11. *Ueber die Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden; von D. Konowalow.*

I.

Das electrische Leitungsvermögen.

In der letzten Zeit hat man viele Regelmässigkeiten gefunden, welche Lösungen, namentlich verdünnte, als Gemenge, ähnlich den Gasgemengen, betrachten lassen. Das Bestehen solcher Regelmässigkeiten erleichtert das Auffinden der Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften der Lösungen, gibt jedoch keinen Aufschluss über den Chemismus derselben. Es ist klar, dass Lösungen einen intermediären Zustand zwischen Gasgemengen und bestimmten chemischen Verbindungen darstellen und, wenngleich sie gewisse Eigenschaften der Gasgemenge besitzen, so lassen sie oft auch deutliche Zeichen des Bestehens bestimmter chemischer Verbindung erkennen. Diese Eigenthümlichkeit der Lösungen stellt ihren Hauptwerth für zukünftige Theorien der chemischen Affinität dar. Es ist anzunehmen, dass wir bestimmte chemische Verbindungen in Lösungen in einem ähnlichen Zustande vorfinden werden, wie ihn Gase oder Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Zustandes vorstellen.

In der Absicht, Material für das Studium des Chemismus der Lösungen zu sammeln, habe ich mir die Untersuchung solcher Mischungen zur Aufgabe gestellt, welche alle Eigenschaften der Lösungen besitzen und zu gleicher Zeit sich durch die Fähigkeit, einfache chemische Verbindungen zu bilden, auszeichnen. Solchen Forderungen entsprechen Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden. Ammoniak und Amine bilden mit Säuren einfache Salze, welche sich sowohl im Ueberschuss von Basen als auch von Säuren lösen. Solche Lösungen können mehrere Verbindungen der Base mit der Säure geben. Manchmal aber mischen sich Amine mit Säuren in allen Verhältnissen und geben Lösungen, welche gar keine Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen ausscheiden. In solchen Fällen hat man allmähliche Uebergänge zwischen Lösungen und bestimmten

chemischen Verbindungen. So bildet zum Beispiel Anilin mit Ameisensäure (wie überhaupt mit starken Säuren) ein krystallinisches Salz, mit Essigsäure mischt es sich aber in allen Verhältnissen und bildet Lösungen, welche bei Zimmertemperatur gar keine krystallinische Verbindungen ausscheiden und nur, je nach den Mischungsverhältnissen, durch mehr oder weniger bedeutende Zähigkeit sich auszeichnen. Der Chemismus solcher Lösungen äussert sich auch deutlich im bedeutenden Wärmeeffect der Vermischung. Geht man aber zu den nächsten Homologen der Essigsäure über, so sieht man auch diese Aeusserung chemischer Affinität beim Mischen mit Anilin schwächer und schwächer werden. Durch das Studium der Eigenschaften dieser Mischungen kann man also den Chemismus der Lösungen Schritt für Schritt verfolgen.

Die nachstehende Mittheilung bezieht sich auf die Leitfähigkeit dieser Lösungen. Nach F. Kohlrausch leitetungemischt bei Zimmertemperatur keine Flüssigkeit electrolytisch. Worin besteht nun die Aenderung, welche die gelöste Flüssigkeit erleidet und welche ihr diese merkwürdige Eigenschaft mittheilt? Eine ganz bestimmte Antwort darauf gibt die viel discutirte Theorie der electrolytischen Dissociation. Die Schlussfolgerungen dieser Theorie werden aber nur durch die Annahme ermöglicht, dass ein Electrolyt in einer Lösung Ionendissociation auf dieselbe Art erleidet, wie es im Vacuum geschehen würde. Etwaige chemische Wirkung zwischen dem Electrolyten und dem ihn lösenden Medium bleibt unberücksichtigt. Es sind aber gerade die gut leitenden Lösungen, welche sich durch deutliche Merkmale des Chemismus auszeichnen. Die besten Leiter zweiter Klasse sind Lösungen von Schwefelsäure in Wasser, und es ist schwer, in diesen Lösungen die Möglichkeit chemischer Verbindungen von Wasser und Schwefelsäure auszuschliessen. Nach den bisherigen Untersuchungen besitzt namentlich Wasser im hohen Grade die Eigenschaft, dem gelösten Electrolyten Leitfähigkeit mitzuthemen, zu gleicher Zeit beobachtet man bei keinem anderen Lösungsmittel die Fähigkeit, so zahlreiche bestimmte Verbindungen zu bilden, wie es im Falle von Mischungen von Wasser und Electrolyten ist.

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeit der von mir aus-

gewählten Lösungen habe ich mir die Aufgabe gestellt zu prüfen, in welchem **Maasse** die Schlussfolgerungen der Dissociationstheorie sich auf diese Lösungen anwenden lassen und welche **Beziehungen** zwischen Leitfähigkeit und Neigung zur Bildung bestimmter chemischer Verbindungen in diesen Fällen bestehen.

Die *Untersuchungsmethode* war die von F. Kohlrausch¹⁾, wobei Gefässe angewandt wurden von der Form, wie sie Arrhenius angegeben. Die obere Platinplatte war durchbohrt und die Thermometerkugel befand sich zwischen dem Electroden. Ein an dem Deckel befestigter Gummiring bildete einen luftdichten Verschluss, welcher vermittle des ganzen Electroden systems die Mischung der Lösung zu bewirken erlaubte. Die Herstellung der Mischungen geschah im Electrodengefässe, indem eine Menge Säure (selten Amin) in demselben verdünnt wurde. Abgemessen wurden bestimmte Quantitäten von Säure oder Amin vermittle Büretten. Da diese Methode infolge der durch grosse Zähigkeit der von mir benutzten Amine bedingten Benetzung der Bürettenwandung bedeutende Fehler geben würde, so construirte ich, um dieselben zu vermeiden, folgende Bürette: Der Apparat (Fig. 1) bestand

Fig. 1.

aus einer Bürette *B* mit einem Dreiweghahn (*c*) und einem an dieselbe angelötheten Gefässe (*D*), bestimmt zur Aufnahme der betreffenden Flüssigkeit. Nachdem der ganze Apparat mit Quecksilber angefüllt, wurde die Ausflussröhre *a* des Gefässes *D* in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Durch geeignete Stellung des Hahnes *c* wurde das Ausfliessen des Quecksilbers aus dem Gefässe *D* erreicht und füllte sich dasselbe infolgedessen mit der betreffenden Flüssigkeit. Das Ausfliessen der Amine aus dem Bürettengefässe erreichte ich

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 653. 1886.

durch Verdrängen desselben vermittels Quecksilbers, dessen Volumen genau (bis zu 0,01 Proc.) an der Bürette abgelesen wurde.

Das Material war: Anilin, *o*-Toluidin (1,2), Methylanilin, Dimethylanilin, Essig-, Propion- und Buttersäure. Sämmtliche Stoffe waren von Kahlbaum bezogen. Die Amine wurden mit Aetzkali getrocknet und unter vermindertem Drucke destillirt; Säuren wurden kurze Zeit mit Phosphorsäureanhydrid geschüttelt und fractionirt. Essigsäure und Dimethylanilin habe ich ausserdem mehrmals krystallisirt und Essigsäure mit dem Schmelzpunkt 16,7°, Dimethylanilin — 2,3° erhalten.

Resultate: In den nachstehenden Tabellen bedeuten: P_a die Quantitäten des Amins, welche 100 Gewichtstheile Lösung enthalten und K die mit 10^8 multiplicirte Leitfähigkeit der Lösungen in Quecksilbereinheiten. Alle Zahlen beziehen sich auf 21°. Nur bei den Mischungen von Anilin und Essigsäure ist ausserdem eine Reihe Bestimmungen bei 17° ausgeführt worden. Die Differenz der Zahlen für die Temperaturen von 21° und 17°, dividirt durch 5, ist als Temperaturcoefficient für diese Mischungen beigelegt.

