ÜBER DEN MOLEKULARZUSTAND VON WASSERFREIEN UND HYDRATISIERTEN METALLSALZEN IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN.

Von G. Bruni und A. Manuelli.

(Aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Bologna.)

Die alte, viel umstrittene Frage, ob die hydratisierten Moleküle auch in Lösung bestehen können oder nicht, wurde während der letzten Jahre mehrmals auf Grund physikalisch-chemischer Methoden untersucht; eine endgültige Entscheidung ist jedoch nicht erzielt worden.

Eins geht zwar unbestritten aus der Phasenlehre hervor, nämlich dass die Existenz hydratisierter Moleküle in Lösung keineswegs mit dem Vorhandensein eines Hydrates als Bodenkörper notwendig verknüpft ist. Der Umwandlung eines bestimmten Hydrates in ein wasserärmeres oder anhydrisches Salz entspricht ja nicht, wie man früher glaubte, eine analoge plötzliche Umwandlung in Lösung. Damit ist aber nicht gesagt, dass komplexe Molekulargattungen nicht in Lösung existenzfähig seien, und es bleibt wohl annehmbar, dass die wasserreicheren Moleküle sich allmählich mit zunehmender Temperatur in wasserärmere und Wasser spalten.

Nach der Einführung der Arrheniusschen Hypothese hat die Frage eine Verschiebung erfahren, insofern man nicht mehr, oder besser, nicht ausschliesslich von hydratisierten Molekülen, sondern auch von hydratisierten Ionen sprechen darf. Hiermit verknüpft sich die bekannte Tatsache, dass gerade die am stärksten ionisierenden Lösungsmittel die grösste Neigung zeigen, mit den Elektrolyten Komplexe zu bilden. Es wurde somit wiederholt, und zwar zuerst von Ciamician¹⁾, die Annahme ausgesprochen, dass der Vorgang der elektrolytischen Dissociation darin besteht, dass mehrere Moleküle des Lösungsmittels eines oder beide Ionen des Elektrolyten umgeben und mit jenem Komplexe bilden. Diese Hypothese gewinnt mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit und hat nunmehr zahlreiche Anhänger gefunden. Ich möchte hier erwähnen, dass der Eintritt eines oder mehrerer Moleküle Wasser in ein komplexes Ion eine substantielle Grundlage der Wernerschen Theorie bildet und dass die Komplexbildung mit dem Lösungsmittel auch in der Abegg-Bodländerschen Theorie eine wichtige Rolle spielt.

Dass einfache kryoskopische Bestimmungen wenig geeignet sind, um die eventuelle Bindung des Lösungsmittels nachzuweisen, ist ja klar; denn die obenerwähnte Bindung würde allein das Resultat haben, einige Moleküle der Masse des Lösungsmittels zu entziehen, ohne die Zahl der gelösten Teilchen zu ändern; nur bei sehr konzentrierten Lösungen dürfte sich ein deutlicher Unterschied bemerkbar machen. Zu positiven Resultaten scheint neuerdings auf diesem Wege Jones mit seinen Schülern¹⁾ gelangt zu sein.

Man kann auch versuchen, aus den Werten der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen Beantwortung der Fragen zu gewinnen. Treffende Betrachtungen über diesen Gegenstand, welche zur Annahme der Komplexbildung führen, hat eben H. Euler²⁾ entwickelt.

Mehrmals hat man versucht, zur Lösung der Frage ternäre, anstatt binäre Gemische zu benutzen. C. Marie und R. Marquis³⁾ wiesen z. B. nach, dass die Löslichkeit von NaCl in einer fast gesättigten Na_2SO_4 -Lösung von 14 bis 34° keine plötzliche Aenderung erleidet, was aber nichts gegen die Anwesenheit hydratisierter Na_2SO_4 -Moleküle beweist, wie schon oben erörtert wurde.

Man kann weiter fragen, ob bei der Elektrolyse eines Salzes in einem Gemisch zweier Lösungsmittel das Verhältnis der letzteren an den Elektroden sich ändert, was für eine Ueberführung von Komplexen sprechen würde. Zu negativen Ergebnissen gelangten Lobry de Bruyn und Jungius⁴⁾ mit einer Lösung von AgNO_3 in Wasser-Methylalkohol; zu positiven Livingstone Morgan und Kanolt⁵⁾ mit demselben Salz in Wasser-Pyridin gelöst.

