

# Über Hydrate in Lösung<sup>1)</sup>

Von

Gertrud Kornfeld

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität  
in Prag

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915)

## I. Teil.

### Hydrate des Pyridins.

Eine in wässriger Lösung vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung des Pyridins nach der Gefrierpunktmethode gab die in Tabelle 1 nachstehend angeführten Daten.

### Versuchsordnung.

Die Versuchsreihen wurden mit dem gewöhnlichen Beckmann'schen Apparat, der luftdicht verschlossen und mit einem elektromagnetisch betriebenen Rührer versehen war,<sup>2)</sup> ausgeführt; das dazugehörige Thermometer war von Goetze in Leipzig.

Das Wasser war vollkommen reines destilliertes Wasser, wurde aus einer Bürette eingemessen und in Gewichtseinheiten in Rechnung gesetzt. Seine Konstante wurde  $E = 1,85$ <sup>3)</sup> angenommen, die Unterkühlung wurde rechnerisch eliminiert.

---

<sup>1)</sup> Dissertation, überreicht der philosophischen Fakultät der Deutschen Universität in Prag.

<sup>2)</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, Fig. 190. — Beckmann, Z. f. ph. Ch., 44, 161 (1904).

<sup>3)</sup> Raoult, Ann. chim. phys. (5), 28, 137 (1883), und Z. f. ph. Ch., 27, 617 (1898). — Hausrath, Drudes Ann. (4), 9, 522 (1902).

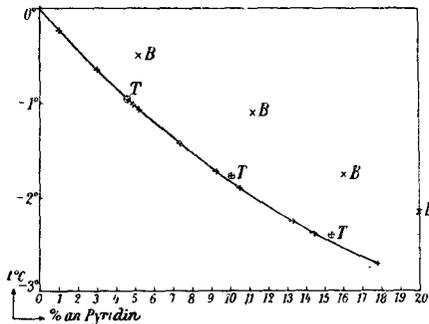
Das Pyridin war das reinste von Kahlbaum erhältliche Präparat, wurde noch über CaO fraktioniert und ging bei 743 mm zwischen 114,2 und 114,6° über. Es wurde aus einer gebogenen Pipette eingewogen.

Tabelle 1.

$$m = 79,04.$$

A Gewichts- prozent an Pyridin	B Gewichts- prozent an Wasser	$\Delta$	Molekular- gewicht des Pyridins
1,038	98,962	0,236	82,25
3,051	96,949	0,660	88,24
4,935	95,065	1,021	96,03
5,211	94,789	1,078	94,32
7,402	92,598	1,441	102,71
9,214	90,786	1,717	109,18
10,510	89,490	1,913	113,61
13,294	86,706	2,249	125,21
14,439	85,561	2,375	131,67
17,790	82,210	2,705	148,06

Die Kurve, die sich aus den in Tabelle 1 angeführten Zahlen ergibt, wenn man als Abszissenachse den Prozent-



gehalt der wässrigen Lösung an Pyridin wählt und als Ordinatenachse den Gefrierpunkt, ist in der vorstehenden

Figur dargestellt. Die mit *B* bezeichneten, vollkommen außerhalb meiner Kurve liegenden Punkte stammen aus einem von Baud<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunktsdiagramm des Systems Wasser—Pyridin. Timmermans<sup>2)</sup> hat dieses Diagramm als unannehmbar bezeichnet und auf die bei der Bestimmung unterlaufenen Ungenauigkeiten aufmerksam gemacht. Die in der Figur mit *T* bezeichneten Punkte sind Timmermans' Diagramm entnommen — sie entfernen sich nicht wesentlich von meiner Kurve. Timmermans, aus dessen Schmelzpunktsdiagramm sich nur Eis und Pyridin, nicht aber ein Hydrat — wie bei Baud — als Bodenkörper ergeben, wendet sich auch entschieden gegen die Behauptung Bauds, das Kurvenstück von 0% Pyridin bis 25% gebe die Ausscheidungslinie von Mischkristallen aus Eis und Hydrat wieder, die dann mit einem Knick in die Linie des reinen Hydrats übergehen müßte. Baud belegt diese Behauptung mit den Analysenergebnissen, die er erhält, wenn er die Lösung und die daraus mit einem Platinnetz gefischten Kristalle, jedes für sich, mit Methylorange als Indikator titriert. Sie seien hier wiedergegeben:

Prozent an Pyridin	
a) in den Kristallen	b) in der Lösung
9,4	11,2
17,0	20,0
21,2	24,0

Timmermans erklärt die erhaltenen Werte durch festgehaltene Mutterlauge. Meine beiden folgenden Versuche bestätigen diese Ansicht.

#### Versuchsordnung.

Ein Filterröhrchen wurde mit einer Kältemischung umgeben, die  $-4^{\circ}$  zeigte. In dieses Filterröhrchen wurde eine Eprouvette mit einer wässerigen Pyridinlösung gestellt und erst durchstoßen, als schon eine beträchtliche Menge Kristalle

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. de Paris, V, 1022 (1909).

<sup>2)</sup> Timmermans, Recherches expérimentales sur les phénomènes de démixtion des mélanges liquides, 191.

ausgeschieden war. Sodann wurde scharf abgesaugt, das Filtrat gewogen, mit Methylviolett als Indikator titriert. Dann wurde das Kältebad langsam mit Wasser versetzt, um die Temperatur zu erhöhen, und nun wieder etwas abgesaugt, um durch das teilweise geschmolzene Eis den größten Teil der festgehaltenen Mutterlauge zu entfernen. Auch in diesem Filtrat wurde das Pyridin auf die angegebene Weise bestimmt und schließlich noch in den Kristallen, die durchaus noch nicht frei von Mutterlauge waren. Die erhaltenen Werte waren:

Prozent an Pyridin		
a) erstes Filtrat	b) zweites Filtrat	c) Kristalle
9,59	4,84	1,12
19,21	5,71	3,56

Damit ist wohl Bauds Ansicht endgültig widerlegt und es besteht nunmehr kein Hindernis, die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Zusatz von Pyridin als Beweise für den Molekularzustand des letzteren in wässriger Lösung anzusehen, wenigstens insoweit, als es sich um »verdünnte Lösungen« handelt. Nimmt man die 2normale Lösung als obere Grenze an, so verliert bloß die letzte Bestimmung in Tabelle 1 an Wert, die mit 17,79% ausgeführt wurde; ich will sie immerhin in den folgenden Ausführungen auch weiter miterwähnen.

Das Molekulargewicht des Pyridins — das berechnete beträgt 79 —, das sich auf diese Weise ergibt, ist ganz abnorm hoch: es steigt von 82,2 bei einprozentigen Lösungen bis 148 bei 17,79prozentigen Lösungen, erreicht also fast schon das Doppelte des normalen Wertes. Dies ist umso merkwürdiger, als das reine Pyridin nur einfache Moleküle enthält, wie aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung<sup>1)</sup> und der Troutonschen Konstante<sup>2)</sup> ermittelt wurde. Selbst im Benzol,<sup>3)</sup> dem eine so stark assoziierende Kraft

<sup>1)</sup> W. Ramsay und I. Shields, *Z. f. ph. Ch.*, 12, 466 (1893).

<sup>2)</sup> Kahlenberg, *Journ. Phys. Chem.*, 5, 215—232, 284—288 (1901); *Ref. Z. f. ph. Ch.*, 40, 116 (1902). — Louguinine, *Compt. rend.*, 128, 368 (1899). — E. G. Constam und I. White, *Amer. Chem. Journ.*, 29, 1—49 (1903).

<sup>3)</sup> Paternò, *Gazz. chim.*, 19, 603 (1889).

innewohnt, zeigt das Pyridin keine so hohen Werte des Molekulargewichts.

Die einfachste Erklärung fände dieser Zusammenschluß von Pyridinmolekülen in dem stark dissoziierenden Lösungsmittel Wasser durch die Annahme einer Verbindung von zwei oder mehreren Pyridinmolekülen mit einem oder mehreren Molekülen  $H_2O$ , durch das Vorhandensein eines Hydrats also mit zwei oder mehreren Molekülen Pyridin.

Die Literatur über Hydrate des Pyridins ist ziemlich reichhaltig.