I. Anilin und Essigsäure. Leitungsfähigkeit.

P	K_{21}	K_{16}	$\alpha = \frac{K_{21} - K_{16}}{5}$	$\frac{100 \alpha}{K_{16}}$
4,00	2,67	—	—	—
11,36	19,11	16,10	0,60	3,72
15,82	24,80	20,80	1,02	4,88
20,60	27,05	21,60	1,09	5,00
24,03	26,94	—	—	—
24,48	26,91	21,26	1,13	5,31
27,12	26,60	20,65	1,19	5,76
29,10	26,22	20,22	1,20	5,94
31,24	25,63	19,56	1,21	6,18
32,80	25,34	19,19	1,23	6,40
33,58	25,07	—	—	—
33,91	24,89	—	—	—
35,01	24,72	18,72	1,20	6,41
37,33	24,39	18,56	1,17	6,30
40,60	23,89	—	—	—
41,92	23,66	18,17	1,10	6,05
45,64	23,15	—	—	—
48,76	22,76	17,53	1,04	5,93
49,94	22,64	—	—	—
54,40	21,37	16,83	0,91	5,40
57,15	20,25	16,17	0,81	5,01

P	K_{21}	K_{16}	$\alpha = \frac{K_{21} - K_{16}}{5}$	$\frac{100 \alpha}{K_{16}}$
59,41	19,20	—	—	—
60,42	18,62	—	—	—
64,04	16,52	13,75	0,55	4,00
68,14	13,15	—	—	—
72,75	8,54	7,74	0,16	2,06
74,50	6,84	6,28	0,11	1,75
78,80	3,54	3,45	0,02	0,58
81,80	1,93	—	—	—
82,30	1,66	1,66	0	0
82,65	1,47	1,49	-0,004	-0,27
84,70	0,81	0,85	-0,008	-0,94
87,10	0,39	0,41	-0,004	-0,98
90,00	0,13	—	—	—
92,05	0,06	—	—	—
93,57	0,04	—	—	—
95,23	0,02	—	—	—

II. Methylanilin und Essigsäure.

P_a	K_{21}	P_a	K_{21}	P_a	K_{21}
9,72	14,03	35,02	25,72	72,01	2,91
16,41	25,37	38,98	24,08	73,93	2,05
18,06	26,91	43,84	21,30	76,14	1,41
20,39	28,16	50,26	17,33	78,18	0,94
22,30	28,63	54,17	14,34	80,21	0,56
23,03	28,77	61,17	9,39	82,71	0,29
25,17	28,75	62,91	8,03	83,13	0,26
28,06	28,35	65,69	6,35	85,26	0,13
31,77	27,22	68,10	4,82	91,70	0,01

III. o-Toluidin und Essigsäure.

P_a	K_{21}	P_a	K_{21}	P_a	K_{21}
14,89	16,09	30,66	16,62	54,30	9,61
16,22	17,04	35,55	15,10	58,86	8,01
16,50	17,18	37,30	14,64	62,21	6,29
18,73	18,10	41,81	13,40	65,66	4,55
20,89	18,40	44,45	12,77	69,43	2,82
22,57	18,44	48,26	11,59	72,82	1,74
24,20	18,29	49,00	11,37	75,93	0,92
27,17	17,63	50,08	11,04	78,05	0,54
29,27	17,00	52,22	10,34	80,63	0,25

IV. Dimethylanilin und Essigsäure.

P_a	K_{21}	P_a	K_{21}
12,46	17,27	24,37	21,48
13,86	18,92	27,00	20,10
16,18	20,87	39,04	12,90
16,98	21,32	55,06	4,00
18,25	21,84	61,17	1,87
21,61	22,08	66,76	0,74
21,76	22,06	72,19	0,24
22,41	21,98	79,80	0,03
23,00	21,84	85,00	< 0,01

V. Anilin und Propionsäure.

P_a	K_{21}^0
14,32	0,66
22,30	3,56
29,68	5,98
36,46	6,73
42,61	6,35
49,40	4,99
55,51	3,40
60,76	2,05
65,90	1,07
70,49	0,53

VI. Anilin und Buttersäure.

P_a	K_{21}^0
15,65	0,06
27,10	0,67
36,80	1,03
44,73	0,86
51,35	0,61
58,30	0,33
62,00	0,22
70,96	0,08
76,50	0,04

Fig. 2 gibt die graphische Darstellung der oben angeführten Resultate. Als Abscissen sind die Procentgehalte des Amins der Lösung, als Ordinaten die electriche Leitungsvermögen derselben eingetragen. Vor allem fallen die bedeutenden Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Curven ins Auge. Besonders gross sind diese Verschiedenheiten für diejenigen Lösungen, welche aus den analogsten Paaren der untersuchten Flüssigkeiten gebildet wurden. *Die Curven der Lösungen von Anilin und Essig-, Propion- und Buttersäure sind nicht nur in ihrem Aussehen sehr verschieden, sondern unterscheiden sich auch ganz besonders durch ihren Abstand von der Abscissenaxe.* Das maximale Leitungsvermögen beträgt für Lösungen von Anilin und Essigsäure 27,05, Anilin und Propionsäure 6,9, Anilin und Buttersäure 1,05 Proc. Bedeutend geringere Unterschiede im Werthe des maximalen Leitungsvermögens zeigen Lösungen, welche aus Essigsäure und verschiedenen Aminen (Anilin, Toluidin, Methylanilin, Dimethylanilin) bestehen und

die Curven des Leitungsvermögens unterscheiden sich in diesen Fällen vornehmlich durch ihre Form.

Es scheint also, dass das electrische Leitungsvermögen der untersuchten Lösungen durch einen eigenthümlichen Einfluss der Säure bedingt wird. Dieser Einfluss ist demjenigen ähnlich, wie ihn das Wasser auf die gelösten Electrolyte ausübt und dadurch das Leitungsvermögen hervorruft. Zugleich erscheint der Umstand bemerkenswerth, dass die untersuchten Amine, obwohl sie in wässrigen Lösungen fast vollständig Nichtleiter sind, in Essigsäure gelöst dagegen bedeutendes

Fig. 2.

Leitungsvermögen besitzen. Den Grund dafür könnte man zu allererst in der Bildung einfacher Salze (d. i. Salze, die durch Vereinigung je eines Molecüls Amin und Säure entstehen) in diesen Lösungen erkennen, doch steht eine solche Voraussetzung nicht im Einklange mit den beobachteten Erscheinungen. Bei Zimmertemperatur besitzen Salze kein Leitungsvermögen. Zwar sind alle in dieser Hinsicht untersuchten Salze bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, während ich mit Flüssigkeiten zu thun hatte. Doch sind auch flüssige, salzähnliche Verbindungen (z. B. SnCl_4 , N_2SO_4) bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter. Andererseits entspricht in keinem der von mir untersuchten Fälle das maximale Leitungsvermögen einem

Verhältniss von einem Molecül Säure auf ein Molecül Amin, sondern ist stets nach der Seite der Lösungen mit grösserem Säuregehalt verschoben. Lösungen von Buttersäure und Anilin, deren Leitungsvermögenscurve die grösste Symmetrie von allen Curven aufweist, zeichnen sich zu gleicher Zeit durch einen unbedeutenden Werth des maximalen Leitungsvermögens aus. Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure zeigen dagegen den geringsten Grad der Symmetrie ihrer Curven. In diesem Falle lassen sich ganz bedeutende Unterschiede im Leitungsvermögen beobachten, je nachdem die Lösungen einen Ueberschuss von Säure, resp. Amin enthalten. Lösungen, enthaltend auf ein Molecül Dimethylanilin ein Molecül Säure, besitzen ein geringes Leitungsvermögen, 0,74, bei zwei Molecülen Dimethylanilin wird das Leitungsvermögen schon verschwindend klein, 0,03, während bei einem Ueberschusse von Säure das Leitungsvermögen den Werth von 22,1 erreicht.