Vor zwölf Jahren zeigte S. U. Pickering⁶⁾, dass Gemische von H_2SO_4 und Wasser in Eisessig gelöst, Gefrierpunktniedrigungen verursachen, die viel kleiner sind als die Summe der Erniedrigungen, welche Wasser und Schwefelsäure getrennt hervorrufen würden.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 244; Berichte **37**, 1511.

2) Archiv für Chemie, Mineralogie u. s. w. **1**, 212.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 566.

4) Kon. Akad. Amsterdam, 27. Juni 1903, S. 97.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 6.

6) Berichte **24**, 1579.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 403 (1890).

Lobry de Bruyn und Jungius¹⁾ lösten $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ und $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ in Methylalkohol und aus den Siedepunktserhöhungen konnten sie den Schluss ziehen, dass 1 Mol Wasser mit dem Salz verbunden bleibt.

Wir berichten hier über einige Bestimmungen, die auf demselben Prinzip wie diejenigen der holländischen Forscher beruhen. Als Lösungsmittel wurde einerseits das nichtdissociierende Urethan, andererseits das stark ionisierende Acetamid benutzt. Die angewandte Methode war die kryoskopische und als gelöste Salze fanden Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Kupferchlorid Anwendung. Wir führten mit jedem Lösungsmittel zwei parallele Versuchsreihen aus: bei der ersten lösten wir zuerst das wasserfreie Salz, was notwendig war, um seine Molekulargröße und seinen Dissoziationsgrad zu ermitteln, und dann setzten wir der Lösung wachsende Mengen Wassers hinzu, um nachzusehen, ob diese normale oder kleinere Erniedrigungen verursachen. Bei der zweiten Reihe lösten wir direkt das wasserhaltige Salz.

Die wasserfreien Salze wurden so dargestellt, dass die reinen wasserhaltigen Präparate durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom entwässert wurden; das Produkt haben wir in kleinen, dünnwandigen, zugeschmolzenen Glaskügelchen gewogen, welche dann mit dem Rührer des kryoskopischen Apparates zerbrochen wurden. Während der Bestimmungen mit den wasserfreien Salzen leiteten wir durch den Apparat einen trockenen Luftstrom.

I. Bestimmungen in Urethanlösung.

Das angewandte Urethan war ein Präparat von Kahlbaum und schmolz genau bei 49° . Als Molekular-Depressionskonstante gebrauchten wir den Wert $k = 51,4$.

Das Urethan hatte schon früher als Lösungsmittel für anorganische Salze durch N. Castoro²⁾ Anwendung gefunden; dieser Autor fand für Manganchlorid einfache, für Kobalt- und Kupferchlorid dagegen verdoppelte Molekulargewichte. Diese letzteren schienen uns schon von vornherein sehr unwahrscheinlich, und sind auch, wie aus unseren Beobachtungen hervorgeht, ganz irrtümlich. Alle angewandten Chloride sind in Urethanlösung monomolekular. Für die Ursache des von Castoro begangenen Fehlers können wir keine Erklärung finden.

a) Bestimmungen mit wasserfreien Salzen und nachträglichem Zusatz von Wasser.

Eine weitere Versuchsreihe mit Kupferchlorid ergab folgende Molekulargewichte: 135,3, 135,8 und 136,2 ($CuCl_2 = 134,5$).

1) Kon. Akad. Amsterdam, 27. Juni 1903, S. 91.

2) Gazz. chim. ital. 28, 6, 317 (1898).

Tabelle 1.

	Urethan g	Wasser- freies Salz g	Konzen- tration auf 100 g Urethan	Gefrier- punkts- ernie- drigung Grad	Mole- kular- ge- wichte
Manganchlorid: $MnCl_2 = 125,54$	10,64 10,64 10,64	0,1110 0,2298 0,3512	1,043 2,159 3,301	0,48 0,98 1,52	111,7 113,3 111,6
Kobaltchlorid: $CoCl_2 = 129,9$	25,88 25,88 25,88	0,0646 0,1442 0,3254	0,250 0,557 1,257	0,10 0,22 0,42	128,3 130,3 133,9
Kupferchlorid: $CuCl_2 = 134,5$	22,96 22,96 22,96	0,1058 0,1968 0,3033	0,460 0,857 1,321	0,18 0,33 0,48	131,6 133,5 141,4

Tabelle 2.