Goldschmidt und Constan<sup>1)</sup> haben ein Hydrat von der Zusammensetzung  $C_5H_5N \cdot (H_2O)_3$  vermutet, weil aus einem Pyridin-Wassergemisch zunächst eine Fraktion dieser Zusammensetzung bei 92 bis 93° überging, und ebenso Oechsner de Coninck<sup>2)</sup> ein Hydrat von 7  $H_2O$  und 2  $C_5H_5N$ , weil eine Fraktion dieser Zusammensetzung von 91 bis 93° konstant überging; beides ist durchaus nicht beweisend, denn das Maximum der Dampfdruckkurve eines Gemisches braucht nicht durch eine Molekularverbindung zwischen den beiden Komponenten hervorgerufen zu sein. Doch schließt sich auch Zawidzki<sup>3)</sup> der Ansicht Goldschmidts an und leitet aus den Abweichungen des Brechungsexponenten von der Mischungsregel in Pyridin-Wassergemischen von 21 bis 96% Pyridin die Gleichgewichtskonstante für dieses Hydrat aus 3 Wassermolekülen und einem Pyridinmolekül ab.

Zur Feststellung der Hydratbildung in Pyridin-Wassergemischen wurde ferner die Absorption elektrischer Wellen<sup>4)</sup> benützt und die Lösungswärme.<sup>5)</sup> Am häufigsten aber gelangten die Beziehungen zwischen Konzentration und Dichte<sup>6)</sup>

1) Berl. Ber., 16, 2977 (1883).

2) Bull. Soc. Chim. Belg., 24, 55 (1910).

3) Z. f. ph. Ch., 35, 195 (1900).

4) Bredig, Z. f. Elektrochemie, 7, 767 (1901).

5) Baud.

6) Baud. — Holmes, Journ. Chem. Soc., 89, II, 1774—1786 (1906). — Dunstan, Thole und Hunt, Journ. Chem. Soc., 91, 1782 (1907). — Hartley, Thomas und Applebey, Journ. Chem. Soc., 93, I, 538—560 (1908).

und zwischen Konzentration und Viskosität<sup>1)</sup> zur Messung. Dunstan, Thole und Hunt fanden bei 25° ein Maximum der Dichte bei 55% Pyridin und ein Maximum der Viskosität bei 65% Pyridin. Daraus schlossen sie auf ein Hydrat von 2 Molekülen Pyridin mit 5 Molekülen Wasser, sowie aus einigen Diskontinuitäten der Kurve auf noch andere Hydrate mit mehr Wasser. Diese Diskontinuitäten wurden von Hartley, Thomas und Applebey bestritten, das Maximum der Viskositäts-Konzentrationskurve fanden auch sie bei 30,5 Molekularprozent bei 25° und bei 29 Molekularprozent bei 0°.

Die Berechtigung, aus der Zusammensetzung eines Gemisches, bei der die Viskosität ein Maximum erreicht, die Zusammensetzung des betreffenden Solvats zu ermitteln, ist von Bingham, White, Thomas und Cadwell<sup>2)</sup> untersucht worden und sie kommen zu dem Ergebnis, daß dies unstatthaft ist, wenn mehr als ein Solvat gebildet wird und vor allem, wenn eine der beiden Komponenten assoziiert ist. Tatsächlich trifft dieser Fall bei Pyridin-Wassergemischen zu, denn das Wasser ist stark assoziiert. Während in den niedrigen Pyridinkonzentrationen lediglich die Hydratbildung vor sich gehen kann und die Dichte und die Viskosität infolge dessen zunehmen, setzt bei größeren Pyridinkonzentrationen die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels Pyridin ein und aus diesen beiden einander entgegengesetzten Wirkungen resultiert dann ein Maximum der Dichte und der Viskosität. Auch die Formel Zawidzkis verliert dadurch an Wert, daß sie gleichmäßige Assoziation des Wassers im ganzen Bereich des Wasser-Pyridingemisches voraussetzt.

Zur Auffindung von Pyridinhydraten schien mir der zuerst von H. C. Jones<sup>3)</sup> zur Ermittlung von Schwefelsäurehydraten eingeschlagene Weg der sicherste zu sein: also für diesen bestimmten Fall in irgend einem Lösungsmittel die Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen, die Wasser allein, die Pyridin allein und die beide zusammen darin hervorrufen.

---

1) Dunstan, Thole und Hunt; Hartley, Thomas und Applebey.

2) Z. f. ph. Ch., 83, 641—673 (1912).

3) Z. f. ph. Ch., 13, 419 (1894).

Reagieren Wasser und Pyridin miteinander unter Bildung von größeren Komplexen, so muß die durch beide hervorgerufene Gefrierpunkterniedrigung kleiner sein als die Summe der beiden Erniedrigungen. Umgekehrt kann aus einer solchen Differenz auf die Anwesenheit eines Hydrats geschlossen werden. Es ist natürlich nicht notwendig, daß ein Hydrat, das in dem reinen Pyridin-Wassergemisch vorhanden ist, auch in der beinahe hundertfachen Verdünnung im Lösungsmittel vorhanden sei, ebensowenig, daß ein Hydrat, das in dem einen Lösungsmittel sich zeigt, auch in dem anderen vorhanden sei; denn der spezifische Einfluß des Lösungsmittels auf Assoziation, Dissoziation<sup>1)</sup> und dadurch auch auf Molekularverbindungen ist groß; so ist auch der Fall denkbar, daß ein Hydrat in einem Lösungsmittel sich bilde und in dem reinen Gemisch nicht. Wenn nun also auch die Existenz eines Hydrats in dem einen Lösungsmittel nicht beweisend wäre für ein anderes Lösungsmittel oder für das reine Gemisch selbst, so würde die einwandfreie Feststellung eines Hydrats und seiner Zusammensetzung doch eine große theoretische Stütze bilden; denn bei dem ungeheuren Überschuß an Wasser, der in der reinen Pyridinlösung sein muß, wenn die Gefrierpunktsbestimmung noch zuverlässige Resultate geben soll, ist es unmöglich, die Zahl der Wassermoleküle im Hydratmolekül mit aller Bestimmtheit aus der schwachen Vergrößerung von  $\Delta$  festzustellen, und es ist daher doppelt wertvoll, wenn dies auf einem anderen Wege bei demselben oder einem analogen Hydrat gelingt.

Bei der Wahl der Lösungsmittel, in denen die Gefrierpunkterniedrigung von Pyridin und Wasser untersucht werden sollte, war ich vor allem darauf bedacht, solche zu wählen, die chemisch mit keinem von beiden Stoffen reagieren und entschied mich für Urethan, Anilin, Äthylbromid und Formamid.

---

<sup>1)</sup> H. C. Jones, Amer. Chem. Journ., 30, 198—205 (1904).

## I. Urethan als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

### Versuchsordnung.

Die Versuche wurden mit dem schon erwähnten Beckmannschen Apparat ausgeführt, doch zeigten die verschiedenen Ablesungen bei der Schmelztemperatur des Urethans keine vollkommene Übereinstimmung, die Genauigkeit betrug nur  $\pm 0,01^\circ$  (!). Die Temperatur des äußeren Bades wurde stets in gleichem Abstand von der zu erwartenden Schmelztemperatur gewählt. Die Unterkühlung betrug stets etwa  $0,4^\circ$  und wurde vernachlässigt.

Das Urethan war von Kahlbaum bezogen und siebenmal aus Benzol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant bei  $48,2^\circ$  war. Es wurde aus einem Wägerohr eingewogen, das Pyridin und das Wasser aus gebogenen Pipetten. Die Konstante wurde  $E = 5,1^1)$  angenommen.

### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins wurde für Lösungen

mit 0,937 g auf 100 g Urethan	$m = 80,9,$
» 2,369 g » 100 g »	$m = 81,3,$
» 3,625 g » 100 g »	$m = 81,3,$
» 5,611 g » 100 g »	$m = 82,2$

gefunden; das Molekulargewicht des Wassers betrug in Lösungen

bis 1 g Wasser auf 100 g Urethan	19,8,
» 2 g » » 100 g »	19,9.

Daraus sind die in Tabelle 2 unter  $\Delta$  berechnet verzeichneten Werte ermittelt worden, wobei die Werte für andere Konzentrationen durch Interpolation gefunden wurden. Die experimentell gefundenen Werte sind stellenweise erheblich kleiner, die Differenz erreicht mit  $0,12^\circ$  3% und 3,8% der berechneten Gefrierpunkterniedrigung, liegt also durchaus nicht mehr im Bereich der Versuchsfehler, doch haben diese

<sup>1)</sup> Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, 278.

Tabelle 2.