Sollte man daher in den von mir untersuchten Lösungen die Bildung einfacher Salze der Amine zulassen, so muss auch angenommen werden, dass diese einfachen Salze infolge einer eigenartigen Einwirkung der Säure auf dieselben Leitungsfähigkeit erhalten. Diese Einwirkung kann in der electrolytischen Dissociation der neutralen Salze unter dem Einfluss des Ueberschusses von Säure bestehen. Bedeutend einfacher erscheint jedoch die Annahme, dass namentlich die sauren Salze electrolytisch leiten und dass in Fällen, wo solche Salze sich bilden können, Lösungen als Leiter erscheinen. Die Fähigkeit von Essigsäure, saure Salze zu bilden, ist allgemein bekannt. Es ist auch wohl anzunehmen, dass diese Fähigkeit, wenn auch in verschiedenem Maasse, anderen Säuren dieser Reihe zukommt. Die verschiedene Stabilität solcher Verbindungen muss auch grosse Verschiedenheiten im Leitungsvermögen dieser Lösungen hervorrufen. In jedem Falle muss Leitungsvermögen zu beobachten sein in Lösungen, welche einen Ueberschuss an Säure enthalten. Im Einklange mit solcher Voraussetzung stehen die oben angeführten Resultate. Die Curven des Leitungsvermögens zeigen, trotz ihrer Verschiedenheit, doch folgende allgemeine Merkmale: In allen Lösungen besass die Säure das geringere Moleculargewicht und Volumen. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Curven nach der

Seite der Lösungen mit einem Ueberschusse der Säure verschoben sind. *Diese Asymmetrie der Curven des Leitungsvermögens ist um so grösser, je relativ geringer das Moleculargewicht und Volumen der Säure ist.* Wird also das electrische Leitungsvermögen durch Bildung saurer Salze bedingt, so muss man schliessen, dass ein relativ geringes Moleculargewicht und Volumen der Säure eine günstige Bedingung für das Entstehen eben dieser sauren Salze ist. Eine solche günstige Bedingung für die Bildung complicirter Verbindungen finden wir auch deutlich im Falle von Wasser, eines Körpers, der sich durch geringes Moleculargewicht und Volumen auszeichnet. Nirgends beobachtet man zahlreichere und mannigfaltigere complicirte Verbindungen, wie im Falle des Wassers.

Auf die Bildung bestimmter Verbindungen in den untersuchten Lösungen weist der Verlauf des mittleren Theiles der Curve des Leitungsvermögens der Lösungen von Anilin und Essigsäure hin. Die Curve zeigt drei scharf ausgeprägte Krümmungen, Lösungen von ungefähr folgender Zusammensetzung entsprechend: 20,5 Proc. (Maximum); 34 Proc. und 51 Proc. Anilin. Setzen wir den Anilingehalt dieser Lösungen gleich 1, so wird der Gehalt an Essigsäure gleich 3,88, 1,94 und 0,97 sein. Diese Zahlen stehen in einem einfachen Verhältniss untereinander, denn sie verhalten sich wie 4:2:1 und lassen folglich das Grundmerkmal chemischer Verbindungen erkennen. Und wirklich stimmt die Zusammensetzung dieser Lösungen sehr nahe überein mit der von den Formeln:

verlangten.

Die übrigen angeführten Curven lassen keine so scharf ausgesprochenen Krümmungen erkennen. Wie schon früher darauf hingewiesen, stehen eben Lösungen von Anilin und Essigsäure von allen untersuchten Flüssigkeitspaaren 'bestimmten chemischen Verbindungen am nächsten.

Verdünnte Lösungen sind von besonderer Bedeutung für die electrolytische Dissociationstheorie. Dieser Theorie gemäss muss in erster Linie mit Abnahme der Concentration der Lösung das specifische Leitungsvermögen (das Leitungsvermögen

getheilt durch den Gehalt des Stoffes in der Volumeneinheit der Lösung) wachsen.

Einer solchen Forderung kann nur eine convexe Form des Anfanges der Curve entsprechen, welche die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Concentration der Lösung ausdrückt. Wie die Tabelle (A) zeigt, sind die Curven für die Lösungen in *Aminen* concav. Zwar ist der Gehalt in Gewichtseinheiten ausgedrückt, jedoch infolge der nahen Werthe der specifischen Gewichte der untersuchten Flüssigkeiten behalten die Curven auch für Volumenprocente dieselbe Form. Augenscheinlich erscheint auch die Curve für Lösungen von Anilin in *Propionsäure* concav. Um beurtheilen zu können, in welchem Maasse diese Eigenthümlichkeit der Curven des Leitungsvermögens auch in anderen Fällen von Lösungen in *Säuren* hervortritt, habe ich Lösungen von Anilin und Dimethylanilin im Ueberschusse von Essigsäure genau untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle mitgetheilt. Ausser dem Werthe des electricen Leitungsvermögens $10^8 (K_{21})$, sind noch gegeben: μ — das specifische Leitungsvermögen, d. i. $10^8 (K/P_a)$ und Δ der Zuwachs des electricen Leitungsvermögens, einem Procent entsprechend, d. i. $10^8 (K^2 - K^1/p^2 - p_1)$. Diese letztere Grösse stellt den annähernden Werth des Differentialquotienten (dk/dp) dar.

VII. Anilin und Essigsäure.

P_a	K_{21}^0	μ	Δ
0,31	0,02	0,07	—
0,63	0,05	0,09	0,10
1,87	0,43	0,23	0,30
2,66	1,04	0,39	0,77
3,52	2,04	0,58	1,13
4,80	4,21	0,88	1,69
6,07	7,12	1,17	2,28
6,97	9,23	1,33	2,48
8,00	11,89	1,48	2,45
9,06	14,47	1,60	2,43
10,55	17,71	1,68	2,17
11,42	19,41	1,70	1,95
12,33	21,09	1,69	1,73
13,94	23,03	1,66	1,42
15,72	25,05	1,59	0,98
17,47	26,07	1,49	0,70
19,25	26,74	1,38	0,38
20,55	27,07	1,32	0,25
21,66	27,01	1,25	-0,07

VIII. Dimethylanilin und Essigsäure.

P_a	K_{21}^0	μ	Δ
0,55	0,06	0,11	—
1,04	0,15	0,15	0,18
2,01	0,53	0,26	0,38
2,97	1,25	0,42	0,75
3,90	2,41	0,62	1,26
4,83	3,87	0,80	1,56
5,72	5,51	0,96	1,73
7,47	9,20	1,24	2,11
9,15	12,79	1,40	2,09

Wie aus der Tabelle ersichtlich, nimmt der Werth des specifischen Leitungsvermögens auch in diesen Fällen mit steigender Concentration der Lösung zu. Die Zunahme von μ beginnt mit Lösungen, welche ein ganz unbedeutendes Leitungsvermögen derselben Ordnung zeigen, wie das des gut gereinigten Wassers. Jedoch beobachtet man einen so unbedeutenden Werth des Leitungsvermögens noch in Lösungen, welche einen nicht ganz geringen Gehalt an Amin besitzen, die also noch sehr weit vom Zustande unendlicher Verdünnung entfernt sind. Auch in diesen Fällen, wie in Lösungen, welche einen Ueberschuss an Amin enthalten, haben wir dieselbe Erscheinung, dass nämlich bei genügendem Ueberschusse des Lösungsmittels, jedoch bei noch nicht unendlicher Verdünnung, das electrische Leitungsvermögen verschwindend klein wird. Lösungen, welche einen Ueberschuss an Amin enthalten, lassen diese Erscheinung nur bedeutend schärfer hervortreten, besonders scharf in Lösungen von Essigsäure in Dimethylanilin. Bei einem Verhältniss von Dimethylanilin zur Säure wie 2:1 wird in diesem Falle das Leitungsvermögen verschwindend klein. Folglich erhöht ein Ueberschuss des Lösungsmittels in den von mir untersuchten Fällen im allgemeinen nicht die Activität des gelösten Stoffes, wie es die Theorie der electrolytischen Dissociation verlangt. Vielmehr wird durch einen Ueberschuss jene eigenartige Einwirkung des Lösungsmittels gleichsam erschöpft, welche das electrische Leitungsvermögen der Lösung bedingte, und die Lösung hört auf Leiter zu sein, noch bevor die Verdünnung unendlich gross geworden. Die beschriebene Erscheinung bildet keine ausschliessliche Eigen-

thümlichkeit der von mir untersuchten Lösungen. In wässrigen Lösungen scheint diese Erscheinung ein allgemeines, charakteristisches Merkmal von Lösungen mit geringem Wassergehalt zu sein. So erscheint die Curve des Leitungsvermögens von Lösungen von Wasser in Essigsäure concav und bei einem Wassergehalt, der noch einige Procente beträgt, wird das electrische Leitungsvermögen verschwindend klein.¹⁾

Als gutes Beispiel für dieselben Beziehungen können Lösungen von Wasser in Dichloressigsäure, die in meinem Laboratorium von Hrn. Isaposhnikow untersucht wurden, dienen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, wo P_w den Procentgehalt des Wassers dieser Lösung und $10^8 (\kappa)$ das electrische Leitungsvermögen bei $17,5^\circ$ bezeichnet:

P_w —	1,044;	3,65;	8,22;	11,96;	15,88;	20,47;
$10^8 (\kappa)$ —	0,02;	0,22;	2,03;	6,56;	16,16;	37,17.

