

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. I.

Von

P. Walden.

Unsere Kenntnisse über die nichtwässrigen Lösungen der Elektrolyte haben im Laufe der letzten Jahrzehnte eine gänzliche Um-
arbeitung erfahren, und unsere Anschauungen einer vollkommenen Um-
wertung unterliegen müssen. Während noch 1882 Lenz¹⁾ anlässlich
seiner elektrischen Studien über alkoholisch-wässrige Salzlösungen den
Schluss ziehen konnte, dass für absolut alkoholische Lösungen ein
Nichtleiten des elektrischen Stromes wahrscheinlich sei, schrieb 1890
Ciamician²⁾ folgendes: „Die electriche Dissociation findet hauptsächlich
in wässrigen Lösungen statt. . . Es ist ferner bemerkenswert, dass
organische Verbindungen, als Lösungsmittel verwendet, zwar eine geringe
Leitung verursachen, dabei jedoch ein verschiedenes Verhalten zeigen.“
Während noch 1893 Ostwald³⁾ in seinem grossen klassischen Lehr-
buch den nichtwässrigen Lösungsmitteln — in dem ca. 500 Seiten um-
fassenden Abschnitt „Elektrochemie“ — nur drei Seiten widmete und
das gesamte überaus bescheidene Tatsachenmaterial mit den Worten ein-
leitete: „Das Wasser nimmt in Bezug auf seine Fähigkeit, elektrolytische
Lösungen zu bilden, oder Stoffe in Ionen zu spalten, eine ausgezeichnete
Stellung ein, welche keinem andern Stoffe in annähernd gleichem Grade
zukommt,“ — können wir heute mit der blossen Aufzählung der in-
zwischen, während des letzten Jahrzehntes, gemachten Experimental-
untersuchungen viele Druckseiten füllen! Heute wissen wir, dass
Wasser allein es nicht tut, oder — um mit Faraday⁴⁾ zu reden —:
„Das Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter einer sehr
zahlreichen Klasse von Substanzen und keineswegs die alleinige und
wesentliche.“ Es gibt eine nach Dutzenden zählende Schar von anorga-
nischen und organischen Lösungsmitteln, denen die Fähigkeit zukommt,
elektrolytische Lösungen zu bilden, — ja, noch mehr, gerade die am

¹⁾ *Mém. Pét. Acad.* 30, No. 9 (1882).

²⁾ *Diese Zeitschr.* 6, 403 (1890).

³⁾ *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* 2¹, 705 (1893).

⁴⁾ (1833), vergl. *Ostwalds Klassiker* 86, 64.

besten leitenden, die höchsten Leitfähigkeitswerte bietenden Lösungen gehören zur Klasse der nichtwässrigen Flüssigkeiten (z. B. flüssiges Ammoniak, Cyanwasserstoff, Nitrile, Aldehyde, Schwefeldioxyd). Eine Zusammenstellung der nichtwässrigen anorganischen Ionisierungsmittel habe ich¹⁾ bereits an einem andern Ort, bezw. in einem andern Zusammenhang gemacht. Die zahlreichen Anomalien, die in diesen Solvenzien zu Tage treten, oder mit andern Worten, die Sonderstellung, welche das Wasser einnimmt, indem die wässrigen Lösungen den denkbar einfachsten Fall und das günstigste, weil durchsichtigste Versuchsmaterial für die Prüfung der elektrolytischen Dissociationstheorie repräsentieren, dies alles ist von mir bereits früher dargelegt worden.

Die gegenwärtige Versuchsreihe erstreckt sich nur auf organische Lösungsmittel; sie ist eine direkte und konsequente Fortsetzung meiner Studien über nichtwässrige elektrolytische Lösungen²⁾. Die Gesichtspunkte, die mich hierbei leiteten, sind wiederholt von mir betont worden: durch möglichst mannigfaltige Versuche eine möglichst präzise Antwort auf die Frage zu erreichen: ob und inwieweit die an dem Lösungsmittel Wasser gewonnenen Gesetzmässigkeiten und theoretischen Vorstellungen übertragbar sind auf andere ionisierende Solvenzien, die einem andern chemischen Typus angehören und mit andern chemischen Funktionen ausgestattet sind³⁾?

Für die zur Ausführung gelangten Leitfähigkeitsmessungen wurden zahlreiche organische Lösungsmittel benutzt, die den mannigfachsten Körperklassen entlehnt wurden, und zwar kamen zur Anwendung:

1. Alkohole (Methylalkohol, Äthylalkohol);
2. Aldehyde (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd);
3. Säuren (Essigsäure, Thioessigsäure);
4. Säureanhydride (Essigsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid);
5. Säurechloride und -bromide (Acetylchlorid, Acetylbromid);
6. Ester (Malonsäuredimethylester, Apfelsäurediäthylester, Cyanessigsäuremethylester, Cyanessigsäureäthylester, Salpetersäureäthylester);
7. Säureamide (Formamid);

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 149 ff. (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899); Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1901); **30**, 145 (1902); Diese Zeitschr. **43**, 385 (1903). — Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902); **42**, 432 (1903) — Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 217 (1902).

³⁾ Diese Zeitschr. **39**, 513 ff. (1902); **43**, 385 (1903).

8. Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Glykolsäurenitril, Milchsäurenitril, Bersteinsäurenitril, Benzonitril, Benzylcyanid);
9. Rhodanide (Methylrhodanid, Äthylrhodanid);
10. Senföle (Methylsenföle, Äthylsenföle, Phenylsenföle);
11. Nitroverbindungen (Nitromethan);
12. Nitrosodimethylin;
13. Äthylalldoxim;
14. Ketone (Aceton, Acetylaceton).

Schon aus dieser summarischen Aufzählung der Solvenzien kann entnommen werden, in welchem Umfang ich die Frage nach der dissociierenden Kraft der organischen Medien in Angriff genommen habe. Es sollten möglichst zahlreiche und mannigfaltige Solvenzien in die Untersuchung mit einbezogen werden, um einen — wenn auch nur orientierenden — Überblick über das Dissociationsvermögen der organischen Medien überhaupt zu gewinnen und zugleich die Rolle der Konstitution und der Natur der Bestandteile auf den Grad der elektrolytischen Dissociation, bezw. die Grösse der Leitfähigkeit des Elektrolyten zu klären. Parallel hiermit sollte eine Untersuchung physikalischer Eigenschaften der verschiedenen Solvenzien vorgenommen werden, um z. B. an der Hand der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten zu ermitteln, ob und wie etwaige Beeinflussungen der letztern Werte durch gewisse Konfigurationsunterschiede und Gruppen sich wiederfinden lassen in den Zahlen der Leitfähigkeit und in dem Dissoziationsgrade des Elektrolyten.

Bei der sehr grossen Zahl der zu untersuchenden Solvenzien war es ein selbstverständliches Gebot — wenn überhaupt die Untersuchung in absehbarer Zeit einen Abschluss finden sollte —, eine beschränkte Anzahl von Elektrolyten in den Kreis der Messungen zu ziehen. Hierzu gesellte sich noch der Umstand, dass die gewöhnlich verwendeten Salze (Halogenverbindungen der Alkalimetalle und der Metalle) wegen ihrer geringen Löslichkeit in sehr vielen der oben citierten Solvenzien aus der Zahl der Arbeitsobjekte zu streichen waren. Salze, wie $FeCl_3$, $AlBr_3$, die allerdings löslich sind, waren für den gedachten Zweck unbrauchbar, weil sie auf ganze Gruppen von Ionisierungsmitteln (z. B. Aldehyden etc.) chemisch einwirken, in mehr indifferenten Solvenzien jedoch keinen glatten Gang der Dissociation zeigen. Es erschien mir daher am geratendsten, einen binären¹⁾ Elektrolyten zu wählen, erstens weil ein solcher auch in anorganischen Ionisierungsmitteln am ehesten zu Regel-

¹⁾ Vergl. Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 223 (1900).

mässigkeiten führt, und zweitens weil unter diesen Elektrolyten ein Repräsentant noch am ehesten sich ermitteln lässt, der — bei chemischer Stabilität — durch eine genügende Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien und durch hohe Leitfähigkeitswerte ausgezeichnet ist.

Wenn nun ein und derselbe Elektrolyt, gewissermassen als ein „Normalelektrolyt“ in allen genannten Ionisierungsmitteln unter gleichen Bedingungen gemessen würde, so hätte man den weitem Vorteil, mit Hilfe desselben Objektes und seiner Leitfähigkeitswerte eine einheitliche Grundlage für die Auswertung der dissociierenden Kraft aller verwendeten Solvenzien geschaffen zu haben. Es schien mir, dass auf diesem Wege am ehesten Resultate gewonnen werden könnten, die einen Vergleich des Dissociationsvermögens der verschieden gebauten Lösungsmittel unter einander ermöglichten, die aber auch einen Einblick in die Faktoren gestatten würden, welche die Ionisierungskraft jedes einzelnen Lösungsmittels bedingen. Als ein solches binäres Salz wurde das Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, gewählt.

Die auszuführende Arbeit gliederte sich in folgende Abschnitte:

1. wurden die Lösungsmittel als solche möglichst eingehend studiert, um den Grad ihrer Reinheit zu bestimmen, sowie um die Frage zu entscheiden, ob und in welchem Masse den reinen „indifferenten“ organischen Stoffen ein eigenes elektrisches Leitvermögen zugesprochen werden muss;

2. wurde zur weitem Charakterisierung der reinen Solvenzien die Dielektrizitätskonstante herangezogen, — einesteils wurde sie zur Kontrolle neu bestimmt, andernteils musste sie für zahlreiche Körper erstmalig ermittelt werden;

3. sollten die ermittelten Dielektrizitätskonstanten dazu benutzt werden, um einen etwaigen Zusammenhang zwischen ihnen und den zu bestimmenden Leitfähigkeiten; bezw. der dissociierenden Kraft des Mediums aufzudecken oder zu bestätigen;

4. wurde die elektrische Leitfähigkeit des bereits genannten „Normalelektrolyten“ des Tetraäthylammoniumjodids, in allen Solvenzien gemessen, wobei besonders angestrebt wurde, die Endwerte der molekularen Leitfähigkeit experimentell zu erreichen;

5. konnten nun aus diesen Endwerten die Dissociationsgrade für die verschiedenen Verdünnungen errechnet werden;

6. wurde — als Gegenprobe — in einzelnen besonderes Interesse erheischenden Ionisierungsmitteln das Molekulargewicht des gelösten Elektrolyten bestimmt;

7. wurde noch bei mehreren Lösungsmitteln der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit beobachtet, um auch hierin einen Vergleich mit dem Verhalten der wässrigen Lösungen anstellen zu können.

Wegen des grossen Umfangs einer solchen Arbeit erforderte sie naturgemäss einen grossen Zeitaufwand; die Messungen erstreckten sich tatsächlich über mehrere Jahre (sie wurden bereits im Herbst 1900 begonnen) und sind daher mit dem Stempel aller derartigen Untersuchungsreihen behaftet, nämlich, nicht in allen ihren Teilen gleichartig und mit derselben Genauigkeit durchgeführt zu sein: es galt erst, die „Tücke des Objektes“ zu überwinden, die Eigenarten der gewählten Lösungsmittel allmählich zu erkennen und ihren Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse zu eliminieren, — die Zahl und Natur der störenden Einflüsse ist eine sehr erhebliche und liegt in der Hauptsache bei den Solvenzien, weshalb denselben eine besondere Untersuchung gewidmet werden musste. —

Das bisher gewonnene Beobachtungsmaterial musste in mehrere Abschnitte zerlegt werden. Vorerst bringe ich den ersten Teil dieser jahrelangen Arbeit und gliedere ihn in die folgenden Abschnitte:

1. Rückblick auf die frühern Untersuchungen über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel; in diesem Rückblick habe ich mich bemüht, eine kurzgefasste, dabei möglichst vollständige Zusammenstellung der bisher ausgeführten (in genauen Einheiten definierten) elektrolytischen Messungen an den organischen Lösungen zu liefern, mit besonderer Bezugnahme auf die Ziele meiner eigenen Versuchsreihen.

2. Reinigung der organischen Solvenzien, Eigenleitfähigkeit und Ionenspaltung derselben.

3. Dielektrizitätskonstanten der organischen Solvenzien.

Erster Abschnitt.

Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel, Rückblick auf die frühern Untersuchungen.

Erste Gruppe: **Alkohole.**

Die Klasse der Alkohole bildet die bisher am häufigsten und eingehendsten untersuchten organischen Ionisierungsmittel: zur Verwendung gelangten Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol, Trimethylkarbinol, Isoamylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin und Benzylalkohol.

Elektrische Messungen der Leitfähigkeit von Salzen u. s. w. in absolutem Methylalkohol haben ausgeführt: Fitzpatrick¹⁾, welcher [an $LiNO_3$, $LiCl$, sowie $Ca(NO_3)_2$ und $CaCl_2$] die Rolle des Lösungsmittels auf das Leitvermögen studierte, Hartwig²⁾ (Ameisen-, Essig- und Buttersäure), Paschkow³⁾ [KJ , CdJ_2 , $Ca(NO_3)_2$, Kalium- und Natriumacetat], Völlmer⁴⁾, welcher sehr eingehend die Salze KJ , NaJ , CH_3COOK , CH_3COONa , $LiCl$ untersuchte, Holland⁵⁾ (Nitrate von Li , NH_4 , Na , K und Ca , sowie $NaCl$ neben Nichtelektrolyten), Kerler⁶⁾ (Leitfähigkeit und Molekulargewicht von $LiCl$, $LiBr$, $NaBr$, KJ , CH_3COOK , NH_4NO_3 ; $CaCl_2$, $BaBr_2$), Carrara⁷⁾ (Triäthylsulfinjodid, sowie⁸⁾ $NaCl$, $NaBr$, NaJ ; Na -Methylat, CH_3COONa , $NaOH$, CCl_3COONa ; $LiCl$; KCl , KBr , KJ , KOH , Kaliummethylat; NH_3 ; $N(C_2H_5)_3$, $N(C_2H_5)_3H.OH$, $N(C_3H_7)_2H$ und $N(C_3H_7)_2H_2.OH$, NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , NH_4F ; ferner das Chlorid, Bromid, Jodid und Hydrat des Tetraäthylammoniums, $N(CH_3)_4$; Chlorid, Bromid, Jodid und Hydrat des Trimethylsulfoniums, $S(C_2H_5)_3$; ausserdem die Säuren Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff; Essigsäure und Trichloressigsäure, ebenfalls⁹⁾ Wasser). Die Studien Carraras repräsentieren die umfassendsten Messungen in absolutem Methylalkohol, jedoch scheinen die Grössen der Leitfähigkeit nicht ganz einwandfrei zu sein¹⁰⁾.

Eine sehr sorgfältig ausgeführte Versuchsreihe verdanken wir Zelinsky und Krapiwins¹¹⁾, welche in absolutem und wässrigem Methylalkohol gemessen haben: KBr , KJ ; $N(C_2H_5)_4J$; $N(CH_3)_4J$, $N(CH_3)_4Br$, NH_4Br , NH_4J ; CdJ_2 ; $S(CH_3)_3J$; $S(C_2H_5)_3J$; $Sn(C_2H_5)_2J_2$; $Sn(C_2H_5)_3J$; u. a. auch Oxalsäure, Dimethylbernsteinsäure, Jodsäure, Trichloressigsäure.

Freie Säuren hatten schon vorher untersucht: Kablukoff¹²⁾ (Salzsäuregas) und Schall¹³⁾ (Salzsäuregas, Pikrinsäure, Oxalsäure, Dichloressigsäure); hiernach wäre die Arbeit Dennhardtts¹⁴⁾ (an der Ölsäure) zu nennen. Des weitern müssen noch citiert werden:

¹⁾ Phil. Mag. (5) 24, 377 (1887).

²⁾ Wied. Ann. 33, 58 (1888); 43, 838 (1891).

³⁾ Dissertation, Charkow 1892.

⁴⁾ Wied. Ann. 52, 328 (1894).

⁵⁾ Wied. Ann. 50, 263 (1893).

⁶⁾ Dissertation, Erlangen 1894.

⁷⁾ Gazz. chim. 24, II, 513 (1894).

⁸⁾ Gazz. chim. 26, I, 119 (1896).

⁹⁾ Gazz. chim. 27, I, 422 (1897).

¹⁰⁾ Vergl. z. B. Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28, 341 (1902).

¹¹⁾ Diese Zeitschr. 21, 35 (1896); vergl. dazu Carrara, loc. cit. 680.

¹²⁾ Diese Zeitschr. 4, 432 (1889). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 23, 408 (1891).

¹³⁾ Diese Zeitschr. 14, 705 (1894).

¹⁴⁾ Wied. Ann. 67, 331 (1899).

Cattaneo¹⁾, der Quecksilberjodid untersuchte; Kahlenberg und Lincoln²⁾, welche Ferrichlorid und Antimontrichlorid gemessen haben; Hardt³⁾ (Kobaltsalze), Carrara und Levi⁴⁾ (Jodkalium bei verschiedenen Temperaturen), Jones und Lindsay⁵⁾ (KJ , NH_4Br , SrJ_2 , CdJ_2 , $LiNO_3$, $FeCl_3$) und Coffetti⁶⁾, welcher die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen für die Chloride von Lithium und Kadmium und die Jodide von Natrium und Kadmium ermittelte. Lobry de Bruyn und Jungius⁷⁾ untersuchten die Hydrate von Nickelsulfat.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die bisher ermittelten Werte der spezifischen Leitfähigkeit des absoluten Methylalkohols, d. h. des möglichst gereinigten:

Temp.	Spez. Leitfähigkeit $\times 10^6$		Name des Forschers
	im Maximum	im Minimum	
15°	8.79 1.55	(Siem.), käuflich 0.93 (Siem.) 10 (Siem.)	Hartwig, Wied. Ann. 33 , 60 (1888) Holland, Wied. Ann. 50 , 263 (1893)
		für käufliches CH_3OH	Völlmer, Wied. Ann. 52 , 329 (1894)
18	1.2 bis	0.58 (Siem.)	
18		1.74	Cattaneo, Rend. d. R. Ac. d. R. 72 , II, 63 (1895)
25	1.5	0.8 (Siem.)	Carrara, Gazz. chim. 26 , 124 (1896); 27 , I, 424 (1897)
25		1—2	Schall, Diese Zeitschr. 19 , 699 (1896)
25	4.4	2.6 (Siem.)	Zelinsky u. Krapiwins, Diese Zeitschr. 21 , 37 (1896); vergl. Gazz. chim. 27 , I, 424 (1897)
25	—	0.072 (Ohm)	Carrara, Gazz. chim. 27 , I, 433 (1897)
25	—	5.7 (Siem.)	Kahlenberg u. Lincoln, Journ. Phys. Chem. 3 , 26 (1899)
18	—	1.8 (Ohm)	Dennhardt, Wied. Ann. 67 , 329 (1899)
18	3.57	1.5 (Ohm)	Hardt, Dissertation 1901
25	—	10.7 (Siem.)	Patten, Journ. Phys. Chem. 6 , 561. 568 (1902)
25	—	2.3 (Siem.)	Jones u. Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28 , 339 (1902)
25	—	2.2 (Ohm)	Carrara u. Levi, Gazz. chim. 32 , II, 42 (1902)
25	—	1.45 (Ohm)	Walden (siehe nachstehend II. Abschnitt)

Der geringste überhaupt erhaltene Wert der spezifischen Leitfähigkeit des Methylalkohols ist daher $\kappa_{25} = 0.072 \cdot 10^{-6}$ (Ohm), während der geringste Durchschnittswert, der ohne besondere Vorsichtsmassregeln erreicht werden kann, $\kappa_{25} = 1$ bis $1.5 \cdot 10^{-6}$ (Ohm) ist.

Noch häufiger als der Methylalkohol ist der sogenannte absolute Äthylalkohol als Lösungsmittel herangezogen und zur Ermittlung der Leitfähigkeitswerte benutzt worden. Indem ich auf die ältern Mess-

¹⁾ Wied. Beibl. **20**, 209 (1896). ²⁾ Journ. Phys. Chem. **3**, 26 (1899).

³⁾ Dissertation 1901. ⁴⁾ Gazz. chim. **32**, II, 43 (1902).

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902). ⁶⁾ Gazz. chim. **33**, I, 56 (1903).

⁷⁾ Akad. van Wetensch. te Amsterdam, Juli 1903, pag. 156.

ungen von Buff¹⁾ (am Quecksilberchlorid, dessen Leitfähigkeit und Elektrolyse) verweise, führe ich chronologisch folgende Autoren an: Vicentini²⁾, welcher die Leitfähigkeit der Chloride des Lithiums, Ammoniums, Magnesiums, Calciums, Zinks, Kupfers und Kadmiums ermittelte, Fitzpatrick³⁾ [$CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$; $LiCl$, $LiNO_3$; $FeCl_3$; $HgCl_2$; $MgCl_2$], Hartwig⁴⁾ (Ameisen-, Essig- und Buttersäure), Kablukoff⁵⁾ (Chlorwasserstoff), Paschkow (cf. Methylalkohol), Carrara⁶⁾ (Triäthylsulfinjodid), Cattaneo⁷⁾ ($CdBr_2$, CdJ_2 ; $HgCl_2$, HgJ_2 ; $FeCl_2$, $FeCl_3$; $NaBr$, NH_4Br , $LiCl$ u. s. w.), Völlmer⁸⁾ [$NaCl$, NaJ , CH_3COONa ; KJ , CH_3COOK ; $LiCl$; $AgNO_3$; $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$], Kerler (1894; vgl. CH_3OH), Schall⁹⁾ (Pikrinsäure, Oxalsäure, Dichloressigsäure) und Wildermann¹⁰⁾ (Chlorwasserstoff, Dichlor- und Trichloressigsäure); Zelinsky und Krapiwins¹¹⁾ (Trimethylsulfinjodid), Walker und Hambly¹²⁾ (Diäthylammoniumchlorid in 99%igem und wässrigem Alkohol), Hantzsch und Davidson¹³⁾ (Diazoniumchlorid), Cohen¹⁴⁾ (Kaliumjodid in absolutem und wässrigem Äthylalkohol), Dennhardt¹⁵⁾ (Ölsäure und Oleate), Kahlenberg und Lincoln¹⁶⁾ (Ferrichlorid und Antimontrichlorid), Hardt¹⁷⁾ (Kobaltchlorid), Koppel¹⁸⁾ (Chromichlorid), Hantzsch und Voegelen¹⁹⁾ (Leitfähigkeit von echten und Pseudosäuren in absolutem und wässrigem Alkohol), Carrara und Levi²⁰⁾ (KJ bei verschiedenen Temperaturen), Jones und Lindsay²¹⁾ (Leitfähigkeit von KJ ; NH_4Br ; SrJ_2 ; $LiNO_3$).

Für die Eigenleitfähigkeit des absoluten Äthylalkohols seien im Zusammenhang folgende Messungsergebnisse angeführt.

-
- 1) Lieb. Ann. **110**, 272 (1859). 2) Wied. Beibl. **9**, 131 (1885).
 3) Phil. Mag. (5) **24**, 378 (1887).
 4) Wied. Ann. **33**, 58 (1888); **43**, 838 (1891).
 5) Diese Zeitschr. **4**, 429 (1889).
 6) Gazz. chim. **24**, II, 514 (1894).
 7) Wied. Beibl. **18**, 365 (1894); **20**, 209 (1896).
 8) Wied. Ann. **52**, 328 (1894). 9) Diese Zeitschr. **14**, 701 (1894).
 10) Diese Zeitschr. **14**, 231, 241, 267 (1894).
 11) Diese Zeitschr. **21**, 45 (1896).
 12) Journ. Chem. Soc. **71**, 66 (1897).
 13) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1626 (1898).
 14) Diese Zeitschr. **25**, 29 ff. (1898).
 15) Wied. Ann. **67**, 325 (1899). 16) Journ. Phys. Chem. **3**, 26 (1899).
 17) Dissertation, Erlangen 1901.
 18) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 461 (1901).
 19) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1002 ff. (1902).
 20) Gazz. chim. **32**, II, 43 (1902).
 21) Amer. Chem. Journ. **28**, 341 (1902).