Gewicht des Pyridins auf 100 g Urethan in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g Urethan in Gramm	Gehalt der wässerigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,149	1,783	7,7	4,465	4,483	+0,4
0,348	1,783	16,3	4,591	4,595	+0,1
0,747	1,783	29,5	4,839	4,805	-0,8
0,455	0,807	36,0	2,370	2,366	-0,2
0,916	0,807	53,2	2,660	2,659	-0,04
1,814	0,807	69,2	3,221	3,167	-1,7
2,369	0,845	73,7	3,674	3,539	-3,8
2,873	0,807	78,1	3,885	3,793	-2,4
3,291	0,807	80,3	4,147	4,016	-3,2
2,369	0,487	83,0	2,742	2,672	-2,6
3,625	0,591	86,0	3,712	3,642	-1,9
2,369	0,354	87,1	2,396	2,305	-3,8
3,625	0,233	94,0	2,908	2,882	-0,9

Differenzen lediglich qualitativen Wert, d. h. sie zeigen nur an, daß im Gebiet von 74 bis 87% Pyridin der wässerigen Lösung spurenweise ein Hydrat vorkommt und zwar ziemlich unabhängig davon, ob dabei 2 oder 3 oder 4 g Pyridin auf 100 g Urethan kommen. Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse dieser Versuchsreihe erscheint müßig, da, wie schon erwähnt, die Genauigkeit der Ablesungen bei dieser Temperatur gering war.

## II. Anilin als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

### Versuchsordnung.

Die Versuche wurden, wie unter I angegeben, ausgeführt. Die Temperatur des Kältebades wurde in gleichem Abstand von der zu erwartenden Schmelztemperatur gewählt.

Das Anilin war von Kahlbaum bezogen, bei  $184,45^\circ \pm 0,05^\circ$  fraktioniert und im Dunkeln aufbewahrt. Der Schmelz-

punkt lag bei  $-5,95^\circ$ . Die Konstante wurde  $E = 5,87^1)$  angenommen. Anilin, Pyridin und Wasser wurden aus gebogenen Pipetten eingewogen, kleinere Mengen Wassers wurden aus einer geeichten Kapillarpipette zugegeben. Die Unterkühlung wurde durch Impfkugeln eingeschränkt und in die Rechnung einbezogen; denn  $\frac{c}{\lambda} = 0,02$ , da die spezifische Wärme<sup>2)</sup>  $c = 0,512$  und die Schmelzwärme<sup>1)</sup>  $\lambda = 24,3$ .

### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins wurde zwischen 86 und 87 gefunden: bei einer Lösung von

0,817 g Pyridin in 100 g Anilin  $m = 87,0$ ,  
 2,004 g » » 100 g »  $m = 87,3$ ,  
 2,394 g » » 100 g »  $m = 85,8$ ,

das Molekulargewicht des Wassers war in Lösungen von

0,6 g Wasser in 100 g Anilin  $m = 21,7$ ,  
 1,2 g » » 100 g »  $m = 23,5$ .

Tabelle 3.

Gewicht des Pyridins auf 100 g Anilin in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g Anilin in Gramm	Gehalt der wässerigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,157	1,014	13,5	2,695	2,682	-0,5
0,817	0,424	65,85	1,730	1,735	+0,3
2,004	0,385	83,9	2,423	2,409	-0,6
2,004	0,170	92,2	1,838	1,828	-0,5
2,394	0,113	95,5	1,984	1,962	-1,1

<sup>1)</sup> Ampola und Rimatori, Gazz. chim., 27, I, 50 (1897).

<sup>2)</sup> Schiff, Z. f. ph. Ch., 1, 383 (1887).

Die daraus berechneten Werte stimmen, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, mit den experimentell gefundenen ziemlich überein und, wenn man nach Ostwald-Luther die Versuchsfehler mit 1% beziffert, fällt auch die stärkste Abweichung von  $-1,1\%$  noch in die Fehlergrenze. Mithin war im Anilin kein Pyridinhydrat festzustellen.

### III. Äthylenbromid als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

#### Versuchsordnung.

Wie bei den vorangehenden Bestimmungen wurde auch hier der Beckmannsche Apparat verwendet. Das Äthylenbromid war rein von Kahlbaum bezogen und nochmals fraktioniert:

Siedepunkt:  $130,4$  bis  $130,8^\circ$  bei  $748 \text{ mm}$ . Der Schmelzpunkt lag bei  $+9,89^\circ$ , die Konstante wurde  $E = 12,0$  angenommen.<sup>1)</sup>

Da die Löslichkeit des Wassers in Äthylenbromid sehr gering ist, mußten sehr kleine Mengen zugegeben werden. Dazu wurde eine geeichte Kapillarpipette wie in II verwendet. Eine ebensolche Pipette kam für die Mengen von Pyridin, die kleiner als  $0,03 \text{ g}$  waren, in Anwendung; sie war durch einen Hahn mit einem Chlorcalciumröhrchen in Verbindung, um die Bildung einer Wasserhaut in der Kapillare zu verhindern. Ihr Pyridininhalt wurde durch Wägung bestimmt. Das äußere Bad wurde stets auf den gleichen Abstand von der erwarteten Gefrieretemperatur eingestellt, die Unterkühlung bewegte sich stets um den Wert von  $0,2^\circ$  und konnte vernachlässigt werden, da für Äthylenbromid  $\frac{c}{\lambda} = 0,01$  ist.<sup>1)</sup>

#### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins in Äthylenbromid betrug **79** bei Lösungen mit einem Gehalt von  $0,062 \text{ g}$  Pyridin auf  $100 \text{ g}$  Äthylenbromid und **84** bei Lösungen mit einem

<sup>1)</sup> Ostwald-Luther.

Gehalt von 0,742 g Pyridin auf 100 g Äthylenbromid. Das Molekulargewicht des Wassers in Äthylenbromid wurde bei einer Lösung, die 0,0075 g Wasser auf 100 g Äthylenbromid enthielt,  $m = 18,0$  gefunden. Daraus und aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Äthylenbromid, das im Überschuß mit Wasser versetzt war, um  $\Delta = 0,10^\circ$  ergibt sich die Löslichkeit  $= 0,015 \text{ g H}_2\text{O}$  auf  $100 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . Die Löslichkeit wurde durch Pyridinzusatz bedeutend gesteigert. Bei einem Gehalt von 0,742 g Pyridin auf 100 g Äthylenbromid waren darin noch 0,041 g Wasser löslich, nicht mehr aber 0,056 g Wasser — die Entmischung trat etwas über  $10^\circ$  ein. Dadurch war die Grenze der untersuchten Wasserkonzentration gegeben: die wässrige Pyridinlösung mußte mindestens 94,7% Pyridin enthalten, wenn auf 100 g Äthylenbromid 0,041 g Wasser entfallen sollten, also 4 Teile auf 10000.

Tabelle 4.

Gewicht des Pyridins auf 100 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,0033	0,0186	14	0,130	0,130	0
0,0083	0,0186	31	0,138	0,132	— 4
0,0150	0,0186	44	0,148	0,145	— 2
0,031	0,0186	62	0,172	0,165	— 4
0,062	0,013	82	0,184	0,162	—12,2
0,130	0,013	90,6	0,288	0,272	— 5,1
0,405	0,039	91,2	0,859	0,768	—15,5
0,405	0,027	93,9	0,778	0,702	— 9,8
0,742	0,041	94,7	1,355	1,233	— 9,7
0,742	0,027	96,4	1,262	1,169	— 7,6
0,405	0,013	96,8	0,688	0,674	— 2,0
0,742	0,012	98,4	1,166	1,120	— 4,0

Tabelle 5.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>y</i>
0,005130	0,00216	0,000750
0,005130	0,00150	0,000608
0,009390	0,00228	0,001017
0,009390	0,00150	0,000776
0,005130	0,00072	0,000117
0,009390	0,00067	0,000383

Tabelle 6.

