmittels verbunden ist. Die erwähnte Annahme wurde damals von Jones und Chambers auf Grund der Thatsache gemacht, dass derartige Lösungen von Elektrolyten eine ungewöhnlich starke Erniedrigung des Gefrierpunktes zeigen.

Zur Zeit als die für den »Ostwald-Jubelband« bestimmte Publication abgeschlossen wurde, waren bereits einunddreissig verschiedene Verbindungen — Säuren, Basen und Salze — in der hier in Betracht kommenden Richtung untersucht, und diese hatten in nahezu jedem Falle eine abnorm grosse Erniedrigung des Gefrierpunktes gezeigt. Hierbei wurde als normal die sich aus der Dissociation ergebende Gefrierpunkterniedrigung des Wassers in Rechnung gesetzt. Wir sprachen ferner schon damals die Sätze aus³⁾, dass derartige Lösungen von Elektrolyten 1. eine ungewöhnlich grosse Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels aufweisen, und dass 2. das Minimum in der Siedepunktcurve bei einer grösseren Concentration liegt als in der Gefrierpunktcurve. 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, und demzufolge sollte eine grössere Concentration zu ihrer Bildung in erheblicherem oder quantitativem, den Verlauf der Curve merklich veränderndem Betrage nothwendig sein.

Nach Fertigstellung der oben citirten Veröffentlichung sind in diesem Zusammenhange noch fünfzehn weitere Salze untersucht worden, und zwar die Chloride, Nitrate und Sulfate von Mangan, Nickel,

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 46, 244 [1903].

²⁾ Amer. chem. Journ. 23, 89 [1900].

³⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 46, 286 [1903].

Kobalt, Kupfer und Aluminium. Alle diese Substanzen zeigten eine abnorm grosse Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer wässrigen Lösungen; eine Ausnahme bildeten nur zwei oder drei Sulfate, welche in derartigen Lösungen, wie sich feststellen liess, in polymerisierter Form vorhanden sind. Aluminium-Chlorid und -Nitrat ergaben ganz besonders grosse Gefrierpunkts-Erniedrigungen ihrer wässrigen Lösungen. Bei ersterem Salz erreichte diese, als äusserst concentrirte Lösungen untersucht wurden, nahezu das Fünffache des berechneten Werthes. Diese Resultate sollen im Aprilheft des »American chemical Journal« in extenso veröffentlicht und eingehend discutirt werden. Die Mehrzahl der erwähnten Salze wies auch Minima in den Gefrierpunktscurven auf, doch ist dieser Umstand hier nur von untergeordneter Bedeutung.

Der Punkt, welchem wir in der vorliegenden kurzen Mittheilung besonderes Gewicht beimessen, ist die Beziehung zwischen dem Krystallwassergehalt einer chemischen Verbindung und dem Betrage der Gefrierpunktserniedrigung in ihren concentrirten Lösungen. Wenn Elektrolyte in concentrirten Lösungen Hydrate bilden, so erscheint die Erwartung berechtigt, dass unter den mit einander chemisch verwandten Substanzen diejenigen, welche mit der grössten Zahl von Molekülen Wasser krystallisiren, sich in derartigen Lösungen auch mit den grössten Mengen Wasser verbinden, d. h. am stärksten hydratisirt sind. Diese Voraussetzung kann leicht auf ihre Richtigkeit geprüft werden, da die gleichen Verbindungen, welche in Lösung am meisten Wasser aufnehmen, auch die grösste Gefrierpunktserniedrigung hervorrufen sollten. Dies ist auch völlig zutreffend, weil das mit der gelösten Substanz verbundene Wasser nicht länger die Rolle des Lösungsmittels spielt und demzufolge, soweit die Gefrierpunktserniedrigung in Betracht kommt, keine Wirkung mehr ausüben kann. Dass eine solche Beziehung im allgemeinen existirt, wollen wir in unserer bevorstehenden Veröffentlichung im American chem. Journal darthun.