Temp.	Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$		Name des Forschers
	im Maximum	im Minimum	
18°	kauff. Präparat 1.8—2.0	möglichst gereinigtes = 0.2 bis 0.3	Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsbd. 8, 12 (1876)
18	— (Sättigen mit Luft gibt diesen niedrigsten Wert)	0.126	} Pfeiffer, Wied. Ann. 26, 32 (1885)
15	kauflich 0.95	—	
18	0.4—0.5.10 ⁻⁶ (beständig)	0.15 bis 0.25 (unbeständig)	} Wildermann, Diese Zeitschr. 14, 232 (1894)
ca. 20	—	0.5	
18	kauflich 1.2	im Mittel 0.11 nach $\frac{1}{4}$ Jahr Stehen <u>0.062</u>	} Völlmer, Wied. Ann. 52, 329 (1894)
18	—	0.362	
—	—	0.1	Cattaneo, loc. cit.
25	—	0.36	Schall, Diese Zeitschr. 19, 699 (1896) Walker u. Hambly, Journ. Chem. Soc. 71, 62 (1897)
18	—	0.15	Cohen, Diese Zeitschr. 25, 13. 28 (1898)
—	—	0.31	Hantzsch u. Davidson, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1626 (1898)
25	—	0.0077 (?)	Kahlenberg u. Lincoln, Journ. Phys. Chem. 3, 26 (1899)
18	0.62 kauflich	0.25	Hardt, Dissertation 1901
25	—	0.2	Hantzsch u. Voegelen, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1002 (1902)
18	—	0.59	Roth, Diese Zeitschr. 42, 214 (1902)
25	—	5.2	Patten, Journ. Phys. Chem. 6, 568 (1902)
—	—	0.2	Jones u. Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28, 339 (1902)
25	—	1.3	Carrara u. Levi, Gazz. chim. 32, II, 42 (1902)
25	—	0.4	Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 272 (1903)
25	—	0.198 (Ohm)	} Walden, siehe nachstehend II. Abschnitt
0	—	0.1487 (Ohm)	

Molekulargewicht und Dissociation.

In Methylalkohol, sowie in Äthylalkohol zeigen die Salze eine um so kleinere Molekulargröße, je weiter die Verdünnung fortschreitet. Diese Ergebnisse wurden — entgegen den ursprünglichen Bestimmungen Raoult's¹⁾ — festgestellt durch die mit sorgfältigst gereinigten Lösungsmitteln nach der Siedemethode ausgeführten Messun-

¹⁾ Compt. rend. 107, 442 (1888).

gen von Beckmann¹⁾, Wölfer²⁾, Jones³⁾, Salvadori⁴⁾, Kerler (loc. cit.), Piccini⁵⁾, Landsberger⁶⁾ u. a.

In einzelnen Fällen nimmt Wölfer auch Polymerisation an.

Hierbei resultierte jedoch, dass die Dissociationswerte α — einerseits ermittelt aus den Daten für die Leitfähigkeit, andererseits aus den Siedepunktsbestimmungen erhalten — keine befriedigende Übereinstimmung aufweisen (Wölfer, Völlmer⁷⁾, Kerler).

Die Versuche, nach dem Verdünnungsgesetz die Ostwaldsche Konstante zu berechnen, ergaben sowohl für Methylalkohol (Völlmer), als auch Äthylalkohol (Wölfer) eine mit der Verdünnung zunehmende, bzw. abnehmende Grösse; zu dem gleichen Ergebnis gelangte auch Cattaneo⁸⁾ für methyl-, äthyl- und amyalkoholische Lösungen, sowie Carrara⁹⁾ für Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, *n*-Propylalkohol, Isopropylalkohol und Allylalkohol [(C₂H₅)₃SJ gelöst], ebenso versagte das Gesetz in Äthylalkohol bei Anwendung des Kobaltchlorids (Hardt), dass auch wässrig-alkoholische Lösungen diesem Gesetz nicht gehorchen, wiesen Wakeman und Cohen nach.

Dementgegen konnte Wildermann¹⁰⁾ an dem Beispiel der Trichloressigsäure zeigen, dass das Verdünnungsgesetz unter Umständen auch in alkoholischer Lösung gilt; Walker und Hambly¹¹⁾ führten den Nachweis, dass auch in wässrigem Alkohol (für das Salz Diäthylammoniumchlorid) das Verdünnungsgesetz in der von Rudolphi modifizierte Form zutrifft.

Um zu veranschaulichen, in welchen Grenzen die absoluten Grössen des Leitvermögens in den verschiedenen Alkoholen sich bewegen, setze ich die nachstehende Zusammenstellung hierher:

Triäthylsulfinjodid, S(C₂H₅)₃J [nach Carrara, Gazz. chim. 24, II, 504 (1894).

Lösungsmittel	Wasser	(Aceton)	Methylalkohol	Äthylalkohol	Allylalkohol	norm. Propylalkohol	Isopropylalkohol	Benzylalkohol	Isobutylalkohol	Isoamylalkohol	Trimethylcarbinol
μ_{∞} bei 25°	107.6	(167.0)	134.0	54.0	32.0	26.0	22.0	2.5	3.0	2.0	0.5

¹⁾ Diese Zeitschr. 6, 453 f. (1890).

²⁾ Loc. cit. [Vergl. auch: Diese Zeitschr. 15, 510 (1894)].

³⁾ Diese Zeitschr. 31, 114 f. (1899); vergl. auch Jones und King, Amer. Chem. Journ. 19, 753 (1897).

⁴⁾ Gazz. chim. 26, I, 237 (1896).

⁵⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 8, 115 (1895).

⁶⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 17, 452 (1898).

⁷⁾ Wied. Ann. 52, 350, 355 (1894).

⁸⁾ Wied. Beibl. 20, 209 (1896).

⁹⁾ Gazz. chim. 24, II, 512 ff. (1894). — Wied. Beibl. 19, 473 (1895).

¹⁰⁾ Diese Zeitschr. 14, 271 (1894).

¹¹⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 71 (1897).

Lithiumchlorid, $LiCl$.

Lösungsmittel	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	norm. C_4H_7OH	Amylalkohol
μ_∞	110 ¹⁾ bei 25° —	77.3 (25°) ²⁾ 70.1 (18°) ³⁾	— 32.1 (18°) ⁴⁾	— 13.4 (15°) ⁵⁾	4.8 ⁶⁾ bei 25°

Die Grenzwerte μ_∞ der molekularen Leitfähigkeiten von Salzen in Wasser und den Alkoholen stehen in folgenden Verhältnissen:

$$\mu_\infty \text{ (in Wasser)} : \mu_\infty \text{ (in Methylalkohol)} = 2.25 : 1 \quad (\text{Völlmer})$$

$$\mu_\infty \text{ (in Wasser)} : \mu_\infty \text{ (in Äthylalkohol)} = 2.93 : 1 \quad (\text{Völlmer})$$

$$\mu_\infty \text{ (in Wasser)} : \mu_\infty \text{ (in Propylalkohol)} = (6-7) : 1 \quad (\text{Schlamp})$$

$$\frac{\mu_\infty \text{ (Äthylalkohol)}}{\mu_\infty \text{ (Propylalkohol)}} = \text{ca. } 2 \quad (\text{Schlamp}).$$

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Säuren; zur Veranschaulichung setze ich hierher:

	Chlorwasserstoff in						
	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	Propyl- alkohol	Isobutyl- alkohol	Isomyl- alkohol	Ameisen- säure
μ_∞	384 bei 18° (Kohlrausch)	131 ⁶⁾ bei 25°	52 ⁶⁾ bei 18°	> 10 ⁷⁾ bei 25°	> 4 ⁷⁾ bei 25°	~ 1 ⁷⁾ bei 25°	> 31 ⁸⁾ bei 25°

Überführungszahlen.

Die Überführungszahlen in Alkoholen sind wiederholt einer Ermittlung zugeführt worden. Die ersten Messungen verdanken wir dem genialen Schöpfer dieser Zahlen, Hittorf⁹⁾, welcher in absolutem Äthylalkohol die Salze Jodzink, Chlorzink und Jodkadmium, in Amylalkohol dagegen Jodkadmium auf die Überführung untersuchte und erhebliche Unterschiede gegenüber gleich starken wässrigen Lösungen konstatierte. Darnach griff Lenz¹⁰⁾ das Problem auf, studierte wässrig-alkoholische Lösungen und fand für Jodkalium in H_2O die Zahl 0.52,

¹⁾ Carrara, Gazz. chim. 26, I, 138 (1896); 27, I, 212 (1897).

²⁾ Völlmer, Wied. Ann. 52, 354 (1894).

³⁾ Schlamp, Diese Zeitschr. 14, 283 (1894).

⁴⁾ Andrews und Ende, Diese Zeitschr. 17, 136 (1895).

⁵⁾ Carrara, Gazz. chim. 26, I, 167 (1896). — Vergl. auch Kablukoff, Diese Zeitschr., loc. cit. und Schall, Diese Zeitschr. 14, 705 (1894).

⁶⁾ Wilderman, Diese Zeitschr. 14, 242 (1894).

⁷⁾ Kablukoff, Diese Zeitschr. 4, 431 (1889); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 23, 409 (1891).

⁸⁾ Zanninovich-Tessarini, Diese Zeitschr. 19, 258 (1896).

⁹⁾ Ostwalds Klassiker 23, 105 ff.

¹⁰⁾ Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. 7, 30 (1882).

in 75% Alkohol — 0.514, also praktisch identisch, so dass er zu dem Schluss kommt: „Die Überführungszahlen des Jods in Lösungen von Jodkalium sind weder von der Stärke der Lösungen, noch von derjenigen des Alkohols abhängig.“

Campetti¹⁾ erweiterte das bisherige Material, indem er die Überführungszahlen des Anions für $LiCl$ und $AgNO_3$ in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bestimmte; er fand in:

	H_2O	C_2H_5OH	CH_3OH
für $LiCl$	0.701	0.71	0.64
„ $AgNO_3$	0.518	0.51	0.47

Während nun die Zahlen für Wasser und Äthylalkohol nahezu miteinander identisch sind, fallen die Werte in Methylalkohol aus der Reihe heraus, wodurch nach Campetti der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ionengeschwindigkeit nachgewiesen ist. — Zu entgegengesetzten Resultaten gelangte Cattaneo²⁾; er fand:

	in H_2O	in Glycerin
für $NaCl$	0.66	0.64
„ NH_4Cl	0.51	0.57

Die Differenzen werden für so klein angesehen, dass der Schluss berechtigt ist, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Wanderungsgeschwindigkeit als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegend anzunehmen. Solches ergibt sich noch evidentier aus der folgenden Tabelle Cattaneos:

Wanderungsgeschwindigkeit des Chlors der Salzsäure in:

H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	Amylalkohol	Glycerin	Alkohol + $CHCl_3$	Äther+Alko- hol + $CHCl_3$
0.224	0.236	0.205	0.24	0.237	0.209	0.217

Auch hieraus ist ersichtlich, dass der Einfluss des Lösungsmittels sicher sehr klein ist.

Innerhalb derselben Unterschiede bewegen sich die Zahlen Bogdans³⁾ für wässrig-alkoholische Lösungen und Bromkalium; er fand:

	in Wasser	in 25 % Alkohol	in 50 % Alkohol
im Mittel	0.496	0.502 (0.5—0.504)	0.501 (0.497—0.506)

¹⁾ Wied. Beibl. 18, 942 (1894).

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 17, 137 (1898).

³⁾ Diese Zeitschr. 37, 686 ff. (1901).

Eisenstein¹⁾ fand für Natriumchlorid folgende Überföhrungszahlen des *Na*:

z. B.	in Wasser	10 % Alkohol	30 % Alkohol	40 % Alkohol
	0.395	0.401	0.418	0.422

Dass eine Beeinflussung der Überföhrungszahlen durch das reine Medium tatsächlich stattfindet, beweisen auch die Messungen Mathers²⁾ am Silbernitrat, *AgNO*₃; er fand für das Anion:

	in absolut. Alkohol	in 49.7 % Alkohol	in Wasser
(<i>v</i> = 10)	0.594	0.532	0.533

Angeschlossen seien hier auch die Untersuchungsergebnisse von Schlundt³⁾ am Silbernitrat und Pyridin und Acetonitril, wobei die grosse Rolle der Konzentration besonders augenscheinlich wird.

Schlundt fasst seine Ergebnisse über die Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions in folgende Daten zusammen, wobei die Werte in Wasser nebenangesetzt sind:

gelöst in	<i>v</i> = Anzahl Liter, enthaltend 1 Mol <i>AgNO</i> ₃					
	1	2	4	10	35	40
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	0.500	0.483	0.473	—	—	0.475
Acetonitril	0.383	—	0.422	0.448	0.473	—
Pyridin	0.326	0.342	—	0.390	—	0.440
(Äthylalkohol)	—	—	—	0.405	—	—

Wir erkennen aus diesen tabellierten Überföhrungszahlen, dass die Differenzen um so grösser sind, je konzentrierter die Lösungen sind: die Zahlen nähern sich einander um so mehr, je verdünnter die Salzlösung ist. Diese Rolle der Verdünnung dürfte am ehesten auf die in zahlreichen Fällen nachgewiesene Polymerie der Salzmolekel und der damit zusammenhängenden und von der Verdünnung abhängigen stufenweisen Dissociation, sowie auf die Bildung von Associationsprodukten zwischen Lösungsmittel und gelöstem Salz zurückzuführen sein, wobei die Ionen des Salzes sogar zu Komplexen sich umbilden können.

Schliesslich sei noch auf die soeben erschienene Untersuchung von Carrara⁴⁾ verwiesen: dieser Forscher bestimmte die Überföhrungszahlen in Methylalkohol für: *AgNO*₃, *Cu(NO*₃)₂, *Cd(NO*₃)₂, *LiNO*₃; *AgClO*₃, *Cu(ClO*₃)₂, *Cd(ClO*₃)₂, *LiClO*₃; *CuCl*₂, *CdCl*₂; *CdJ*₂, *LiJ*, *N(C*₂*H*₅)₄*J*,

¹⁾ Dissertation, Berlin 1902.

²⁾ Amer. Chem. Journ. **26**, 486 (1901).

³⁾ Journ. Phys. Chem. **6**, 159 (1902).

⁴⁾ Gazz. chim. **33**, I, 241 (1903). — Chem. Centralbl. 1903, II, 176.

$S(CH_3)_3J$; Kupfer-, Kadmium- und Lithiumacetat und $CuSO_4$. Es ergab sich — analog den frühern Arbeiten — dass die Überführungszahlen stark von der Konzentration abhängen; die Polymerisation der Salze ist in Methylalkohol grösser als in Wasser, und die Überführungszahlen in verschiedenen Medien nähern sich mit der Verdünnung demselben Grenzwert.

Die höhern Homologen des Methylalkohols haben keine ausgedehnte Verwendung gefunden. Hartwig¹⁾ untersuchte in normalem Amylalkohol die Leitfähigkeit der Ameisensäure, Essig- und Buttersäure; Kablukoff²⁾ benutzte den Isobutyl- und Isoamylalkohol, sowie Propylalkohol (für das Salzsäuregas); Schlamp³⁾ ermittelte die Löslichkeit, Leitfähigkeit und Molekulargrösse von Salicylsäure, Lithium- und Calciumchlorid, Natriumjodid und Lithiumsalicylat in Propylalkohol, während die Salicylsäure praktisch ein Nichtleiter war, ergaben die Salze relativ erhebliche, fünf- bis siebenmal geringere Werte als in Wasser; Schall⁴⁾ prüfte die Pikrinsäure in Isobutylalkohol, während Carrara⁵⁾ parallele Leitfähigkeitsbestimmungen des Triäthylsulfonjodids in Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Trimethylkarbinol, Amylalkohol, Allylalkohol und Benzylalkohol anstellte, auch Schall⁶⁾ untersuchte benzylalkoholische Lösungen der Pikrinsäure, während Lincoln⁷⁾ das Ferrichlorid in Benzylalkohol auf das Leitvermögen studierte. Mit Lösungen in (Iso-)Amylalkohol hat auch Cattaneo⁸⁾ gearbeitet (HgJ_2), wogegen Andrews und Ende⁹⁾ in diesem Alkohol die Löslichkeit, die Leitfähigkeit und die Molekulargrösse des Lithiumchlorids bestimmten; andererseits untersuchte Dennhardt¹⁰⁾ amylnalkoholische Lösungen der Ölsäure, während Hardt¹¹⁾ das Verhalten des kristallisierten Kobaltchlorids in Amylalkohol prüfte.

Der Allylalkohol wurde auch noch von Lincoln (für $FeCl_3$ als Elektrolyt) und Coffetti¹²⁾ (für $NaBr$, $NaCl$, NaJ) als Ionisierungsmittel verwendet. Jones und Lindsay¹³⁾ ermittelten die elektrische Leitfähigkeit des Strontiumjodids in Propylalkohol.

¹⁾ Wied. Ann. **33**, 48 (1888); **43**, 838 (1891).

²⁾ Diese Zeitschr. **4**, 432 (1889). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 409 (1891).

³⁾ Diese Zeitschr. **14**, 272 (1894).

⁴⁾ Diese Zeitschr. **14**, 707 (1894).

⁵⁾ Gazz. chim. **24**, II, 504 (1894).

⁶⁾ Diese Zeitschr. **19**, 700 (1896).

⁷⁾ Journ. Phys. Chem. **3**, 463 (1899).

⁸⁾ Wied. Beibl. **20**, 209 (1896).

⁹⁾ Diese Zeitschr. **17**, 136 (1895).

¹⁰⁾ Wied. Ann. **67**, 329 (1899).

¹¹⁾ Dissertation, Erlangen 1901.

¹²⁾ Gazz. chim. **33**, I, 60 (1903).

¹³⁾ Amer. Chem. Journ. **28**, 353 (1902).

Hinsichtlich des Glycerins erinnere ich an die Arbeiten von Cattaneo¹⁾ (verschiedene Chloride, Bromide u. s. w.), Stark²⁾ (NH_4Cl , $CuSO_4$) und di Ciommo³⁾ ($NaOH$ und KOH).

Für die Eigenleitfähigkeit dieser höhern Alkohole liegen folgende Daten vor:

Propylalkohol:	spez. Leitfähigkeit bei 15°	= 0.26 bis 0.079 · 10 ⁻⁶	(Schlamp, loc. cit.)
	"	" — = 0.8 · 10 ⁻⁷	(Jones u. Lindsay)
norm. Amylalkohol	"	" 17 = 0.0688 · 10 ⁻⁶	(Hartwig, loc. cit.)
(Iso-)Amylalkohol	"	" 20 = 0.3	" (Nernst, Diese Zeitschr. 14, 659 [1894])
"	"	" 25 = 0.452	" (Andrews u. Ende, l. c.)
"	"	" 18 = 3.33	" (Cattaneo, loc. cit.)
"	"	" 18 = 0.18	" (Dennhardt, loc. cit.)
"	"	" 20 = 0.07	" (Hardt, loc. cit.)
Allylalkohol	"	" 25 = 6.5	" (Lincoln, loc. cit.)
Benzylalkohol	"	" 25 = 1.76	" (Lincoln).

Aus den Versuchen von Schlamp (loc. cit.) in Propylalkohol ergibt sich, dass — nach Siedeversuchen — einige Stoffe (salicylsaures Lithium) eine Zusammenlagerung (Polymerisation), andere aber normale (gleichsam elektolytisch undissociierte) Molekeln geben (Salicylsäure, Natriumjodid, Lithiumjodid). Andererseits ergeben die Leitfähigkeitsbestimmungen eine erhebliche Ionenspaltung, so dass die nach beiden Methoden ermittelten α -Werte keine Übereinstimmung ergeben. Die Endwerte der molekularen Leitfähigkeit in Propylalkohol sind nach Schlamp (bei 15.2°) z. B.:

$$\begin{aligned} \text{für } LiCl: \mu_{\infty} &= 13.4 \quad (\text{in Wasser: } \mu_{\infty} = 91.1) \\ NaJ: \mu_{\infty} &= 18.9 \quad (\text{in Wasser: } \mu_{\infty} = 96.6) \end{aligned}$$

Zweite Gruppe: Aldehyde, inkl. Cineol.

Unter den Aldehyden sind als Ionisierungsmittel untersucht worden: Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd (Cineol) und Furfuröl. Die Leitfähigkeit in Lösungen des Acetaldehyds wurde erstmalig von mir⁴⁾ (Jod als Elektrolyt), alsdann noch von Coffetti⁵⁾ (für $LiCl$ und HCl) bestimmt; mit Paraldehyd hat Lincoln⁶⁾ Messungen an $FeCl_3$ und $SbCl_3$ und Coffetti⁵⁾ Messungen an $LiCl$ und HCl ausgeführt. Benzaldehyd diente Kahlenberg und

¹⁾ Wied. Beibl. 18, 364 (1894). ²⁾ Jahrb. d. Elektrochemie 8, 113 (1902).

³⁾ Jahrb. d. Elektrochemie 8, 112 (1902). — Vergl. auch die Messungen an wässrigem Glycerin: Massoulier, Compt. rend. 130, 773 (1900).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 43, 416 (1903).

⁵⁾ Gazz. chim. 33, I, 63 (1903). ⁶⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 464 (1899).

Lincoln¹⁾ als Ionisierungsmittel für Ferrichlorid und Sackur²⁾ für Chlorwasserstoff, Salicylaldehyd wurde von Lincoln³⁾ ($FeCl_3$), Zimtaldehyd und Cineol von Sackur²⁾ (für HCl) herangezogen. Furfurol endlich ist von Euler⁴⁾ (für $NaCl$, $NaBr$ und KJ), sowie von Lincoln³⁾ (für $FeCl_3$) verwendet und auf das Ionisierungsvermögen geprüft worden.

Die spezifische Leitfähigkeit der reinen Aldehyde beträgt:

für Acetaldehyd	bei 0°	= 2.7 . 10 ⁻⁶	(Walden, loc. cit.)
Paraldehyd	„ 25	= 3.4 . 10 ⁻⁷	(Lincoln, loc. cit.)
Benzaldehyd	„ 25	= 4.5 „	(Kahlenberg u. Lincoln, loc. cit.)
	„ 25	= 1.0 . 10 ⁻⁶	(Patten, Journ. Phys. Chem. 6 , 568 [1902])
Salicylaldehyd	„ 25	= 5.98 „	(Lincoln, loc. cit.)
Furfurol	„ 25	= 2.4 . 10 ⁻⁵	(Lincoln, loc. cit.)

Dritte Gruppe: Säuren.

Als Lösungsmittel bei Leitfähigkeitsmessungen sind bisher verwendet worden: Die Ameisensäure und die Essigsäure, sowie Benzoësäure.

Ameisensäure. Die dissociierende Kraft der Ameisensäure ist eingehend von Zanninovich-Tessarini⁵⁾ untersucht worden, indem am Chlorkalium und Chlornatrium, sowie am Chlorwasserstoff und Trichlor-essigsäure die Leitfähigkeit, sowie das Molekulargewicht nach der Gefriermethode ermittelt wurden. Novák⁶⁾, sowie Dampier Wheatham⁷⁾ haben die Leitfähigkeit des Wassers in Ameisensäure studiert, während Carrara und Levi⁸⁾ Jod- und Chlorkalium bei verschiedenen Temperaturen gemessen haben.

Für die Eigenleitfähigkeit der reinen Ameisensäure liegen folgende Daten vor:

Spezifische Leitfähigkeit $\times 10^4$	bei t°	Name des Forschers
4.69	0	Hartwig, Wied. Ann. 33 , 58 (1888); 43 , 828 (1891)
6.473	18	
7.992	30	
im Minimum 0.4	+ 8.39 (Schmelzp.)	Saposchnikoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 25 , 629 (1893)
im Maximum 7.05	25	Zanninovich-Tessarini, loc. cit.
im Minimum 2.911	25	
reine Säure im Minimum 0.15	+ 8.52 (Schmelzp.)	Novák, loc. cit.
0.1705 (Schmelzpunkt 7.4°)	17	Carrara u. Levi, loc. cit.

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **3**, 28 (1899).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).

³⁾ Loc. cit. ⁴⁾ Diese Zeitschr. **28**, 622 (1899). ⁵⁾ Diese Zeitschr. **19**, 254 (1896).

⁶⁾ Phil. Mag. (5) **44**, 9 (1897). ⁷⁾ Loc. cit. 1 ff (1897). ⁸⁾ Gazz. chim. **32**, II, 44 (1902).