$x = \frac{y}{2}$	$a - 2x$	$b - x$	$K \cdot 10^4$
0,000375	0,004380	0,001785	0,913
0,000304	0,004522	0,001196	0,804
0,000508	0,008373	0,001771	2,411
0,000388	0,008614	0,001112	2,128
0,000058	0,004013	0,000661	1,824
0,000191	0,009007	0,000476	2,059

Die Lösungen mit geringerem Pyridingehalt mußten naturgemäß in noch geringerer Konzentration im Lösungsmittel auftreten und dies war darum bedauerlich, weil bei so geringen Mengen und so geringen Temperaturdifferenzen die Wägefehler und die Ablesfehler eine überragende Rolle spielen müssen. Aus diesem Grunde kommt von den in Tabelle 4 enthaltenen Werten den ersten sechs Bestimmungen eine quantitative Bedeutung sicher nicht zu, wohl aber fügen sie sich gut in das Gesamtbild ein, das eine — im Verhältnis zur Konzentration — auffallend starke Hydratbildung zeigt, denn die Differenz ist diesmal ausschließlich negativ und erreicht sogar 15,5%. Das Maximum zu suchen, erschien zwecklos, da auf die Zusammensetzung des Hydrats daraus nicht geschlossen werden kann. Hingegen wollte ich zu

ermitteln versuchen, für welches Hydrat sich aus den letzten sechs Werten eine Gleichgewichtskonstante ergäbe. Dazu wurde zunächst die Anzahl der Grammoleküle Pyridin und der Grammoleküle Wasser auf 100 g Äthylenbromid ermittelt. Es sind die unter  $a$  und  $b$  in Tabelle 5 angeführten Zahlen. Dabei wurde allerdings beim Pyridin die teilweise, sehr geringe Assoziation vernachlässigt und außerdem bei beiden die Konzentration im Gewicht statt der im Volumen genommen, wobei die Verdünnung durch das Pyridin-Wassergemisch nicht in Rechnung gesetzt wurde, doch glaubte ich, in Anbetracht der außerordentlich geringen Konzentration des letzteren dies tun zu dürfen.

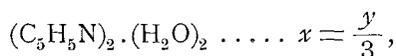
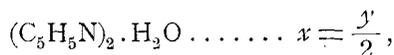
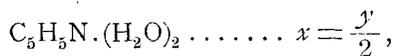
$y$  gibt die Anzahl der scheinbar verschwundenen Grammoleküle in 100 g Äthylenbromid an und wurde aus der Differenz der berechneten und der gefundenen  $\Delta$ -Werte bestimmt; setzt man die Differenz  $= \delta$ , so ist dann

$$y = \frac{100 \delta}{1000 E} = \frac{\delta}{120}.$$

Die Zahl der wirklich zur Hydratbildung zusammengetretenen Mole ist um die Anzahl  $x$  der gebildeten Mole Hydrat größer und es hängt von der Zusammensetzung des Hydrats ab, wie groß man  $x$  annehmen muß. Allgemein ist, wenn die Anzahl der Moleküle Pyridin im Hydratmolekül mit  $p$  und die des Wassers mit  $w$  bezeichnet wird,

$$x = \frac{y}{p + w - 1}.$$

Dann ist für ein Hydrat:



$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \dots \dots x = \frac{y}{4},$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \dots x = \frac{y}{3},$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \dots \dots x = \frac{y}{4}.$$

Für alle diese Werte von  $x$  wurde die Gleichgewichtskonstante berechnet und daraus ergab sich der Schluß, daß das hier auftretende Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser besteht. In Tabelle 6 finden sich die betreffenden Werte für  $x$ ,  $a-2x$  und  $b-x$ , die hier nach der Formel

$$\frac{(a-2x)^2(b-x)}{x} = K$$

eine Konstante geben, die etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  beträgt. Ob sich in den ganz verdünnten Lösungen, deren Pyridingehalt ja sowohl in Bezug auf das Äthylbromid als auch in Bezug auf das Wasser viel geringer ist, ein anderes Hydrat vorfindet, ließ sich nicht feststellen; ich vermute in diesen ganz verdünnten Lösungen das einfachste Hydrat aus einem Molekül Pyridin und einem Molekül Wasser, doch kann ich diese Vermutung nicht zahlenmäßig stützen.

Das Hydrat aber aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser erscheint aus den vorgelegten Berechnungen erwiesen. Es zeigt eine starke Ähnlichkeit mit den erst kürzlich von Bubanović<sup>1)</sup> gefundenen Hydraten des Äthylalkohols, der Essigsäure und des Chloralhydrats.

#### IV. Formamid als Lösungsmittel für Wasser und Pyridin.

##### Versuchsordnung.

Der mehrfach erwähnte Beckmannsche Apparat wurde wiederum verwendet. Das Formamid, von Kahlbaum bezogen, wurde 2 Tage über Marmor stehen gelassen und so von der Säure befreit, dann abfiltriert und über wasserfreiem Natrium-

1) Meddelanden Nobelinstitutet, Bd. 2, Nr. 33, S. 16.

sulfat eine Woche lang stehen gelassen, wieder rasch abfiltriert und zweimal im Vakuum fraktioniert. Vom Vorlauf abgesehen, ging es bei einem Drucke von 8,5 bis 9 mm Quecksilber konstant zwischen 100,4 und 100,8° über. Der Schmelzpunkt lag bei +1,90°, darnach war also die Reinheit des von Walden zu Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Formamids erreicht (Walden fand +1,82° als Gefrierpunkt des Formamids<sup>1)</sup>); trotzdem ist das Natriumsulfat zwar wohl noch das beste, aber durchaus kein ideales Trockenmittel für Formamid; denn bei der ersten Destillation schied sich festes Natriumsulfat ab, es war also zum Teil in Lösung gegangen.

Die Konstante des Formamids wurde mit  $E = 3,9$ <sup>2)</sup> angenommen, die Temperatur des äußeren Bades wurde stets in gleichem Abstand von der zu erwartenden Gefriertemperatur gehalten und die Unterkühlung wurde bei der Ablesung einbezogen:  $\frac{c}{\lambda}$  ergab sich = 0,015, da nach der Regel von de Heen<sup>3)</sup>  $c = 0,587$  beträgt und aus der kryoskopischen Konstante  $E \lambda = 38,8$  gefunden wurde.

### Resultate.

Das Molekulargewicht des Wassers wurde

$m = 20,3$	für	0,12prozentige	Lösungen,
$m = 20,5$	»	0,55	»
$m = 20,9$	»	0,97	»
$m = 22,2$	»	2,0	»

gefunden. Das Pyridin zeigte gleichfalls ein erhöhtes und mit der Konzentration stark ansteigendes Molekulargewicht. Es betrug schon

92,0	für	0,4prozentige	Lösungen,
95,9	»	2,3	»
96,9	»	3,3	»
100,9	»	6,0	»

1) Z. f. ph. Ch., 46, 145 (1904).

2) Ostwald-Luther.

3) Smiles, The relations between chemical constitution and some physical properties, 155.

Dies erinnert bereits an das Verhalten des Pyridins in wässriger Lösung, wenn auch der Anstieg nicht so jäh ist, da schon die sehr verdünnten Lösungen ein großes Molekulargewicht zeigen. Die Analogie ist aber um so bedeutungsvoller, als das Formamid in seinen Eigenschaften als Lösungsmittel stark an das Wasser erinnert. Wie Walden<sup>1)</sup> gezeigt hat, sind die Dielektrizitätskonstanten des Wassers und des Formamids von derselben Größenordnung und infolgedessen auch ihre dissoziierende Kraft. Man muß also hier ein dem Hydrat des Pyridins ähnliches Solvat des Pyridins mit dem Formamid vermuten und, da auch die teilweise Verwendung des zugesetzten Wassers zur Hydratbildung mit dem Formamid wahrscheinlich ist, gestalten sich die Verhältnisse in der Formamidlösung erheblich komplizierter, sodaß nur ein geringer Bruchteil der verwendeten Pyridin- und Wassermengen unter Hydratbildung miteinander reagieren wird; tatsächlich sind auch die in Tabelle 7 verzeichneten Abweichungen sehr gering, wenngleich bereits jenseits der Fehlergrenze.

Tabelle 7.

Gewicht des Pyridins auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des Wassers auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,371	1,355	21,4	2,650	2,664	+0,5
0,371	0,890	29,35	1,829	1,799	-1,6
0,371	0,420	44,2	1,052	1,016	-3,4
0,371	0,290	56,1	0,709	0,702	-1,0
3,482	0,646	84,1	2,603	2,567	-1,4
3,482	0,485	87,6	2,302	2,263	-1,7
3,482	-0,325	91,4	2,000	1,983	-0,85
6,396	0,331	95,04	3,098	3,018	-2,6
3,482	0,163	95,45	1,693	1,679	-0,9
6,396	0,163	97,5	2,787	2,752	-1,3

1) Z. f. ph. Ch., 46, 175 (1904).

### V. Wasser als Lösungsmittel für Pyridin und Formamid.

Eine Bestätigung der Annahme eines Pyridin-Formamid-solvats fand sich, als ich die Erniedrigung des Gefrierpunkts untersuchte, die von Pyridin und Formamid zusammen in wässriger Lösung hervorgerufen wird.

#### Versuchsordnung.

Die Versuchsordnung war dieselbe wie in IV, die kryoskopische Konstante des Wassers wurde wieder 1,85 angenommen, die Unterkühlung rechnerisch eliminiert, das äußere Bad stets in gleichem Abstand von der zu erwartenden Gefriertemperatur gehalten.