Aus der auf S. 281 in Band 46 (1903) der genannten Zeitschrift reproducirten Figur III lässt sich jedoch bezüglich der Alkali- und Erdalkali-Chloride entnehmen, dass bei diesen zwischen dem Betrage, um welchen sie den Gefrierpunkt concentrirter wässriger Lösungen erniedrigen, und ihrem Krystallwassergehalt dieselbe Beziehung besteht. Die drei Alkalichloride, Natrium-, Ammonium- und Kalium-Chlorid, enthalten kein Krystallwasser und erniedrigen sämtlich den Gefrierpunkt des Wassers um annähernd den gleichen Betrag. Lithiumchlorid, welches bei niedriger Temperatur mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, bewirkt eine erheblich grössere Erniedrigung des Gefrierpunktes als die zuvor genannten drei Alkali-Chloride. Wenden wir uns zu

den Erdalkalichloriden, so begegnen wir zunächst dem Baryumchlorid, das unter normalen Bedingungen 2 Mol. Krystallwasser enthält. Es bewirkt eine wesentlich stärkere Gefrierpunktsdepression als das Lithiumchlorid. Diese Thatsache entspricht jedoch ganz genau dem, was wir erwarteten, da Baryumchlorid schon unter Bedingungen mit Wasser krystallisirt, unter welchen Lithiumchlorid noch kein Wasser aufnimmt. Ferner ist es ein ternärer Elektrolyt, während die Alkalichloride sämmtlich binäre Elektrolyte sind. Wegen seiner begrenzten Löslichkeit konnte das Baryumchlorid allerdings nicht in sehr stark concentrirten Lösungen untersucht werden. Strontium- und Calcium-Chlorid krystallisiren jedes mit 6 Mol. Wasser und rufen noch eine erheblich grössere Gefrierpunktserniedrigung hervor als Chlorbaryum.

Bei den Bromiden der alkalischen Erden liegen ganz die gleichen Beziehungen vor wie bei den Chloriden; dies ergibt sich zweifellos schon aus der Veröffentlichung von Jones und Chambers¹⁾ Bei einem Vergleich der l. c. reproducirten Figur I und II finden wir, dass das Magnesiumchlorid mit 6 Mol. Krystallwasser eine grössere Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirkt als das gleichfalls mit 6 Mol. Wasser krystallisirende Calciumchlorid, während Letzteres wiederum dem ebenfalls mit 6 Mol. Wasser krystallisirenden Strontiumchlorid in der Wirkung auf den Gefrierpunkt der wässrigen Lösungen überlegen ist. Strontiumchlorid dagegen setzt, wie schon erwähnt, den Gefrierpunkt stärker herab als das nur 2 Mol. Wasser enthaltende Chlorbaryum.

Unter den Bromiden erniedrigt das Magnesiumbromid, $\text{MgBr}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, den Gefrierpunkt stärker als das gleichfalls 6 Mol. Wasser bindende Calciumbromid, welches letzteres wiederum stärker auf den Gefrierpunkt einwirkt als das ebenso wasserreiche Bromstrontium. Das nur 2 Mol. Wasser enthaltende Baryumbromid ruft eine noch geringere Gefrierpunktserniedrigung hervor als Strontiumbromid. Die bei den Chloriden und Bromiden zu Tage tretenden Beziehungen stehen deshalb in befriedigender Uebereinstimmung miteinander.

Gehen wir nunmehr zu den Alkalinitraten über, so lehrt uns die a. a. O. auf S. 281 gezeichnete Fig. IV, dass Lithiumnitrat, $\text{LiNO}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, eine stärkere Gefrierpunktserniedrigung hervorruft als die Nitrate des Natriums, Ammoniums und Kaliums, die kein Krystallwasser enthalten, und von denen jedes ungefähr in gleichem Maasse den Gefrierpunkt herunterdrückt.