	Ure- than g	Wasser- freies Salz g	Wasser g	Gramm H_2O auf 100 g Urethan	Gefrier- punkts- ernie- drigung Grad	Molekular- Depression
Mangan- chlorid	10,64 10,64 10,64	0,3512 0,3512 0,3512	0,0446 0,1188 0,2148	0,417 1,116 2,019	0,83 2,24 3,90	$k = 35,8$ $k = 36,1$ $k = 34,8$
Kobalt- chlorid	25,88 25,88 25,88	0,3254 0,3254 0,3254	0,1314 0,2810 0,4152	0,507 1,086 1,604	1,16 2,36 3,38	$k = 41,2$ $k = 39,2$ $k = 37,2$
Kupfer- chlorid	22,96 22,96	0,3033 0,3033	0,1384 0,2689	0,603 1,167	1,30 2,49	$k = 38,8$ $k = 38,4$

Theoretischer Wert für $k = 51,4$.

Mit wasserfreiem $NiCl_2$ konnten wir nicht experimentieren, da es in Urethan kaum löslich ist.

Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass Wasser in Urethan nahezu normale Werte liefert, wodurch jede Einwendung über den Einfluss desselben ausgeschlossen ist.

Tabelle 3.

Urethan g	Wasser g	Gramm H_2O auf 100 g Urethan	Gefrier- punkts- erniedrigung Grad	Molekular- Depression
14,15	0,0798	0,564	1,465	47,3
14,15	0,1602	1,132	2,92	46,4
14,15	0,2606	1,842	4,62	45,1

b) Bestimmungen mit wasserhaltigen Salzen.

Wir hielten es nicht für nötig, die Berechnung der Versuche in so komplizierter Weise wie Lobry de Bruyn und Jungius es getan, auszuführen; für jedes Salz

berechnen wir den Faktor

$$i = \frac{k_{\text{gef.}}}{k_{\text{ber.}}}$$

wenn die Salzmoleküle von allen H_2O -Molekülen getrennt wären, so würde

$$i = 1 + x$$

sein. Die Differenz

$$n = 1 + x - i$$

gibt die Anzahl der Wassermolekeln, die mit jedem Molekül Salz verbunden geblieben sind.

Tabelle 4.

	Urethan g	H ₂ O- haltiges Salz g	Konzentra- tion auf 100 g Urethan	Gefrier- punkts- ernie- drigung Grad	Molekular- Depression	<i>i</i>	$n = 1 + x - i$
<i>MnCl</i> ₂ · 4 <i>H</i> ₂ <i>O</i> = 197,54	11,42	0,1120	0,980	1,14	229,8	4,47	0,53
	11,42	0,2010	1,760	1,97	221,1	4,30	0,70
	11,42	0,3018	2,643	2,81	209,5	4,08	0,92
				Mittelwert	4,28	0,72	
<i>CoCl</i> ₂ · 6 <i>H</i> ₂ <i>O</i> = 238,0	15,04	0,1030	0,685	0,90	305,6	5,95	1,05
	15,04	0,1998	1,328	1,65	295,7	5,77	1,23
	15,04	0,3290	2,187	2,58	280,8	5,46	1,54
				Mittelwert	5,73	1,27	
<i>NiCl</i> ₂ · 6 <i>H</i> ₂ <i>O</i> = 237,7	18,87	0,1486	0,787	1,00	302,2	5,88	1,12
	18,87	0,3772	1,469	1,74	279,2	5,48	1,52
	18,87	0,5358	2,310	2,50	257,3	5,00	2,00
				Mittelwert	5,44	1,56	
<i>CuCl</i> ₂ · 2 <i>H</i> ₂ <i>O</i> = 170,5	9,58	0,0904	0,943	0,70	125,9	2,45	0,55
	9,58	0,1736	1,812	1,28	119,8	2,33	0,67
	9,58	0,2661	2,778	1,92	117,2	2,28	0,72
				Mittelwert	2,34	0,66	

Aus beiden Versuchsreihen in Urethanlösung geht also übereinstimmend und im besten Einklang mit dem Befunde von Lobry de Bruyn und Jungius hervor, dass ein Teil des Kristallwassers auch in Lösung mit dem Salze verbunden bleibt.

II. Bestimmungen in Acetamidlösung.

Das angewandte Acetamid wurde von Kahlbaum bezogen und schmolz genau bei 82°. Sein Verhalten als Lösungsmittel war bisher nicht eingehend untersucht worden. N. Castoro (l. c.) behauptet, es sei als kryoskopisches Lösungsmittel unbrauchbar, da es bei wiederholter Schmelzung Ammoniak verliert und seinen Schmelzpunkt dabei fortwährend ändert; diese Behauptung, die ja an sich sehr unwahrscheinlich für einen Körper, der bei 221° unverändert siedet, klingt, fanden wir absolut unbegründet. Acetamid ist, wenn man in einem trockenen Luftstrom arbeitet, ein vorzügliches kryoskopisches Lösungsmittel, welches rasche und scharfe Ablesungen gestattet. Die Molekular-Depressionskonstante war von einem von uns mit A. Trovanelli, gelegentlich einer Arbeit, die an anderer Stelle demnächst erscheinen wird, bestimmt worden und ist $k = 36,3$.