Zur Illustration der absoluten Leitfähigkeitswerte von Salzen in Ameisensäure rekapituliere ich einige Daten von Zanninovich-Tessarini, die bei 25° erhalten wurden:

<i>KCl</i>				<i>NaCl</i>			
$\nu =$	32	1024	∞	$\nu =$	32	1024	∞
$\mu =$	40.7	(57.76)	60.78	$\mu =$	37.4	(52.02)	47.51

Hierbei sei noch hervorgehoben, dass die aus der Leitfähigkeit gewonnenen α -Werte ziemlich grosse Differenzen geben mit den nach der Gefriermethode erhaltenen Werten, sowie dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ebenfalls keine konstanten *K*-Werte liefert.

Die reine **Essigsäure** als dissociierendes Solvens ist benutzt worden von Jones¹⁾ zur Leitfähigkeitsbestimmung der Schwefelsäure, von Konowaloff²⁾ zum Studium der Lösungen von Anilin (auch die Gefrierpunkte dieser Lösungen wurden ermittelt), Methylanilin, Toluidin, Dimethylanilin als Elektrolyte, von Cattaneo³⁾ (Lösung von Quecksilberjodid in Essigsäure), Völlmer⁴⁾ (essigsäures Kalium gelöst in Essigsäure), und Patten⁵⁾, welcher die molekulare Leitfähigkeit von Pyridin und Essigsäure (auch die Gefrierpunkte) ermittelte und für Lösungen von Anilin, Amylamin, Isobutylamin, Dimethylanilin und Chinolin die spezifische Leitfähigkeit bestimmte.

Die Eigenleitfähigkeit der reinsten Essigsäure sei durch folgende Zahlen illustriert:

- = $0.4 \cdot 10^{-7}$ (Kohlrausch, Pogg. Ann., Ergänzungsband 8, 13 (1878))
- = $0.118 \cdot 10^{-8}$ (Cattaneo, loc. cit.)
- = $< 2 \cdot 10^{-8}$, Schmelzpunkt + 16.59° (Patten, loc. cit.), für $t = 25^\circ$.

Mit der **Propionsäure** und **Buttersäure** als Ionisierungsmittel hat Konowaloff (loc. cit.) Versuche angestellt und die spezifische Leitfähigkeit von Anilin in diesen Solvenzen bestimmt⁶⁾.

Dass die ***o*-Nitrobenzoesäure** in geschmolzenem Zustande Natriumsalze (z. B. geglühte Soda) auflöst, und diese Lösung ein Stromleiter

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 13 ff. (1894).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 21, 440 (1892); 25, 192 (1893).

³⁾ Wied. Beibl. 20, 209 (1896).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 29, 187 (1899).

⁵⁾ Journ. Phys. Chem. 6, 554 (1902).

⁶⁾ In Bezug auf Butter-, Isobutter- und Valeriansäure vergl. auch Euler, Diese Zeitschr. 28, 621 (1899).

ist, der elektrolysiert werden kann, wiesen Schall und Klien¹⁾ nach; analog verhält sich die geschmolzene Benzoesäure, welche benzoesaures Natrium löst und eine elektrolytische Zersetzung ermöglicht (Schall¹⁾).

Die Leitfähigkeitswerte, namentlich in Essigsäure, zeigen ganz eigenartige Änderungen, indem die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt; die nach der Gefriermethode in Ameisensäure (Zanninovich-Tessarini) und Essigsäure (Zanninovich-Tessarini; Beckmann²⁾) ermittelten Molekulargrößen weisen auf eine Polymerisation hin.

Vierte Gruppe: Ester.

An Estern sind bisher zur Verwendung gekommen: die Äthylester von Essigsäure, Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Benzoesäure, Acetessigsäure und Oxalsäure, sowie Schwefelsäuredimethylat.

In Äthylacetat bestimmten Kahlenberg und Lincoln³⁾ die elektrische Leitfähigkeit von Ferrichlorid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid und Stannochlorid; in Chloressigsäureäthylester ermittelte Lincoln⁴⁾ das Leitvermögen des Ferrichlorids, Antimontrichlorids und Kupferchlorids; ebenfalls Lincoln⁴⁾ studierte die dissociierende Kraft: des Cyanessigsäureäthylesters (am $AgNO_3$, $FeCl_3$ und $CuCl_2$), Äthylbenzoats (am Ferrichlorid) und Äthylloxalats (am Ferrichlorid), während der Acetessigsäureäthylester von Kahlenberg und Lincoln³⁾ (am $FeCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $AsCl_3$, $PbCl_2$, $SnCl_4$ und $HgCl_2$) geprüft worden ist. — Die Leitfähigkeitswerte sind durchweg klein, relativ gross sind sie für $FeCl_3$ in Acetessigsäureester ($\nu = 503.56$, $\mu_{25} = 23.43$); am höchsten sind sie in dem von mir⁵⁾ untersuchten Schwefelsäuredimethylester.

Die spezifische Leitfähigkeit dieser Ester beträgt bei 25°:

für $CH_3COOC_2H_5$	= $4.5 \cdot 10^{-7}$	(Kahlenberg u. Lincoln)
$CH_2ClCOOC_2H_5$	= $1.7 \cdot 10^{-8}$	(Lincoln)
$CH_3CNCOOC_2H_5$	= $3.7 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln)
$C_6H_5COOC_2H_5$	= $1.8 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln)

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 257 (1898). — Schall, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 102 (1899).

²⁾ Diese Zeitschr. 6, 450 (1890). — Na-Acetate ist dissociiert. — Vergl. auch Jones, Amer. Chem. Journ. 16, 18 (1894).

³⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 27 f. (1899).

⁴⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 465 f. (1899).

⁵⁾ Zeitschr. anorgan. Chemie 29, 388 (1902).

für $CH_3COCH_2.COO C_2H_5$	$= 4 \cdot 10^{-8}$	(Kahlenberg u. Lincoln)
$COOC_2H_5$	$= 7.12 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln)
$COOC_2H_5$	$= 2.9 \cdot 10^{-6}$	(Walden).
$SO_2(OCH_2)_2$		

Fünfte Gruppe: Äthyläther $(C_2H_5)_2O$.

Schon Lenz¹⁾ beobachtete, dass in ätherischer Lösung Stoffe (z. B. Pikrinsäure) keine messbare Leitfähigkeit aufweisen. In der Folge hat sich gezeigt, dass sämtliche Elektrolyte in Äther auffallend geringe Leitfähigkeitswerte besitzen, die zudem noch Abnormitäten in Bezug auf ihr Verhalten bei zunehmender Temperatur und Verdünnung erkennen lassen.

Kablukoff²⁾ hat ätherische Lösungen des Chlorwasserstoffs untersucht und fand eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung. Sehr zahlreiche Objekte sind von Cattaneo³⁾ in Äther gemessen worden: Chlorwasserstoff, Salicylsäure, Amylnitrit, Kadmiumjodid und -bromid, Ferro- und Ferrichlorid, Quecksilberchlorid und -jodid, Zinnjodür, Aluminiumchlorid, Chloralhydrat, Amylalkohol, Platin- und Goldchlorid, welche einen negativen Temperaturkoeffizienten haben. Maltby⁴⁾ hat ebenfalls Chlorwasserstoff in Äther (sowie Trichloressigsäure) bis auf hohe Temperaturen hinauf untersucht und ebenfalls einen negativen Temperaturkoeffizienten konstatiert. Die Pikrinsäure wurde von Schall⁵⁾ auf ihre Elektrolytnatur geprüft, wobei eine nicht mehr messbare Leitfähigkeit konstatiert wurde, während von mir⁶⁾ ätherische Jodlösungen gemessen wurden.

Für die Eigenleitfähigkeit des Äthers habe ich nur eine Angabe finden können; Kohlrausch⁷⁾ gibt an, dass die spezifische Leitfähigkeit kleiner ist als $0.8 \cdot 10^{-8}$; nach meinen Messungen ist dieselbe erheblich kleiner als 10^{-8} .

Nach Cattaneo (loc. cit.) findet sich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht bestätigt.

¹⁾ Mém. de St. Pétersb. No. 9, 30 (1882).

²⁾ Diese Zeitschr. 4, 431 (1889). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 23, 401 (1891).

³⁾ Wied. Beibl. 17, 770. 1085 (1893); 18, 219. 365 (1894); 20, 208 (1896).

⁴⁾ Diese Zeitschr. 18, 154 (1895).

⁵⁾ Diese Zeitschr. 19, 700 (1896).

⁶⁾ Diese Zeitschr. 43, 416 (1903).

⁷⁾ Pogg. Ann., Ergänzungsbd. 8, 13 (1878).

Sechste Gruppe: **Nitrile.**

Cyan, $(CN)_2$, und Cyanwasserstoff, HCN , sind neuerdings von Centnerszwer¹⁾, sowie von Kahlenberg und Schlundt²⁾ als Ionisierungsmittel eingehend studiert worden.

Beginnend mit dem Acetonitril (Methylecyanid) sind noch Propionitril, Butyronitril, Benzonitril geprüft worden.

In Acetonitril, CH_3CN , untersuchten erstmalig Dutoit und Friderich³⁾ die Leitfähigkeit (an den Salzen $AgNO_3$, $LiCl$, NH_4CNS , NaJ , $HgCl_2$, CdJ_2 , $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$, $Co(NO_3)_2 + 2 H_2O$, salicylsaures Lithium, sowie Benzoesäure); von mir³⁾ wurde Dimethylpyron darin gemessen.

Propionitril, C_2H_5CN , wurde zuerst von Dutoit und Aston⁴⁾ verwendet und darin die Salze NH_4CNS , $HgCl_2$, $AgNO_3$, $NaBr$, CdJ_2 , $CdBr_2$ und salicylsaures Lithium gemessen; alsdann bestimmten nochmals Dutoit und Friderich (loc. cit.) die Leitfähigkeit des $AgNO_3$ in demselben; die letztern Forscher haben auch Butyronitril in die Untersuchung genommen und Lösungen von Silbernitrat und Jodnatrium gemessen.

Mit Propionitril als Lösungsmittel hat letzthin auch Coffetti⁵⁾ gearbeitet und das Leitvermögen von $LiCl$, NaJ und CdJ_2 darin ermittelt.

Benzonitril wurde gleichzeitig von Lincoln⁶⁾ (am $AgNO_3$) und von Euler⁷⁾ (am Brom- und Jodnatrium) auf das Dissociationsvermögen geprüft.

Die Nitrile, namentlich die ersten Repräsentanten, sind vorzügliche Ionisatoren. Die Molekulargewichte der gelösten Salze weisen jedoch Anomalien auf; während z. B. in Acetonitril das Silbernitrat ein kleines Molekulargewicht ergibt (entsprechend der elektrolytischen Spaltung) zeigt dasselbe Salz in Benzonitril eine erheblich grössere Molekulargrösse, d. h. scheint polymerisiert⁸⁾ zu sein.

¹⁾ Diese Zeitschr. **39**, 217 (1902).

²⁾ Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902); vergl. dazu Walden, Diese Zeitschr. **43**, 389 (1903). — Vergl. auch Diese Zeitschr. **43**, 444 (1903).

³⁾ Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 326 (1898). — Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4194 (1901).

⁴⁾ Compt. rend. **125**, 241 (1897).

⁵⁾ Gazz. chim. **33**, I, 65 (1903).

⁶⁾ Journ. Phys. Chem. **3**, 469 (1899).

⁷⁾ Diese Zeitschr. **28**, 622 (1899).

⁸⁾ Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 31 (1897) und Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 46 ff. (1902).

Zu erwähnen ist noch, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (nach Dutoit und Friderich, loc. cit.) in Acetonitril eine annähernde Gültigkeit zeigt: Die Konstante K nimmt mit steigender Verdünnung erheblich ab. Über die Wanderungsgeschwindigkeit im Acetonitril: vergl. S. 115.

Die spezifische Leitfähigkeit der Nitrile bei 25° wird durch folgende Daten illustriert:

Cyan, $(CN)_2$	= < 0.7.10 ⁻⁸	(Centnerszwer, loc. cit.)
Cyanwasserstoff im Min.	= 0.496.10 ⁻⁸	(Centnerszwer, loc. cit.)
	im Min. = 0.473 „	(Kahlenberg u. Schlundt, l. c.)
Acetonitril von 0.2 bis 1.9	„	(Dutoit u. Friderich, loc. cit.)
Propionitril	= 0.2 „	(Dieselben)
Butyronitril	= 0.12 „	(Dieselben)
Benzonitril	= 0.94 „	(Patten, Journ. Phys. Chem. 6, 568 [1902])
Benzonitril	= 0.19 „	(Lincoln, loc. cit.)

Siebente Gruppe: Nitroverbindungen.

Nitromethan, CH_3NO_2 , wurde von Coffetti¹⁾ als Lösungsmittel benutzt, um bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen das Leitvermögen des Lithium- und Kadmiumjodids zu ermitteln. Nitroäthan als Ionisierungsmittel erwähnen nebenbei Dutoit und Aston²⁾, ohne einen Beleg zu geben. Amylnitrit hat Lincoln³⁾ geprüft (an der Hand des Ferrichlorids).

Unter den Nitrokörpern der aromatischen Reihe sind gemessen worden:

1. Nitrobenzol, von Kahlenberg und Lincoln⁴⁾, welche darin Ferrichlorid, Antimontrichlorid, Arsen-trichlorid und Phosphortrichlorid auf das Leitvermögen untersuchten und zugleich nach der Gefriermethode die Molekulargrößen ermittelten, — die letztern Werte stehen nicht im Einklang mit den erstern, bzw. weisen auf eine Polymerie der Molekeln (von $FeCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$) hin; Lincoln³⁾ untersuchte Wismuttrichlorid und Aluminiumchlorid, — hierbei sei daran erinnert, dass die Aluminiumhalogenide leicht Verbindungen mit Nitrobenzol geben, die isolierbar sind, und deren normale Molekulargröße (in Schwefelkohlenstoff) von Kohler⁵⁾ bestimmt worden ist; ungeachtet dessen — und gemäss der Theorie — zeigt doch Aluminiumchlorid $AlCl_3$ und Al-

¹⁾ Gazz. chim. 33, I, 67 (1903).

²⁾ Compt. rend. 125, 240 (1897).

³⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 467 ff. (1899); mit $AlCl_3$ tritt Salzsäuregasentbindung auf.

⁴⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 29 ff. (1899).

⁵⁾ Amer. chem. Journ. 24, 390, 395 (1900).

miniumbromid $AlBr_3$ in Nitrobenzol (nach der Gefriermethode) das normale Molekulargewicht¹⁾. Euler²⁾ ermittelte das Leitvermögen von Jodkalium und -natrium, und Sackur³⁾ untersuchte den Dissoziationsgrad des Chlorwasserstoffs; die Lösungen von KJ und NaJ zeigen mit steigender Verdünnung eine Abnahme der molekularen Leitfähigkeit.

2. *o*-Nitrotoluol, von Lincoln⁴⁾, wobei $FeCl_3$, $SbCl_3$ und $HgCl_2$ als Elektrolyte dienten. 3. *m*-Nitrotoluol, ebenfalls von Lincoln⁴⁾ mittels Ferrichlorid geprüft.

Die spezifische Leitfähigkeit der Nitrokörper beträgt bei 25°:

für Methylnitrat, CH_3ONO_2 ,	$= 4.52 \cdot 10^{-6}$	(Patten, Journ. Phys. Chem. 6, 561 ff. (1902))
Amylnitrit	$= 1.8 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln)
Nitrobenzol	$= 3.5$ „	(Lincoln)
	$= < 2 \cdot 10^{-8}$	(Patten)
<i>o</i> -Nitrotoluol	$= 1.8 \cdot 10^{-7}$	(Lincoln)
<i>m</i> -Nitrotoluol	$= 1.8$ „	(Lincoln).

Achte Gruppe: **Ketone.**

Unter den Ketonen hat Aceton am allerschäufigsten die Rolle des Ionisierungsmittels gespielt. Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen in Aceton haben bestimmt: Carrara⁵⁾ [am $S(C_2H_5)_3J$], Laszczynski⁶⁾ (Leitfähigkeit und Elektrolyse an $LiCl$; $NaCNS$; $AgNO_3$; KJ , $KCNS$; NH_4CNS ; $HgCl_2$), Cattaneo⁷⁾ (am Quecksilberjodid), Lemme⁸⁾, welcher eine sehr sorgfältige Untersuchung vorgenommen und die Leitfähigkeitswerte bis in die höchsten Verdünnungen verfolgt hat (und zwar an Rhodannatrium, -kalium und -ammonium, Silbernitrat, Jodkalium, Quecksilberjodid und -chlorid); Carrara⁹⁾ unterwarf eine noch grössere Zahl von Stoffen der Messung [$LiCl$, KJ , NaJ , NH_4J , $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, $S(CH_3)_3J$, $S(C_2H_5)_3J$, HCl und CCl_3COOH]. Nicht unerwähnt sei die Tatsache, dass nach den Löslichkeitsbestimmungen von Lemme wasserfreies Lithiumchlorid in reinem Aceton unlöslich¹⁰⁾ ist, während Laszczynski, Carrara und Coffetti (s. u.) relativ konzentrierte Lösungen ($\nu = 12$, resp. 32) dieses Salzes gemessen haben! Wir nennen noch:

¹⁾ Kohler, loc. cit. ²⁾ Diese Zeitschr. 28, 622 (1899).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1248 (1902). ⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Gazz. chim. 24, II, 519 (1894).

⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 55 (1895).

⁷⁾ Wied. Beibl. 20, 209 (1896). ⁸⁾ Programmschrift, Glauchau 1897.

⁹⁾ Gazz. chim. 27, I, 207 (1897).

¹⁰⁾ Vergl. die Bestätigung hierzu bei Jones, Amer. Chem. Journ. 27, 22 (1902)

Dutoit und Aston¹⁾ (Kadmiumjodid und salicylsaures Natrium), (vergl. hierzu Euler²⁾; Kahlenberg und Lincoln³⁾ ($FeCl_3$, $SnCl_2$, $SbCl_3$, $CuCl_2$); Carrara und Levi⁴⁾ (KJ bei verschiedenen Temperaturen), Sackur⁵⁾ (HCl -Gas) und Coffetti⁶⁾ ($LiCl$ bei verschiedenen Temperaturen).

Unter den Homologen sind zu erwähnen: Methyläthylketon, in welchem Dutoit und Aston⁷⁾ das Leitvermögen von $HgCl_2$, CdJ_2 , NH_4CNS und Natriumsalicylat bestimmten, ferner Methylpropylketon, in welchem dieselben Forscher⁷⁾ die Salze Kadmiumjodid, Rhodanammonium und Natriumsalicylat, sowie Lincoln⁶⁾ das Ferrichlorid gemessen haben, und schliesslich Acetophenon, in welchem Lincoln⁶⁾ ebenfalls $FeCl_3$ untersucht hat, während Dutoit und Friderich⁹⁾ Kadmiumjodid, Quecksilberchlorid und Rhodanammonium prüften.

Die Eigenleitfähigkeit der reinen Ketone ist wiederholt ermittelt worden.

1. Die spezifische Leitfähigkeit des Acetons beträgt

nach Laszczynski, loc. cit., unmessbar klein,			
nach Cattaneo, loc. cit.	bei 18°		0.147.10 ⁻⁶
Carrara, loc. cit.	„ 25°	0.66 bis 1.0	„
Lemme, loc. cit.	für das käufliche Produkt bei 18°	1.4	„
	normal	0.88 bis 0.286	„
	für das reinste Produkt bei 18°	0.09	„
Kahlenberg u. Lincoln, loc. cit.	„ 25°	5.4	„
Patten, Journ. Phys. Chem. 6, 561 ff. (1902)	„ 25°	8.22	„
Carrara und Levi, loc. cit.	„ 25°	0.6	„

2. Für Methylpropylketon gibt Lincoln (loc. cit.) die spezifische Leitfähigkeit bei 25° = 9.5.10⁻⁷, und

3. für Acetophenon bei 25° = 1.8.10⁻⁷ an.

Die (binären) Salze haben in Aceton eine mit der Verdünnung erheblich ansteigende grosse Leitfähigkeit, trotzdem sollen sie nach Dutoit und Friderich (loc. cit.) ein normales Molekulargewicht haben. Dagegen zeigte Jones¹⁰⁾, dass dies ein Irrtum ist, und die Verbindungen in Aceton polymere Molekeln repräsentieren.

Um einen Einblick in die Leitfähigkeitswerte für Ketonlösungen

¹⁾ Compt. rend. 125, 242 (1897). ³⁾ Diese Zeitschr. 28, 624 (1899).

²⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 27 (1899). ⁴⁾ Gazz. chim. 32, II, 44 (1902).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1248 (1902).

⁶⁾ Gazz. chim. 33, I, 65 (1903). ⁷⁾ Loc. cit.

⁸⁾ Journ. Phys. chem. 3, 465 (1899).

⁹⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 19, 326. 334 (1898).

¹⁰⁾ Amer. Chem. Journ. 27, 16 (1902). — Vergl. auch Piccini, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 8, 118 (1895).

zu geben, setze ich einige Daten für **Aceton** hierher, wie sie von Lemme (loc. cit.) ermittelt worden sind ($t = 18^\circ$):

ν	NH_4CNS	$AgNO_3$	KJ	HgJ_2
	μ	μ	μ	μ
10	17.36	—	—	—
100	46.07	10.53	115.35	0.538
1000	97.01	15.65	133.31	2.54
0.991.10 ^a	165.34	47.889	171.31	10.126
0.991.10 ^b	219.65	127.42	195.29	84.99
0.991.10 ^c	336.43	235.25	245.80	408.91

Der Grenzwert μ_∞ ist daher selbst bei den maximalen Verdünnungen ($\nu = 1000000$ Liter) noch nicht erreicht¹⁾. — Ferner sei hervorgehoben, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in Acetonlösungen (nach Lemme, Cattaneo, Carrara) nicht bestätigt gefunden worden ist, indem die Konstante K mit zunehmender Verdünnung abnimmt²⁾.

Neunte Gruppe: **Stickstoffbasen** (organische.)

Amylamin wurde von Kahlenberg und Ruhoff³⁾ auf die dissozierende Kraft geprüft: Silbernitrat, Cadmiumjodid und Ferrichlorid erwiesen sich als sehr schwache Stromleiter und gaben bei fortschreitender Verdünnung abnehmende Werte für das molekulare Leitvermögen.

Von den andern Basen sind noch zu nennen: Pyridin, Piperidin, Anilin, *o*-Toluidin und Chinolin.

Am eingehendsten ist Pyridin untersucht worden: v. Laszczynski und v. Gorski⁴⁾ ermittelten bei 18° die molekulare Leitfähigkeit der Salze: KJ ($\mu_\infty = 42.76$), NaJ ($\mu_\infty = 44.32$), NH_4J ($\mu_\infty = 45.86$), $KCNS$, $NaCNS$ und NH_4CNS ($\mu_\infty = 40.22$), sowie $LiCl$: von Lincoln⁵⁾ sind Ferrichlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Quecksilberjodid, Silbercyanid u. s. w. untersucht worden. Schliesslich bestimmten Carrara und Levi⁶⁾ an einer Jodkaliumlösung die Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Molekulargewichtsbestimmungen sind von Werner⁷⁾ angestellt worden, wobei z. B. $AgNO_3$ (das relativ gut leitet), ein normales

¹⁾ Vergl. dagegen die ganz anders gearteten Zahlen bei Carrara, Gazz. chim. 27, I, 207 (1897).

²⁾ Carrara, Gazz. chim. 24, II, 519 (1894).

³⁾ Journ. Phys. Chem. 7, 254 (1903). — Vergl. auch Journ. Phys. Chem. 5, 384 (1901).

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 290 ff. (1897).

⁵⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 469 f. (1899).

⁶⁾ Gazz. chim. 32, II, 44 (1902).

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 16. 18 ff. (1897).

Molekulargewicht, $FeCl_3$ dagegen (mit schwacher Leitfähigkeit) ein kleines Molekulargewicht erweist. Nach Speranski und Goldberg¹⁾ ist jedoch das Molekulargewicht des $AgNO_3$ in Pyridin höher als normal (209 statt 170).