Diese Eigenthümlichkeit von Lösungen von Wasser im Ueberschusse eines Electrolyten könnte man dadurch erklären, dass das Wasser selbst Nichtleiter ist und eine electrolytische Dissociation nur im geringen Maasse erleidet. In den von mir untersuchten Fällen lässt sich aber diese Eigenthümlichkeit sowohl für Lösungen, enthaltend die eine oder die andere der Componenten im Ueberschusse, beobachten.

Charakteristisch für Lösungen, welche einen Ueberschuss an Wasser enthalten, ist das beständige Wachsen des specifischen Leitungsvermögens, die beständige Zunahme der Activität des gelösten Körpers zugleich mit abnehmender Concentration. Hier entspricht nicht nur die Form der Curve den Forderungen der electrolytischen Dissociationstheorie, in vielen Fällen lässt sich auch die Abhängigkeit zwischen der Concentration und dem electrischen Leitungsvermögen hinreichend durch Gleichungen der gewöhnlichen Dissociationstheorie ausdrücken, wie es die Hrn. van't Hoff, Reichert und Ostwald gezeigt haben. Es stehen jedoch die Forderungen dieser Theorie im Widerspruche mit den Erscheinungen, die wir für den Fall anderer Lösungsmittel als Wasser beobachten. Andererseits kann die Anwendbarkeit dieser Theorie ausschliesslich nur in Bezug auf wässrige Lösungen wohl kaum

1) Untersuchungen von F. Kohlrausch.

als gewichtiges Beweismittel für die Theorie dienen, in Betracht eben der ausschliesslichen Eigenschaften des Lösungsmittels — des Wassers — selbst. Die oben angegebenen Resultate geben Grund zur Annahme, dass die Eigenthümlichkeit wässriger Lösungen vor allem durch das geringe Moleculargewicht und Volumen des Wassers bedingt sei. In den von mir untersuchten Fällen erscheint der convexe Theil der Curven nach der Seite der Flüssigkeit mit geringerem Moleculargewicht und Volumen verschoben. In den wässrigen Lösungen ist dieser convexe Theil selbst in sehr verdünnten Lösungen zu erkennen, wie es auch für ein Lösungsmittel von sehr geringem Moleculargewicht und Volumen nach dem Obigen sein musste.

Während nun obige Resultate mit den Forderungen der electrolytischen Dissociationstheorie nicht übereinstimmen, äussern sie ähnliche Merkmale chemischer Verbindung, wie sie für Lösungen mittlerer Concentration angedeutet waren. Wie aus der Tabelle VII zu sehen, stellen μ und Δ Maxima dar, welche eine Aenderung im Verlauf der Curve des Leitungsvermögens erkennen lassen. Diese Maxima entsprechen Lösungen von ungefähr folgender Zusammensetzung: 6—7 Proc. (Maximum Δ) und 11,5 Proc. (Maximum μ). Setzen wir auch hier die Menge von Anilin als Einheit, so finden wir den Gehalt an Essigsäure gleich 7,7 und etwa 15 Proc. Beide Zahlen setzen die oben angeführte Reihe von Zahlen, welche den Krümmungen des mittleren Theiles der Curve des Leitungsvermögens entsprechen, fort. Vollständig erscheint die Reihe dieser Zahlen wie folgt:

0,97; 1,94; 3,88; 7,70; 15.

Zu den obengenannten Formeln können wir folglich noch folgende hinzufügen: $\Delta + 12K$ und $\Delta + 24K$.

Oefter schon ist die nahe Uebereinstimmung mit einfachen Molecularformeln der Zusammensetzung der Lösungen bemerkt worden, welche hervorragenden Punkten im Verlaufe einer Curve ihrer Eigenschaften entsprechen. Eigenthümlich in dem hier beschriebenen Falle ist der Umstand, dass wir in ein und derselben Curve eine ganze Reihe solcher Punkte haben und dass die Zusammensetzung der ihnen entsprechenden Lösungen einer einfachen multiplen Proportion entspricht. In dem gegebenen Falle kommt der Chemismus der Lösung in der einfachsten Form zum Ausdruck.

Einfluss des Wassers auf die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen. Es fragt sich nun, in welchem Maasse die erhaltenen Resultate sich auf die wasserfreien Stoffe beziehen und ob nicht die beobachtete Leitfähigkeit durch unvermeidliche Spuren von Wasser bedingt sei. Um diese Frage beantworten zu können, habe ich die Leitfähigkeit einiger Lösungen von Anilin und Essigsäure vor und nach Zusatz kleiner Wassermengen bestimmt. Es erwies sich dabei, dass ein Zusatz von etwa $\frac{1}{10}$ Proc. Wasser in Lösungen mit nicht zu geringem Säuregehalt keine merkliche Veränderung der Leitfähigkeit hervorruft.

Einfluss der Zeit. Bekanntlich kann Anilin mit Säuren Anilide bilden und so war eine Aenderung der Leitfähigkeit dieser Lösungen mit der Zeit zu erwarten. Die Reaction verläuft aber bei Zimmertemperatur sehr langsam. Und in der That behielten die Lösungen ihre Leitfähigkeit im Verlaufe von 24 Stunden unverändert. Nach Verlauf von 6 Monaten fand ich die Leitfähigkeit um ungefähr 30 Proc. verringert und liessen sich dann in den Lösungen grössere Mengen von Acetanilid nachweisen.

Gefrierpunkte von Lösungen.

Untersucht wurden Lösungen von Anilin in Essigsäure. Für eine jede Reihe von Bestimmungen wurden ungefähr 180 g Essigsäure verwandt, wobei ich das Anilin nach und nach hinzufügte. Die Ueberkaltung der Lösung betrug $1,5^{\circ}$. Das Gefrieren wurde durch Einwerfen eines Krystalls Essigsäure hervorgerufen. Von dem Einflusse der äusseren Temperatur war der Gefrierapparat durch ein grosses Doppelgefäss mit Wasser geschützt, dessen Temperatur von der des Gefrierpunktes der Lösung sich um $0,1-0,2^{\circ}$ unterschied. Der Gefrierpunkt einiger Lösungen wurde am nächsten Tage nochmals bestimmt; die beiden gefundenen Werthe stimmten gut überein. Folglich ändert sich der Gefrierpunkt dieser Lösungen innerhalb 24 Stunden nicht merklich, wie es auch für das electriche Leitungsvermögen stattfindet.

Die Resultate sind in folgender Tabelle mitgetheilt, wo p den Anilingehalt auf 100 g Säure, D die Temperaturerniedrigung des Gefrierpunktes und $E = (D/P)$ den Erniedrigungscoefficienten bezeichnet.

X. Anilin in Essigsäure.

1. Serie.			2. Serie		
Gefriertemperatur der Säure 16,54°.			Gefriertemperatur der Säure 16,70°.		
<i>p</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>p</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
0,966	0,364	0,376	0,956	0,364	0,381
1,950	0,722	0,370	1,994	0,760	0,381
2,881	1,082	0,375	2,932	1,108	0,378
3,836	1,424	0,371	3,906	1,472	0,377
5,762	2,160	0,375	5,219	1,968	0,377
7,840	3,024	0,385	6,580	2,518	0,382
9,820	3,958	0,403	7,811	3,052	0,391
11,781	5,014	0,425	11,715	5,068	0,433

Die zwei angeführten Reihen der Beobachtungen wurden mit Säure von verschiedener Gefriertemperatur gemacht und unterscheiden sich die Zahlen um ein Geringes. Je höher der Gefrierpunkt, je geringer der Wassergehalt der Säure, um so grösser sind die Werthe der Temperaturerniedrigung. Der allgemeine Gang der Zahlen bleibt jedoch ein und derselbe. In verdünnten Lösungen ist der Werth der Temperaturerniedrigung *D* fast proportional dem Gewichte des gelösten Anilin *p* und der Erniedrigungscoefficient $E = (D/P)$ fast constant, bis *p* ungefähr gleich 6,5 wird. Für die moleculare Erniedrigung erhalten wir in verdünnten Lösungen den beinahe normalen Werth von 35,4. Bemerkenswerth ist, dass, obwohl wir hier in der Lösung einen Körper haben, der ohne Zweifel chemische Verbindungen mit dem Lösungstoffe bilden kann, die moleculare Temperaturerniedrigung nichtsdestoweniger constant und nahe gleich der normalen erscheint. Bei wachsender Concentration, wenn der Anilingehalt 6,5 auf 100 g Säure übersteigt, nimmt der Erniedrigungscoefficient (D/p) rasch zu, sodass die moleculare Erniedrigung in concentrirteren Lösungen grösser als 39¹⁾ wird. Der Wendepunkt im Gange der Gefrierpunktserniedrigungen entspricht einer Lösung von nahe derselben Concentration, der die Veränderung im Gange des electrischen Leitungsvermögens entsprach (siehe oben).