Bezüglich der ionisierenden Eigenschaften des Acetamids ist zwar nichts direkt bekannt; in seinen schönen umfangreichen Untersuchungen

fand jedoch Walden¹⁾, dass ihm eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante ($DC = 59,2$) zukommt, die ohne weiteres ein sehr energisches Ionisierungsvermögen erwarten lässt. Um über dieses eine direkte Kenntnis zu erhalten, führten wir eine Molekular-Gewichtsbestimmung des Kaliumjodids aus und fanden, dass dieses Salz vollständig dissociiert ist.

Tabelle 5.

Acetamid g	<i>KJ</i> g	Konzentration auf 100 g Acetamid	Gefrier- punkts- ernie- drigung Grad	Molekular- gewichte	<i>i</i>
				$KJ = 166,0$	
10,63	0,0544	0,512	0,23	81,2	2,0
10,63	0,1326	1,248	0,58	78,6	2,1
10,63	0,2366	2,226	0,98	82,9	2,0

Die Berechnung der Versuche mit den hydratisierten Salzen muss hier notwendigerweise in einer etwas geänderten Form geschehen. Zuerst muss beim anhydrierten Salz der Dissoziationsgrad und somit der Faktor i bestimmt werden. Bestimmt man nun beim wasserhaltigen Salz den Wert i_1 , so gibt $i_1 - i$ die Anzahl der Moleküle H_2O , welche von dem Salz sich losgetrennt haben.

a) Bestimmungen mit wasserfreien Salzen und nachträglichem Zusatz von Wasser.

Wie aus den Tabellen 6 und 7 ersichtlich, sind alle Chloride sehr weitgehend dissociiert.

Das Wasser gibt durchaus normale Erniedrigungen.

Das Nickelchlorid ist auch in Acetamid kaum löslich.

Tabelle 6.

	Acetamid g	H ₂ O- freies Salz g	Graun Salz auf 100 g Acetamid	Gefrier- punkts- erniedrigung Grad	Molekular- gewicht ($k = 36,3$)	Molekular- Depression	<i>i</i>
<i>MnCl</i> ₂ = 125,5	17,99	0,2022	1,124	0,80	51,0	89,3	2,46
	17,99	0,4262	2,369	1,69	50,9	89,5	2,47
	17,99	0,6212	3,453	2,29	54,7	83,2	2,29
				Mittelwert			2,41
<i>CoCl</i> ₂ = 129,9	13,13	0,0632	0,481	0,28	62,4	75,6	2,08
	13,13	0,1461	1,113	0,62	66,2	71,3	1,96
	13,13	0,2327	1,772	0,86	74,8	63,0	1,74
				Mittelwert			1,93
<i>CuCl</i> ₂ = 134,5	14,97	0,1200	0,801	0,38	76,5	63,8	1,76
	14,97	0,2186	1,460	0,67	79,1	61,7	1,70
	14,97	0,3184	2,127	0,95	81,3	60,1	1,65
				Mittelwert			1,70

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 103, 175.

Tabelle 7.

	Acetamid g	H ₂ O-freies Salz g	Wasser g	Gramm H ₂ O auf 100 g Acetamid	Gefrierpunkts-erniedrigung Grad	Molekular-Depression
$MnCl_2$	17,99	0,6212	0,0950	0,528	1,09	37,2
	17,99	0,6212	0,2150	1,195	2,43	36,6
	17,99	0,6212	0,3622	2,013	4,01	35,9
				Mittelwert		36,5
$CoCl_2$	13,13	0,2327	0,0990	0,754	1,57	37,5
	13,13	0,2327	0,2120	1,615	3,15	36,3
				Mittelwert		36,9
$CuCl_2$	14,97	0,3184	0,1197	0,799	1,78	40,1
	14,97	0,3184	0,2406	1,607	3,42	39,2
				Mittelwert		39,6

Theoretischer Wert der Molekular-Depression = 36,3.

b) Bestimmungen mit wasserhaltigen Salzen.