Piperidin und Chinolin dienten Lincoln (loc. cit.) zur Leitfähigkeitsmessung am Silbernitrat, wobei sehr kleine μ -Werte erhalten wurden. Parallel damit zeigten (in Pyridin) die Molekulargewichtsbestimmungen Werners (loc. cit.) nahezu der Formel entsprechende, bzw. etwas grössere Molekulargrößen (189 statt 170).

Anilin und *o*-Toluidin wurden von Sackur²⁾ zur Bestimmung des Leitvermögens von Chlorwasserstoff angewandt. Erinert sei hier noch an die bei der Essigsäure citierten Versuche Pattens³⁾ über Leitfähigkeitsmessungen von wechselnden Gemengen der Basen Pyridin (auch das Molekulargewicht wurde bestimmt), Anilin, Amylamin, Isobutylamin, Dimethylanilin, Chinolin mit Essigsäure.

Die spezifische Leitfähigkeit der Basen. Für die spezifische Eigenleitfähigkeit der Basen liegen folgende Daten vor:

Amylamin:	bei 25° =	< 8.2 . 10 ⁻⁸	(Kahlenberg u. Ruhoff, loc. cit.)
Anilin (käuflich)	„ 20 =	0.06.10 ⁻⁶	(Nernst ⁴⁾)
Pyridin	„ 25 =	7.5–7.6.10 ⁻⁷	(Lincoln, loc. cit.)
„	„ 25 =	0.96.10 ⁻⁶	(Carrara u. Levi, loc. cit.)
Piperidin	„ 25 =	1.8 . 10 ⁻⁷	(Lincoln, loc. cit.)
Chinolin	„ 25 =	3.7 . 10 ⁻⁷	(Lincoln, loc. cit.)

Zehnte Gruppe:

Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsprodukte.

Hexan, Benzol und Xylol wurden von Kablukoff⁵⁾ auf ihre dissociierende Kraft, unter Verwendung von HCl als Elektrolyt, geprüft.

Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Chloräthyl⁶⁾, sowie Äthylbromid, Äthyljodid und Chlorbenzol⁷⁾ sind qualitativ auf das Dissociationsvermögen gemessen worden und werden praktisch als Nichtionisatoren betrachtet. Dagegen wies Plotnikoff⁸⁾ an

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 797 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).

³⁾ Journ. Phys. Chem. **6**, 575 ff. (1902).

⁴⁾ Diese Zeitschr. **14**, 659 (1894).

⁵⁾ Diese Zeitschr. **4**, 429 (1889). — Vergl. auch Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 1 (1902); Patten, ib. **7**, 167 (1903).

⁶⁾ Patten, Journ. Phys. Chem. **7**, 161 ff. (1903).

⁷⁾ Dutoit und Aston, Compt. rend. **125**, 243 (1897).

⁸⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 466 (1902).

Äthylbromidlösungen (mit Hilfe von $AlBr_3$ u. a.) eine messbare Ionisierung nach.

Für die spezifische Leitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe, sowie des Chloroforms; Kohlenstofftetrachlorids, Äthylbromids, Äthyljodids u. s. w. gibt Patten¹⁾ die Grösse: $< 2 \cdot 10^{-8}$ an.

Elektrolyse in organischen Lösungsmitteln; Faradays Gesetz; Potentialunterschiede.

Abgesehen von den vereinzelt und gelegentlichen ältern²⁾ Angaben über die Elektrolyse in organischen Solvenzien (Alkoholen), sind in letzter Zeit folgende Untersuchungen ausgeführt worden:

v. Laszczyński³⁾ studierte in Acetonlösungen die Elektrolyse von Jodkalium, Chlorthium (Ausscheidung von metallischem *Li*), Rhodankalium, -natrium und -ammonium (liefern mit der Quecksilbermethode die entsprechenden Amalgame), Silbernitrat (Ausscheidung von metallischem Silber). Alsdann untersuchten v. Laszczyński und v. Gorski⁴⁾ die Elektrolyse von Salzen in Pyridinlösungen: Chlorthium gab metallisches Lithium, Rhodankalium lieferte eine graue, metallisches Kalium enthaltende Abscheidung; negativ waren die Versuche mit Magnesiumchlorid, Ceriumchlorür, Calcium- und Kobaltchlorid, sowie Silberjodid. Speransky und Goldberg⁵⁾ unterwarfen der Elektrolyse folgende Lösungen: in Aceton — Kupferchlorid und Kobaltchlorid (letzteres gab eine metallische Abscheidung); in Methylalkohol — Kupferchlorid und Kobaltchlorid (letzteres gab metallische *Co*-Abscheidung); in Pyridin-Lithiumchlorid (lieferte metallisches *Li*), Quecksilberjodid (Reduktion), Silbernitrat (lieferte metallische *Ag*-Abscheidung). Bei genau durchgeführten Versuchen resultierte, dass die in Pyridinlösung aus $AgNO_3$ elektrolytisch abgeschiedene Silbermenge dem Faradayschen Gesetz entspricht.

Die meisten und genauesten Resultate verdanken wir den Untersuchungen von Kahlenberg; in Bestätigung zu den bereits citierten Arbeiten zeigte er, dass bei der Elektrolyse von Chlorthium in Pyridinlösung mit Leichtigkeit metallisches Lithium erhalten wird⁶⁾; andererseits

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **6**, 568 (1902).

²⁾ Vergl. z. B. Hittorf (1859), Ostwalds Klassiker **23**, 104 ff.; Buff, Ann. d. Chemie **110**, 272 (1859); Gore, Proceed. Birm. Phil. Soc. (2) **5**, 371 (1886—1887).

³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 57 (1895).

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 292 (1897).

⁵⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 797 (1900).

⁶⁾ Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **3**, 602 (1899).

führte er sehr wichtige quantitative Messungen über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes aus und fand dasselbe im allgemeinen **bestätigt**¹⁾: 1. für Silbernitrat in Pyridinlösung, Anilinlösung, Benzotrinitrilösung und Chinolinlösung; 2. für Bleinitrat in Pyridin; 3. für Antimontrichlorid in Methylalkohol, während Wismutchlorid keinen brauchbaren Niederschlag in CH_3OH gab; das gleiche gilt für Silbernitrat in Acetonlösung. Im Anschluss hieran teilt Kahlenberg (loc. cit.) Messungsergebnisse mit, aus denen zu ersehen ist, dass Silber aus Silbernitrat quantitativ niedergeschlagen wurde in Pyridin plus Wasser, Aceton plus Wasser (1 + 9 Vol.), sowie in Wasser, das mit Anilin gesättigt war.

Potentialunterschiede (Lösungstension der Metalle). Quantitative Messungen hierüber sind zuerst von Jones²⁾ zwischen Silber-Silbernitrat in Wasser, in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton angestellt worden: es ergab sich, „dass die Lösungstension des Silbers keine Konstante für alle Lösungsmittel seiner Salze ist, sondern von der Natur dieses Lösungsmittels abhängt.“

Eine sehr ausgedehnte Versuchsreihe verdanken wir Kahlenberg³⁾, welcher die Potentialunterschiede für die Metalle Silber, Zink, Magnesium, Kadmium, Thallium, Blei, Kupfer, Antimon, Wismut, Eisen, Platin und ihre Salze in den mannigfaltigsten organischen Solvenzien (Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Benzylalkohol, Glykol, Glycerin, Acetonitril, Pyridin, Piperidin, Anilin, Toluidin u. a., Nitrobenzol, Nitrotoluol) ermittelte, — als allgemeiner Schluss ergab sich, dass der Lösungsdruck der Metalle von der Natur des Lösungsmittels, bezw. der gelösten Stoffe abhängig ist.

Zweiter Abschnitt.

Reinigung der organischen Solvenzien; Eigenleitfähigkeit und Ionenspaltung derselben.

Über die Eigenleitfähigkeit der (reinen) organischen Verbindungen sind im Laufe der Zeit zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden⁴⁾. Die umfassendsten Untersuchungen verdanken wir in erster Reihe Bleek-

¹⁾ Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 4, 349 (1900).

²⁾ Diese Zeitschr. 14, 346 (1894).

³⁾ Journ. Phys. Chem. 3, 379 (1899); 4, 709 (1900).

⁴⁾ Vergl. eine 1891 von mir gegebene kurze Zusammenstellung: Diese Zeitschr. 8, 433 ff. (1891).

rode¹⁾, alsdann aber Bartoli²⁾); namentlich der letztere Forscher hat nahezu alle Klassen der organischen Verbindungen durchmustert, den Einfluss der Temperatur verfolgt und dabei auch die Frage nach der Leitfähigkeit von Gemischen studiert. Sämtlichen Arbeiten kommt jedoch nur ein orientierender Charakter zu; die Untersuchungsobjekte sind nicht ausreichend charakterisiert, indem ihre Reinheit nicht genügend garantiert ist oder nur durch einfache Destillation erstrebt wurde, — alsdann sind die Messungsergebnisse in einem ungeeigneten Mass wiedergegeben worden und tragen nur den Stempel qualitativer Untersuchungen, die indessen zu Vergleichen der verschiedenen Klassen miteinander einigermaßen ausreichen und zu diagnostischen Zwecken wertvolle Dienste leisten können.

Genau definierte Objekte und Messungsergebnisse finden wir erst in den während des letzten Jahrzehnts ausgeführten Untersuchungen, welche der Erforschung des Leitvermögens von Elektrolyten in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln gewidmet sind. Die hierbei von den einzelnen Forschern beobachteten Werte der Eigenleitfähigkeit der organischen Solvenzien sind oben bereits angeführt worden und zeigen, dass die als rein betrachteten, bzw. nach sorgfältiger Behandlung als einheitlich aufzufassenden Lösungsmittel eine innerhalb mehr oder weniger weiten Grenzen variierende, jedoch stets vorhandene spezifische Leitfähigkeit besitzen.

Im nachstehenden lasse ich 1. eine Beschreibung der Reinigungsmethode folgen, welche von mir bei den verschiedenen Körperklassen angewandt wurden, um möglichst einheitliche organische Ionisierungsmittel zu gewinnen. Die relative Reinheit derselben wurde durch die allendlich erzielten Werte für die Eigenleitfähigkeit charakterisiert³⁾; behufs Vergleichs der von mir erzielten Daten mit den an den gleichen Objekten von andern Forschern ermittelten Zahlen sei auf die eingangs mitgeteilten Quellen und Messungsergebnisse verwiesen. Auf Grund der vorliegenden Eigenleitfähigkeit der organischen Stoffe ist dann:

2. der Versuch unternommen worden, die Ionen derselben zu definieren, wobei die chemischen Eigenschaften, sowie physikalisch-chemische Studien über die Funktionen dieser Körper als Belegmaterial herangezogen wurden.

¹⁾ Phil. Mag. (5) 5, 375—389, 439—451 (1878).

²⁾ Wied. Beibl. 9, (1885); 11, (1887); Gazz. chim. 22, II, 156 (1894), woselbst genaue Quellenangaben für die frühern Arbeiten Bartolis sich finden.

³⁾ Herrn Ingenieur J. Teletow sage ich für die eifrige Mitarbeit bei der mühevollen Reinigung meinen tiefgefühlten Dank.

Zur Ermittlung des Leitvermögens diente die altbewährte Kohlrausch-Ostwaldsche Methode mit der Wheatstoneschen Brücke und dem Telephon. Als Widerstandsapparat diente ein Gefäß von der Form, wie es wiederholt¹⁾ zur Messung flüchtiger und hygroskopischer Substanzen benutzt worden war; die fest verschmolzenen Elektroden waren unplatinirt, da im andern Fall die Möglichkeit einer Oxydation der zahlreichen unbeständigen Flüssigkeiten in Gegenwart des fein verteilten Platins vorlag. Ungeachtet dessen waren die Ablesungen auf der Brücke meist befriedigend scharf; nur in vereinzelt Fällen war das Tonminimum undeutlich, alsdann wurden zahlreiche Ablesungen bei verschiedenen Widerständen vorgenommen und der Mittelwert abgeleitet. Die Messungen wurden derart durchgeführt, dass die gereinigte Flüssigkeit mit einer Pipette in das vollkommen trockne und reine Widerstandsgefäß gebracht wurde, durch Schütteln und Neigen wurden die Elektroden und Wände des mit dem Glasstopfen verschlossenen Gefäßes benetzt und abgespült: alsdann wurde das Gefäß entleert und durch Abtropfenlassen von dieser Spülflüssigkeit möglichst befreit: nach dem Einbringen einer neuen Probe der reinen Untersuchungsflüssigkeit wurde erst an die Widerstandsbestimmung geschritten.

Es bedeuten:

Sdp. = Siedepunkt der Flüssigkeit,

α_0 } = spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohms, ermittelt bei
 α_{25} } 0°, 25° u. s. w.

c = der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit $c = \frac{1}{\alpha_0} \cdot \frac{\alpha_{25} - \alpha_0}{25}$.

Erste Gruppe: **Alkohole.**

1. Methylalkohol, CH_3OH .

Der reinste Methylalkohol „Kahlbaum“ wurde etwa zwei Monate über Calciumoxyd stehen gelassen und häufig damit durchgeschüttelt; vor dem jedesmaligen Gebrauch wurde ein entsprechendes Quantum der Destillation unterworfen, wobei jedesmal die erste und letzte Fraktion vernachlässigt wurden, ungeachtet dessen, dass der Siedepunkt während der Dauer der Destillation praktisch unverändert blieb: die mittlere Hauptfraktion wurde dann für die weitem Messungen, bzw. zum Lösen und Verdünnen benutzt. (Sdp. 66.0—66.5°.)

¹⁾ Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 517 (1902). — Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 220 (1902).

Die spezifische Leitfähigkeit wurde in einem Gefäss mit unplatinierten Elektroden ermittelt und ergab die folgende Zahl:

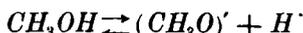
$$\underline{\alpha_{25} = 1.45.10^{-6}} \text{ (in reziproken Ohms).}$$

Um nachzusehen, ob ein Durchleiten der Luft etwa auf die Verbesserung des Methylalkohols wirken könnte, wurde der folgende Versuch durchgeführt:

Eine Probe Methylalkohol, dessen $\alpha_{25} = 3.2.10^{-6}$ betrug, wurde während zwei Stunden mit einem von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreiten Luftstrom behandelt; nach 20 Minuten war α_{25} unverändert, nach einer Stunde betrug $\alpha_{25} = 2.9.10^{-6}$, nach zwei Stunden war $\alpha_{25} = 2.87.10^{-6}$. Es lässt sich daher durch die andauernde Behandlung mit vollkommen trockner und kohlenstofffreier Luft eine Verminderung der Eigenleitfähigkeit des Methylalkohols erreichen, analog wie solches für Wasser und Äthylalkohol bekannt ist.

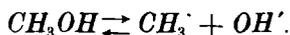
Der von mir ermittelte Wert für die Eigenleitfähigkeit des Methylalkohols nähert sich zugleich dem Durchschnittswert, welcher — bei sorgfältiger Reinigung — von der Meistzahl der Forscher bisher erhalten worden ist: für den reinen Methylalkohol schwankt die spezifische Leitfähigkeit um $\underline{\alpha_{25} = 1 \text{ bis } 1.5.10^{-6}}$ (in reziproken Ohms).

Der Methylalkohol an sich weist daher Selbstionisation auf und entsendet Ionen, die vermutlich der Gleichung



entsprechen¹⁾.

Es kann jedoch noch ein anderer Verlauf der Dissociation in Betracht gezogen werden, und zwar:



Schliesslich müssen wir, in Analogie mit dem Wasser H_2O , noch eine dritte Möglichkeit hervorheben, nämlich:



Diese erwähnten Dissociationsprodukte können jedoch eine Komplikation erfahren, wenn wir die Tendenz des Methylalkohols ins Auge fassen, assoziierte Molekeln zu bilden, bezw. eine stufenweise Dissociation eventuell zu liefern.

2. Äthylalkohol, C_2H_5OH .

Kahlbaumscher 99.8%iger Äthylalkohol wurde mit Calciumoxyd ungefähr zwei Monate stehen gelassen und wiederholt geschüttelt. Vor dem Gebrauch wurde eine entsprechende Quantität fraktioniert, wobei

¹⁾ Carrara, Gazz. chim. 26, I, 134 (1896); 27, I, 434 (1897).

nur die Mittelfraktion in Betracht gezogen wurde. Der Siedepunkt war während der Dauer der Destillation nahezu konstant: 78.5° bei 754 mm.

Diese einmal abdestillierte Menge besass die spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 0.909 \cdot 10^{-6}$ (in reziproken Ohm).

Wurde nun diese Fraktion mit konstantem Siedepunkt abermals gebrochen destilliert, wobei der erste und letzte Anteil vernachlässigt werden, so erhielt ich einen Alkohol, dessen $\alpha_{25} = 0.452 \cdot 10^{-6}$ war; bei abermaliger Wiederholung dieser Operation resultierte ein Alkohol, dessen spezifische Leitfähigkeit bereits auf

$$\alpha_{25} = 0.1985 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{und } \alpha_0 = 0.1487 \cdot 10^{-6}$$

gesunken war; der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit dieses Alkohols beträgt daher $c_{0-25} = 0.0134$.

Der geringste bisher überhaupt beobachtete Wert der Eigenleitfähigkeit des Äthylalkohols beträgt: $0.062 \cdot 10^{-6}$ (Siem.); durchschnittlich leitet der gut gereinigte Äthylalkohol $\alpha_{25} = 0.1$ bis $0.2 \cdot 10^{-6}$.

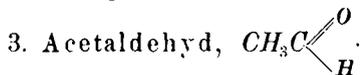
Analog mit dem Methylalkohol haben wir daher auch hier eine Selbstionisation anzunehmen und können eine Ionenbildung im Sinne des folgenden Schemas als wahrscheinlich diskutieren¹⁾:

1. $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O' + H$,
2. $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5' + OH'$,
3. $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5' + H + O''$.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das erste Glied der homologen Reihe der gesättigten einatomigen Alkohole die grösste Eigenleitfähigkeit zeigt, daher die grösste Selbstionisierung aufweist: Diese Tatsache wiederholt sich in der Folge in den mannigfachsten Gruppen.

Zweite Gruppe: Aldehyde.

Die Reinigung der Aldehyde beschränkte sich wesentlich auf eine Fraktionierung derselben unter Ausschluss der Feuchtigkeit.



Das Kahlbaumsche, bezw. Schuchardtsche Präparat, wurde aus einem Wasserbade (von ca. $25-30^\circ$) langsam in eine Vorlage destilliert; der Siedepunkt war $20-21^\circ$.

¹⁾ Über die Möglichkeit der Ionen C_2H_5' und C_2H_5O' vergl. die Literatur: Walden, Diese Zeitschr. **43**, 396. 464 (1903).

Für verschiedene Proben des Ausgangsmaterials resultierten Schwankungen in der spezifischen Leitfähigkeit, die im Minimum $\alpha_0 = 0.120 \cdot 10^{-5}$, im Maximum $0.296 \cdot 10^{-5}$ betrug.

4. Propionaldehyd, CH_3CH_2COH .

Kahlbaumsches Präparat; langsam aus einem Wasserbad destilliert, Siedepunkt 48—49°.

$$\text{Spezifische Leitfähigkeit: } \alpha_{25} = 0.95 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_0 = 0.698 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Temperaturkoeffizient } c = 0.0144.$$

Wurde dieses destillierte Präparat abermals übergetrieben, so resultierten drei Fraktionen,

$$\text{deren erste } \alpha_{25} = 0.15 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{„ dritte } \alpha_{25} = 0.849 \cdot 10^{-6}$$

als Minimalwert aufwies.

5. (Iso-)Valeraldehyd, $(CH_3)_2CH.CH_2C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$.

Mercksches Präparat; aus einer grossen Menge desselben wurde nach vorherigem Trocknen mit calciniertem Natriumsulfat eine relativ kleine von 90—105° siedende Menge abgeschieden und diese im Kolben mit Kugelhöhrenansatz wiederholt fraktioniert. Es resultierte ein bei 92.5—93.0° siedendes Produkt, dessen spezifische Leitfähigkeit betrug:

$$\alpha_0 = 0.794 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha_{25} = 0.994 \cdot 10^{-7}$$

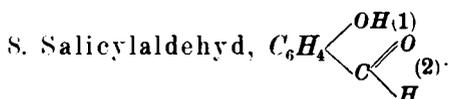
demnach ist der Temperaturkoeffizient des Valeraldehyds $c = 0.0101$.

6. Furfurol, $C_4H_3O.C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$.

Mercksches Präparat, (Sdp. 160—162°); beim Destillieren über Ätzkali ging neben geringem Vorlauf und Nachlauf die Masse bei 161° (753 mm) über; die spezifische Leitfähigkeit betrug bei verschiedenen Destillaten $\alpha_0 = 0.26 \cdot 10^{-5}$ im Minimum, $\alpha_0 = 0.37 \cdot 10^{-5}$ im Maximum.

7. Benzaldehyd, $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$.

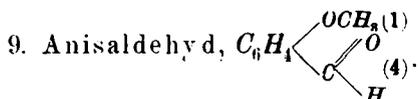
Mercksches Präparat. Aus einer grossen Menge des Aldehyds wurde durch fraktionierte Destillation eine bei 176.5—177.5° übergehende, ca. $\frac{1}{4}$ betragende Portion ausgeschieden und auf ihr Leitvermögen geprüft: $\alpha_{25} = 0.16 \cdot 10^{-6}$.



Mercksches Präparat. Das Produkt wurde erst an der Luft fraktioniert, wobei die Hauptmasse als schwach gelbliche Flüssigkeit zwischen 192—193° bei 753 mm übergang; die spezifische Leitfähigkeit dieses Aldehyds betrug $\alpha_{25} = 0.64 \cdot 10^{-6}$. Dass dieser Wert noch erheblich erniedrigt werden kann, bewies die Destillation im luftverdünnten Raum, wobei der Siedepunkt 89° bei ca. 16 mm betrug:

1. Fraktion:	$\alpha_{25} = 0.48 \cdot 10^{-6}$
2. „	$\alpha_{25} = 0.163$ „
3. „	$\alpha_{25} = 0.164$ „
	$\alpha_0 = 0.100 \cdot 10^{-6}$

der Temperaturkoeffizient ist demnach $c = 0.026$.



Das Mercksche Präparat wurde zweimal an der Luft fraktioniert und lieferte eine bei 247—248° (754 mm) siedende, schwach gelblich werdende Flüssigkeit, deren spezifische Leitfähigkeit war:

$$\frac{\alpha_{25} = 0.1195 \cdot 10^{-6}}{\alpha_0 = 0.0908 \cdot 10^{-6}}$$

Der Temperaturkoeffizient ist daher $c = 0.0096$.

Die Aldehyde (namentlich der Fettreihe) weisen — analog dem an andern Körperklassen beobachteten Verhalten — eine Eigenleitfähigkeit auf, welche bei den ersten Gliedern am erheblichsten sich äussert und in dem Masse abnimmt, als man von diesen zu den höhern Homologen aufsteigt.

Infolge der Anwesenheit eines O-Atoms besitzen die Aldehyde schwach basische Eigenschaften: Dieses Sauerstoffatom vermag aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen und parallel damit basische Funktionen zu entwickeln, wie solches ja im speziellen an dem Beispiel des Dimethylpyrons — zuerst von A. v. Baeyer und Villiger¹⁾ — besonders prägnant dargetan worden ist.

Die Elektrolytnatur sowohl der freien Aldehyde, als auch ihrer salzartigen Verbindungen (mit den Halogenwasserstoffsäuren) ist durch Messungen dargetan worden. So fand Traube²⁾, dass Paraldehyd in

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679. 3612 (1901); **35**, 1201 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1861 (1891).

wässriger Lösung eine messbare und mit der Verdünnung ansteigende Leitfähigkeit besitzt; dass dem Glykolaldehyd — ebenfalls in Wasser — eine Leitfähigkeit zukommt, beobachtete Skinner¹⁾.