Auf den ersten Blick scheint diese Zunahme der Molecularerniedrigung zu Gunsten der electrolytischen Dissociations-

1) Der normale Werth der Molecularerniedrigung für Lösungen in Essigsäure nach Raoult.

theorie zu sprechen. In der That zeigt gerade in Lösungen mit bedeutender Leitfähigkeit Anilin eine grössere Molecularerniedrigung als normal. Jedoch nimmt E mit Zunahme der Concentration fortwährend zu, während nach der electrolytischen Dissociationstheorie das Entgegengesetzte eintreten müsste. Es scheint also, dass auch hier ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Grösse der Molecularerniedrigung bestehe, auf den zuerst schon Arrhenius, gestützt auf die Theorie der electrolytischen Dissociation, hingewiesen, doch lässt in den von mir untersuchten Fällen sich der Zusammenhang nicht durch diese Theorie erklären. Einen analogen Verlauf der Gefrierpunktserniedrigung lassen auch wässerige Lösungen von Ammoniak erkennen. Auch hier ist die Molecularerniedrigung in verdünnter Lösung beinahe normal, mit steigender Concentration wird sie schliesslich grösser als normal.

Schlussfolgerungen: 1. Lösungen, gebildet von Aminen und organischen Säuren, sind Leiter ungefähr derselben Ordnung, wie Lösungen organischer Säuren in Wasser.

2. Bei einer grossen Verdünnung, jedoch bei noch nicht unendlicher, wird das Leitungsvermögen der Lösungen verschwindend klein.

3. Die Curven, welche das electriche Leitungsvermögen dieser Lösungen in Abhängigkeit vom Procentgehalt ausdrücken, sind nicht symmetrisch. Sie sind nach der Seite der Flüssigkeit mit geringerem Moleculargewicht und Volumen verschoben, und das um so mehr, je grösser der Unterschied in den Moleculargewichten und Volumina ist.

4. Die Anfänge dieser Curven sind concav, entgegen den Forderungen der electrolytischen Dissociationstheorie. Die Concavität ist um so grösser, je grösser das Gewicht und das Volumen der Molecüle des gelösten Körpers im Vergleich mit der des Lösungsmittels ist.

5. Das eigenartige Verhalten der wässerigen Lösungen scheint vor allem durch das geringe Moleculargewicht und Volumen des Wassers bedingt zu sein.

6. Die Curven des electriche Leitungsvermögens der Lösungen von Anilin und Essigsäure weisen eine Reihe von Wendepunkten auf, Lösungen entsprechend, deren Zusammensetzung einfachen multiplen Proportionen genügt.

7. Das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur wird durch chemische Affinität zwischen dem gelösten Electrolyt und dem Ueberschusse des Lösungsmittels hervorgerufen. Der eigenthümliche Zustand der sich dabei bildenden instabilen Verbindungen begünstigt den chemischen Umtausch, ohne den eine electrolytische Leitung nicht möglich ist.

II.

Wärmeerscheinungen.

Das Ziel nachfolgender Untersuchung ist die Bestimmung der Wärmemengen, welche beim Mischen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen von Aminen (Anilin, Dimethylanilin) mit Säuren (Essig-, Butter- und Propionsäure) frei werden. Die Untersuchungen wurden bei Zimmertemperatur gemacht. In der Absicht, die Abhängigkeit der erhaltenen Werthe von der Temperatur zu verfolgen, sind ferner die specifischen Wärmen der erhaltenen Mischungen in den Intervallen von 0° — 20° und 40° — 20° bestimmt worden. Mit Hülfe der erhaltenen Werthe der specifischen Wärme sind die Wärmetönungen des Mischens bei drei Temperaturen: 0° , 20° und 40° berechnet.

Untersuchungsmethode: Die gewöhnliche Bestimmungsmethode der Vermischungswärmen auf Grund unmittelbarer Messung der Temperatur der Flüssigkeiten vor und nach erfolgtem Mischen konnte in dem gegebenen Falle nicht mit Erfolg angewandt werden. Denn vor allem erfordert diese Methode bedeutende Flüssigkeitsmengen. Bei geringen Flüssigkeitsmengen sind die unvermeidlichen Fehler in der Bestimmung des Wasserwerthes des Gefässes und des Thermometers von grossem Einfluss auf die Endresultate. Sodann hängt der Grad der Genauigkeit der Endresultate von dem Genauigkeitsgrade der Bestimmung der specifischen Wärme der erhaltenen Mischung ab und lässt sich letzterer Werth bei geringen Flüssigkeitsmengen nicht hinreichend genau genug bestimmen. In Anbetracht dessen gab ich den Vorzug der Methode des Wärmeaustausches zwischen den sich mischenden Flüssigkeiten und dem Wasser des Calorimeters, dessen Gesamtwasserwerth genau bekannt war. Zu diesem Zwecke construirte ich folgenden Apparat (vgl. Figur a. f. S.). Zwei dünnwandige Glas-cylinder *A* und *B*, von denen ein jeder etwa 60 ccm fasst,

stehen miteinander in Verbindung vermittels einer dünnen Glasröhre *ab*, welche, vom Boden eines jeden der Cylinder ausgehend, sich nach oben hin fortsetzt. Ein jeder Cylinder wurde mit dem gewünschten Quantum der untersuchten Flüssigkeiten beschickt, genau gewogen und darauf der ganze Apparat in das Calorimeterwasser versenkt. Nachdem der Gang des Thermometers im Calorimeter regelmässig und langsam geworden, liessen sich die Flüssigkeiten leicht durch Verdrängen der einen Flüssigkeit aus einem der Cylinder durch Luft vermischen. Letzteres wurde mit Hülfe einer kleinen Glasglocke erreicht, welche durch einen Gummischlauch *g* mit einem der Cylinder in Verbindung stand und in Quecksilber getaucht wurde.

Durch wiederholtes Eintauchen und Herausziehen der Glocke aus dem Quecksilber wurden die Flüssigkeiten zum Vermischen gebracht und beim Durchlaufen durch die Glasröhre *ab* gab die Lösung rasch ihre Wärme an das Calorimeterwasser ab. Das Gesamtgewicht beider Flüssigkeiten betrug ungefähr 45 g. Das Calorimetergefäß aus Platin fasste ungefähr 500 g Wasser. Die Temperatur wurde genau bis 0,001° abgelesen. Die Temperatur des Calorimeterwassers stieg im allgemeinen nach dem Mischen nicht weniger als

0,6°, nur in seltenen Fällen betrug der Temperaturanstieg 0,3° und selbst 0,2°. Der Wasserwerth der erhaltenen Lösung machte ungefähr 5 Proc. des Gesamtwasserwerthes des Calorimeters aus und hatte infolgedessen eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Werthes der specifischen Wärme der Lösung keinen wesentlichen Einfluss auf die Resultate.

