

185. A. Hantzsch:

Zur Molekulargrösse von Salzen in indifferenten Lösungen.

(Eingegangen am 1. März 1905.)

Die kürzlich veröffentlichten bemerkenswerthen Versuche von J. W. Brühl und H. Schröder¹⁾ über die Natriumsalze von Estern der Camphocarbonsäure veranlassen mich, einige ähnliche Versuche über die Molekulargrösse eines einfacher zusammengesetzten Salzes mitzutheilen, die schon vor zwei Jahren durch Hrn. Hans Müller in Würzburg auf meine Veranlassung ausgeführt und auch schon vor des oben citirten Publication von Hrn. H. Gorke in Leipzig zur Control- wiederholt worden sind.

Die einfachsten organischen Salze der Alkalimetalle und des Ammoniums sind zwar, wie bekannt, in allen indifferenten Medien unlöslich, gestatten also keine directe Molekulargewichtsbestimmung in diesem Zustande; wohl aber werden einige substituirte Ammonium haloide von Chloroform aufgenommen, und von diesen zeichnet sich wieder das Dimethylammoniumchlorid durch seine relativ grosse Chloroform-Löslichkeit aus, da sich in 100 g Chloroform bei 19° 27 g Salz lösen.

Von diesem einfachen Substitutionsproduct des Salmiaks hat sich deshalb der Molekularzustand in Chloroformlösung bestimmen lassen. Danach ist Dimethylammoniumchlorid in diesem indifferenten Medium ein Nicht-Elektrolyt und zeigt fast dieselben abnorm hohen Molekulargewichte wie die Natriumsalze der verschiedenen Camphocarbonsäure-ester. Die Ausführung dieser Versuche war nur durch die beispiellose Hygroskopicität des Dimethylammoniumchlorids etwas erschwert. Es zerfliesst an der Luft so rapid wie kein anderes Salz und lässt sich deshalb auch, wenigstens in kleinen Mengen, nur äusserst schwer wasserfrei erhalten. Präparate eigner Darstellung, die durch Ausfällen der Chloroform- oder Alkohol-Lösungen mit absolutem Aether gereinigt wurden, enthielten trotz peinlichem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und sorgfältigem Trocknen, meist etwa 1.5 pCt. Chlor zu wenig (Ber. 43.52 pCt. Cl; gef. im Mittel 42.0 pCt. Cl), also noch reichlich 3 pCt. Wasser, das äusserst hartnäckig zurückgehalten wurde; denn erst nach wochenlangem Trocknen über Phosphorpentoxyd unter zeitweiligem Durchleiten warmer, trockner Luft war der Chlorgehalt auf etwa 43 pCt. gestiegen, der Wassergehalt also auf reichlich 1 pCt. gesunken. Mit diesem Präparate wurden die ersten Versuche (Tabelle 1 und 2) angestellt. Die weiteren Bestimmungen konnten mit einem Kahlbaum'schen Salz ausgeführt werden, das sich von tadelloser

¹⁾ Diese Berichte 37, 2512 [1904]; Zeitschr. für phys. Chem. 50, 1.

Beschaffenheit erwies; es war frei von Salmiak und so gut wie absolut rein:

Ber. Cl 43.52. Gef. Cl 43.28, 43.50.

Dass Dimethylammoniumchlorid sogar in recht concentrirter Chloroformlösung so gut wie nicht leitet, ergiebt folgender Versuch in einem Gefäss mit blanken Elektroden, wobei der Messdraht durch einen Vorschaltwiderstand auf 10 m verlängert worden war:

Leitfähigkeit von CHCl_3 , über Na destillirt, $K > 1 \times 10^{-8}$.

» » $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ in " 2-Lösung $K = 1.2 \times 10^{-7}$.

Das spezifische Leitvermögen dieser halbnormalen Lösung ist also noch weit geringer als das des Wassers. Vergleicht man damit die ausgezeichnete Leitfähigkeit dieses Salzes und verwandter Alkylammoniumchloride nicht nur in Wasser, sondern vor allem in Schwefeldioxyd nach Walden, so ergiebt dies ein vorzügliches Beispiel dafür, wie sehr die Ionisation durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird, und dass auch Salze in Lösungen von (substituirt) Kohlenwasserstoffen nicht dissociirt sind

Für die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode musste das Salz wegen seiner Hygroskopicität mit besonderer Vorsicht gewogen und in den Apparat eingeführt werden. Die betreffenden Proben wurden im Exsiccatorraum möglichst rasch in etwa 2 cm lange und 3 mm weite, getrocknete und vorher gewogene Glasröhrchen gefüllt, die, mit ebenso behandelten Gummistopfen verschlossen, zuerst wieder gewogen und dann ohne die Stopfen rasch in das über Natrium destillirte Chloroform geworfen wurden; bisweilen wurde auch das Salz in beiderseits offene Glasröhrchen gefüllt, in diesen noch längere Zeit über Phosphorpentoxyd getrocknet, in einem dicht schliessenden Wägegläschen gewogen und dann wie oben behandelt. Die folgenden Tabellen geben die wegen ihrer abnormen Resultate sehr oft wiederholten Versuchsreihen — unter 1 und 2 die des Hrn. H. Müller, unter 3 und 4 die des Hrn. H. Gorke.

1a. Etwa 98-proc. $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ in 23.4 g CHCl_3 .

Salz in g	Salz in pCt.	Sdp.-Erhöhung	Mol.-Gew. gef.
0.1631	0.69	0.100 ⁰	253.0
0.3629	1.55	0.181 ⁰	311.0
0.5325	2.28	0.245 ⁰	337.2
0.6875	2.94	0.305 ⁰	349.7

1b. Dasselbe Salz in 25.2 g CHCl_3 .