Diese Beobachtungen finden ihre Bestätigung in Messungen, welche vor längerer Zeit von Herrn Dr. M. Centnerszwer in meinem Laboratorium angestellt worden sind. An den nachbenannten frisch destillierten und dem Siedepunkt nach ganz reinen, bezw. durch Kristallisation gereinigten Stoffen wurden in wässriger Lösung, bei 25° — unter Anwendung von platinirten Elektroden — folgende Werte für die molekulare Leitfähigkeit erhalten:

	Äthyläther	Lävulose	Acetaldehyd	Paraldehyd	Furfurol	Aceton
$v =$	2	4	2	2	2	2
$\Lambda =$	0.065	1.54	0.096	0.59	0.15	0.017
		(wächst mit der Zeit)			(wächst mit der Zeit)	

Dass die salzartigen Verbindungen der Aldehyde in konzentrierten wässrigen Lösungen zu einem kleinen Prozentsatz existenzfähig sind und Ionen abspalten können, ist aus folgenden ebenfalls von Herrn Dr. Centnerszwer angestellten Messungen ersichtlich:

$t = 25^\circ$.

v	HCl allein	1 Mol HCl + 1 Mol Paraldehyd	1 Mol HCl + 1 Mol Acetaldehyd	1 Mol HCl + 1 Mol Furfurol	1 Mol HCl + 1 Mol Aceton
	Λ	Λ	Λ	Λ	Λ
4	373	348	362	356	362
8	383	374	380	374	361
16	396	394	391	386	394
32	405	406	—	395	403

Diese salzartigen Verbindungen der Aldehyde mit Halogenwasserstoffsäuren sind nun auch die Ursache von der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in den Aldehyden; dass diese Werte sehr klein sind, hat seine Ursache nicht allein in der geringen Dissociation jener Salze, als vielmehr in der Komplexität der letztern und der durch die grosse innere Reibung bedingten geringen Leitfähigkeitswerte überhaupt.

Solche Messungen der Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in den Aldehyden als Lösungsmittel sind ausgeführt worden von Sackur²⁾ und Coffetti³⁾.

Nicht unerwähnt darf hier bleiben, dass Aldehyde (z. B. Benzaldehyd) auch in flüssigem Ammoniak Elektrolyte sind (Franklin und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **73**, 484 (1898).

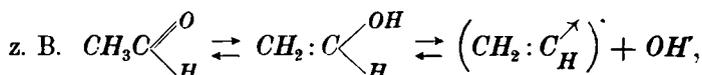
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).

³⁾ Gazz. chim. **33**, I, 63 (1903).

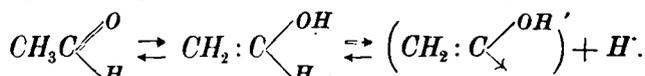
Kraus)¹⁾; es kann in diesem Fall sowohl ein Körper $R.C \begin{matrix} /OH \\ /H \\ \backslash NH_2 \end{matrix}$, als auch ein salzartiges (unbeständiges) Produkt $R.C \begin{matrix} //O \\ \backslash HNH_2 \end{matrix}$, sich bilden und elektrolytisch dissociieren.

Halten wir die dargelegten Tatsachen beisammen, so dürfte die Frage nach der Ionisierungstendenz der Aldehyde und den Produkten dieser Selbstionisation in mehrfacher Weise eine schematische Darstellung erfahren.

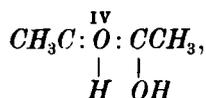
Erstens können wir wegen der Labilität der Atomgruppierung in den Aldehyden eine intramolekulare Umlagerung annehmen:



was den basischen Funktionen Rechnung tragen würde, bezw. unter Berücksichtigung des amphoteren Charakters der Aldehyde:



Zweitens führt die Labilität der Atomgruppen zur Association der Aldehydmolekeln; tatsächlich vollzieht sich diese Association, bezw. Polymerisation überaus leicht und führt zu Konfigurationen, die ebenfalls eine Dissociation nach dem obigen Schema zulassen; nehmen wir z. B. in dem flüssigen Acetaldehyd unter anderm den Zusammentritt nur zweier einfachen Molekeln an, so können labile Gebilde, wie



entstehen, die sowohl H -Ionen, als auch OH' -Ionen abspalten können.

Dritte, vierte und fünfte Gruppe: **Säuren und Säureanhydride; Säurechloride und -bromide.**

10. Thioessigsäure, CH_3COSH .

Käufliche Mercksche Thioessigsäure wurde der fraktionierten Destillation an der Luft unterworfen, wobei in zwei Reihen folgende Resultate erhalten wurden:

Erste Reihe.			
Fraktion a	Fraktion b (Hauptmenge)	Fraktion c	Fraktion d
Sdp. 92—96°	96—99°	100—108°	108—117°
$\alpha_0 = 0.75 \cdot 10^{-5}$	$0.39 \cdot 10^{-5}$	$0.1 \cdot 10^{-5}$	$0.05 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 23, 295 (1900).

Zweite Reihe (anderes Präparat).

Fraktion a	Fraktion b (Hauptmenge)	Fraktion c	Fraktion d
Sdp. bis 97°	97—99°	100—105°	106—109°
$\alpha_{25} = 0.457 \cdot 10^{-5}$	<u>$0.269 \cdot 10^{-5}$</u>	$0.15 \cdot 10^{-5}$	$0.112 \cdot 10^{-5}$

Zur Verwendung bei den Leitfähigkeitsmessungen gelangte das Präparat der 1. Reihe mit $\alpha_0 = 0.39 \cdot 10^{-5}$, während für die Ermittlung der Dielektrizitätskonstante die Fraktion b der 2. Reihe herangezogen wurde.

11. Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \rangle O$.

Kahlbaumsches Präparat; nach dem Digerieren mit Phosphorperoxyd wurde der Körper an der Luft fraktioniert, wobei — neben einem kleinen Vorlauf und Nachlauf — die ganze Masse bei 137—138° (765 mm) übergang; die spezifische Leitfähigkeit betrug $\alpha_0 = 0.101 \cdot 10^{-5}$.

Eine andere in gleicher Weise behandelte Portion wurde an der Luft (d. h. bei Ausschluss feuchter Luft, unter Auffangen der Destillate in einer mit Natronkalk und Calciumchlorid versehenen Glasglocke) in mehrere Fraktionen zerlegt und jede Fraktion für sich untersucht:

1. Fraktion:	Sdp. 136—137°	$\alpha_{25} = 0.335 \cdot 10^{-5}$
2. "	" 137—138	$\alpha_{25} = 0.117$ "
3. "	" 137—138	$\alpha_{25} = 0.119$ "
4. "	" 138—139	$\alpha_{25} = 0.117$ "
	im Mittel	<u>$\alpha_{25} = 0.118$ "</u>

12. Isobuttersäureanhydrid, $[(CH_3)_2CHCO]_2O$.

Mercksches Präparat; nach dem Schütteln mit Phosphorperoxyd wurde es — bei Ausschluss von Feuchtigkeit — destilliert und siedete nahezu konstant bei 184° (756 mm). Die spezifische Leitfähigkeit betrug:

$$\frac{\alpha_0 = 0.0994 \cdot 10^{-6}}{\alpha_{25} = 0.1598 \cdot 10^{-6}}$$

demnach der Temperaturkoeffizient $c = 0.0243$.

Dass das Sättigen mit getrockneter und kohlenstofffreier Luft die Eigenleitfähigkeit des Isobuttersäureanhydrids nicht beeinflusst, ergab sich aus der Unveränderlichkeit der α -Werte beim Durchleiten von Luft während zweier Stunden.

13. Acetylchlorid, CH_3COCl .

Kahlbaumsches Präparat; bei der fraktionierten Destillation unter Ausschluss der Feuchtigkeit wurden folgende Resultate erhalten:

1. Fraktion: Sdp. 51—52° bei 765 mm	$\alpha_{25} = 1.24 \cdot 10^{-6}$
2. „ „ 52—53 „ 765 „	$\alpha_{25} = 0.953$ „
3. „ „ 53—54 „ 765 „	$\alpha_{25} = 6.45 \cdot 10^{-6}$

(Die Fraktionen wurden mit einem Strom getrockneter Kohlensäure ca. $\frac{1}{4}$ Stunde behandelt und darnach einzeln auf die spezifische Leitfähigkeit geprüft, wobei die tabellierten Zahlen resultierten.)

14. Acetylbromid, CH_3COBr .

Das Kahlbaumsche Präparat wurde unter Ausschluss der Feuchtigkeit fraktioniert und die — mit einem geringen Vor- und Nachlauf — bei 76.2 bis 76.5° (762 mm) übergehende Menge mit einem Strom getrockneter Kohlensäure behandelt:

$$\alpha_0 = 0.2088 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_{25} = 0.2377 \text{ „}$$

demnach ist der Temperaturkoeffizient $c = 0.00554$.

Sämtliche Säurederivate erweisen sich hiernach als Stromleiter, zeigen daher eine messbare Selbstionisation. Beim Vergleich des Essigsäureanhydrids mit dem Isobuttersäureanhydrid sehen wir, dass den ersten Gliedern einer homologen Reihe stets die grösste Eigenleitfähigkeit zukommt, eine Erscheinung, die bereits am Methyl- und Äthylalkohol beobachtet wurde.

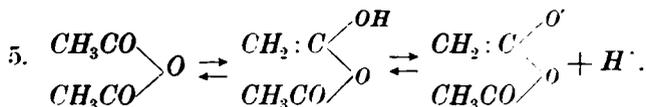
Was nun die Frage nach den elektrolytischen Spaltungsprodukten betrifft, die naturgemäss bei einer vorhandenen Leitfähigkeit der Körper Thioessigsäure, Essig- und Isobuttersäureanhydrid, Acetylchlorid und Acetylbromid vorhanden sein müssen, so lassen sich folgende Gleichungen diskutieren:

1. $CH_3COSH \rightleftharpoons CH_3COS' + H'$; da die Säure polymerisiert ist, so ist eine stufenweise Spaltung noch vorhanden;
2. $\begin{array}{l} CH_3CO \\ \diagdown \\ CH_3CO \end{array} \rightleftharpoons \left(CH_3CO \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \right)' + (CH_3CO)' \rightleftharpoons CH_3CO' + CH_3CO' + O''$;
3. in gleicher Weise auch beim Isobuttersäureanhydrid;
4. $CH_3COX (X = Cl, Br \dots) \rightleftharpoons CH_3CO' + X'$.

Die Notwendigkeit der Annahme der positiven Ionen RCO' ist bereits wiederholt betont worden (van 't Hoff, Euler, Walden u. a.)¹⁾; im vorliegenden Falle resultiert sie, wie mir scheint, als eine notwendige Konsequenz unserer herrschenden Anschauungen über den Molekularbau und die elektrolytische Leitfähigkeit der Stoffe.

¹⁾ Vergl. die Literatur: Diese Zeitschr. **43**, 395f. **463f.** (1903).

Im Hinblick darauf, dass in einigen Säureanhydriden (z. B. Phtal-säureanhydrid) der Karbonylgruppe ein aldehydartiger¹⁾ Charakter zukommt, könnte noch ein anderer Dissociationsvorgang erwogen werden:



Anlehnend an die Selbstionisation der Thioessigsäure sei auch an das Leitvermögen der reinsten Ameisensäure erinnert: dasselbe zeigte den relativ hohen Wert: $1.5 \cdot 10^{-5}$ und weist auf eine erhebliche Ionisierungstendenz der Ameisensäure als solcher hin. Die Dissociation kann symbolisiert werden entweder durch die Gleichung

1. $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}' + \text{H}^{\cdot}$, oder im Hinblick auf die Labilität der Ameisensäuremolekel und die Tendenz zur Polymerisation:

2. $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \\ \diagdown \end{array} \rightleftharpoons \left(\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right)' + \text{H}^{\cdot}$. bzw. ein Polymeres dieses ungesättigten Anions.

Sechste Gruppe: Die Ester.

15. Schwefelsäuredimethylester. $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$,

Das Kahlbaumsche Präparat wurde erst an der Luft einer fraktionierten Destillation unterworfen:

Hauptfraktion, Sdp. 190° bei 767 mm. $\alpha_0 = 3.3 \cdot 10^{-5}$.

Alsdann wurde diese Fraktion im Vakuum destilliert:

1. Fraktion:	Sdp. 75.0—75.5° bei 10 mm	$\alpha_{18} = 0.9 \cdot 10^{-5}$
2. „	„ 75.5 „ 10 „	$\alpha_{18} = 0.89$ „
3. „	„ 75.5 „ 10 „	$\alpha_{18} = 2.3$ „

Hiernach dürfte der Schluss naheliegen, dass der Ester mit dem konstanten Siedepunkt nunmehr chemisch rein sei. Dass dieser Schluss unzulässig ist, bzw. dass das bisherige Kriterium der Reinheit, der konstante Siedepunkt einer Flüssigkeit, allein noch nicht genügt, um den Reinheitsgrad zu definieren, sei durch nachstehende Daten belegt: Der obige Ester vom konstanten Siedepunkt 75.5° (bei ca. 10 mm) wurde mit Phosphorpentoxyd versetzt, geschüttelt und abermals im luftverdünnten Raum fraktioniert:

Der Siedepunkt war wiederum konstant, die spezifische Leitfähigkeit betrug aber nur noch $\alpha_{20} = 2.6 \cdot 10^{-6}$; alsdann wurde dieser ca.

¹⁾ Vergl. z. B. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 570 (1903); Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2460 (1903).

acht- bis zehnmal reinere Ester nochmals mit P_2O_5 geschüttelt und abermals fraktioniert: der Siedepunkt war wiederum konstant 85° bei 15 mm, und die spezifische Leitfähigkeit betrug: $\alpha_{20} = 1.0 \cdot 10^{-6}$.

Dieser Ester wurde während eines Jahres im verschlossenen Gefäß mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel aufbewahrt und ergab für die spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 14.1 \cdot 10^{-5}$!

Wiederum wurde der Körper an der Luft fraktioniert und lieferte folgende Zahlen:

1. Fraktion:	Sdp.	-186°	$\alpha_{25} = 1.31 \cdot 10^{-5}$
2. „	„	186.3—187	$\alpha_{25} = 0.49$ „
3. „	„	187 —188	$\alpha_{25} = 0.59$ „
4. „	„	188	$\alpha_{25} = 1.54$ „

Die Fraktionen 2—4 wurden vereinigt und im luftverdünnten Raum fraktioniert:

1. Fraktion:	Sdp.	92° bei 25 mm	$\alpha_{25} = 0.174 \cdot 10^{-5}$
2. „	„	92 „ 25 „	$\alpha_{25} = 0.343 \cdot 10^{-6}$
3. „	„	92 „ 25 „	$\alpha_{25} = 0.693 \cdot 10^{-6}$
4. „	„	92 „ 25 „	$\alpha_{25} = 0.775 \cdot 10^{-5}$

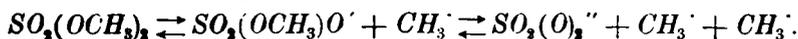
Die Fraktion 2 repräsentierte den kleinsten Wert für α und wurde als die reinste angesehen; sie diente für die Ermittlung der Dielektrizitätskonstante.

Aus diesem Beispiel erschen wir, wie notwendig es ist, sich nicht ausschliesslich auf den Siedepunkt zu verlassen, sondern zur Charakterisierung der Flüssigkeiten auch die spezifische Leitfähigkeit heranzuziehen: Die Empfindlichkeit derselben empfiehlt sie ohne weiteres zur Reinheitsbestimmung, so dass wir geradezu mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen eine fraktionierte Destillation der organischen Solvenzien bewerkstelligen können, — kleine Verunreinigungen oder geringfügige Spaltung des Körpers beim Destillieren äussern sich ja praktisch sehr wenig auf den Siedepunkt, sowie das spezifische Gewicht u. s. w., beeinflussen dagegen erheblich das Leitvermögen der Flüssigkeit.

Es ist nur zu bedauern, dass in der organischen Chemie, wo es doch für den Gang, die Geschwindigkeit und Interpretation der Wechselwirkung der verschiedenen Stoffe so wesentlich ist, mit möglichst reinen und allseitig charakterisierten Verbindungen zu arbeiten, bisher in den seltensten Fällen auf die mittels physikochemischer Methoden möglichst vielseitig charakterisierte Reinheit der Objekte Gewicht gelegt wird.

Auf Grund dieser nennenswerten Eigenleitfähigkeit des Schwefelsäureesters, d. h. der Selbstionisation, kommen wir nun zu der Frage

nach der Art dieser elektrolytischen Spaltungsprodukte. Folgende Reaktionen dürften naheliegend sein:



Daneben könnte noch ein anderes Schema in Frage kommen (analog $CH_3COOR \rightleftharpoons CH_3CO' + OR'$):



Es sei daran erinnert, dass der Schwefelsäureester neuerdings in der organischen Chemie zu Methylierungen¹⁾ verwendet wird.

16. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$.

Kahlbaumsches Präparat, mit calciniertem Na_2SO_4 geschüttelt, filtriert und an der Luft fraktioniert:

1. Fraktion:	Sdp. 200–201° bei 754 mm	$x_{25} = 0.449 \cdot 10^{-6}$
2. „	„ 202 „ 754 „	$x_{25} = 0.440$ „
3. „	„ 202–202.5 „ 754 „	$x_{25} = 0.448$ „
	im Mittel	<u>$x_{25} = 0.446$</u> „

farblose Flüssigkeit.

17. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CNCOOC_2H_5$.

Mercksches Präparat: durch Destillation an der Luft wurde viel Vorlauf abgeschieden; der Siedepunkt des Esters war 208–208.5° bei 753 mm; es betrug $x_0 = 1.02 \cdot 10^{-6}$. Dieser „reine“ Ester wurde nun im luftverdünnten Raum fraktioniert und gab die bei 98–99° (bei 18 bis 19 mm) übergehende Hauptfraktion, deren $x_{25} = 0.36 \cdot 10^{-6}$ war; farblose Flüssigkeit.

18. Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2.COOC_2H_5$.

Das Kahlbaumsche Präparat, im luftverdünnten Raum destilliert, gab:

1. Fraktion:	Sdp. 185–186° bei ca. 39 mm	$x_{25} = 2.9 \cdot 10^{-7}$
2. „	„ 185–186 „ 39 „	$x_{25} = 1.5$ „

Beide Fraktionen wurden zusammengenommen und abermals destilliert, wobei der Siedepunkt unverändert blieb:

1. Fraktion:	$x_{25} = 0.994 \cdot 10^{-7}$,	$x_0 = 0.691 \cdot 10^{-7}$,
--------------	----------------------------------	-------------------------------

der Temperaturkoeffizient ist also $c = 0.0175$

2. Fraktion:	$x_{25} = 0.80 \cdot 10^{-7}$
--------------	-------------------------------

3. „	$x_{25} = 0.95$ „
------	-------------------

im Mittel $x_{25} = 0.90$ „ nahezu farblose Flüssigkeit.

¹⁾ Vergl. z. B. Chem. Centralbl. 1900, II, 614f.

19. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$.

Ein im Jahre 1900 abdestilliertes Produkt zeigte nach dreijährigem Stehen $\alpha_{25} = 0.394 \cdot 10^{-6}$. Es wurde abermals frisch destilliert, wobei der Siedepunkt beinahe der ganzen Masse unverändert geblieben war (Sdp. $181-182^\circ$ bei 752 mm): es betrug:

$$\frac{\alpha_{15}}{\alpha_{25}} = \frac{0.120 \cdot 10^{-6}}{0.0794 \cdot 10^{-6}}$$

der Temperaturkoeffizient ist also $c = 0.020$.

Die Selbstionisation dieser letzten vier auch chemisch sehr reaktionsfähigen Ester ist daher unverkennbar und kann nun analog mit der elektrolytischen Spaltung der Ester überhaupt oder auch mit Berücksichtigung der CH_2 -Gruppen gedeutet werden:

1. $CH_2CNCOOR \rightarrow (CH_2CNCOO' + R')$; bzw.
- 1a. $CH_2CNCOOR \rightarrow H' + (HCCN.COOR)' \rightarrow H' + H' + (CCNCOOR)''$;
2. $C_6H_5COCH_2COOR \rightarrow C_6H_5COCH_2COO' + R'$, bzw.
 $\rightarrow H' + (C_6H_5CO.CH.COOR)' \rightarrow H' + H' + (C_6H_5CO.C.COOR)''$;
3. $(CH_2(COOR))_2 \rightarrow CH_2(COOR).COO' + R' \rightarrow CH_2(COO)'' + R' + R'$,
 oder bzw.
- 3a. $CH_2(COOR)_2 \rightleftharpoons \underset{\times}{(HC(COOR))_2}' + H' \rightleftharpoons \left[\underset{\times}{C(COOR)_2} \right]'' + H' + H'$,

d. h. in allen drei Typen (Cyanessig-, Benzoylessig- und Malonsäureester) dissociiert die Methylengruppe stufenweise Wasserstoffionen ab.

Hierbei ist es nebensächlich, ob wir die soeben skizzierten Modifikationen oder die tautomeren OH -Formen (z. B. $C_6H_5.C(OH):CH.COOR$) vor uns haben: es wird in beiden Fällen eine Dissociation in H -Ionen und die negativen Esterionen Platz greifen, während der Grad der Dissociation je nach der Konfiguration (Temperatur) ein anderer sein kann. — Dass unter gewissen Umständen neben der dargelegten Dissociation auch noch die Spaltung in Säure- und Alkylion, z. B. $CH_2CNCOOR \rightarrow CH_2CNCOO' + R'$ eintreten wird, erscheint von vornherein wahrscheinlich.

Zur weitem Begründung dieser Interpretation des Leitvermögens und der Annahme der skizzierten Dissociationsvorgänge sei noch auf folgende Tatsachen hingewiesen: Bereits 1891 habe ich¹⁾ gezeigt, dass der Malonsäureester in wässriger Lösung sich wie ein schwacher

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 639 (1891). — Siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2030 (1891).

Elektrolyt verhält; ganz neuerdings hat nun Vorländer¹⁾ in einer umfangreichen Studie diese Tatsache weiter begründet und den Nachweis erbracht, dass der Malonsäureester eine echte, wenn auch schwache Säure ist. — Andererseits hat Ehrenfeld²⁾ den Beweis dafür angetreten, dass die CH_2 -Gruppe befähigt ist, Wasserstoffionen abzdissociieren. Anlässlich des Cyanessigesters sei daran erinnert, dass auch er in wässriger Lösung Elektrolytnatur besitzt (Walden³⁾). In gleicher Weise hat Guinchant⁴⁾ auf verschiedenen Wegen die elektrolytische Dissoziationsfähigkeit zahlreicher CH_2 - und CH -Verbindungen nachgewiesen.

Schliesslich darf nicht unerwähnt bleiben, dass die CH_2 -Gruppe mit Leichtigkeit ihren Wasserstoff z. B. durch Na -Atome ersetzt, dass andernfalls z. B. Natriummalonsäurediäthylester in alkoholischer Lösung durch Elektrolyse zu „Acetylentetrakarbonsäureester“ führt (Mulliken⁵⁾), sowie dass auch Natriumacetessigsäureester in (50%igem) Alkohol sich elektrolysieren lässt (Mulliken, Weems⁶⁾ (loc. cit.).

Siebente Gruppe: Säureamide.

20. Formamid, $HCONH_2$.

Zur Verwendung kam ein Kahlbaumsches Präparat.

Das Originalpräparat zeigte eine spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa_{25} = 230 \cdot 10^{-5},$$

d. h. besass ein Leitvermögen, wie es nur guten Elektrolyten eigen ist.

Hierauf wurde es destilliert a) an der Luft, wobei die Hauptmenge bei 212—214° (765 mm) überging, darauf wurde dieses Destillat b) im luftverdünnten Raum fraktioniert, wobei die Mittelfraktion mit dem Siedepunkt 130° (bei 35 mm) als eine farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit isoliert wurde. Die spezifische Leitfähigkeit dieses (zweimal durch Destillation gereinigten) Produktes betrug: $\kappa_{25} = 177 \cdot 10^{-5}$.

Unter der Voraussetzung, dass auch dieses den üblichen Kriterien für Reinheit und Einheitlichkeit vollkommen standhaltende Produkt doch nicht rein sei, da sein κ -Wert ganz unverhältnismässig gross war, habe ich dasselbe einer weitem Reinigung durch Ausfrieren unterworfen, da nach Freer und Sherman⁷⁾ das Formamid bei -1° zu Kristallen erstarrt: Die bei -1 bis -2° gebildeten Kristalle wurden von der

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 271 (1903); vergl. dazu Goldschmidt u. Scholz, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1333 (1903).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 335 (1903).