#### Resultate.

Das Molekulargewicht des Pyridins in Wasser war bereits bestimmt und ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Das Molekulargewicht des Formamids in Wasser ergab sich für

0,6prozentige Lösungen zu	43,5,
3,0 » » »	45,2,
5,7 » » »	45,4.

Ein Hydrat des Formamids in diesen Konzentrationen könnte also bloß ein Molekül Formamid im Molekül enthalten.

Tabelle 8.

Gewicht des Pyridins auf 100 g H <sub>2</sub> O in Gramm	Gewicht des Formamids auf 100 g H <sub>2</sub> O in Gramm	Gehalt der Formamid-lösung an Pyridin in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,353	6,047	5,5	2,551	2,535	-0,64
1,868	6,047	23,55	2,883	2,835	-1,7
1,693	3,535	32,6	1,811	1,768	-2,4
0,490	0,647	43,1	0,386	0,377	-2,3
4,219	3,535	54,7	2,293	2,245	-2,1
5,730	3,535	59,1	2,434	2,380	-2,2
3,759	0,647	83,9	1,058	1,045	-1,2

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, daß der experimentell gefundene Wert von  $\Delta$  regelmäßig kleiner war als der aus den Einzelwerten berechnete, und zwar im Gebiete von 23 bis 59% Pyridingehalt der Formamidlösung regelmäßig um etwa 2%. Dies liegt wiederum jenseits der Versuchsfehler. Die Annahme eines Pyridin-Formamidolvats erscheint danach gerechtfertigt.

### Erörterung der in Tabelle 1 verzeichneten Werte.

Da der Schluß, der aus den in Tabelle 1 ersichtlichen hohen Werten für das Molekulargewicht des Pyridins gezogen wurde, eine Stütze gefunden hat, der Schluß nämlich, daß die Assoziation des Pyridins unter Mitwirkung von Wassermolekülen, unter Hydratbildung, stattfindet, kann nunmehr untersucht werden, ob das im Äthylenbromid gefundene Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser auch in der wässrigen Lösung vorherrscht.

Es sei  $a$  die ursprüngliche Anzahl der Grammmoleküle Pyridin in 100 g Lösung,<sup>1)</sup>  $B$  das Gewicht des Wassers darin und  $x$  die Anzahl der Grammmoleküle Hydrat, ebenfalls in 100 g Lösung,<sup>1)</sup> so ist dann für das oben erwähnte Hydrat

$$a-x = \frac{(B-18x)\Delta}{1000E}$$

und

$$x = \frac{1000Ea - \Delta B}{1000E - 18\Delta} = \frac{1850a - \Delta B}{1850 - 18\Delta} \quad . \quad ^2)$$

<sup>1</sup> Der Fehler, der dadurch entsteht, daß die Konzentration im Gewicht und nicht im Volumen bestimmt wird, ist zu vernachlässigen, da die Dichte eines Pyridin-Wassergemisches mit 15% Pyridin nur um 0,4% größer ist als die des reinen Wassers.

<sup>2</sup> Die Zahl  $18\Delta$ , die im Nenner von 1850 zu subtrahieren ist, bedeutet die Korrektur, die infolge der Teilnahme der Wassermoleküle anzubringen ist. Da  $\Delta$  2,7° nicht übersteigt, fällt sie nicht allzusehr ins Gewicht und man könnte aus den Werten von  $x$  nicht schließen, ob nicht ein Vielfaches von  $18\Delta$  abzuziehen ist, ob also nicht mehr als ein Wassermolekül teilt.

Aus  $B$  wurde  $b$ , die Anzahl der Grammoleküle Wasser in 100 g Lösung, unter Berücksichtigung des von Ramsay und Shields<sup>1)</sup> für das Molekulargewicht von Wasser bei 0° gegebenen Wertes

$$M = 3,81 \cdot 18$$

gefunden, also unter Annahme vierfacher Moleküle  $\left(b = \frac{B}{72}\right)$ .

Danach wäre die Aktivität<sup>2)</sup> des Wassers, die mit der des Hydrats  $x$  im Gleichgewicht steht,  $b - \frac{x}{4}$ . Da aber mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, daß nicht das assoziierte Wasser unter Hydratbildung reagiert, sondern lediglich der nicht assoziierte Bruchteil,<sup>3)</sup> so muß auch die Konzentration des letzteren, nicht des ersteren, direkt mit der des Hydrats im Gleichgewicht stehen.

Es sei

$$[\text{H}_2\text{O}] = m \quad \text{und} \quad [\text{H}_2\text{O}]_4 = n = b - \frac{x}{4}.$$

Dann ist:

$$\frac{m^4}{n - \frac{m}{4}} = K_1.$$

Da  $\frac{m}{4}$  sehr klein gegen  $n$  ist, geht die Formel über in:

$$\frac{m^4}{n} = K_1.$$

Daraus gibt sich

$$m = \sqrt[4]{K_1 n} = \sqrt[4]{K_1} \cdot \sqrt[4]{n}.$$

Aus dem oben angegebenen Werte für Wasser von 0°:

$$M = 3,81 \cdot 18$$

1) Z. f. ph. Ch., 12, 472 (1893).

2) Washburn, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, 5, 496 (1908), schlägt vor, den Ausdruck »Aktivität« an Stelle der bis dahin gebräuchlichen Bezeichnung »aktive Masse« zu setzen.

3) Vgl. auch die erwähnte Arbeit von Bingham, White, Thomas und Cadwell.

berechnet sich

$$K_1 = 4,39 \cdot 10^{-5}$$

$$\sqrt[4]{K_1} = 8,138 \cdot 10^{-2}$$

und schließlich für das Gleichgewicht zwischen Pyridin, Wasser und dem Hydrat  $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2O$

$$8,138 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(a - 2x)^2 \sqrt[4]{b - \frac{x}{4}}}{x} = K_2$$

In Tabelle 9 sind die Werte für  $x$ ,  $a - 2x$ ,  $b - \frac{x}{4}$  und  $K$  ersichtlich; es ergibt sich aus den Werten der letzteren, daß bloß in den beiden niedrigsten Pyridinkonzentrationen das Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser vorherrschen kann und daß bereits bei fünfprozentigen Lösungen ein anderes Hydrat beginnt, das mehr Pyridinmoleküle enthalten muß.

Ich habe die Konstante für die verschiedensten Zusammensetzungen des Hydrats gesucht und schließlich gefunden, daß sie für die Zusammensetzung  $(C_5H_5N)_6 \cdot H_2O$  ständig zunahm, für die Zusammensetzung  $(C_5H_5N)_4 \cdot H_2O$ , von 7 prozentiger Pyridinkonzentration angefangen, ständig abnahm.

1) In dieser Formel kommt der Einfluß zum Ausdruck, den die Anzahl der Wassermoleküle im Hydrat auf die Berechnung der Konstanten ausübt.

$\sqrt[3]{b - \frac{x}{4}}$  hat für die einprozentige Lösung den Wert 1,083, für die 17,8-prozentige Lösung den Wert 1,028, ist also nahezu ein konstanter Faktor. Nimmt man aber etwa an, daß 4 Moleküle Wasser in das Hydrat eintreten, sodaß  $b - x$  einzusetzen ist, so ist der dafür gefundene Wert in der 17,8-prozentigen Lösung um nahezu ein Fünftel kleiner als in der einprozentigen Lösung.

2) Wenn der gesuchten Gleichgewichtskonstante maßgebende Bedeutung beigelegt werden soll, müssen zwei Annahmen als richtig angesehen werden: Daß das Gleichgewicht innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturintervalls von 2,7° unverändert sei und daß der dissoziierende Einfluß des Pyridins auf das Wasser in den gemessenen geringen Pyridinkonzentrationen noch nicht in Erscheinung trete.

Tabelle 9.

 $(C_5H_5N)_2 \cdot H_2O$ .

$x$	$a-2x$	$b - \frac{x}{4}$	$K \cdot 10^2$
0,00054	0,01103	1,3743	1,98
0,00399	0,03064	1,3455	2,06
{ 0,01010	0,04227	1,3178	1,47
{ 0,01082	0,04433	1,3138	1,58
0,02199	0,05332	1,2800	1,12
0,03286	0,05124	1,2527	0,692
0,04126	9,05078	1,2326	0,536
0,06425	0,03725	1,1882	0,184
0,07465	0,03348	1,1696	0,127
0,10795	0,00932	1,1148	0,067

Danach vermutete ich in den höheren Konzentrationen ein Hydrat aus 5 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser. Dafür ist

$$x = \frac{1000 Ea - \Delta B}{4000 E - 18 \Delta} = \frac{1850 a - \Delta B}{7400 - 18 \Delta}.$$

Das Korrektionsglied  $18 \Delta$  ist hier fast völlig ohne Einfluß.