In der Absicht, die Abhängigkeit zwischen Wärmetönung und Temperatur zu untersuchen, wurden Bestimmungen der specifischen Wärme der erhaltenen Lösungen in den Intervallen von 0° bis zur Zimmertemperatur und zwischen letzterer und 40° gemacht. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung in einem Platingefäß in das Calorimeter getaucht. Vor dem

Eintauchen des Gefäßes wurde aus dem letzteren das Thermometer entfernt und nach Beendigung des Experimentes das Gefäß mitsamt der Lösung gewogen. Um den Wärmeaustausch zu beschleunigen, war im Gefäße ein Rührer aus Platin angebracht, mit dessen Hülfe die Lösung in rasche Bewegung versetzt wurde. Letzterer Umstand war im gegebenen Falle von grosser Bedeutung, denn ich hatte mit sehr zähen Lösungen zu thun, welche ihre Wärme nur langsam abgaben. Die Beobachtungen sind unter meiner Leitung von den Hrn. Boerling, Brandenburger und Suhanow gemacht.

Auflösungswärme.

Die weiter unten folgenden Tabellen geben unter dem Buchstaben q in kleinen Calorien die Wärmetönungen, welche

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 1.

Fig. 5.

Fig. 6.

bei der Bildung eines Grammes der Lösung frei werden; P_a bezeichnet den Procentgehalt der Lösung an Amin. Dieselben

Resultate sind auf Fig. 1 bis 4 in Form von Curven wiedergegeben, wobei als Abscissen der Amingehalt der Lösung, als Ordinaten die Wärmetönungen eingetragen sind.

I. Anilin und Essigsäure

Fig. 1.

P_a	Wärmetönung der Bildung 1 proc. Lösung q		
	0°	20°	40°
16,68	—	10,85	10,09
20,42	13,50	12,76	11,62
28,33	16,19	15,15	13,68
33,89	17,28	16,00	14,23
40,20	—	15,97	—
44,67	17,01	15,74	14,13
60,54	13,13	12,02	10,62
76,15	7,84	6,86	5,82
82,67	5,67	4,86	4,32
90,76	2,58	2,36	2,15

III. Anilin und Propionsäure

Fig. 3.

P_a	q		
	0°	20°	40°
19,89	—	6,92	—
24,88	10,06	8,15	6,34
30,08	11,08	9,00	7,12
31,40	11,18	9,10	7,20
35,62	11,36	9,18	7,22
40,12	11,47	9,25	7,18
45,23	10,80	8,91	7,08
46,51	—	8,84	7,01
54,83	9,29	7,66	6,09

II. Anilin und Buttersäure

Fig. 2.

P_a	q		
	0°	20°	40°
21,17	7,08	5,75	4,50
26,30	7,94	6,40	4,84
34,85	9,03	7,07	5,13
40,72	8,51	6,75	5,05
51,06	7,21	6,00	4,77
66,65	4,22	3,64	3,08

IV. Dimethylanilin und Essigsäure Fig. 4.

P_a	q	
	0°	20°
15,05	5,48	5,16
19,84	6,46	5,94
25,90	7,23	6,63
34,01	7,07	6,36
40,42	6,87	6,11
54,77	5,12	4,50
67,26	3,27	2,87
80,00	1,92	1,60

Beim Vermischen der untersuchten Flüssigkeitspaare ist ein Freiwerden von Wärme zu beobachten. Die Curven, welche die Wärmetönung in Abhängigkeit vom Procentgehalt der Lösung ausdrücken, liegen oberhalb der Abscissenaxe und zeigen in allen Fällen ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Maximum. *In keinem Falle entspricht das Maximum einem Verhältniss von je einem Molecül Säure zu einem Molecül Amin und ist immer nach der Seite der Lösungen mit grösserem Säuregehalt verschoben.* Sollte man annehmen, dass diese Erscheinung durch Bildung saurer Salze der Amine in der Lösung

bedingt wird, so muss vor allem klar gemacht werden, in welchem Maasse die Lage der Maxima überhaupt einfachen Molecularformeln entspricht.

In einigen Fällen ist das Maximum sehr scharf ausgeprägt und übersteigt der mögliche Fehler in der Zusammensetzung der Lösung, welche dem Maximum entspricht, bei graphischer Bestimmung nicht Bruchtheile eines Procentes; in anderen Fällen ist die Lage des Maximums nur undeutlich ausgedrückt. Sichere Schlussfolgerungen können daher nur auf dem Wege des Vergleiches der Lage des Maximum für alle untersuchte Flüssigkeitspaare bei verschiedener Temperatur erhalten werden.

Betrachten wir die Curven für die Temperatur von 20° , so sehen wir in den Lösungen von Anilin und Essigsäure ein scharf ausgeprägtes Maximum der Vermischungswärme bei 34 Proc. Einer Lösung von ungefähr gleicher Zusammensetzung entspricht auch das Maximum der Lösungen von Anilin und Buttersäure. Im ersten Falle wird die Zusammensetzung der Lösung durch die Formel $A + 3K$, im zweiten durch $A + 2K$ wiedergegeben.¹⁾ In beiden Fällen haben die dem Maximum entsprechenden Lösungen einen fast gleichen Amingehalt und kommen sie zu gleicher Zeit zwei verschiedenen einfachen Molecularformeln nahe.

Sollte diese nahe Uebereinstimmung der beiden Lösungen mit einfachen Molecularformeln bloss eine zufällige sein, so hätten wir für Lösungen von Anilin und Propionsäure ebenfalls ein Maximum bei einem Gehalt von ungefähr 34—35 Proc. Anilingehalt zu erwarten. Es erweist sich, dass die Curve dieser Lösungen zwei deutliche Krümmungen zeigt, von denen die eine einer Lösung von 29 Proc., die zweite einer Lösung von 39 Proc. Anilingehalt entspricht. Die Zusammensetzung der ersteren Lösung kommt der Formel $3K + A$, die der zweiten $2K + A$ nahe. Eine solche Eigenthümlichkeit der Curve legt offenbar Zeugnis für eine nicht zufällige Uebereinstimmung der „hervorragenden“ Punkte der Curven mit einfachen Molecularformeln ab.

Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure weisen ein Maximum entsprechend 25 Proc. Dimethylanilin auf und die Curve zeigt ausserdem in diesem Falle noch eine deutliche

1) Einfachheitshalber werden weiter unten immer ein Molecül des Amin durch A und das der Säure durch K bezeichnet werden.

Krümmung bei einem Gehalt von ungefähr 40 Proc. Dimethylanilin. Die Zusammensetzung der ersteren Lösung entspricht der Formel $A + 6K$, die der zweiten — $A + 3K$. Wie im Falle von Anilin und Propionsäure entsprechen auch hier beide Krümmungen einfachen Molekülformeln.

In allen Fällen nehmen die Werthe der Wärmetönungen mit steigender Temperatur ab. Zu gleicher Zeit ändert sich auch die Form der Curven. Die bedeutendste Abnahme der Auflösungswärme mit steigender Temperatur zeigen Lösungen von Anilin und Buttersäure. Bei einem Temperaturanstieg von 0° bis 40° fällt in diesem Falle die Wärmetönung der Vermischung um etwa 45 Proc. Zugleich verliert die Curve das bei 0° sehr scharf ausgeprägte Maximum und verläuft bei 40° flach und ohne auffallende Eigenthümlichkeiten. Ein gleiches Verschwinden der Curvenkrümmungen mit steigender Temperatur beobachten wir auch in den übrigen Fällen, es entstehen aber dabei andere Krümmungen an Stelle der verschwindenden, oder werden letztere schärfer ausgeprägt. In den Curven für Lösungen von Anilin und Propionsäure verschwindet bei 40° vollständig das Maximum, das 39 Proc. Anilin ($2K + A$) entsprach und bei 0° scharf ausgeprägt war; an Stelle dessen tritt eine deutliche Krümmung bei 29 Proc. Anilin ($3K + A$) hervor. In Lösungen von Anilin und Essigsäure verschwindet bei 40° das Maximum bei $3K + A$ und zeigt sich eine Krümmung bei einem Gehalt von ungefähr 20 Proc. Anilin ($6K + A$). In der Curve für Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure wird die bei 0° scharf ausgeprägte Krümmung entsprechend $A + 3K$ bei 20° undeutlich und tritt zu gleicher Zeit das Maximum bei 25 Proc. Amin ($6K + A$) schärfer hervor.