³⁾ Loc. cit. ⁴⁾ Diese Zeitschr., **24**, 174 (1897).

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. **15**, 526 (1893). ⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **16**, 581 (1894).

⁷⁾ Amer. Chem. Journ. **20**, 223 (1898).

noch nicht kristallisierten Masse durch Ablafenlassen getrennt und gaben bei erneuter Bestimmung der Leitfähigkeit:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 157 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_{25} &= 308 \quad \text{,,} \quad \text{woraus } c = 0.4! \end{aligned}$$

Sämtliche unternommenen Versuche und angewandten Verfahren schienen also zu bekunden, dass eine wesentliche Verminderung der Eigenleitfähigkeit des Formamids praktisch nicht erreichbar ist, d. h. dass die erhaltene Probe, welche den üblichen Kriterien auf Reinheit Stich hält, ein einheitliches Produkt und „chemisch rein“ sei. Wie irrtümlich diese Annahme und wie unzureichend der Siedepunkt allein ist, soll durch die nachstehenden weitem Versuche dargetan werden. Das rein scheinende Produkt ($\alpha_{25} = 308 \cdot 10^{-5}$) wurde während zehn Tagen über wasserfreiem Natriumsulfat stehen gelassen, alsdann abgegossen und aufs neue im luftverdünnten Raum fraktioniert: Sdp. 123 bis 124° bei 25 mm Druck.

1. Fraktion: Vorlauf verworfen
2. „ $\alpha_{25} = 206 \cdot 10^{-5}$
3. „ $\alpha_{25} = 81$ „
4. „ $\alpha_{25} = 39$ „

Die Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und abermals bei demselben Druck und derselben Temperatur fraktioniert:

1. Fraktion gab für $\alpha_{25} = 210 \cdot 10^{-5}$
2. „ „ $\alpha_{25} = 25$ „
3. „ „ $\alpha_{25} = 4.7$ „
4. „ „ $\alpha_{25} = 4.7 \cdot 10^{-5}$

Nach 24stündigem Stehen war der Wert der Fraktionen 3 und 4 unverändert, d. h. die Substanz hatte (scheinbar) keine innere Umlagerung oder Veränderung erlitten. Die beiden identischen Fraktionen 3 und 4 repräsentierten ihrer Menge nach etwa den zehnten Teil der „reinen“ Substanz; wegen der geringen Ausbeute dieses „reinsten“ Formamids und der Identität der α -Werte für die letzten Fraktionen wurde von einer weitem Destillation Abstand genommen; es liess sich folgern, dass diese α -Werte durch fernere Destillation keine weitere nennenswerte Veränderung erfahren würden und dem wahren Wert für die Leitfähigkeit des Formamids nahe kommen¹⁾.

Aus diesen Daten erkennen wir, dass das durch Destillation, bezw. Ausfrierenlassen erhaltene „chemisch reine“ Formamid seine spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 308 \cdot 10^{-5}$ bei andauernder gebrochener Destillation auf einen siebzigmal geringern Wert erniedrigt.

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieses Formamids ist + 1.82°!

21. Acetamid, CH_3CONH_2 .

Das von Merck bezogene Acetamid wurde an der Luft destilliert; die bei 221° i. D. (748 mm) übergehende mittlere Fraktion wurde mit Äther gewaschen, sie besass einen Schmelzpunkt $= 82^\circ$ und war geruchlos: sie konnte daher als „chemisch rein“ angesehen werden. Die spezifische Leitfähigkeit betrug $\kappa_{77} = 300 \cdot 10^{-5}$.

Dass dieses Produkt jedoch noch Fremdkörper enthält und einer weitem Reinigung zugänglich ist, beweisen die folgenden Daten, welche auf eine sechsmalige fraktionierte Destillation dieses „reinen“ Acetamids Bezug haben:

1. Destillation; die mittlere Fraktion besass $\kappa_{77} = 64 \cdot 10^{-5}$; diese Fraktion wurde bei der
2. Destillation abermals in drei Teile zerlegt, wobei die Mittelfraktion für $\kappa_{77} = 54 \cdot 10^{-5}$ lieferte; abermals wurde diese Mittelfraktion einer
3. Destillation unterworfen, wobei deren Mittelfraktion $\kappa_{76} = 47 \cdot 10^{-5}$ aufwies; als dieses Produkt einer
4. Destillation unterzogen wurde, resultierte eine Mittelfraktion mit $\kappa_{76} = 42 \cdot 10^{-5}$, — die letztere lieferte bei der
5. Destillation eine Mittelfraktion mit $\kappa_{80} = 30 \cdot 10^{-5}$, welche ihrerseits bei der
6. Destillation eine mittlere Fraktion ergab, deren $\kappa_{81} = 29 \cdot 10^{-5}$ war, d. h. die spezifische Leitfähigkeit wies eine Konstanz auf, indem sie den Endwert praktisch erreicht zu haben schien.

Lassen wir nun die beobachteten hohen Endwerte der Leitfähigkeit als dem Form-, bzw. Acetamid an sich zukommend gelten, so würden diese Verbindungen eine Selbstionisation haben, wie sie bei etlichen geschmolzenen Elektrolyten (Salzen) konstatiert worden ist. Eine ähnliche Anomalie habe ich¹⁾ seinerzeit bei einem „anorganischen“ Lösungsmittel, der konzentrierten Schwefelsäure, beschrieben: die Eigenleitfähigkeit dieses Körpers betrug $\kappa_{25} = \text{ca. } 800 \cdot 10^{-5}$, d. h. nur 20- bis 30-mal mehr als für das Acetamid.

Wie nun zahlreiche Reaktionen der konzentrierten Schwefelsäure — bei Ausschluss von Wasser — eine Deutung finden in ihrer grossen Selbstionisation, bzw. in der Anwesenheit einer nicht unerheblichen Menge von H^- - und SO_4^- -Ionen, so lassen sich auch manche Umsetzungen des Formamids, bzw. der Säureamide überhaupt, zurückführen auf die Selbstionisation dieser Körperklasse.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 383 (1902).

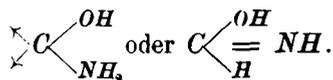
Die elektrolytische Spaltung des Formamids, bezw. der Säureamide überhaupt, kann nach mehreren Richtungen hin verlaufen:

1. $HCONH_2 \rightleftharpoons HCONH' + H' \rightleftharpoons (HCON)'' + H' + H'$,
2. $HCONH_2 \rightleftharpoons (HCO)' + NH_2'$.

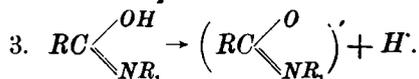
Die erste Gleichung findet z. B. eine Begründung in dem Verhalten der Säureamide gegenüber metallischem Natrium, wobei mit relativer Leichtigkeit Natriumsalze $RCONHNa$, $RCONNa_2$ sich bilden¹⁾, die durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Die zweite Gleichung, bezw. die Bildung des Anions NH_2' , und des Kations $(HCO)'$ ist einerseits begründet in der direkten Spaltung von NH_3 in $NH_2' + H'$, bezw. $NH'' + H' + H'$ u. s. w., wie sie von Frenzel²⁾ nachgewiesen worden ist, andererseits in der wiederholt gemachten und mit den Messungen in Einklang gebrachten Annahme von Kationen $(RCO)'$ (van 't Hoff, Euler u. a.)³⁾.

Da das Formamid unzweifelhaft ein hochmolekularer Körper ist — das eigenartige Verhalten beim Destillieren weist ebenfalls darauf hin —, die Polymerisation aber in besonders ausgeprägter Form bei Hydroxylverbindungen auftritt, so lässt sich rückwärts folgern, dass in dem Formamid auch tautomere Formen (Isoamide)⁴⁾ möglich sind, z. B.



Allgemein:



Stellt daher das Formamid ein Gemisch verschiedener Formen dar, so wird es als Lösung erst recht eine Ionisation fördern und zeigen.

Hieran anknüpfend, seien noch folgende Tatsachen in Erinnerung gebracht. Walker⁵⁾, Walker und Aston⁵⁾, sowie Wood⁵⁾ haben die

¹⁾ Vergl. z. B. Blacher, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 433. 2. 52 (1895); Titherley, Journ. Chem. Soc. **71**, 467 ff. (1897); elektrolytisches Verhalten der Säureamide bei Zusatz von Natronlauge: Hantzsch und Voegelen, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3142 (1901).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 486 ff. (1900). — Siehe auch Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 137 (1899).

³⁾ Vergl. oben, Ester.

⁴⁾ Eschweiler, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1603 (1897) — Hantzsch und Voegelen, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3142 (1901). — Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3558 (1901); Diese Zeitschr. **30**, 529 (1899). — Brühl, Diese Zeitschr. **25**, 588 (1898). — Vergl. auch Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2459 (1903).

⁵⁾ Walker, Diese Zeitschr. **4**, 329 ff. (1889). — Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. **67**, 581 (1895). — Wood, Journ. Chem. Soc. **83**, 676 (1903).

basischen Eigenschaften des Acetamids (bezw. Benzamids, Acetanilids) nach chemischen Methoden quantitativ gemessen, wobei die Dissociationskonstante von derselben Grössenordnung sich ergab $\alpha = 0.0033 \cdot 10^{-11}$, wie für Harnstoff, Koffein, Dimethylpyron (Wood).

Das elektrische Leitvermögen der Amide ist wiederholt in wässriger Lösung gemessen und damit ihre Elektrolytnatur nachgewiesen worden. Bader¹⁾ zeigte an zahlreichen Cyanamidverbindungen, dass solche meist gute Elektrolyte sind. Für Acetamid liegen Messungen von Traube²⁾ vor, und auch Weems³⁾ bestätigt, dass dieser Körper in wässriger Lösung eine hohe Leitfähigkeit besitzt. Von Trübsbach⁴⁾ wurden Karbamid und mannigfaltige Abkömmlinge desselben (Ureide) untersucht, z. B. Parabansäure, Barbitursäure und deren Nitro- und Chlorprodukte, Dialursäure, Alloxantin, Alloxan u. a. ergaben relativ hohe Leitfähigkeitswerte. Ebenso konstatierte Ewans⁵⁾ für Formanilid das Verhalten wahrer Elektrolyte.

In flüssigem Ammoniak haben Franklin und Kraus⁶⁾ Acetamid und Sulfosäureamide der Leitfähigkeitsmessung unterworfen: namentlich die letztern Amide erwiesen sich als gute Elektrolyte, was wir dahin deuten können, dass den Sulfamiden ausgeprägt saure Eigenschaften zukommen.

Sowohl die basischen, als auch die sauren Funktionen der Amide sind nun eingehend — nach chemischen und physikalischen Methoden — von Hantzsch und Voegelen⁷⁾ untersucht worden, wobei sich ergab, dass die tautomeren (d. h. polymeren), sogenannten Isoamide, $RC(OH):NH$ in Salze, bezw. Ionen der echten Säuren übergehen und in wässriger Lösung wie wahre Salze den Strom leiten, während die Eigenleitfähigkeit der wahren Amide sehr gering (nach Hantzsch und Voegelen praktisch gleich Null) ist⁸⁾.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass von den Amidn sowohl Metallsalze⁹⁾, als auch Salze mit Säuren, als auch Additionsprodukte

¹⁾ Diese Zeitschr. **6**, 304 (1890). — Vergl. auch Hantzsch und Dollfus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 255 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1861 (1891).

³⁾ Amer. Chem. Journ. **16**, 587 (1894).

⁴⁾ Diese Zeitschr. **16**, 708 (1895). ⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **69**, 96 (1896).

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **23**, 292 (1900).

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3142. 3149 ff. (1901); vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 226 (1902).

⁸⁾ Vergl. noch Hantzsch und Dollfus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 226. 249. 263 (1902).

⁹⁾ Vergl. die besonders interessanten Quecksilbersalze der Säureamide etc.:

mit Neutralsalzen¹⁾ bekannt sind, woraus auf den amphoteren Charakter dieser Verbindungen, bzw. die Abspaltung von amphoteren Ionen aus den Säureamiden geschlossen werden muss.

Achte Gruppe: Nitrile.

22. Acetonitril, CH_3CN .

Ein Mercksches Präparat wurde (1901) mit Bleioxyd geschüttelt und über Phosphorperoxyd destilliert; nach Abtrennung des geringen Vorlaufs ging die ganze Menge glatt zwischen 80.0—80.5° (bei 750 ccm Druck) über und ergab für die spezifische Leitfähigkeit die folgenden Werte:

$$\kappa_0 = 0.445 \cdot 10^{-5}$$

$$\kappa_{25} = 0.613 \cdot 10^{-5}, \text{ demnach } c = 0.015.$$

Hiernach könnte es scheinen, dass die chemische Reinheit dieses Stoffes vollkommen garantiert gewesen sei. Wie sehr die Annahme irrtümlich gewesen ist, habe ich erst nach nahezu hundertmaliger Destillation des Lösungsmittels erkennen können.

Bei einer zweimaligen Reindarstellung des Solvens erhielt ich folgende Daten, wobei der Siedepunkt stets die Einheitlichkeit und Reinheit des Körpers scheinbar dokumentierte:

Einmal mit P_2O_5 behandelt und damit destilliert:

$$1. \text{ Fraktion: } \kappa_0 = 0.3 \cdot 10^{-5}$$

$$2. \text{ „ } \kappa_0 = 0.73 \text{ „}$$

Abermals über P_2O_5 umdestilliert:

$$1. \text{ Fraktion: } \kappa_0 = 0.15 \cdot 10^{-5}$$

$$2. \text{ „ } \kappa_0 = 0.13 \text{ „}$$

Eine weitere Destillationsprobe, immer mit P_2O_5 , ergab: $\kappa_0 = 0.206 \cdot 10^{-5}$. Als Minimum ergab sich demnach — nach mehrmaliger Destillation über Phosphorperoxyd — ein Wert $\kappa_0 = 0.1$ bis $0.2 \cdot 10^{-5}$.

Als nun (im Jahre 1903) die Wiederholung der Leitfähigkeitsmessungen im Acetonitril in Angriff genommen wurde, diente ein Kahlbaumsches Präparat zu den Versuchen.

Dasselbe wurde mit calciniertem Natriumsulfat mehrere Wochen behandelt und alsdann destilliert: der Siedepunkt des Produktes war stets glatt, wobei nur Destillate in Frage kamen, die innerhalb einiger Zehntelgrade übergangen, und zwar:

Ley und seine Schüler, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357 (1899); **35**, 1313 (1902); Diese Zeitschr. **42**, 690 (1903). — Siehe auch Kieseritzki, Diese Zeitschr. **28**, 385 (1899), sowie die citierten Untersuchungen von Hantzsch.

¹⁾ Vergl. u. a. Titherley, Journ Chem Soc. **79**, 413 (1901).

Sdp. 80.5—80.8° bei 746 mm	$\alpha_0 = 0.399 \cdot 10^{-5}$	
	$\alpha_{25} = 0.559$	„ ($c = 0.0111$)
Sdp. 81.0—81.2° bei 752 mm	$\alpha_0 = 0.3839$	„
	$\alpha_{25} = 0.5161$	„ ($c = 0.0148$).

Diese Leitfähigkeitswerte änderten sich auch bei wiederholter Destillation nur um weniges.

Hierauf wurde ein Destillieren des konstant siedenden Produktes in Fraktionen vorgenommen, wobei jede Fraktion getrennt gemessen wurde.

Ein Beispiel diene zur Illustration dieses Verfahrens:

1. Fraktion des frischen Kahlbaumschen, über Na_2SO_4 getrockneten Produktes	$\alpha_{25} = 0.55 \cdot 10^{-5}$
2. Fraktion:	$\alpha_{25} = 0.36$ „
3. „	$\alpha_{25} = 0.28$ „

Es erschien daher nahezu unmöglich, α -Werte zu erreichen, welche kleiner als $\alpha_{25} = 0.2 \cdot 10^{-5}$ sind. Da es für die auszuführenden Messungen an Salzen notwendig war, ein Solvens mit möglichst geringer Eigenleitfähigkeit zu erhalten, andererseits ein grösserer Vorrat des reinen Acetonitrils unumgänglich war, so wurde auf das oben erwähnte — bereits schon benutzte und seinerzeit an den gelösten Salzen abdestillierte — Acetonitril zurückgegangen, das daher drei Jahre in einer braunen Flasche gestanden hatte.

Die mit Na_2SO_4 geschüttelte alte Probe gab bei der Destillation folgende Daten, wobei der Siedepunkt während der verschiedenen Fraktionierungen nahezu unverändert blieb und normal war:

Erste Destillation:

1. Fraktion:	$\alpha_{25} = 0.18 \cdot 10^{-5}$
2. „	$\alpha_{25} = 0.26$ „
3. „	$\alpha_{25} = 0.57$ „
4. „	$\alpha_{25} = 1.7$ „

Fraktion 1. und 2. wurde vereinigt und abermals destilliert:

1 a. Fraktion:	$\alpha_{25} = 0.19 \cdot 10^{-5}$
2 a. „	$\alpha_{25} = 0.62 \cdot 10^{-6}$
3 a. „	$\alpha_{25} = 1.20$ „
4 a. „	$\alpha_{25} = 2.5$ „

Die Fraktionen 2a und 3a wurden vereinigt und zum Lösen von nicht flüchtigen Salzen für Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Die sehr verdünnten salzhaltigen Lösungen wurden nunmehr wiederum destilliert, um das reine Lösungsmittel zurückzugewinnen, — hierbei resultierte folgendes Zahlenbild, bei konstant siedenden Destillaten:

1. Fraktion:	$\alpha_{25} = 3.0 \cdot 10^{-6}$
2. „	$\alpha_{25} = 3.7$ „
3. „	$\alpha_{25} = 7.5$ „
4. „	$\alpha_{25} = 20$ „

(kleiner flüssiger Rest).

Die Fraktionen 1, 2 und 3 wurden nun vereinigt und abermals destilliert:

1a. Fraktion:	Sdp. 82.0—82.1° bei ca. 769 mm	$\alpha_{25} = 2.5 \cdot 10^{-6}$
2a. „	„ 82.1—82.2 „ 769 „	$\alpha_{25} = 0.62$ „
3a. „	„ 82.2—82.5 „ 769 „	$\alpha_{25} = 0.62$ „
4a. „	„ 82.5—82.7 „ 769 „	$\alpha_{25} = 1.8$ „

(kleiner flüssiger Rest).

Anderseits wurden die Fraktionen mit hohem α vereinigt (4, 1a und 4a) und destilliert:

1b. Fraktion:	$\alpha_{25} = 3.4 \cdot 10^{-6}$
2b. „	} $\alpha_{25} = 0.9$ „
3b. „	
4b. „	$\alpha_{25} = 1.2$ „

(kleiner flüssiger Rest).

Aus diesen Fraktionen ergab sich der wertvolle Wink, dass es möglich ist, das Leitvermögen des Acetonitrils $<$ als $1.0 \cdot 10^{-6}$ zu erhalten, indem bereits Werte, wie $\alpha_{25} = 0.62 \cdot 10^{-6}$ erreicht worden waren.

Nunmehr wurde die Zuflucht zu den Acetonitrilproben genommen, welche seinerzeit über Na_2SO_4 destilliert worden waren und $\alpha_{25} = 0.3 \cdot 10^{-5}$ aufgewiesen hatten. Sie wurden von den gelösten (nicht flüchtigen) Salzen abdestilliert, mit Phosphorpentoxyd versetzt und während eines Monats unter öfterm Schütteln stehen gelassen. Nachdem unten ein gelbliches Öl sich ausgeschieden hatte, wurde die klare farblose Flüssigkeit getrennt und einer fraktionierten Destillation unterworfen:

Erstmalige Destillation:

1. Fraktion:	$\alpha_{25} = 3.4 \cdot 10^{-6}$
2. „	$\alpha_{25} = 1.6$ „
3. „	$\alpha_{25} = 0.41$ „
4. „	$\alpha_{25} = 0.44$ „
5. „	$\alpha_{25} = 2.2$ „

Zweitmalige Destillation, wobei die Fraktionen 2, 3 und 4 vereinigt wurden:

1a. Fraktion:	$\alpha_{25} = 2.2 \cdot 10^{-6}$
2a. „	$\alpha_{25} = 0.396$ „
3a. „	$\alpha_{25} = 0.399$ „
4a. „	$\alpha_{25} = 0.41$ „

Als Minimalwert für das Leitvermögen ergab sich daher ein Wert:

$$\frac{\alpha_{25} = 0.398 \cdot 10^{-6}}{\alpha_0 = 0.3195 \cdot 10^{-6}}, \text{ also } c = 0.00973.$$

Für eine andere Serie wurden erhalten:

$$\begin{aligned} \alpha_{25} &= 0.497 \cdot 10^{-6} \\ \alpha_0 &= 0.307 \quad ,, \quad \text{darnach } c = 0.0101. \end{aligned}$$

Um zu prüfen, inwieweit die gelöste Luft auf diese Änderungen der Leitfähigkeitswerte des Acetonitrils einen Einfluss haben könnte, wurde eine Probe, deren $\alpha_{25} = 1.45 \cdot 10^{-6}$ betrug, während 1 Stunde und 20 Minuten mit einem von Kohlensäure und Wasser befreiten Luftstrom behandelt: der α -Wert war unverändert geblieben, bezw. betrug $\alpha_{25} = 1.47 \cdot 10^{-6}$.

Aus diesem Verhalten des Acetonitrils erkennen wir abermals und besonders anschaulich, erstens wie unzulänglich der Siedepunkt bei der Charakterisierung der Reinheit eines Stoffes ist, und zweitens, welche schätzbaren Dienste das Leitvermögen bei der fraktionierten Destillation erweisen kann.

23. Propionitril, CH_3CH_2CN .

Das Kahlbaumsche Präparat wurde etliche Wochen mit geglühtem Natriumsulfat in Berührung gelassen und alsdann — vor jedesmaligem Gebrauch — frisch destilliert. Der Gang der Änderung des Leitvermögens bei den einzelnen Fraktionen ist aus den folgenden Zahlen ersichtlich:

1. Fraktion:	Sdp. 97.5°	$\alpha_{25} = 0.553 \cdot 10^{-6}$
2. „	„ 97.8—98.0°	$\alpha_{25} = 0.149$ „
3. „	„ 98—99°	$\alpha_{25} = 0.193$ „

Bei weitem Proben wurden stets für die Hauptfraktion (Sdp. ca. 98°) α -Werte erhalten, die um $\alpha_{25} = 0.2 \cdot 10^{-6}$ schwankten.

Dass diese Werte jedoch nicht die Minimalwerte des Leitvermögens repräsentieren, wurde erst erkannt, als man die einmal in Gebrauch gewesenen Mengen dieses Propionitrils behufs Wiedergewinnung zuerst von den gelösten nicht flüssigen Salzen abdestillierte, wobei ein kleiner Vorlauf und Nachlauf abgetrennt wurden, und nunmehr die (roh herausgetrennte) Hauptmenge einer neuen sorgfältigen Fraktionierung unterwarf: wiederum wurden Vor- und Nachlauf besonders aufgefangen, während die Hauptfraktion von dem konstanten Siedepunkt 97—98° (je nach dem Barometerstande) zu den weitem Lösungs- und Leitfähigkeitsversuchen benutzt wurde. Die Eigenleitfähigkeit eines derart gewonnenen Propionitrils ergab Werte, die praktisch = Null gesetzt werden können, d. h. $\alpha_{25} < 0.1 \cdot 10^{-8}$.

Nebenbei sei wiederum darauf hingewiesen, dass auch in der ho-

mologen Reihe der Nitrile die Eigenleitfähigkeit um so kleiner wird, je weiter das Objekt vom Anfangsglied sich entfernt:

	<i>H</i> CN	<i>CH</i> ₂ CN	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅ CN
Minimalwert	$\alpha_0 = 0.047 \cdot 10^{-5}$	$\alpha_0 = 0.32 \cdot 10^{-6}$	$\alpha_0 < 0.1 \cdot 10^{-6}$

24. Glykolsäurenitril, Formaldehydcyanhydrin, $H \cdot C \begin{matrix} \nearrow ON \\ \searrow CH \\ \downarrow H \end{matrix}$.