Tabelle 10.

 $(C_5H_5N)_5 \cdot H_2O$ .

$x$	$a-5x$	$b - \frac{x}{4}$	$K \cdot 10^5$
0,00013	0,01252	1,3744	0,0208
0,00091	0,03771	1,3463	0,7347
{ 0,00251	0,04992	1,3197	1,08
{ 0,00268	0,05257	1,3158	1,28
0,00544	0,07010	1,2841	2,82
0,00811	0,07641	1,2589	2,83
0,01017	0,08245	1,2404	3,22
0,01580	0,08675	1,2003	2,65
0,01834	0,09108	1,1837	2,90
0,02644	0,09300	1,1352	2,21

In Tabelle 10 sind die Werte für  $x$ ,  $a - 5x$ ,  $\sqrt[4]{b - \frac{x}{4}}$  und  $K$  verzeichnet.  $K$  gilt von 7 prozentiger Lösung angefangen und ist im Mittel  $2,77 \cdot 10^{-5}$ . Daraus ergibt sich also im Bereich von 7 bis 17% das Hydrat  $(C_5H_5N)_5 \cdot H_2O$ . Über die Anzahl der Wassermoleküle im Hydrat läßt sich allerdings aus den Resultaten in der wässrigen Lösung allein nichts mit vollkommener Sicherheit aussagen, da die Konzentration des Wassers in verdünnter wässriger Lösung nahe konstant ist,<sup>1)</sup> doch bietet hier, wie schon erwähnt, das im Äthylenbromid gefundene analoge Hydrat  $(C_3H_5N)_2 \cdot H_2O$  eine theoretische Stütze.

In der fünfprozentigen Lösung sind offenbar beide Hydrate gleichzeitig enthalten.

## II. Teil.

### Salzhydrate in Formamid.

Noch einige Versuche mit Formamid als Lösungsmittel seien hier erwähnt, die als Beitrag zur vielerörterten Frage der Salzhydratation unternommen wurden.

Letztere ist von Washburn in der Arbeit »Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung«<sup>2)</sup> eingehend nach den verschiedenen Methoden behandelt, die zu ihrer Untersuchung benutzt wurden. Darin kommt Washburn zu dem Schlusse, daß die von Buchböck<sup>3)</sup> an Salzsäure und von ihm selbst<sup>4)</sup> an Alkalichloriden unternommenen Überführungsmessungen in wässriger Lösung bei Gegenwart eines Nichtelektrolyten beweisend für die Ionenhydratation in wässriger Lösung sind und sogar »quantitative Ergebnisse für den relativen Hydratationsgrad der Ionen« liefern. Ferner erklärt Washburn

<sup>1)</sup> Vgl. auch Nernst, Z. f. ph. Ch., 11, 345–351 (1893).

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, 5, 493–552 (1908); 6, 69–126 (1909).

<sup>3)</sup> Z. f. ph. Ch., 55, 563 (1906).

<sup>4)</sup> Technology Quarterly, 21, 168, 290 (1908); Journ. Amer. Chem. Soc., 31 (März 1909).

nach Roozeboom und Aten<sup>1)</sup> die Hydratation nichtdissoziierter Salzmoleküle in Lösung durch die Existenz der Hydrate als Bodenkörper bewiesen; dafür, inwieweit das Hydrat in der Lösung in seine Bestandteile zerfällt, nimmt er in Anlehnung an Stortenbecker,<sup>2)</sup> Lewis<sup>3)</sup> und Kremann<sup>4)</sup> die Gestalt der Löslichkeitskurve als maßgebend an. Als voraussetzungslos, wenn auch nur in wenigen Fällen anwendbar, rühmt Washburn noch die Methode von Vaillant<sup>5)</sup> und Lewis,<sup>6)</sup> die aus der Farbänderung der Kupfer- und Kobaltsalze in wässriger Lösung deren Hydratation bewiesen. Lewis zeigte nämlich, daß die Farbänderung durch Zusatz eines anderen Salzes beeinflußt wird und zwar um so stärker, je stärker nach Biltz<sup>7)</sup>, sowie Jones<sup>8)</sup> und seinen Mitarbeitern die Aktivität des Wassers durch das Salz beeinflußt wird; das Wasser muß sich also an der Farbänderung beteiligen.

Die Ergebnisse aller anderen Methoden sieht Washburn zwar als Stützen, aber nicht als selbständige Beweise der Hydratbildung an: zunächst alle Methoden, die die Verminderung der Aktivität des Lösungsmittels Wasser ergeben haben, also eine abnorm große Dampfdruckerniedrigung durch die betreffenden Salze; sodann die Messungen der Abweichungen vom Mischungsgesetz, die die physikalischen Eigenschaften mancher Salzlösungen zeigen. Er nimmt an, daß diese Abweichungen auch durch eine Änderung der Komplexität des Wassers durch die Salze hervorgerufen sein können. — Aber auch die auf kinetischen Vorstellungen auf-

---

1) Z. f. ph. Ch., 53, 465 (1905).

2) Z. f. ph. Ch., 10, 183 (1893).

3) Proc. Amer. Acad., 43 (1907); Z. f. ph. Ch., 61, 129 (1907).

4) Monatshefte für Chemie, 25, 823 (1904).

5) Ann. Chim. Phys. (7), 28, 257 (1903).

6) Z. f. ph. Ch., 52, 224 (1905).

7) Z. f. ph. Ch., 40, 185 (1902).

8) Jones und Knight, Amer. Chem. Journ., 22, 110 (1899). — Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ., 23, 89 (1900). — Chambers und Frazer, Amer. Chem. Journ., 23, 512 (1900). — Jones und Getman, Z. f. ph. Ch., 46, 244 (1903). — Jones und Bassett, Amer. Chem. Journ., 33, 534 (1904); 34, 291 (1905). — Jones und Pearce, Amer. Chem. Journ., 38, 726 (1907).

gebauten Untersuchungen Bousfield's<sup>1)</sup> scheinen Washburn nicht beweisend, da vor allem die Gültigkeit der Stokesschen Regel für die Bewegung der Ionen im Medium Wasser eine willkürliche Annahme ist. Es kann an dieser Stelle nicht näher auf alle Untersuchungen eingegangen werden, die Washburn aufzählt; es seien nur noch in Kürze einige genannt, die erst nach seiner zusammenfassenden Arbeit erschienen sind.

Da verdient vor allem die von Guy, Schaeffer und H. C. Jones<sup>2)</sup> angestellte spektrochemische Untersuchung wässriger Salzlösungen Erwähnung. Sie wurde mit dem Radiomikrometer ausgeführt und ergab in manchen Gebieten eine Verringerung der Lichtabsorption des Wassers durch jene Salze [ $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ], die die Verfasser nach ihren früheren Arbeiten als in Lösung hydratisiert ansehen mußten, während die anderen farblosen Salze ( $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ohne Einfluß blieben. — Die Neutralsalzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion des Rohrzuckers ist von Worley<sup>3)</sup> zur Bestimmung der scheinbaren Hydratation dieser Salze herangezogen worden. Die Neutralsalzwirkung auf die Lösungstension von Kupfer in Kupfersalzlösung haben Poma und Patroni<sup>4)</sup> untersucht; aus der Beobachtung, daß auf die anfängliche Steigerung des Lösungsdruckes mit stärkerer Salzkonzentration eine starke Abnahme folgte, so daß der Lösungsdruck bei Salzen, deren Hydrate im festen Zustand bekannt sind, noch unter den anfänglichen Wert sank, schlossen die Autoren, daß die hydratisierten Ionen als komplexe Ionen zu betrachten seien: der Lösungsdruck hängt danach nur von der Konzentration der nicht-hydratisierten Ionen ab, wobei die Annahme gemacht wird,

---

1) Phil. Trans. [4], 206, 134–142 (1906). Die Zitate von Fußnote 3 auf S. 887 bis zu dieser Fußnote sind sämtlich der Arbeit von Washburn entnommen.

2) Amer. Chem. Journ., 50, 265–286 (1913).

3) Journ. Chem. Soc., 99, 349–371 (1911).