Die oben angedeuteten Verschiebungen „hervorragender“ Punkte der Curven mit steigender Temperatur entsprechen Verschiebungen, welche von der Ungleichheit der Moleculargewichte und Volumina der die Lösung bildenden Flüssigkeiten abhängen. Die allergrösste Symmetrie zeigt die Curve von Buttersäure mit einem Maximum bei einer Zusammensetzung der Lösung gleich $A + 2K$; am allerwenigsten symmetrisch erscheint die Curve der Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure mit einem Maximum bei $6K + A$. *Das Maxi-*

num der Wärmetönung nähert sich stets der Flüssigkeit mit geringerem Moleculargewicht und Volumen, und zwar um so mehr, je grösser der Unterschied. Mit steigender Temperatur werden, wie oben gezeigt, die Krümmungen der Curven flacher, welche Lösungen mit geringerem Säuregehalt entsprechen und erscheinen inmitten von Lösungen mit grösserem Säuregehalt. In einem jeden Falle ruft die Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung der „hervorragenden“ Punkte der Curven nach der Seite der Flüssigkeiten mit geringerem Moleculargewicht und Volumen hervor. Die Temperaturerhöhung entspricht in diesen Fällen gleichsam einer Zunahme im Unterschiede der Gewichte und der Volumina der Molecüle. Ungeachtet der mannigfaltigen Formen der Curven zeigt sich also eine gewisse Einfachheit in ihren gegenseitigen Beziehungen. Die chemische Affinität, welche zwischen den Aminen und Säuren wirksam ist, führt in diesen von mir untersuchten Fällen zur Bildung von Lösungen in unbestimmten Gewichtsverhältnissen. Wenn in den oben beschriebenen Eigenthümlichkeiten der Curven die Wirkung der Affinität ihren Ausdruck findet, so verdienen etwaige Merkmale der Einfachheit ihrer gegenseitigen Beziehungen insofern Beachtung, dass sie zum Verständniss des Chemismus, namentlich in seiner schwächsten Form, beitragen könnten.

Was die Werthe der Wärmetönungen selbst anbetrifft, so sind sie, wie aus den angeführten Daten zu sehen, im allgemeinen unbedeutend. Die Temperatursteigerung beim Mischen dieser Flüssigkeiten hat den kleinsten Werth für Lösungen von Anilin und Buttersäure, in diesem Falle übersteigt nach den oben angegebenen Daten dieselbe kaum 10^0 . Einen solchen Werth beobachtet man auch beim Mischen von Flüssigkeiten, für die eine mögliche Bildung bestimmter Verbindungen nicht angenommen wird, z. B. beobachteten Bussy und Buignet beim Mischen von 50 Volumina Aether mit 50 Volumina Chloroform einen Temperaturanstieg von $14,4^0$.¹⁾

Die specifische Wärme der Lösungen.

Auf folgenden Tabellen V, VI, VII, VIII sind die Werthe der specifischen Wärme der Lösungen angeführt und in Form von Curven auf Fig. 5 u. 6 wiedergegeben. Um sie bequemer

1) Bussy u. Buignet, Ann. de Chim. et de Phys. (4) 4. p. 5. 1865.

mit den Werthen der Wärmetönungen vergleichen zu können, sind sie über den Curven der Wärmetönung aufgetragen, wobei der Maassstab für die specifischen Wärmen um 100mal vergrössert ist und der Nullpunkt der Ordinatenaxe einer Wärmecapacität von 0,425 resp. 0,300 Lösungen von Anilin und Essigsäure entspricht.

V. Anilin und Essigsäure
Fig. 1.

P_a	Specifische Wärme c	
	0°—20°	20°—40°
0	0,458	0,487
16,68	—	0,525
20,48	0,496	0,547
28,33	0,511	0,556
33,89	0,523	0,577
44,67	0,522	0,569
60,54	0,515	0,558
76,15	0,510	0,542
82,67	0,501	0,517
90,76	0,472	0,500
100	0,461	0,490

VII. Anilin und Propionsäure
Fig. 3.

P_a	Specifische Wärme c	
	0°—20°	20°—40°
0	0,458	0,487
24,89	0,554	0,578
30,09	0,563	0,582
35,62	0,568	0,586
40,12	0,570	0,592
45,23	0,554	0,580
54,83	0,541	0,567
100	0,461	0,490

VI. Anilin und Buttersäure
Fig. 2.

P_a	Specifische Wärme c	
	0°—20°	20°—40°
0	0,458	0,487
21,17	0,525	0,550
26,30	0,536	0,566
34,87	0,557	0,585
40,71	0,537	0,573
51,06	0,520	0,550
66,65	0,489	0,517
100,00	0,461	0,490

VIII. Dimethylanilin und
Essigsäure.

P_a	Spec. Wärme c
	0°—20°
0	0,458
25,90	0,472
40,42	0,470
54,77	0,454
67,26	0,435
80,00	0,423
100,00	0,394

Die specifische Wärme der untersuchten Lösungen übersteigt das arithmetische Mittel der specifischen Wärme der Bestandtheile. Die Curven der specifischen Wärme weisen Maxima auf, deren Lage mit der Lage der maximalen Wärmetönungen übereinstimmt. Ausserdem beobachten wir auch hier mit steigender Temperatur ähnliche Aenderungen in der Gestalt der Curven, wie sie für die Curven der Wärmetönungen

beschrieben. So zeigt die Curve der Wärmecapacitäten zwischen 0° — 20° der Lösungen von Anilin und Essigsäure ausser dem Maximum $3K + A$ noch eine deutlich ausgeprägte Wölbung, welche einer Lösung mit einem Gehalt an Anilin von ungefähr 82 Proc. ($K + 3A$) entspricht. Diese Wölbung verschwindet zwischen 40° — 20° , die Curve wird in diesem Theile concav; zu gleicher Zeit tritt eine neue Wölbung bei einer Zusammensetzung der Lösung von ungefähr 20 Proc. Anilin ($6K + A$) hervor.

Im allgemeinen haben die Curven der specifischen Wärme und der Wärmetönungen Aehnlichkeit mit Wellen. Mit Veränderung der Temperatur ändert sich ihr Aussehen und es treten an verschiedenen Stellen gleichsam Kämme auf, die mit Temperaturänderung von neuem verschwinden. Doch ist das Auftreten dieser Wellenkämme kein zufälliges, sondern scheint einfachen Molecularverhältnissen zu entsprechen.

Verdünnung der Lösungen. Die oben angeführten Daten legen Zeugniß ab von einer ungleichen Einwirkung eines Ueberschusses von Amin, resp. Säure auf die Lösung. Noch deutlicher tritt diese Erscheinung in den Wärmetönungen bei Verdünnung dieser Lösungen hervor. Die Werthe der Verdünnungswärmen können aus den obigen Zahlen erhalten werden, indem man die Wärmetönung für die Mischungen berechnet, welche eine constante Menge Amin, resp. Säure enthalten. In den nachstehenden Tabellen sind die Wärmetönungen angegeben, welche beim Mischen eines Moleculargewichtes Amin, resp. Säure mit verschiedenen Mengen des anderen Bestandtheiles erhalten werden. M_a und M_s bedeutet die Anzahl der Molecüle Amin, resp. Säure, Q die Wärmetönung bei 20° in grossen Calorien.

IX. Anilin und Essigsäure.

M_a	Q	M_s	Q_1
0,129	0,781	0,158	0,242
0,166	0,962	0,325	0,547
0,255	1,269	0,485	0,838
0,331	1,452	1,011	1,846
0,521	1,706	1,920	3,276
0,989	1,828	3,024	4,390
2,059	1,725	3,921	4,973
3,077	1,682	6,039	5,810
6,335	1,532	7,742	6,049

X. Anilin und Propionsäure.

M_a	Q	M_s	Q_1
0,197	0,639	1,034	1,299
0,263	0,803	1,445	1,768
0,342	0,952	1,522	1,832
0,440	1,055	1,875	2,144
0,533	1,143	2,271	2,397
0,692	1,222	2,745	2,695
0,966	1,255	2,921	2,782
—	—	3,794	3,046
—	—	5,062	3,235

XI. Dimethylanilin und Essigsäure Fig. 5.

M_a	Q	M_s	Q_1
0,088	0,364	0,504	0,242
0,122	0,445	0,980	0,515
0,173	0,537	1,666	0,994
0,255	0,578	2,973	1,829
0,336	0,615	3,913	2,262
0,601	0,597	5,771	3,096
1,019	0,515	8,149	3,621
1,984	0,480	11,384	4,148

XII. Anilin und Buttersäure Fig. 6.

M_a	Q	M_s	Q_1
0,253	0,642	0,528	0,519
0,338	0,764	1,013	1,114
0,506	0,955	1,539	1,542
0,649	1,001	1,975	1,887
0,987	1,079	2,962	2,263
1,890	0,960	3,936	2,526

Auf der Abscissenaxe ist die Anzahl der Molecüle, als Ordinaten sind die Wärmetönungen eingetragen.

