

I. 0.275 g Sbst.:  $\alpha_D = -0.60^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -22^\circ$ ,  $[M]_D = -41^\circ$ .

II. 0.2827 g Sbst.:  $\alpha_D = -0.62^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -22^\circ$ ,  $[M]_D = -41^\circ$ .

I und II waren Präparate verschiedener Darstellung.

Die aktiven Chloride lassen sich in die

#### aktiven Basen

auf dem gleichen Wege umwandeln, der oben für die inaktive Base beschrieben ist. Da sie bisher nicht krystallisierten, wurde nur ihr Drehungsvermögen in wäßriger Lösung bestimmt:

0.1393 g *d*-Chlorid wurde in wenig Wasser gelöst, mit genau der theoretischen Menge Barytwasser versetzt, so daß die Reaktion eben noch nicht alkalisch war, und auf 20 ccm aufgefüllt. Es ergab sich:  $\alpha_D = +0.15^\circ$ ,  $[M]_D = +20^\circ$ ; nach 3 Tagen  $\alpha_D = +0.14^\circ$ .

In entsprechender Weise wurde bei Verwendung von *l*-Chlorid als Drehungsvermögen der freien *l*-Base gefunden:

I. 0.207 g Sbst.:  $\alpha_D = -0.28^\circ$ ,  $[M]_D = -25^\circ$ .

II. 0.212 g Sbst.:  $\alpha_D = -0.27^\circ$ ,  $[M]_D = -24^\circ$ , nach 3 Tagen:  $\alpha_D = -0.24^\circ$ .

### 619. A. Lottermoser: Über das Ausfrieren von Hydrosolen.

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Unter dem gleichen Titel ist im eben erschienenen Hefte der Berichte eine kurze Abhandlung von Bobertag, Feist und Fischer<sup>1)</sup> enthalten, welche qualitative Versuche namentlich an organischen Kolloiden beschreibt. Da aber, wenn auch ganz kurz, verschiedene anorganische Hydrosole mit in den Bereich der Untersuchungen gezogen worden sind, so möchte ich hierzu einige Bemerkungen machen. In meiner ersten Abhandlung über den Hydrosol- und Gelbildungsvorgang, die den Herren Verfassern entgangen sein mag, habe ich meine bisherigen Versuche über diesen Gegenstand beschrieben<sup>2)</sup>, insbesondere auch darauf hingewiesen, daß ich messend die Erscheinung zu verfolgen suchte, und habe, da ich die Angabe von Zahlen noch für verfrüht hielt, weitere Veröffentlichungen in Aussicht gestellt. Indessen konnte ich schon damals klar erkennen, daß Hydrosole mit bedeutendem Elektrolytgehalt, also z. B. Kieselsäure und Ferrioxyd

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3675 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. 60, 462.

(erhalten durch Behandlung von Ferrichloridlösung mit geringen Mengen Ammoniak in der Hitze), kurz nach der Darstellung nach dem Ausfrieren und Wiederauftauen nicht ausgeflockt sind und auch keine Zustandsänderung erfahren haben: Die spezifische Leitfähigkeit der Hydrosole ist vor und nach der Behandlung die gleiche. Dagegen tritt, wenn man die Hydrosole der Dialyse unterwirft, von einem bestimmten Reinheitsgrade an durch Ausfrieren Gelatinierung ein, die zunächst noch nicht vollständig zu sein braucht, mit abnehmendem Elektrolytgehalte des Hydrosoles aber schließlich vollständig wird, und Hand in Hand mit dem Gelatinierungsvorgange geht eine bedeutende Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit. Aber auch diese Zustandsänderung zeigt keine Konstanz, vielmehr ist diese Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit zunächst groß, mit weiter fortschreitender Reinigung wird sie immer kleiner (bei naturgemäß immer kleiner werdenden Werten der spezifischen Leitfähigkeit des Hydrosoles, die durch die Abnahme des Elektrolytgehaltes bei der Dialyse bedingt ist), geht schließlich auf null herab und schlägt endlich bei sehr elektrolytarmen Hydrosolen in eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit nach dem Ausfrieren um. Ja bei dem durch Auflösen von Eisenoxydgel in Eisenchloridlösung dargestellten Grahamschen Eisenoxydhydrosol tritt von vornherein diese Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit nach der durch das Ausfrieren entstandenen Gelbildung ein, die mit fortschreitender Reinigung (durch Dialyse) immer größer wird. Hiernach erklärt es sich in einfachster Weise, warum die Herren Verfasser der zitierten Abhandlung beim Liquor ferri dialysati, bei Lösungen essigsaurer Tonerde und Natronwasserglas-Lösung nach dem Ausfrieren keine Ausfällung beobachtet haben. Wenn auch in allen Flüssigkeiten zweifelsohne Kolloide enthalten sind, so ist doch deren Elektrolytgehalt so groß, daß dieser die Ausflockung verhindert.

Ob man allerdings hier von einer Elektrolyt-Schutzwirkung reden darf, möchte ich bezweifeln, da gerade die für den Hydrosolzustand wesentlichen Elektrolyte (z. B.  $\text{FeCl}_3$  beim Grahamschen Eisenoxydsol) hier keine Verhinderung der Gelbildung herbeiführen.

Ich möchte aber hervorheben, daß meines Erachtens nicht die Größe der Temperaturerniedrigung von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Erscheinung des Ausfallens der Kolloide beim Ausfrieren ihrer Hydrosole, sondern das vollkommene Erstarren der Lösung zu einer krystallinischen Eismasse. Daher kommt es auch, daß Malfitano<sup>1)</sup> und andere Forscher bei Bestimmung des Gefrierpunktes auch sehr elektrolytarmen Hydrosole keine Gelbildung beobachteten.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 143, 1141.