4) Z. f. ph. Ch., 87, 196–214 (1914). Von Poma stammt ferner eine spektrochemische Untersuchung über Farbe und Hydratation der Lösungen von Nickelsalzen: Gazz. chim., 40, I, 176–193 (1910).

deren nähere Prüfung sich die Verfasser allerdings noch vorbehalten haben, daß in der Lösung zwischen diesen beiden Ionenarten ein Gleichgewicht besteht. — C. S. Hudson<sup>1)</sup> schließt aus der verschiedenen Beeinflussung, die von Harnstoff bei 32° auf die Löslichkeit des Hydrats und des Anhydrids von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgeübt wird, nach der Regel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung auf die Gegenwart des Hydrats in der Lösung. — Weiter hat Applebey, dessen frühere Arbeit<sup>2)</sup> schon bei Washburn zitiert ist, neuerdings die Viskosität von Salzlösungen zur Prüfung ihres hydratisierten Zustandes verwendet.<sup>3)</sup> Schließlich sei noch auf die weiteren Überlegungen Bousfields<sup>4)</sup> über den Zusammenhang zwischen Ionen-volumen und Gefrierpunktserniedrigung verwiesen.

Was nun die hier zu besprechenden Versuche betrifft, so ist das Formamid, wie schon von mehreren Seiten festgestellt wurde, ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für alle Salze; dennoch ist es im Sinne der in dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsmethode durchaus kein ideales Lösungsmittel. Denn es reagiert mit den Neutralsalzen der Schwermetalle<sup>5)</sup> chemisch und dürfte ebenso wie Acetamid<sup>6)</sup> mit einigen Alkalisalzen lose Solvate bilden. Die Schwermetallsalze scheiden demnach von vornherein aus, d. h. die damit vorgenommenen Bestimmungen sagen nichts über ihre Hydratisierung aus; wenn sie hier dennoch erwähnt werden, so geschieht dies lediglich, weil sie in anderer Hinsicht vielleicht von einigem Interesse sind.

### Ausführung und Erörterung der Versuche.

Von Schwermetallsalzen waren wasserfreies Kupfersulfat und wasserfreies Eisenchlorid zur Verwendung gelangt. Ersteres

1) Z. f. Elektrochem., *14*, 821—823 (1908). Vgl. dagegen Rothmund, Z. f. ph. Ch., *69*, 543 (1909).

2) Trans. Chem. Soc., *93*, 538 (1908).

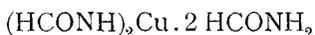
3) Journ. Chem. Soc., *97*, 2000—2025 (1910).

4) Journ. Chem. Soc., *105*, 600—609 (1914); Proc. Roy. Soc. London, A, *90*, 544—548. Ref. C, 1914, II, 910.

5) Bruni und Manuelli, Z. f. Elektrochem., *11*, 554—555 (1905). — Röhler, Z. f. Elektrochem., *16*, 419—436 (1910).

6) Titherley, Journ. Phys. Chem., *79*, 413 (1901).

war aus reinem umkristallisiertem Hydrat durch Glühen gewonnen, letzteres wasserfrei von Kahlbaum bezogen.  $\text{CuSO}_4$  wurde im Verhältnis von 0,606 g auf 100 g Formamid gelöst, die Lösung enthielt demnach 0,076 Äquivalente in 1000 g Formamid; sie war grünlichblau, doch war die Auflösung erst nach zweistündigem Rühren vollständig. Das Molekulargewicht ergab sich aus der Gefrierpunktserniedrigung zu  $m = 141,1$ , daraus würde bei Annahme eines einfachen Lösungsvorganges unter Berücksichtigung des theoretischen Molekulargewichtes  $m = 159,6$  der auffallend niedrige Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,13$  folgen.<sup>1)</sup> Ein Zusatz von Wasser — 0,123 g auf 100 g Formamid — ergab zunächst nichts, die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers addierte sich zu der des Kupfersulfats; bei weiterem Wasserzusatz — im ganzen waren 0,486 g Wasser in 100 g Formamid — wurde die Lösung trüb, ein weißer Niederschlag setzte sich ab, der sich auch in einer Lösung, die 2,355 g Wasser in 100 g Formamid enthielt, nicht löste. Bei Zusatz einer beträchtlichen Wassermenge hingegen — 55 g Wasser in 100 g Formamid — wurde die Lösung vollkommen klar. Der erwähnte weiße Niederschlag dürfte mit dem von Röhler<sup>2)</sup> isolierten Salze



identisch sein. Ob dieses Salz, dessen Löslichkeit durch Wasserzusatz zunächst verringert wird, bei weiterem Wasserzusatz in ein komplexes Wasser-Formamidsalz übergeht, muß dahingestellt bleiben; nur aus der Tatsache eines Löslichkeitsminimums des Kupferions im System Wasser-Formamid kann nichts geschlossen werden.

Ein seltsames Verhalten zeigte das Eisenchlorid in Formamid; es löste sich, ebenso wie im Wasser, mit hellgelber Farbe, nur war die Lösungsgeschwindigkeit kleiner. Bei Zusatz

---

<sup>1)</sup> Ein daraufhin vorgenommener Eprovettenversuch zeigte tatsächlich, daß Kupfersalz mit Formamid reagiert; denn aus einer wässrigen Kupfersulfatlösung mit Natronlauge ausgefälltes Kupferhydroxyd löste sich bei Zusatz von Formamid mit blauer Farbe.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektroch., 16, 419—436 (1910).

Tabelle 11.

Zeit in Stunden	Temperatur in der Zwischenzeit	$\Delta$	$\frac{\delta}{z}$	$m$
0	—	0,116	—	78,8
16,7	+0·5°	0,118	0,1	77,3
18,3	+5°	0,129	6	70,7
21,4	Zimmertemperatur	0,147	5	62,0
40,6	»	0,182	1,3	50,0
86,7	»	0,218	0,8	41,8
113,2	»	0,253	0,7	36,0
159,0	»	0,293	0,4	31,1
209,3	»	0,341	0,3	26,7
278,5	»	0,420	0,3	21,7

von etwas Wasser zeigte es sich, daß sich die beiden Gefrierpunktserniedrigungen im Formamid addierten; die Farbe der Lösung wurde aber bald dunkler, schließlich rötlichbraun — die typische Farbe des kolloiden Eisenhydroxyds — und auch die Gefrierpunktserniedrigung nahm ständig zu. Daraufhin wurde der Versuch wiederholt und zwar ohne jeden Wasserzusatz. Die Lösung enthielt 0,234 g  $\text{FeCl}_3$  in 100 g Formamid, also 0,0432 Äquivalente in 1000 g Formamid. Die Resultate sind in Tabelle 11 verzeichnet; da bei +0,5°, wo fast die ganze Lösung erstarrt war, fast keine Änderung eintrat, wurde die Lösung zunächst bei +5° und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bezeichnet  $\delta$  die jedesmalige Zunahme von  $\Delta$  in Prozenten vom nächstfrüheren Wert, so ist dann  $\frac{\delta}{z}$  diese Änderung in einer Stunde. Dieser

Wert sinkt zunächst rasch, um dann fast konstant zu bleiben. Die Farbänderung von Hellgelb in Braun bot dasselbe Bild wie bei einer wässrigen Eisenchloridlösung, doch war sie schon nach 48 Stunden erreicht, während eine wässrige Lösung gleicher Konzentration auch in 8 Tagen nicht braun wurde und auch verdünntere wässrige Eisenchloridlösungen

längere Zeit dazu brauchen.<sup>1)</sup> Doch ist dies lediglich ein Unterschied in der Geschwindigkeit, der keineswegs hindert, hier eine der zeitlichen Hydrolyse analoge zeitliche »Amidolyse« anzunehmen; bei Lösungen von Antimon- und Wismutsalzen in Formamid haben schon Bruni und Manuelli<sup>2)</sup> »Amidolyse« festgestellt. Nun ist nach C. L. Wagner die zeitliche Hydrolyse lediglich eine zeitlich verlaufende Verminderung der Dispersität des momentan gebildeten Hydroxyds; die Zunahme der Leitfähigkeit wird durch das Freiwerden der Säure bedingt, die an der ursprünglich ungeheuer großen Fläche des Kolloids adsorbiert war. Auf den vorliegenden Fall angewendet, bedeutete das: das momentan gebildete

$\text{Fe} \left( \text{HNC} \begin{array}{l} \leftarrow \text{O} \\ \text{H}_3 \end{array} \right)$  adsorbiert zunächst in weitgehend dispersem

Zustand die entstandene HCl, die es bei Verminderung seiner Dispersität wieder in Freiheit setzt; dadurch wirken schließlich für jedes Molekül  $\text{FeCl}_3$  im Grenzfall ( $3 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$ ) sechs Molekularindividuen auf den Gefrierpunkt des Formamids. Das Molekulargewicht müßte sich dem Grenzwert  $\frac{162,22}{6} = 27,04$  nähern. Das in Tabelle 11 erreichte

Molekulargewicht ist nun bereits 21,7 und die Geschwindigkeit nimmt, wie schon erwähnt, nicht merklich ab. Die eben gegebene Erklärung reicht also jedenfalls nicht aus; vermutlich katalysiert die freiwerdende Salzsäure die Zersetzung des Formamids in Kohlenoxyd und Ammoniak. Deshalb ist es auch müßig, zu erörtern, ob hier tatsächlich »Amidolyse« eintritt oder ob man nicht vielmehr annehmen muß, daß das Formamid teilweise in der Isoamidform existiert und daß deren Hydroxylgruppe auch  $\text{OH}'$  abspaltet, das dann mit dem Eisen unter Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reagieren müßte. Der Rest wäre dann  $\text{HCN} \cdot \text{HCl}$ . Doch ist die tautomere Existenz der Isoamidform lebhaft umstritten worden.<sup>3)</sup>

1) C. L. Wagner, Monatshefte für Chemie, 34, 95—170 (1913).