Die Alkalisulfate, welche mit Ausnahme des Natriumsalzes wasserfrei krystallisiren, erniedrigen den Gefrierpunkt sämmtlich etwa

¹⁾ Amer. chem. Journ. 23, 96 [1900].

gleich stark. Die Menge des vom Natriumsulfat gebundenen Wassers ist eine Function der Bedingungen, unter welchen dieses Salz zur Krystallisation gelangt. Die Natur der sich hierbei bildenden Hydrate lässt es fraglich erscheinen, ob das Natriumsulfat überhaupt Wasser in stabilem Gleichgewicht zu binden vermag.

Die Alkalicarbonate repräsentiren unter den bisher untersuchten achtunddreissig krystallwasserhaltigen Verbindungen den einzigen Ausnahmefall von der oben gegebenen Verallgemeinerung. Natriumcarbonat krystallisirt, wie bekannt, unter gewöhnlichen Bedingungen mit einer grösseren Zahl von Wassermolekülen als Kaliumcarbonat und setzt trotzdem den Gefrierpunkt des Wassers etwas weniger tief herab als letzteres Salz. Das Natriumcarbonat giebt jedoch, wenn es mit 10 Mol. Wasser auskrystallisirt ist, leicht einen Theil seines Krystallwassers ab. Ferner kann es durch Aenderung der Krystallisationsbedingungen ohne Schwierigkeit mit 7, mit 2 oder nur mit 1 Mol. Wasser krystallisirt erhalten werden. Die durch Natrium- und Kalium-Carbonat bedingte Ausnahme ist demzufolge keineswegs so gut definirt, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Eine erhebliche Anzahl ähnlicher Beziehungen findet sich unter den fünfzehn Substanzen, die wir nach der Absendung unseres für den Ostwald-Jubelband bestimmten Manuscriptes einer Prüfung unterzogen haben; auf diese wollen wir jedoch erst in unserer für das Amer. chem. Journal bestimmten Publication näher eingehen.

An dieser Stelle sei dagegen besonders hervorgehoben, dass von den achtunddreissig bisher untersuchten, krystallwasserhaltigen Salzen kaum eine gut definirte Ausnahme von der folgenden, ganz allgemein zutreffenden Regel anzuführen ist: Die molekulare Erniedrigung des Gefrierpunktes concentrirter Lösungen von Substanzen die miteinander chemisch nahe verwandt sind, ist eine Function der in diesen Substanzen vorhandenen Anzahl von Molekülen Krystallwasser.

Wir halten diese Beziehung für ein starkes Argument zu Gunsten unserer Theorie über die Existenz von Hydraten in concentrirten Lösungen der Elektrolyte. Die wohlbekante Thatsache, dass auch manche Nichtelektrolyte abnorm grosse Gefrierpunktserniedrigungen hervorrufen können, lässt sich wahrscheinlich auf dieselbe Ursache zurückführen. Es ist ferner sehr gut denkbar, dass derartige Substanzen in concentrirten Lösungen ebenfalls Hydrate zu bilden vermögen. Wir beabsichtigen, eine systematische Lösung dieses Problems schon in allernächster Zeit zu versuchen.

Die Hypothese über die Existenz von Hydraten in concentrirten wässrigen Lösungen wird sich voraussichtlich zu einer allgemeinen Theorie dieser Lösungen ausgestalten

lassen. Von den neunundvierzig bisher in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogenen Substanzen zeigen alle, mit Ausnahme weniger Sulfate, die, wie sich nachweisen liess, in derartigen Lösungen eine Polymerisation erleiden, in concentrirten Lösungen abnorme Gefrierpunktserniedrigungen. Bei einigen ist der sich so ergebende Werth nur wenig grösser als die aus der Dissociation berechnete Zahl. Hierfür kommen besonders diejenigen Substanzen in Betracht, welche völlig wasserfrei krystallisiren. Andere wiederum zeigen molekulare Gefrierpunktserniedrungen, welche den zwei- bis dreifachen Werth der Theorie erreichen. Um noch grössere Vielfache der berechneten Zahl handelt es sich bei gewissen Salzen, wie Aluminium-Chlorid und -Nitrat, die quaternäre Elektrolyte sind und so ungewöhnlich grosse Mengen Krystallwasser binden, dass sie hierin jeden anderen Elektrolyten übertreffen. Diese und noch manche andere Beziehungen sollen in unserer bereits angekündigten Mittheilung eingehend besprochen werden.