Tabelle 8.

	Acetamid g	H ₂ O-haltiges Salz g	Gramm Salz auf 100 g Acetamid	Gefrierpunkts-erniedrigung Grad	Molekular-Depression	i_1	$i_1 - i$
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ = 197,54	11,25	0,0876	0,778	0,88	2,33	6,16	
	11,25	0,1879	1,671	2,07	244,7	6,74	
	11,25	0,2804	2,501	3,03	239,3	6,59	
				Mittelwert		6,50	4,09
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ = 238,0	9,82	0,0858	0,873	1,11	302,6	8,34	
	9,82	0,1762	1,794	2,23	295,8	8,15	
	9,82	0,2702	2,750	3,38	292,5	8,06	
				Mittelwert		8,18	6,25
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ = 237,7	13,57	0,1213	0,891	1,25	332,4	9,16	
	13,57	0,2411	1,777	2,45	327,7	9,03	
	13,57	0,3629	2,674	3,45	306,7	8,45	
				Mittelwert		8,88	—
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ = 169,5	12,43	0,0976	0,785	0,53	114,7	3,16	
	12,43	0,2002	1,610	1,10	115,8	3,19	
	12,43	0,3050	2,454	1,71	118,1	3,25	
				Mittelwert		3,20	1,50

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass bei allen Salzen (mit Ausnahme des Kupferchlorids) sämtliche Moleküle Wasser bei der Lösung abgespalten werden.

Beim Kupferchlorid scheint ein halbes Molekül H_2O verbunden zu bleiben; da man aber umgekehrt bei Zusatz von Wasser zu den Lösungen von wasserfreiem $CuCl_2$ normale Erniedrigungen erhält, so bleibt das Resultat unsicher.

Als Erklärung der H_2O -Abspaltung in Acetamidlösung kann man zwei Hypothesen machen, die möglicherweise beide der Wahrheit entsprechen. Einerseits kann man vermuten, dass bei dem ziemlich hohen Schmelzpunkt (82°) des Lösungsmittels die hydratisierten Ionen nicht mehr existenzfähig sind. Andererseits hat das Acetamid, als sehr starkes ionisierendes Mittel, grosse Neigung, selbst mit den gelösten Salzen Komplexe zu bilden. Additionsprodukte der Co -, Ni - und Cu -Chloride mit Acetamid sind im kristallinen Zustande tatsächlich bekannt¹⁾.

Es war unsere Absicht gewesen, Versuche mit dem Formamid auszuführen, welches eine noch höhere Dielektrizitätskonstante besitzt (Walden l. c., $DEK > 84$; DEK des Wassers = 81,7) und bei $+1^\circ$ schmilzt. Die stark reduzierenden Eigenschaften dieses Körpers machen ihn für unsere Zwecke unbrauchbar.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Mangan-, Kobalt- und Kupferchlorid entsprechen in Urethanlösung den einfachen Formeln $MnCl_2$, $CoCl_2$ und $CuCl_2$.

2. In Urethanlösung enthalten $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ einen Teil des Kristallwassers fest.

3. Acetamid ist (im Einklang mit seiner hohen DEK) ein starkes ionisierendes Mittel; Kaliumjodid ist, darin gelöst, vollständig dissociiert.

4. Wasserfreies $MnCl_2$, $CoCl_2$ und $CuCl_2$ ist in Acetamidlösung weitgehend dissociiert.

5. Beim Lösen von

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in Acetamid wird das ganze Wasser abgespalten.

Bologna, Juli 1904.

(Eingegangen: 18. Juli.)

¹⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 1237.

ZEITGRÖSSEN DER KOMPLEXBILDUNG, KOMPLEXKONSTANTEN UND ATOMISTISCHE DIMENSION.

Von G. Bodländer.

u den interessanten Ueberlegungen, welche Haber soeben unter dem gleichen Titel¹⁾ veröffentlicht hat, möchte ich das folgende bemerken.

Die Berechnung der Geschwindigkeit, mit der sich Silberionen und Cyanionen

unter Bildung von Komplexionen vereinigen, wenn beide in gemeinsamer Lösung von normaler Konzentration zusammentreffen, erscheint nicht überzeugend, weil eine solche gemeinsame Lösung nicht realisierbar ist und weil es nicht auffällig ist, wenn für eine unmögliche Lösung sich unmögliche Geschwindigkeiten berechnen lassen. Auch ist die Berechtigung der Annahme zweifel-

¹⁾ Diese Zeitschr. 10, 433—436 (1904).