2) Z. f. Elektroch., 11, 554—555 (1905).

3) Lachmann, Amer. Chem. Journ., 18, 600—608 (1896). — Brühl, Z. f. ph. Ch., 25, 588 (1898). — Auwers, Z. f. ph. Ch., 30, 529—544 (1899); Berl. Ber., 34, 3558 (1901). — Hantzsch und Voegelen, Berl. Ber., 34,

Als beweisend für den Hydratationsgrad eines Salzwassergemisches im Lösungsmittel Formamid können, wie schon erwähnt, lediglich die Versuche angesehen werden, die mit Alkali- oder Erdalkalisalzen unternommen wurden. Die verwendeten Salze waren: wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KCl}$ . Ersteres war von Kahlbaum wasserfrei bezogen und nochmals geglüht, das  $\text{CaCl}_2$  war ebenfalls wasserfrei »purissimum siccum« von Kahlbaum bezogen, wurde aber, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischt, noch auf offener Flamme geglüht, bis eine wässrige Lösung keine Ammoniakreaktion mehr zeigte, doch auch noch nicht alkalisch reagierte, letzteres als Beweis, daß sich noch kein  $\text{CaO}$  gebildet hatte. Das Kaliumchlorid war von Kahlbaum bezogen, nochmals umkristallisiert, mit Alkohol gefällt und durch Glühen vom Wasser befreit.

Das Natriumsulfat wurde in zwei Konzentrationen verwendet. Eine Lösung, die 0,030 Äquivalente in 1000 g Formamid enthielt, erniedrigte den Gefrierpunkt des Formamids um  $0,169^\circ$ , daraus ergibt sich das Molekulargewicht 49,6; demnach ist das Natriumsulfat in dieser Konzentration zu 93% in drei Ionen gespalten. In Tabelle 12 sind die Werte von  $\Delta$  verzeichnet, die bei Wasserzusatz gefunden wurden; sie sind bis 3,9% niedriger als die berechneten. Noch stärker sichtbar ist diese Abweichung in der konzentrierteren Lösung (Tabelle 13), die 0,052 Äquivalente in 1000 g Formamid enthält. Das Molekulargewicht ergibt sich hier  $m = 57,8$  und daraus der Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,73$ . Die Abweichungen der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen von den berechneten betragen bis 6,3%. Daraus kann die Existenz eines Hydrats des Natriumsulfats auch in Formamidlösung wohl mit Sicherheit behauptet werden.

Nicht so auffallend, wenn auch deutlich sichtbar, ist dies beim Calciumchlorid (Tabelle 14). Es wurden 0,067 Äquivalente in 1000 g Formamid gelöst, das Molekulargewicht

---

3142, 3149 (1901); 35, 226 (1902). — Titherley, Journ. Chem. Soc., 79, 410 (1901). — Schmidt, Berl. Ber., 36, 2459 (1903); Z. f. ph. Ch., 58, 513–540 (1907). — Fawsit, Z. f. ph. Ch., 48, 585–592 (1904). — Walden, Z. f. ph. Ch., 75, 555–577 (1910); Bull. Acad. St. Pétersbourg, 1055–1082 (1911), Ref. C, 1912, I, 122.

Tabelle 12.

$\alpha = 0,93.$

Gewicht des $\text{Na}_2\text{SO}_4$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,215	—	100	—	0,169	—
0,215	0,053	80,4	0,270	0,267	-1,1
0,215	0,106	66,8	0,369	0,362	-1,8
0,215	0,211	50,1	0,579	0,557	-3,9
0,215	0,384	35,9	0,902	0,870	-3,5
0,215	0,701	23,5	1,499	1,471	-1,9
0,215	1,125	15,9	2,269	2,252	-0,8

Tabelle 13.

$\alpha = 0,73.$

Gewicht des $\text{Na}_2\text{SO}_4$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,367	—	100	—	0,248	—
0,367	0,062	85,6	0,367	0,346	-6,3
0,367	0,116	76,0	0,470	0,442	-6,0
0,367	0,383	48,9	0,981	0,929	-5,3
0,367	0,848	30,2	1,837	1,794	-2,3

Tabelle 14.

$$\alpha = 0,79.$$

Gewicht des $\text{CaCl}_2$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{CaCl}_2$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,373	—	100	—	0,328	—
0,373	0,073	83,5	0,469	0,460	-2,0
0,373	0,171	68,4	0,657	0,643	-2,1
0,373	0,366	50,4	1,030	0,996	-3,3
0,373	0,732	33,7	1,707	1,669	-2,2
0,373	1,124	24,9	2,408	2,354	-2,3
0,373	1,520	19,7	3,073	3,101	+0,9

Tabelle 15.

$$\alpha = 0,70.$$

Gewicht des $\text{KCl}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gewicht des $\text{H}_2\text{O}$ auf 100 g Formamid in Gramm	Gehalt der wässrigen Lösung an $\text{KCl}$ in Prozenten	$\Delta$ berechnet	$\Delta$ gefunden	Differenz, ausgedrückt in Prozenten vom berechneten Werte
0,622	—	100	—	0,542	—
0,622	0,073	89,5	0,681	0,674	-1,0
0,622	0,333	65,0	1,178	1,164	-1,2
0,622	0,745	45,4	1,947	1,942	-0,2
0,622	1,158	35,6	2,677	2,651	-0,9

$m = 43,07$  gefunden; da das theoretische sich zu  $m = 110,99$  ergibt, wurde daraus  $\alpha = 0,788$  für die Dissoziation  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}'$  berechnet. Der höchste Wert, den die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung hier erreicht, beträgt 3,3%, liegt also immerhin schon außerhalb des Bereichs der Versuchsfehler.

Hingegen liegen beim Kaliumchlorid, wie aus Tabelle 15 ersichtlich ist, die Abweichungen noch innerhalb dieses Bereichs: die größte beträgt 1,2%. Daraus ist zu schließen, daß beim Kaliumchlorid eine Ionenhydratation im Formamid nicht stattfindet.

### Zusammenfassung.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung des Pyridins in wässriger Lösung wurde ein abnorm großes Molekulargewicht ermittelt, das mit steigender Konzentration zunimmt. Dies gab Anlaß zur Vermutung besonderer Hydrate des Pyridins, zu deren Auffindung die Gefrierpunktserniedrigungen untersucht wurden, die Pyridin und Wasser zusammen in verschiedenen Lösungsmitteln bewirken. Aus den kryoskopischen Messungen in Äthylenbromid wurde die Gleichgewichtskonstante für ein bisher unbekanntes Hydrat aus 2 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser ermittelt. Eine daraufhin angestellte Berechnung der ersten Versuchsergebnisse ergab, daß in reiner wässriger Lösung dieses Hydrat jedenfalls nur bei sehr geringer Pyridinkonzentration vorherrschend sein kann, während sich zwischen 7% und 17% Pyridingehalt eine Konstante für ein Hydrat aus 5 Molekülen Pyridin und 1 Molekül Wasser ergab.

In Formamid als Lösungsmittel wurden ferner noch verschiedene kryoskopische Untersuchungen mit Mineralsalzen ausgeführt; ihr hauptsächliches Ergebnis war die Auffindung von Hydraten des Natriumsulfats und des Calciumchlorids auch bei Gegenwart eines hundertfachen Überschusses an Formamid.

---

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, Herrn Professor Rothmund, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, aufrichtigen und herzlichen Dank für die stete wohlwollende Förderung zu sagen.

---