Kahlbaumsches Präparat; bei der Destillation erwies es sich, dass dieser Körper sehr viel Wasser enthielt. Nach einer erstmaligen Destillation des Rohproduktes im luftverdünnten Raum wurde die bei ca. 100° siedende Fraktion mit geglühtem Natriumsulfat, alsdann mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Nach wiederholt vorgenommener Destillation wurde schliesslich eine Quantität des reinen bei 98° (10 mm Druck) siedenden Präparats isoliert.

Die Eigenleitfähigkeit dieses stark polymerisierten Körpers betrug:

$$\frac{\alpha_{25} = 0.843 \cdot 10^{-5}}{\alpha_0 = 0.516 \cdot 10^{-5}}, \text{ daraus } c = 0.0254.$$

25. Milchsäurenitril, Aldehydcyanhydrin, $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow CN \\ \downarrow H \end{matrix}$.

Kahlbaumsches Präparat; nach mehrfacher Destillation im luftverdünnten Raum wurden Fraktionen erhalten, deren Siedepunkt 83—89° (bei 12—20 mm) war; nach dem Durchleiten von trockner Kohlensäure betrug $\alpha_{25} = 0.494 \cdot 10^{-5}$ (im Jahre 1903). Bei einer andern Serie (1901) wurde ohne Kohlensäurebehandlung $\alpha_0 = 0.316 \cdot 10^{-5}$ erhalten.

26. Äthylencyanid, $\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}$.

Kahlbaumsches Präparat. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum wurde die bei 88—90° (Druck = 48—52 mm) übergehende Mittelfraktion erhalten, für welche folgende Leitfähigkeitswerte ermittelt wurden (1901):

$$\left. \begin{matrix} \alpha_{60} = 0.150 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_{68} = 0.158 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_{72} = 0.178 \quad ,, \end{matrix} \right\} c = 0.018 \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} \alpha_{60} \\ \alpha_{68} \\ \alpha_{72} \end{matrix}} \right\} c = 0.016.$$

Die Werte ändern sich auch bei mehrmaligem Umdestillieren wenig; so wurde (1903) an einer zweimal fraktionierten Probe $\alpha_{60} = 0.190 \cdot 10^{-5}$ beobachtet.

27. Benzotrinitril, C_6H_5CN .

Kahlbaumsches Präparat; mit geglühtem Calciumchlorid getrocknet, gab dasselbe bei der Destillation die bei 88° (20 mm) siedende Mittelfraktion, deren spezifische Leitfähigkeit im Minimum bisher $\alpha_{25} = 0.331 \cdot 10^{-5}$ betrug. Bei andern Destillationen wurden etwas höhere Zahlen gefunden, z. B. $\alpha_0 = 0.336 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_{25} = 0.4345 \cdot 10^{-5}$, daraus der Temperaturkoeffizient $c = 0.0117$.

28. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$.

Kahlbaumsches Präparat: nach dem Trocknen mit geglühtem Calciumchlorid wurde der Körper destilliert, wobei die Mittelfraktion bei 127° (23—25 mm) übergang. Der bisher erhaltene Minimalwert der spezifischen Leitfähigkeit eines mehrmals im Vakuum umdestillierten Produktes war $\alpha_{26} = 0.40 \cdot 10^{-6}$.

Eine andere Probe gab: $\alpha_0 = 0.110 \cdot 10^{-5}$
 $\alpha_{25} = 0.156$ „ , , daraus $c = 0.017$.

Ein drei Jahre altes Präparat, dessen $\alpha_0 = 0.28 \cdot 10^{-6}$ betragen hatte (1901), gab (1903) $\alpha_{25} = 0.407 \cdot 10^{-5}$, hatte demnach beim Stehen im braunen verschlossenen Glasgefäß eine Veränderung erlitten.

Die Nitrile sind (schwache) Basen. Gleich der erste Repräsentant, der Cyanwasserstoff, gibt Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren, die seit langer Zeit bekannt sind. Dass auch die höhern Glieder mit (komplexen) Säuren salzartige Verbindungen liefern, wiesen A. v. Bayer und Villiger¹⁾ nach, indem sie Propionitril, Butyronitril u. s. w. mit Ferro-, Ferri- und Kobaltcyanwasserstoff zu kristallinischen Produkten kombinieren konnten. Die Affinitätskonstanten dieser schwachen Basen wurden zuerst von Walker²⁾ (mittels Verseifung des Methylacetats), dann von Walker und Aston²⁾ und von Wood²⁾ ermittelt.

Anderseits zeigt schon das erste Glied (HCN), dass den Nitrilen auch saure Funktionen zukommen, indem die Blausäure mit Metallen Salze zu bilden vermag. Dieser amphotere Charakter bestätigt sich auch durch die Leitfähigkeitsmessungen von Kahlenberg und Schlundt³⁾ in flüssigem Cyanwasserstoff, wobei sowohl Basen (z. B. Amylamin,

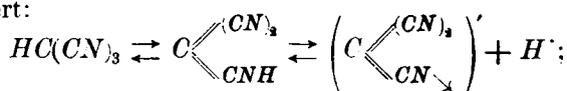
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3616 (1901).

²⁾ Walker, Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889); Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4118 (1901). — Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. **67**, 581 (1895). — Wood, Journ. Chem. Soc. **83**, 576 (1903).

³⁾ Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902).

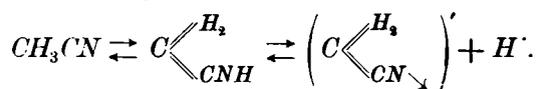
Strychnin), als auch Säuren (z. B. Chlorwasserstoff) in diesem Solvens gute Elektrolyte liefern.

Durch die eingehenden Messungen von Hantzsch¹⁾ ist nun der Nachweis erbracht worden, dass die Nitrile — analog z. B. den Nitro-körpern — in zwei Modifikationen auftreten: als normale Cyanverbindungen, die die echten, indifferenten, bezw. undissociierten Cyanide repräsentieren, und als Isocyanverbindungen, welche Ionen und Salze erzeugen, wobei das Metall also nicht an Kohlenstoff, sondern an Stickstoff gebunden ist. Besonders augenscheinlich tritt dieser Umstand bei dem Cyanoform hervor, das in wässriger Lösung sofort in die Isoform sich umlagert:

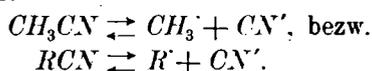


das Isocyanofom ist eine starke Säure, der Trichloressigsäure vergleichbar.

Wenn das Tricyaniderivat beim Lösen in Wasser sofort die intramolekulare Umlagerung in die Isoform erfährt, so liegt es nahe, auch für die Monocyaniderivate u. s. w. jene Umlagerungsfähigkeit prinzipiell zuzulassen; praktisch wird man mit einer sehr kleinen Geschwindigkeit, bezw. mit sehr geringen Mengen für das Isoprodukt rechnen müssen. In der homologen Reihe der Monocyanide, angefangen mit HCN , werden wir bei den ersten Gliedern die grösste Selbstionisation antreffen. Anlehnend an die Umlagerung in die Isoform, welche zu Säuren führt, können wir folgendes Ionisationsschema für die freien Cyanide, z. B. Acetonitril, aufstellen:



Daneben muss noch die Dissociation nach folgender Gleichung ins Auge gefasst werden:



Neunte und zehnte Gruppe: **Rhodanide und Senföle.**

Die Gewinnung von reinen Rhodaniden — mit möglichst geringer Eigenleitfähigkeit — ist mit sehr erheblichen praktischen Schwierigkeiten verknüpft. Zur Illustration seien die mannigfachen Versuche mit dem Methylrhodanid etwas ausführlicher beschrieben.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899); Hantzsch und Osswald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 641 (1899).

29. Methylrhodanid, Methylsulfocyanat, CH_3SCN .

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde direkt der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Mittelfraktion siedete glatt bei 130.5° (757 mm) und gab $\alpha_0 = 0.86 \cdot 10^{-5}$.

Ein Mercksches Präparat lieferte bei direkter Destillation eine konstant siedende Mittelfraktion, deren $\alpha_{44} = 2.68 \cdot 10^{-5}$ betrug. Dieses Destillat wurde nur mit Wasser gewaschen, mit calciniertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und fraktioniert; die Mittelfraktion ging bei $129-129.50$ (755 mm) über und besass (statt $\alpha_{44} = 2.68 \cdot 10^{-5}$) $\alpha_{44} = 1.20 \cdot 10^{-5}$. Durch die Behandlung mit Wasser konnten die eventuell gelösten Salze u. s. w. entfernt worden sein, dagegen lag die Möglichkeit vor, dass Spuren von Wasser nachgeblieben waren. Das eben skizzierte Destillat wurde daher mit P_2O_5 behandelt, wobei die Flüssigkeit gelb, braun bis schwarz wurde, — eine zweimalige Destillation lieferte — wiederum bei konstantem Siedepunkt — ein Präparat: $\alpha_{45} = 1.38 \cdot 10^{-5}$. Es haben daher alle chemischen Reinigungsverfahren keine merkliche Verminderung des Leitungsvermögens ergeben.

Alsdann wurde wiederum das Kahlbaumsche Methylsulfocyanat einer weitem Reinigung unterworfen. Das oben beschriebene Präparat ($\alpha_0 = 0.86 \cdot 10^{-5}$) wurde nach mehrwöchentlichem Stehen in verschlossener brauner Flasche aufs neue bestimmt: $\alpha_0 = 2.1 \cdot 10^{-5}$. Der Körper hatte sich daher wesentlich verändert. Er wurde mit Wasser gewaschen, mit calciniertem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert: die Mittelfraktion ging bei 129.5° konstant über; ihr Leitvermögen war:

$$\alpha_{40} = 0.660 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_{40} = 0.699 \quad ,, \quad \text{daraus } c = 0.007.$$

Auf Grund dieser mannigfachen Versuche kann man — so scheint es — annehmen, dass dem chemisch reinen Methylsulfocyanat eine Eigenleitfähigkeit zukommt, die nach verschiedenen Reinigungsverfahren zu dem Grenzwert $\alpha_{40} = 0.660 \cdot 10^{-5}$ führt. Dieser Wert ist jedoch keinesfalls der Minimalwert. Um diesem näher zu kommen, müssen statt der obigen chemischen Verfahren wiederholte Destillationen vorgenommen werden. Zum Beweise dafür sei eine Serie von Betrachtungen hierhergesetzt:

Das Ausgangsmaterial (Mercks Präparat) besass: $\alpha_{25} = 12.0 \cdot 10^{-5}$.

Erstmalige Destillation:

1. Fraktion:	Vorlauf	$\alpha_{25} = 2.71 \cdot 10^{-5}$
2. „	Sdp. 130°	$\alpha_{25} = 0.877 \quad ,,$
3. „	„ $130-131^{\circ}$	$\alpha_{25} = 0.711 \quad ,,$
4. „	Rest, Flüssigkeit, verworfen.	

Zweimalige Destillation der vereinigten Mittelfraktion 2 und 3 (bei 762 mm):

1. Fraktion:	verworfen		
2. „	Sdp. 130°	$\alpha_{25} = 0.146 \cdot 10^{-5}$	} Minimalwerte
3. „	„ 130—135°	$\alpha_{25} = 0.325 \cdot 10^{-5}$	
4. „	wenig Flüssigkeit, verworfen.		

Um nachzuschauen, ob die Luft einen Einfluss auf diese α -Werte ausübt, wurde eine frische Probe ($\alpha_{25} = 0.22 \cdot 10^{-5}$) mit einem Luftstrom, der von Kohlensäure und Feuchtigkeit möglichst befreit war, während einer Stunde behandelt: eine Abnahme der Leitfähigkeit fand nicht statt, dagegen stieg die letztere auf $\alpha_{25} = 0.28 \cdot 10^{-5}$.

30. Äthylrhodanid, $CH_3CN_2 \cdot S \cdot CN$.

Das Mercksche Präparat wurde direkt fraktioniert:

Erstmalige Destillation (das käufliche Rhodanid hatte $\alpha_{25} = 1.53 \cdot 10^{-5}$):

1. Fraktion:	Sdp. bis 143°	$\alpha_{25} = 0.343 \cdot 10^{-5}$
2. „	„ ca. 143°	$\alpha_{25} = 0.45$ „
3. „	„ ca. 144°	$\alpha_{25} = 0.699$ „
4. „	„ 144—145°	$\alpha_{25} = 4.21$ „
5. „	wenig flüssiger Rest.	

Zweimalige Destillation der vereinigten Fraktion 1 bis 4 (bei 752 mm) ergab:

1. Fraktion:	Sdp. 143°	$\alpha_{25} = 0.597 \cdot 10^{-5}$	} Minimalwerte
2. „	„ 143—144°	$\alpha_{25} = 0.262$ „	
3. „	„ 144°	$\alpha_{25} = 0.366 \cdot 10^{-5}$	
4. „	wenig flüssiger Rest.		

31. Methylsenföl, $CN-N=C=S$.

Mercksches Präparat; direkt destilliert, lieferte es eine Mittelfraktion vom Siedepunkt 117° (bei 758 mm), deren spezifische Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustande (bei 50°) $\alpha_{50} = 0.33 \cdot 10^{-6}$ betrug.

Wiederholte Destillationen des Produktes gaben Werte von derselben Größenordnung, die zwischen 0.3 bis $0.7 \cdot 10^{-6}$ schwankten.

32. Äthylsenföl, $CH_3CN_2-N=C=S$.

Das Mercksche Präparat wurde direkt destilliert; die bei ca. 132° übergegangene Mittelfraktion besass $\alpha_{25} = 0.55 \cdot 10^{-5}$.

Die zweimalige Fraktionierung ergab (bei 760 mm):

1. Fraktion:	Sdp. 131—131.5°	$\alpha_{25} = 0.465 \cdot 10^{-6}$
2. „	„ 131.5—132°	$\alpha_{25} = 0.605 \cdot 10^{-6}$
3. „	„ 132—133°	$\alpha_{25} = 0.2 \cdot 10^{-6}$
4. „	wenig flüssiger Rest.	

Die Alkylrhodanide weisen in mehrfacher Beziehung eine auffallende Analogie mit den Alkylcyaniden auf. Während aber die che-

mischen Funktionen der letztern wiederholt auf physiko-chemischem Wege untersucht und bestimmt und die intramolekularen Umlagerungen verfolgt worden sind, liegen für die Alkylrhodanide bisher keine Affinitätsmessungen vor.

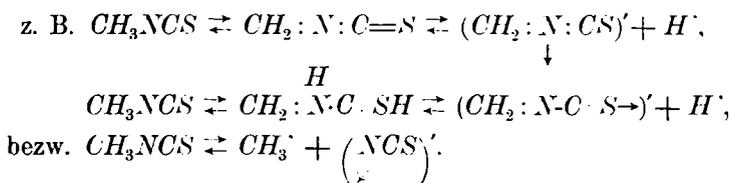
Dass den Rhodaniden basische Eigenschaften zukommen, kann aus ihrer Fähigkeit geschlossen werden, mit den Halogenwasserstoffsäuren kristallisierte Additionsprodukte zu liefern.

Die chemische Analogie zwischen der Cyan- und Rhodangruppe legt nun die Anschauung nahe, dass die Dissociationsverhältnisse der Alkylrhodanide sich in ähnlicher Weise abspielen, wie wir sie für die Alkylcyanide entwickelt haben. Die Selbstionisation der Alkylrhodanide könnte demnach durch folgende Gleichungen versinnbildlicht werden:

1. $CH_3-S-CN \rightleftharpoons CH_2 : S : CNH \rightleftharpoons (CH_2 : S : CN)' + H'$
 $CH_3CH_2SCN \rightleftharpoons CH_3CH : S : CNH \rightleftharpoons (CH_3CH : S : CN)' + H'$
2. $CH_3SCN \rightleftharpoons CH_3' + SCN'$
 $C_2H_5SCN \rightleftharpoons C_2H_5' + \leftarrow SCN'$

Was nun die Senföle betrifft, so ist zu allererst zu bemerken, dass auf Grund der Eigenleitfähigkeit dieser Körperklasse die Selbstionisation der Senföle geringer zu sein scheint, als die der zugehörigen Rhodanide. Die chemischen Funktionen der Senföle sind leider nicht messend untersucht worden, scheinen jedoch sehr wenig prägnant zu sein.

Geben wir hier ebenfalls die Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerung zu, so hätten wir folgende Gleichungen in Betracht zu ziehen:



Elfte und zwölfte Gruppe: Nitro- und Nitrosoverbindungen.

33. Nitromethan, CH_3NO_2 .

Kahlbaumsches Präparat; nachdem es längere Zeit (ca. 1 Monat) über $CaCl_2$ gestanden hatte, wurde es fraktioniert destilliert und ergab folgende Daten:

1. Fraktion:	Sdp. 101.0°	bei 757 mm	$\alpha_{25} = 0.1623 \cdot 10^{-5}$
2. " "	" 101.0°	" 757 "	$\alpha_{25} = 0.123$ "
3. " "	" 101.1—101.5°	" 757 "	$\alpha_{25} = 0.21$ "

Hiernach könnte es scheinen, als wäre das Präparat — sowohl wegen der Konstanz seines Siedepunktes, als auch wegen der wenig veränderlichen α -Werte — möglichst rein, „chemisch“ rein. Dass eine einmalige Destillation, trotz konstanter und genauer Siedepunkte, nur selten zu dem für die Leitfähigkeitsmessungen genügenden Grad von Reinheit führt, habe ich erst im Laufe mehrjähriger Arbeit erkannt, indem die Notwendigkeit mich zwang, wegen der nicht allzu reichlichen Quantitäten der kostbaren Lösungsmittel, so unter anderm auch des Nitromethans, die bereits gereinigte Flüssigkeitsmenge, welche inzwischen zu Lösungsversuchen und Leitfähigkeitsmessungen an gewissen Salzen gedient hatte, zurückzugewinnen und in reiner Form abermals in Verwendung — für andere Salze — zu nehmen. Es ergab sich, dass erst nach mehrmaliger Destillation der als „rein“ betrachteten Probe, selbst wenn sie durch (nicht flüchtige) Salze verunreinigt gewesen war, ein noch reineres, d. h. noch weniger leitendes Solvens erhalten werden kann. So lieferte ein mehrmals in Gebrauch gewesenes Nitromethan ($\alpha_{25} = 0.1623 \cdot 10^{-5}$), das vor der Destillation mit trockenem $CaCl_2$ geschüttelt worden war, bei der Destillation folgende Minimalwerte:

1. Fraktion:	Sdp. 100—101°	$\alpha_{25} = 1.503 \cdot 10^{-6}$
2. „	„ 101—101.5°	$\alpha_{25} = 0.595$ „
3. „	„ 101.5°	$\alpha_{25} = 0.544$ „
4. „	„ 101.5(—102°)	$\alpha_{25} = 0.996 \cdot 10^{-6}$
5. „	wenig Rest, flüssig.	

Die Minimalleitfähigkeit lag also bei der dritten Fraktion mit

$$\alpha_{25} = 0.544 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{bei } 0^\circ \text{ war } \alpha_0 = 0.443,$$

woraus $c = 0.0091$ sich errechnet.

34. Salpetersäureäthylester, $NO_2-O-C_2H_5$.

Kahlbaumsches Präparat; wurde direkt fraktioniert und lieferte die bei 87.2° (767 mm) siedende Mittelfraktion, deren $\alpha_0 = 0.44 \cdot 10^{-6}$ war.

35. Nitrosodimethylin, Dimethylnitrosamin, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N-NO$.

Die Substanz wurde direkt fraktioniert und ergab als Hauptmasse die bei $149-149.5^\circ$ (755 mm) übergehende Mittelfraktion, deren spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 2.95 \cdot 10^{-5}$ betrug.

Nachdem das Produkt seit 1901—1903 in einer dunkeln Flasche verschlossen gestanden hatte, ergab es bei der Wiederbestimmung ein Leitvermögen $\alpha_{25} = 130 \cdot 10^{-5}$! Es hatte demnach beim Stehen eine sehr weitgehende Veränderung erfahren; bei einer erneuten Destillation

gab es als Hauptmasse eine bei 149—150° siedende Fraktion mit $\alpha_{25} = 5.735.10^{-5}$.

Die NO_2 -Gruppe der Nitrokörper ist nach den Untersuchungen von Angeli¹⁾, Hantzsch²⁾ und seinen Schülern, befähigt in die Isonitrogruppe überzugehen: „Die neutralen indifferenten. echter Nitrokörper $\text{R.CH}_2\text{NO}_2$, gehen durch Alkalien in die Salze der Isonitrokörper, R.CH:NO.OMe , über, welche das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten; durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten“, wobei die letztern echte, wohlcharakterisierte Säuren sind (Hantzsch). Da nun die Isomerisation schnell bei Gegenwart von Alkalien, d. h. bei einer grossen Konzentration der Hydroxylionen erfolgt, so ist es natürlich, dass geringe Mengen des Isonitroprodukts auch in reiner wässriger Lösung des Nitrokörpers, infolge der Anwesenheit der OH -Ionen aus dem Wasser selbst, vorhanden sein werden. Diese Umwandlung wird jedoch auch in nachweisbarer, wenn auch sehr geringer Menge eintreten und einem Gleichgewichtszustand zustreben in dem flüssigen Nitroprodukt selbst.

Tatsächlich besitzt z. B. Nitromethan in wässriger Lösung (bei $\nu = 16$) eine molekulare Leitfähigkeit: $\mu = 0.1$ (Hantzsch und Veit²⁾). Sehr gute Elektrolyte sind nach Trübsbach³⁾ Nitroimide (z. B. Nitrobarbitursäure, Nitrouracil, Nitrouracilkarbonsäure u. a.); Stromleiter — ebenfalls in wässriger Lösung — sind auch Isonitrosokörper, z. B. Acetoxim, Phenylmethylketoxim, Chinonoxim (Trübsbach); als gute Elektrolyte und Säuren ergaben sich nach den Leitfähigkeitsmessungen von Baur⁴⁾ Nitroharnstoff, Nitrourethan, Benzolsulfonitramin.

Dass Nitrokohlenwasserstoffe auch in flüssigem Ammoniak gute Elektrolyte sind, haben Franklin und Kraus⁵⁾ nachgewiesen (am Trinitrotoluol und Nitromethan); im Hinblick auf die basische Natur des Solvens kann man — so scheint mir — auch hier eine Isomerisation der Nitroverbindungen und eine Salzbildung annehmen, z. B.



¹⁾ Gazz. chim. **24**, II, 63 (1894).

²⁾ Hantzsch und Schultze, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 699. 2251 (1899). — Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899). — Hantzsch und Veit, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 607 (1899).

³⁾ Diese Zeitschr. **16**, 708 (1895). — Über die Leitfähigkeit der Oxime: Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3072. 3101 (1899); siehe auch **31**, 3864 (1898).

⁴⁾ Diese Zeitschr. **23**, 409 (1897).

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. **23**, 294 (1900). — Vergl. auch Hantzsch und Kissel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3140 (1899).

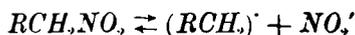
Kryoskopisch wiesen andererseits Bruni und Berti¹⁾ nach, dass auch in einem sauren Solvens, in Ameisensäurelösungen, die Nitroverbindungen (namentlich die aromatischen) dissociiert, bezw. in Isonitrokörper und deren Ameisensäureverbindungen umgewandelt sind.

Nebenbei sei auch noch an die Messungen von Bader²⁾ erinnert, welcher die oft sehr erhebliche Leitfähigkeit der verschiedenartigen Nitrophenole messend und vergleichend untersucht hat.

Bei den freien Nitrokörpern vom allgemeinen Typus RCH_2NO_2 werden wir daher die beobachtete Leitfähigkeit auf eine Selbstionisation zurückführen müssen, die in erster Reihe nach folgender Gleichung sich vollziehen dürfte:



Daneben ist jedoch eine Dissociation denkbar, die dem Schema

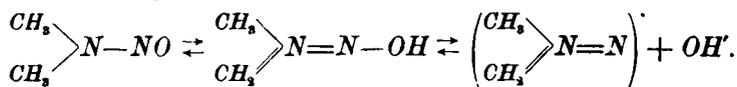


entspricht.