0.2087	0.83	0.109 ⁰	275.1
0.4245	1.68	0.184 ⁰	331.5
0.5990	2.37	0.261 ⁰	229.8

2 a. 99–100-proc. Salz in 35.9 g CHCl ₃ .			
Salz in g	Salz in pCt.	Sdp.-Erhöhung	Mol.-Gew. gef.
0.2206	0.62	0.093 ^o	248.9
0.4696	1.31	0.170 ^o	289.9
0.7100	1.98	0.245 ^o	304.1
2 b. Dasselbe Salz in 34.4 g CHCl ₃ .			
0.1817	0.53	0.087 ^o	228.6
0.3508	1.02	0.147 ^o	261.2
0.5453	1.59	0.245 ^o	303.0
3 a. Fast 100-proc. Salz von Kahlbaum in 27.1 g CHCl ₃ .			
0.1478	0.58	0.087 ^o	240
0.3248	1.20	0.153 ^o	281
0.5470	2.02	0.237 ^o	306
0.6231	2.30	0.265 ^o	310
3 b. Dasselbe Salz in 30.2 g CHCl ₃ .			
0.1430	0.47	0.081 ^o	212
0.3434	1.13	0.164 ^o	249

4. Salz eigner Darstellung, durch Verdunsten der Chloroformlösung über P₂O₅ im Vacuum in grossen Tafeln erhalten; 100-proc. (gef. 43.40 und 43.47 pCt. Cl; ber. 43.52 pCt. Cl); in 27.4 g CHCl₃.

0.1280	0.47	0.040 ^o	209
0.2778	1.01	0.151 ^o	241
0.4022	1.47	0.206 ^o	256
0.5294	1.93	0.255 ^o	272
0.7013	2.56	0.316 ^o	297
0.8802	2.32	0.376 ^o	307

Wie sämtliche Versuche, namentlich die der letzten Tabelle, unzweifelhaft darthun, ist Dimethylammoniumchlorid in Chloroformlösung nie monomolekular, sondern in sehr verdünnter Lösung vorwiegend trimolekular und wird bei wachsender stets aber noch relativ geringer Concentration allmählich tetramolekular. Denn die Molekulargewichte sind:

Für NH ₂ (CH ₃) ₂ Cl	[NH ₂ (CH ₃) ₂ Cl] ₃	[NH ₂ (CH ₃) ₂ Cl] ₄ .
81.55	244.7	326.2.

Gewisse Abweichungen, wie sie namentlich zwischen den verschiedenen Versuchsreihen vorkommen, dürften theils durch die Hygroscopicität des Salzes, theils dadurch veranlasst worden sein, dass das Thermometer, ähnlich wie es Beckmann bei wasserhaltigem Aether beobachtete¹⁾, nur langsam seinen definitiven Stand erreichte.

Da hiernach das einfach zusammengesetzte Dimethylammoniumchlorid in indifferenten Lösungen genau dieselbe Association zeigt, wie

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 251.

die Natriumsalze der Camphocarbonsäureester, so wird die obnedem mögliche Annahme ausgeschlossen, dass Letztere sich wegen der Grösse und des Kohlenstoffreichthums ihres Säureradicals ähnlich abnorm verhalten könnten, wie dies für die hochmolekularen fettsauren Salze in manchen Punkten gilt. Und da bei den von Brühl untersuchten Salzen das Kation (Na), und bei dem Meinigen das Anion (Cl) elementar ist, so darf hieraus wohl auch für die aus zwei derartigen elementaren Ionen gebildeten Salze, also nicht nur für den Salmiak, sondern auch für die Salze der Alkalimetalle im allgemeinen, das Gleiche gefolgert werden. Alle diese Salze würden also, wenn sie in indifferente Lösung gebracht werden könnten, sich zweifellos ebenso stark associirt erweisen. Und da schon in geringer Concentration vierfache Molekular-Associationen bestehen und mit wachsender Concentration die Molekular Association wächst, so werden Salze wie Chlornatrium und Chlorkalium im »concentrirtesten«, d. i. festen Zustand mindestens das vierfache, wahrscheinlich aber, entsprechend ihrer Schwerflüchtigkeit, ein noch höheres Multiplum des einfachen Molekulargewichtes besitzen. Dies ist auch deshalb zu betonen, weil danach gegenüber der neuerdings mehrfach vertretenen Ansicht, dass Salze im festen Zustand höchstens bimolekular, schwerlich aber polymolekular seien, die ältere Anschauung entschieden richtiger ist, dass feste Salze, mindestens so schwerflüchtige wie die Alkalisalze, bei mittleren Temperaturen Associationsproducte zahlreicher Einzelmoleküle sind. Die kürzlich von Rügheimer¹⁾ aufgefundene interessante Thatsache, dass Chloride von Alkali- und Erdalkali-Metallen in siedendem Wismuthchlorid monomolekular auftreten, steht natürlich hiermit durchaus nicht in Widerspruch.

186. A. Bernthsen: Zur Formel der hydroschwefligen Säure.

(Eingegangen am 6. Februar 1905.)

Im Decemberheft der »Revue Générale des Matières Colorantes«²⁾ veröffentlichen die Herren Baumann, Thesmar und Frossard, Coloristen der Firma Zündel in Moskau, eine Arbeit über das Formylaldehyd-Natriumhydrosulfit. Sie verbreiten sich in derselben zugleich über die Formel der hydroschwefligen Säure und stellen sich scheinbar zu den Ergebnissen der seitherigen Forschungen auf diesem Gebiet in völligen Gegensatz. Sie behaupten nämlich, die (vor ca. 24 Jahren) zwischen Schützenberger und mir stattgehabte Discussion

¹⁾ Diese Berichte 36, 3030 [1903].

²⁾ Bd. 8, 353 ff.