Wir sind der Ansicht, dass unser experimentelles Material ausreichend ist zur Begründung der These, dass in den concentrirten Lösungen fast sämmtlicher, von uns untersuchter Salze die Existenz von Hydraten angenommen werden muss. Es liegt hier der erste Fall vor, dass ein directer Beweis für die allgemeine Existenz von Hydraten in concentrirten wässrigen Lösungen erbracht worden ist.

Diese Thatsache ist für die physikalische Chemie von erheblicher Bedeutung. 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 Beziehungen anscheinend nicht auch für concentrirte Lösungen zutreffen, 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.

Wenn diese Hydrate jedoch als solche in Rechnung gesetzt werden, so dürfte es sich herausstellen, dass die Gasgesetze thatsächlich nicht nur für verdünnte, sondern auch für concentrirte Lösungen Geltung besitzen, und zwar besonders dann, wenn sie auf concentrirte Lösungen ebenso wie auf concentrirte Gase im Sinne der van der Waals'schen Gleichung angewandt werden.

Nachdem wir so in einer wenigstens für uns zufriedenstellend erscheinenden Weise die Existenz von Hydraten in concentrirten Lösungen der Elektrolyte nachgewiesen hatten, gingen wir dazu über, die Zusammensetzung solcher Hydrate in einer gewissen Zahl von Fällen zu berechnen. Wir fanden hierbei, dass die concentrirtesten Lö-

sungen von 0.3- bis 0.5-normal auch die complexesten Hydrate enthalten. Dies entsprach durchaus unserer Erwartung, denn in verdünnten Lösungen können Hydrate von irgend wie erheblicher Grösse des Complexes nicht existiren. Dies wird schon durch die Thatsache als zutreffend erwiesen, dass die Bestimmung des Dissociationsgrades nach der Gefrierpunkts- und der Leitfähigkeits-Methode hier zu identischen Resultaten führt.

Wir haben sodann die Zusammensetzung der von einer bestimmten Substanz in verschiedenen Concentrationen gebildeten Hydrate berechnet und aus den Resultaten eine Curve construirt. Als die eine Ordinate wurde hierbei das gebundene Wasser und als die andere die Concentration der Lösung benutzt. Zu unserer Freude gab jede so behandelte Substanz eine völlig eben ausgestaltete Curve, obwohl jeder Punkt dieser Curve vier experimentell ermittelte Werthe enthielt.

Alle diese Thatsachen werden sich aus unserer ausführlichen, demnächst im Amer. chem. Journal zu veröffentlichenden Abhandlung zweifellos mit vollster Deutlichkeit und Sicherheit ergeben.

Nachschrift. Wir haben inzwischen ähnliche Resultate auch bei einigen Nichtelektrolyten gefunden, und werden hierüber ebenfalls bald berichten.

Chem. Laboratorium der Johns Hopkins-Universität.
Baltimore, Januar 1904.

235. Frédéric Reverdin und August Dresel:
Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-amino-phenols und des
4-Amino-phenols.

(Eingegangen am 23. März 1904.)

Wir haben beobachtet, dass, wenn man Chlordinitrobenzol, $C_6H_5(Cl)(NO_2)(NO_2)[1.2.4]$, auf Chloraminophenol, $C_6H_5(OH)(Cl)(NH_2)[1.3.4]$, einwirken lässt, sich je nach den Bedingungen, unter welchen die Reaction ausgeführt wird, als Hauptproduct der entsprechende Dinitrophenyläther bildet, oder aber das Chloroxydinitrodiphenylamin vom Schmp. 189°, welches der Eine von uns und Crépieux¹⁾ bereits beschrieben haben.

Wir haben besonders den fraglichen Aether studirt, um die Azofarbstoffe, zu deren Darstellung er dienen könnte, zu prüfen.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3267 [1903].