Das Aussehen der Curven ist sehr verschieden, je nachdem wir Säure durch Amin verdünnen oder umgekehrt. Bei fortwährendem Hinzufügen von Säure zu Amin steigt die ausgeschiedene Wärmemenge continuirlich: *die Verdünnungswärme der Lösung durch Säure ist stets positiv.*

Bei fortwährendem Hinzufügen von Amin zur Säure wächst der Werth der freiwerdenden Wärmemenge nur bis zu einer gewissen Grenze, jenseits welcher eine Abnahme derselben beginnt. *Beim Verdünnen einer Lösung durch Amine wird bis zu einer bestimmten Grenze Wärme frei, jenseits welcher eine Wärmeabsorption eintritt.* Diese Grenze ist bei Lösungen von Anilin in allen drei untersuchten Säuren gleich und liegt bei einem Verhältniss von ungefähr einem Molecül Anilin zu einem Molecül Säure. In Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure tritt eine Wärmeabsorption beim Verdünnen der Lösung durch Dimethylanilin schon dann ein, wenn das Verhältniss der Anzahl der Molecüle von Säure zu Dimethylanilin kleiner als 3:1 wird. Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure zeigen noch folgendes bemerkenswerthe Verhalten. Die Wärmeabsorption beim Verdünnen durch Dimethylanilin findet nur bis zu einem Verhältniss von ungefähr je einem Molecül Säure und Amin statt, bei weiterer Verdünnung der Lösung durch Amin wird die Wärmetönung fast gleich Null.

Die Lösungswärme und das electrische Leitungsvermögen der Lösungen. Die Resultate, die ich bei der Untersuchung des electrischen Leitungsvermögens der beschriebenen Lösungen erhalten, führten mich zu der Annahme, dass die Fähigkeit dieser Lösungen electrolytisch zu leiten von einer chemischen

Einwirkung zwischen den Aminen und einem Ueberschusse von Säure abhängt. Die Annahme solcher Einwirkung wurde auch durch die Wärmeerscheinungen veranlasst. Wenn also beide Erscheinungen von ein und derselben Ursache abhängen, so muss zwischen ihnen eine Beziehung bestehen. Es ist nicht anzunehmen, dass diese Beziehung eine einfache sein könnte, ich will mich deshalb nur darauf beschränken, auf einige allgemeine Merkmale hinzuweisen.

Wenn wir von Lösungen von Anilin in Essigsäure zu Lösungen von Anilin in Buttersäure übergehen, so bemerken wir eine Abnahme der Wärmetönung und zugleich damit eine Abnahme des electricischen Leitungsvermögens, jedoch nimmt letzteres rascher ab. Die vorwiegende Bedeutung der Flüssigkeit mit geringerem Moleculargewicht ist sowohl in den Wärmeerscheinungen, als auch in den Erscheinungen des electricischen Leitungsvermögens zu erkennen. In beiden Fällen sind die Curven nicht symmetrisch und nimmt der Grad der Asymmetrie beim Uebergange von Lösungen von Anilin in Essigsäure zu Lösungen in Buttersäure ab, jedoch ist auch in diesem Falle diese Abnahme eine raschere für die Curven des Leitungsvermögens. Das relativ grössere Moleculargewicht und Volumen des Lösungsmittels hat einen grösseren Einfluss auf das Leitungsvermögen, als auf die Wärmeerscheinungen. Man muss jedoch in Betracht ziehen, dass ein grosses Molecularvolumen der Bewegung der Massentheile ein Hinderniss bietet und folglich den Widerstand der Lösung nothwendigerweise erhöht.

Am allerwenigsten symmetrisch erscheinen in beiden Fällen die Curven der Lösungen von Dimethylanilin in Essigsäure. Diese beiden Flüssigkeiten sind einer näheren Besprechung werth. Hier tritt der Unterschied zwischen den Lösungen, welche einen Ueberschuss an Säure, und solchen, welche einen Ueberschuss an Amin enthalten, am schärfsten hervor. Das electricische Leitungsvermögen ist hier nur solchen Lösungen eigen, die mehr als ein Molecül Säure auf ein Molecül Amin enthalten. Bei einem grösseren Amingehalt der Lösung dagegen sinkt das Leitungsvermögen rasch bis zu verschwindend kleinen Grössen,

Die Wärmetönungen weisen auf die Fähigkeit des Dimethylanilins, mit Essigsäure complicirtere Verbindungen zu bilden, hin. Selbst bei einem sehr grossen Ueberschuss von Säure ist die chemische Energie der Bildung solcher Verbindungen noch nicht erschöpft, und ein weiteres Hinzufügen von

Essigsäure ruft ein Freiwerden von Wärme hervor. Das Entgegengesetzte tritt, wie oben angegeben, beim Hinzufügen von Dimethylanilin zu diesen Lösungen ein. Die Wärmeabsorption beim Verdünnen der Lösungen durch Dimethylanilin kann eben durch den Zerfall solcher zusammengesetzter Verbindungen erklärt werden. Nach erfolgtem Zerfall dieser Verbindungen wird die Wärmetönung des Verdünnens gleich Null. Bei der Bildung der Lösungen von solcher Zusammensetzung wird Wärme frei, doch hängt die Wärmemenge nicht von der relativen Masse des Amins ab. Bei verschiedenen Mengen Amin bildet sich in dem gegebenen Falle in der Lösung gleichsam ein und dieselbe Verbindungsform, wobei der gesammte Ueberschuss des Amins gleichsam als sogenanntes „indifferentes“ Lösungsmittel erscheint. Jedenfalls lässt sich die Fähigkeit von Essigsäure mit Dimethylanilin höhere Verbindungsformen zu bilden, nicht in den Wärmeerscheinungen erkennen. Lösungen von Dimethylanilin und Essigsäure geben uns also die Möglichkeit an ein und demselben Flüssigkeitspaar die Beziehungen zwischen electricischem Leitungsvermögen und den Erscheinungen des Chemismus zu verfolgen, denn *das electriche Leitungsvermögen ist hier nur solchen Lösungen eigen, welche in solchen Gewichtsverhältnissen gebildet sind, wo die chemische Energie der die Lösung bildenden Körper nicht erschöpft ist; electriche Leitungsvermögen lässt sich dagegen nicht beobachten, wenn deutliche Anzeichen chemischer Verbindung zwischen dem gelösten Stoffe und dem Ueberschusse des Lösungsmittels fehlen.*

Berichtigungen.

Bd. 48 (Silberstein) p. 270 ist an Stelle von $\overline{m}$ der „scheinbaren Massenzunahme“, $\frac{2}{5} R^2 \omega^2 \cdot \overline{m}$ zu setzen.

Bd. 49 (R. Zsigmondy) p. 532 1. Abs. 1. Z. v. o. st. Beobachtung l. Beachtung.
 „ 533 2. „ 2. „ „ „ „ der gelösten Eisen l. desg. E.
 „ 533 3. „ 3. „ „ „ „ des l. das.
 „ 536 2. „ 6. „ „ „ „ Thonerde l. Borsäure.
 „ 537 4. „ 2. „ „ „ „ vollkommen l. vollkommen.

Bd. 49. (W. Voigt) p. 396 Z. 3 v. u. lies $E 10^{1/2} \gamma^{7/2} / e^{7/2}$ statt $E / (e / \gamma)^7$.
 „ 397 „ 4 „ „ „ 3,5 statt 2,8.
 „ 399 „ 18 „ „ „ 38,8 u. 8,20 statt 39,3 u. 8,40.
 „ 399 „ 10 „ „ „ $10^{1/2} (\gamma / e)^{7/2}$ statt $(\gamma / e)^{7/2}$.

Der Factor $10^{1/2}$ hat keine besondere Bedeutung und ist nur durch einen Zufall in den numerischen Werthen, deren *relative* Grösse allein in Betracht kommt, stehen geblieben.