Bei diesen Versuchen bilden sich naturgemäß nur geringe Mengen von Eiskrystallen, die keine Zustandsänderung des Hydrosols herbeiführen. Wären die Hydrosole vollkommen zum Erstarren gebracht worden, so wäre sicher Gelbildung eingetreten.

Als die Ursache der Erscheinung ist ohne Zweifel, wie auch die Herren Verfasser hervorheben, die Entziehung des Lösungsmittels durch das Ausfrieren anzusehen. Es ist mir aber durch Beobachtung des Verhaltens nicht nur der Hydrosole, sondern auch einiger gallertartiger Gele beim Ausfrieren gelungen, einen noch etwas tieferen Einblick in den Mechanismus der Zustandsänderung, die solche wabenförmige Gebilde erleiden, zu erlangen. Das Gel der Kieselsäure z. B. kann, wenn es aus dem Hydrosol entstanden ist, oder sich direkt durch Fällung von Wasserglaslösung mit Säuren in richtigen Mengenverhältnissen gebildet hat, nachdem es eventuell (im letzteren Falle) vorteilhaft durch Dekantieren von der Hauptmenge der Salze befreit wurde, zwischen Fließpapier abgepreßt werden, so daß es äußerlich trocken erscheint. Wir wissen aber namentlich durch die Untersuchungen van Bemmelen's, daß es dann noch sehr stark wasserhaltig ist.

Wenn man dieses Gel längere Zeit der Temperatur einer Kältemischung von Eis und Kochsalz aussetzt, und dasselbe dann wieder auf Zimmertemperatur bringt, so bemerkt man, daß sich eine große Menge Wasser (Lösung) abscheidet, während den Boden des Gefäßes ein Magma von kleinen, schimmernden Blättchen bedeckt, die fast den Anschein von Krystallen haben, unter dem Mikroskop aber ihre ganz unregelmäßige Gestalt erkennen lassen. Man weiß weiter aus den Arbeiten van Bemmelen's und anderer Forscher, daß das Wasser in den Gallerten, wie das Kieselsäuregel eine ist, mit um so stärkerer Kraft festgehalten wird, je weniger noch in denselben enthalten ist, daß es einen immer weiter fallenden Dampfdruck besitzt, so daß es schließlich selbst der äußersten Glühhitze bedarf, um ausgetrieben werden zu können, daß es ferner eines bis ins Ungeheure steigenden Druckes bedarf, um mechanisch ausgepreßt zu werden. Es ist aber kein Zweifel, daß ein solch' ungeheurer Druck ausgeübt wird beim krystallinischen Erstarren des Wassers oder besser gesagt der Lösung. Denn hierbei tritt Volumvergrößerung ein, es werden die feinsten Strukturen der Gallerte oder, wenn es sich um eine Pseudolösung handelt, die ja nur graduell von der Gallerte verschieden ist, die feinsten Hohlräume des Hydrosols auseinandergesprenzt, und die frei werdenden Kolloidteilchen ordnen sich zwischen den von den Flächen der Krystalle gelassenen Zwischenräumen an, so daß sie zu blättchenartigen Gebilden zusammentreten. Da zu vermuten ist, daß

auch andere gallertartigen Gele sich ebenso verhalten, so soll die die Untersuchung auch auf diese ausgedehnt werden. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten der Gallerten für die analytische Chemie nutzbar machen. Bisher wurde stets Temperaturerhöhung zur Vergrößerung des Kornes amorpher Niederschläge angewendet. Man weiß aber, daß dieses Hilfsmittel in einigen Fällen, wie namentlich bei der Kieselsäure, auch nur schwierig oder oft nicht vollständig zum gewünschten Ziele führte.

Dresden, den 8. November 1908. Laboratorium für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Königl. Techn. Hochschule.

### 620. H. Euler: Zur Konstitution der Diazoniumsalze.

[Aus dem Laborat. f. Allgem. u. Organ. Chemie der Hochschule Stockholml.]

(Eingegangen am 7. November 1908.)

Vor kurzer Zeit hat Hr. Hantzsch<sup>1)</sup> die neuen Diazonium- und Diazoformeln Hrn. J. C. Cains<sup>2)</sup> einer Kritik unterworfen und kommt zu dem Ergebnis, daß Cains Formulierungen unhaltbar sind.

Hantzsch' Einwände sollen hier im einzelnen nicht diskutiert werden; indessen muß wohl zugegeben werden, daß schwerwiegende Bedenken gegen Cains Ammoniumtheorie geltend gemacht werden können, und daß diese jedenfalls einer eingehenden Begründung bedürfte. Andererseits scheint auch mir der Versuch gerechtfertigt, die Blomstrandsche Diazoniumformel durch eine solche zu ersetzen, welche die experimentellen Tatsachen vollständiger zum Ausdruck bringt. Auch Hr. Hantzsch scheint sich der Unvollkommenheit der Blomstrandschen Formel bewußt zu werden. Er schreibt:

»Falls der Benzolrest bei Diazo- und Azokörpern eine wesentliche Rolle spielt, so kann er nur als ungesättigter Komplex mit der ebenfalls ungesättigten Diazo- und Azogruppe durch seine Residualaffinität, aber ohne strukturelle Änderung in Beziehung treten; oder mit anderen Worten: die üblichen Strukturformeln der Diazoniumsalze und der Azoverbindungen sind beizubehalten und höchstens etwa folgendermaßen weiter zu entwickeln:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3532 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 91, 1049 [1907]; »Chemistry of the Diazocompounds« London 1908.