Was die Selbstionisation des Salpetersäureesters betrifft, so kann in Analogie mit der elektrolytischen Dissociation der Ester überhaupt, sowie im Hinblick darauf, dass der Ester die Nitrogruppe gegen Wasserstoff austauscht, also direkt zur Nitrierung dient³⁾, die nachstehende Gleichung angenommen werden:



Das Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N-NO$ besitzt basische Eigenschaften und gibt z. B. mit Chlorwasserstoff Salze; es ist sehr labil und zerfällt daher mit Leichtigkeit. Es lässt sich die folgende Gleichung diskutieren:



Dreizehnte Gruppe: **Ketone.**

36. Aceton, CH_3COCH_3 .

Ein aus der Bisulfiterbindung gewonnenes Kahlbaumsches Präparat, das etwa einen Monat mit geglühtem Kupfersulfat in Berührung gewesen war, wurde fraktioniert abdestilliert; der Siedepunkt betrug 56.3° , während die spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.321 \cdot 10^{-6}$ war; bei

¹⁾ Gazz. chim. **30**, II, 76. 317 (1900).

²⁾ Diese Zeitschr. **6**, 294 (1890). — Vergl. auch Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3070 (1899).

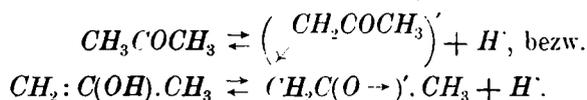
³⁾ Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1755 (1902). — Siehe auch Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 666 (1900).

einer zweimaligen Destillation dieses Produktes — nach Abscheiden eines kleinen Vor- und Nachlaufs — wurde bei unverändertem Siedepunkt ein Aceton erhalten, dessen $\alpha_{25} = 0.227.10^{-6}$ betrug. Um zu prüfen, ob diese durch blosse Destillation erreichbare Abnahme der Leitfähigkeit nicht etwa auf eine Aufnahme, bezw. Abgabe von Luft zurückgeführt werden könnte, wurde das zuletzt erhaltene Produkt während dreiviertel Stunden mit einem Strom getrockneter und von Kohlensäure befreiter Luft behandelt: die spezifische Leitfähigkeit verblieb hierbei unverändert $\alpha_{25} = 0.227.10^{-6}$.

Es liegt nun die Frage auf der Hand, durch welche Spaltungsvorgänge das Leitvermögen des Acetons eine Deutung erfahren könnte?

Wenn der CH_2 -Gruppe (cf. Ester und Acetylaceton) eine ausgeprägte Tendenz zum Abdissociieren von Wasserstoffionen, bezw. zur Umlagerung (unter Bildung von OH -Gruppen unter Vereinigung mit benachbarten O -Atomen) zugesprochen werden muss, so ist es berechtigt, im Prinzip auch eine solche für die CH_3 -Gruppe anzunehmen, wenn diese neben einer Ketogruppe sich befindet, wobei nur der Grad der Dissociation ein geringerer sein wird. Tatsächlich ist die Selbstionisation des Acetons viel kleiner als die des Acetylacetons ($\alpha_{25} = 0.227.10^{-6}$, resp. $1.59.10^{-5}$!).

Wir dürfen daher folgende Gleichungen als möglich in Betracht ziehen:



37. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$.

Mercksches Präparat. Wurde direkt einer gebrochenen Destillation unterworfen: die Hauptmenge ging zwischen $137-139^\circ$ über (bei 757 mm Druck) und diente zu den Leitfähigkeitsmessungen (1901); die spezifische Leitfähigkeit dieses gelbgefärbten Ketons betrug:

$$\alpha_{25} = 1.59.10^{-5}.$$

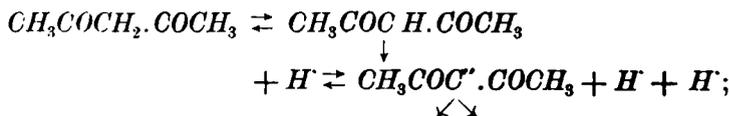
Nach dreijährigem Stehen in geschlossener gelber Flasche wurde das Leitvermögen (1903) abermals bestimmt und ergab einen nur wenig veränderten Wert: $\alpha_{25} = 2.2.10^{-5}$.

Es besitzt daher das Acetylaceton eine sehr erhebliche Selbstionisierungstendenz. Welche Ionenspaltung können wir nun in Betracht ziehen?

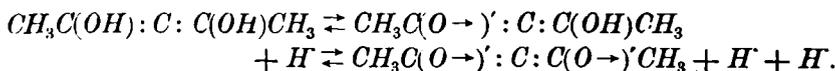
Der Körper existiert sowohl in der Keto-, als auch in der Enolform, wobei auf Grund der spektrochemischen Untersuchung Brühls¹⁾,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 50, 186 ff. (1894).

sowie auch der Daten der Magnetrotation Perkins¹⁾ bei Zimmertemperatur die Enolform vorherrscht. In beiden tautomeren Formen kann das Objekt Wasserstoffionen entsenden, in der Ketoform wegen der Existenz einer CH_2 -Gruppe, in der Enolform wegen der Anwesenheit von OH -Gruppen:



bezw. ebenfalls in stufenweiser Dissociation:



Diese auf den ersten Blick etwas gezwungene Deutung des Leitvermögens des Acetylacetons findet jedoch eine Zahl von Bestätigungen. Einmal sei daran erinnert, dass das Acetylaceton (mit Metallen) Salze²⁾ gibt, wobei ein H -Atom durch ein einwertiges Metallatom, bezw. durch je eine Valenz eines Metallatoms ersetzt wird. Alsdann sei darauf hingewiesen, dass sowohl nach den Messungen von Guinchant³⁾, als auch von v. Schilling und Vorländer⁴⁾ wässrige Lösungen des Acetylacetons die Eigenschaften eines Elektrolyten zeigen und die Berechnung der Dissociationskonstante dieser schwachen Säure ermöglichen. Drittens sei hier angeführt, dass bei der Elektrolyse des Acetylacetons dessen negative Ionen in alkoholischer Lösung zu Tetraacetyläthan sich zusammenschließen (Mulliken⁵⁾).

Die nachstehende Tabelle enthält die Minimalwerte der spezifischen Leitfähigkeit für die von mir untersuchten organischen Solvenzien, ausgedrückt in reziproken Ohms und bei 25°.

Allem zuvor sei die Aufmerksamkeit auf den Umstand gelenkt, dass der Mehrzahl der tabellierten organischen Flüssigkeiten — welche sämtlich relativ hohe Dielektrizitätskonstanten besitzen und demnach auch ein hohes Dissociationsvermögen aufweisen sollten — ein spezifisches Leitvermögen zukommt, das zwischen $\kappa_{25} = 1.10^{-7}$ bis 5.10^{-7} schwankt. Diese Tatsache ist uns bereits beim Studium der guten anorganischen Ionisation entgegengetreten⁶⁾.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 61, 840 ff. (1892); 65, 824 (1894).

²⁾ Vergl. z. B. auch Hantzsch und Dollfus, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 242. 248 (1902).

³⁾ Diese Zeitschr. 24, 176 (1897).

⁴⁾ Lieb. Ann. 308, 199 (1899).

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. 15, 529 (1893). — Vergl. auch Weems, Amer. chem. Journ. 16, 588, Anmerkung (1894).

⁶⁾ Diese Zeitschr. 43, 409 (1903).

	$\alpha_{25} =$	$\alpha_0 =$
1. Methylalkohol, CH_3OH	$1.45 \cdot 10^{-6}$	—
2. Äthylalkohol, C_2H_5OH	$1.985 \cdot 10^{-7}$	$1.487 \cdot 10^{-7}$ ($c = 0.0134$)
3. Acetaldehyd, CH_3CHO	—	$1.20 \cdot 10^{-6}$
4. Propionaldehyd, C_2H_5CHO	$8.49 \cdot 10^{-7}$	—
5. Isovaleraldehyd, C_4H_9CHO	0.994 „	$0.794 \cdot 10^{-7}$ ($c = 0.0101$)
6. Furfurol, $C_4H_4O \cdot CHO$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	—
7. Benzaldehyd, C_6H_5CHO	$1.6 \cdot 10^{-7}$	—
8. Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH) \cdot CHO$	1.64 „	$1.00 \cdot 10^{-7}$ ($c = 0.026$)
9. Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3) \cdot CHO$	1.195 „	0.908 „ ($c = 0.0096$)
10. Thioessigsäure, CH_3COSH	ca. 20.0 „	—
11. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	11.8 „	—
12. Isobuttersäureanhydrid, $(C_3H_7CO)_2O$	1.598 „	$0.994 \cdot 10^{-7}$ ($c = 0.0243$)
13. Acetylchlorid, CH_3COCl	9.53 „	—
14. Acetyl bromid, CH_3COBr	$2.38 \cdot 10^{-6}$	$2.09 \cdot 10^{-6}$ ($c = 0.00554$)
15. Schwefelsäuredimethylester, $SO_3(OCH_2)_2$	$3.43 \cdot 10^{-7}$	—
16. Cyanessigsäuremethylester, $CH_3CNCOOCH_3$	4.46 „	—
17. Cyanessigsäureäthylester, $CH_3CNCOOC_2H_5$	3.6 „	—
18. Benzollessigsäureester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	0.90 „	—
19. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$	1.20 „	$0.794 \cdot 10^{-7}$ ($c = 0.020$)
20. Formamid, $HCONH_2$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	—
21. Acetamid, CH_3CONH_2	29 „	—
	($t = 81^\circ$)	
22. Acetonitril, CH_3CN	$3.98 \cdot 10^{-7}$	$3.195 \cdot 10^{-7}$ ($c = 0.010$)
23. Propionitril, C_2H_5CN	$< 0.1 \cdot 10^{-8}$	—
24. Glykolsäurenitril, $HO(OH)CN \cdot H$	$8.43 \cdot 10^{-6}$	$5.16 \cdot 10^{-6}$ ($c = 0.0254$)
25. Milchsäurenitril, $CH_3CH(OH)CN$	—	3.16 „
26. Äthylcyanid, $(CH_3CN)_2$ $\alpha_{60} =$	$1.50 \cdot 10^{-6}$	—
27. Benzonitril, C_6H_5CN	3.31 „	—
28. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	—
29. Methylrhodanid, CH_3SCN	$1.46 \cdot 10^{-6}$	—
30. Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	2.62 „	—
31. Methylsenföl, CH_3NCS $\alpha_{50} =$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	—
32. Äthylsenföl, C_2H_5NCS	4.65 „	—
33. Nitromethan, CH_3NO_2	5.44 „	—
34. Salpetersäureäthylester, $C_2H_5ONO_2$	—	$4.4 \cdot 10^{-7}$
35. Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N \cdot NO$	$2.95 \cdot 10^{-5}$	—
36. Aceton, CH_3COCH_3	$2.27 \cdot 10^{-7}$	—
37. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	$1.59 \cdot 10^{-5}$	—

Daneben treffen wir jedoch organische Solvenzien, deren Leitfähigkeit unverhältnismässig gross ist und trotz aller angewandten Mühe nicht wesentlich erniedrigt werden konnte, so dass man die erhaltenen Werte gewissermassen als feststehende Grenzwerte ansehen muss. Es sind dies namentlich die Körper:

Formamid	Acetamid	Nitrosodimethylin	Acetylaceton	Ameisensäure
$\alpha = 4.7 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$

Indessen steht auch diese Tatsache nicht vereinzelt da: wiederum unter der Schar guter anorganischer Dissociatoren kennen wir Verbindungen, welche eine hohe, sogar noch erheblich grössere spezifische Leitfähigkeit besitzen; — es sei an die folgenden Stoffe erinnert:

wasserfreie Salpetersäure wasserfreie Schwefelsäure
 $\alpha_0 = 1525 \cdot 10^{-5}$ (Bouty)¹⁾ $\alpha_{25} = 760$ bis $1006 \cdot 10^{-5}$ (Walden)²⁾

Antimontrichlorid
 $\alpha_{25} = 11.7 \cdot 10^{-5}$ (Walden)³⁾.

Die citierten Werte erwecken nun unser besonderes Interesse aus dem Grunde, weil sie Grössen derselben Ordnung repräsentieren, wie sie den wahren und guten Elektrolyten eigen sind.

Vor mehr als 25 Jahren, also zu einer Zeit, wo die elektrolytischen Studien erst durch F. Kohlrausch in neue Bahnen gelenkt wurden, wo die Zahl und Art der untersuchten Dissociatoren noch gering und wenig mannigfaltig war, sprach der Altmeister die Ansicht aus⁴⁾, dass wir bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leitende reine Flüssigkeiten nicht kennen. Im Angesicht der so eben mitgeteilten Daten dürfte dieser Satz nicht mehr zu halten sein; unsere gegenwärtigen Tatsachen verlangen eine Erweiterung, einen andern Ausdruck, etwa folgendermassen:

Die reinen und mit Ionisierungsvermögen ausgestatteten organischen und anorganischen Flüssigkeiten haben bei gewöhnlicher Temperatur in der Meistzahl der Fälle eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit, welche um $\alpha = 1 \cdot 10^{-7}$ schwankt; daneben kennen wir jedoch mehrere reine Flüssigkeiten organischer und namentlich anorganischer Herkunft, welche bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leiten und den geschmolzenen Elektrolyten (Salzen) sich nähern.

Ausgehend von den eben diskutierten Grenzwerten der Eigenleitfähigkeit organischer Ionisierungsmittel wollen wir dem Umstand uns zuwenden, dass fürs gewöhnliche dieselben Solvenzien ein wesentlich höheres Leitvermögen besitzen.

Wie schon vor längerer Zeit von mir⁵⁾ hervorgehoben worden ist, lässt sich die Tatsache der Eigenleitfähigkeit der gewöhnlich gereinigten

¹⁾ Compt. rend. 106, 595 (1888). — Vergl. auch Veley und Manley, Chem. Centralbl. 1898, I, 428, sowie Journ. Chem. Soc. 83, 1019 (1903).

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 29, 383 (1902); diese Zahlen stimmen befriedigend überein mit den ältern Messungen von W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, 69 (1882). Vergl. auch: Bouty, Compt. rend. 108, 393; Knietzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4109 (1901).

³⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 25, 219 (1900).

⁴⁾ Pogg. Ann. 159, 270 (1875). — Siehe auch Nernst, Theoretische Chemie 366 (1898); Ostwald, Anorgan. Chemie, 206 (1900).

⁵⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 25, 225 (1900). — Siehe auch Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 218 (1902); Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz u. s. w., 8 (1902).

Solvenzien praktisch zur Diagnose des Ionisationsvermögens derselben verwerten. Diese Leitfähigkeit wird im allgemeinen um so erheblicher sein, je grösser die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels als solches ist; — in qualitativer Beziehung kann weiter gefolgert werden, dass alsdann auch das Ionisationsvermögen dieser Lösungsmittel parallel der spezifischen Leitfähigkeit derselben verlaufen wird. Die am gewöhnlich gereinigten Lösungsmittel beobachtete Leitfähigkeit ist daher die Folge einer Summenwirkung, zusammengesetzt aus der spezifischen Leitfähigkeit des reinen Solvens und dem Leitvermögen des in dem Solvens von dessen Herstellung herrührenden geringen Beimengungen. Wenn nun schon diese Spuren von (organischen u. s. w.) Verunreinigungen einem gegebenen Solvens eine nennenswerte Leitfähigkeit verleihen können, so ist es gewiss, dass ein anorganischer Elektrolyt in demselben Solvens erst recht eine weitgehende Dissociation aufweisen wird. Die Verunreinigungen können in der Meistzahl der Fälle nur organischer Provenienz sein, da z. B. in Fällen, wo die Wasserspuren durch Phosphorpentoxyd sicherlich als beseitigt anzunehmen sind (vergl. Acetonitril, Methylrhodanid), trotzdem eine grosse Leitfähigkeit konstatiert werden kann, die nur durch Fraktionierung eine Verminderung erfährt. Es kommen daher Spuren von organischen Ausgangsmaterialien, Neben- und Halbprodukten, labilen Zwischenprodukten oder isomeren Endprodukten in Betracht. Der Umstand, dass das fragliche Solvens, welches jene Stoffe in geringerer Menge gelöst enthält, eine Steigerung seiner spezifischen Leitfähigkeit erfährt, dient andererseits als ein Beweis für die Zulässigkeit der oben durchgeführten Anschauung, dass die organischen — sogenannten indifferenten — Stoffe ebenfalls (abnorme) Elektrolyte repräsentieren, die der Ionenspaltung fähig sind.

Die weitere Prüfung dieser Annahmen ist einer direkten Messung zugänglich; durch die Untersuchung von geeigneten gegenseitigen Lösungen der oben abgehandelten organischen Solvenzien hoffe ich, demnächst diese Seite meiner Studien klären zu können.

Noch ein anderer Umstand sei an dieser Stelle hervorgehoben.

Wir haben gesehen, wie selbst scheinbar leicht zu reinigende Stoffe (z. B. Ester u. s. w.), trotz der Destillation, noch Fremdkörper beigemischt enthalten, und wie sie in mehr oder weniger erheblichem Grade als elektrolytische Lösungen zu betrachten sind. Bedenken wir nun, dass die zahlreichen organischen Reaktionen mit Körpern angestellt werden, deren Reinheit ganz wechselnd ist und oft nur durch die chemische Fabrik garantiert oder auch durch eine einfache Destillation und Siedepunktsbestimmung im Laboratorium nachgeprüft wird, so

werden wir zugeben müssen, dass die Resultate der Synthese, der Isomerisation u. dergl., welche auf der Wechselwirkung oder dem chemischen Verhalten solcher Stoffe basieren, durchaus nicht eindeutig sein können: das Bild des Verlaufs dieser Reaktionen wird ja getrübt erscheinen durch die kleinen Mengen der Fremdstoffe; Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsprodukt und Ausbeute können oft in weitgehendster Weise beeinflusst werden von diesen als Katalysatoren wirkenden Spuren der vernachlässigten Verunreinigungen! Dass diese Bedenken gerechtfertigt erscheinen, wird jeder zugeben, der mit dem genauen Nacharbeiten organischer — selbst klassischer — Reaktionen sich hat befassen müssen. Dürfte es nicht an der Zeit sein, dass auch in organischen Laboratorien mehr Gewicht auf diese Seite der so verdienstvollen Studien organischer Stoffe gelegt wird?

Fassen wir die in diesem Abschnitt gewonnenen Resultate kurz zusammen:

1. Die Gewinnung reiner organischer Individuen gehört zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben der Chemie.

2. Der konstante Siedepunkt einer (chemisch gereinigten) Flüssigkeit ist meist kein ausreichendes Kriterium für ihre Homogenität und Reinheit, daher sind

3. die auf Grund ihrer konstanten Siedepunkte als rein angesehenen Körper in der überwiegenden Mehrzahl noch erheblich verunreinigt.

4. Eine konstant siedende Flüssigkeit kann mit Hilfe parallel ausgeführter Leitfähigkeitsmessungen in Fraktionen von verschiedener „Reinheit“ (d. h. erheblich verschiedenem Leitvermögen) zerlegt werden; andererseits kann bei gleichzeitiger Verwendung der Siedetemperatur und der Leitfähigkeit eine viel weiter geführte Reinigung der Flüssigkeit erzielt werden, als solches bisher in der Laboratoriumspraxis der Fall gewesen ist.

5. Den organischen Körpern (chemischen Individuen) kommt als solchen eine spezifische Leitfähigkeit zu, deren Zahlenwert zur Charakterisierung dieser Individuen verwendet werden sollte.

6. Diese Eigenleitfähigkeit flüssiger organischer Körper ist eine konstitutive Eigenschaft, wie das ja auch für flüssige (geschmolzene) anorganische Verbindungen zutrifft.

7. Im Vergleich mit den meisten anorganischen Körpern (Salzen) sind die absoluten Grössen der Eigenleitfähigkeit organischer Stoffe sehr klein.

8. Die höchsten α -Werte zeigen u. a. Stoffe, welche *OH*-Gruppen

und *CO*-Gruppen enthalten: ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säureamide, Säurebromide.

9. In homologen Reihen kommt dem ersten Glied der grösste Leitfähigkeitswert zu; mit zunehmendem Molekulargewicht, bezw. mit der Einführung von CH_2 -Gruppen nimmt das Leitvermögen ab.

10. Mit wachsender Temperatur wächst auch die spezifische Leitfähigkeit der organischen Solvenzien, — der Temperaturkoeffizient ist für die verschiedenen Körperklassen verschieden.

11. Wenn es gewiss gelingen wird, durch Anwendung besonderer Kautelen die von sämtlichen Forschern bisher beobachteten minimalsten α -Werte noch um einen Betrag nach unten zu verschieben, wie das unter den anorganischen Objekten an dem klassischen Beispiel des Wassers seinerzeit von Kohlrausch gezeigt worden ist, so liegt es — analog wie beim Wasser — ausser Zweifel, dass die tatsächlich vorhandene Leitfähigkeit von reinen indifferenten organischen Körpern einer Selbstionisation dieser Verbindungen zuzuschreiben ist; es ist alsdann der Versuch gemacht worden, unter Verwendung mannigfaltiger Daten und Analogien, mit möglichster Vorsicht eine Antwort auf die Frage nach der Art der Ionen dieser „indifferenten“ organischen Individuen zu erbringen.

12. Ein analytischer Nachweis der Verunreinigungen in organischen Verbindungen ist oft unmöglich; mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung lässt sich — wie aus den obigen Versuchen zur Reindarstellung ohne weiteres ersichtlich ist — ein Nachweis von der Anwesenheit gewisser Verunreinigungen mit Leichtigkeit erbringen; in gleicher Weise lässt sich aus dem Verhalten des α -Wertes einer (organischen) Flüssigkeit entnehmen, ob in derselben zeitliche, durch Licht- und Wärmewirkung, durch den katalytischen Einfluss der Gefässwandungen u. s. w. bedingte Umlagerungen stattgefunden haben.

Dritter Abschnitt.

Dielektrizitätskonstanten der organischen Solvenzien.

A. Zusammenhang zwischen dem Dissociationsvermögen und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe.

Im Jahre 1860 wies Mendelejeff¹⁾ zuerst auf die Bedeutung der Kapillarität (oder der Kohäsion) der Flüssigkeiten hin und hob hervor, dass erstens die Grössen der Molekularkohäsion zur Ermittlung der

¹⁾ Compt. rend. 51, 97 (1860).

Ursachen der chemischen Reaktionen beisteuern können, und zweitens zwischen der Kapillarität (oder der Kohäsion) und den übrigen physikalischen Eigenschaften eine Wechselbeziehung besteht. Beide Annahmen wurden durch Beispiele illustriert, wobei speziell die Beziehungen zwischen den Kapillaritätskoeffizienten und der latenten Verdunstungswärme an der Hand von sieben Flüssigkeiten belegt wurden. Gleichsam einen Spezialfall dieser allgemeinen Annahme bilden die Studien von Obach¹⁾ (1891), welcher durch die Vergleichung sehr zahlreicher Objekte den Nachweis führte, dass zwischen der Dielektrizitätskonstante und der latenten Verdampfungswärme eine direkte Proportionalität besteht; derselbe Forscher machte zugleich auf den Umstand aufmerksam, dass für gewisse Reihen auch der absolute Siedepunkt und das Produkt aus Molekulargewicht und Dielektrizitätsgrösse einander proportional sind, sowie dass das letztere Produkt umgekehrt proportional ist dem Ausdehnungskoeffizienten α_0 (bei 0° und 768 mm).

Machen wir nunmehr die Annahme, dass die zwischen den Atomen wirksamen Kräfte elektrischer Natur sind, und dass die chemischen Reaktionen einen elektrolytischen Charakter haben, so kommen wir mit J. J. Thomson zu dem Schluss, dass Substanzen, die z. B. in flüssigem Wasser, d. h. einem Solvens mit sehr grosser Dielektrizitätskonstante, gelöst sind, praktisch dissociiert sein werden, da die zwischen den Atomen wirkenden elektrischen Kräfte erheblich vermindert sind. Thomson²⁾ und Nernst³⁾ sprechen — unabhängig voneinander und gleichzeitig (1893) — die Ansicht aus, dass die elektrische Dissociation gelöster Stoffe unter sonst gleichen Umständen umso grösser sein wird, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist.

Auf Grund des Dargelegten erscheint es ziemlich selbstverständlich und berechtigt, das Dissociationsvermögen mit sämtlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften in eine Korrelation zu bringen. So hat Crompton⁴⁾ (1897) auf die Proportionalität zwischen dem Associationsgrad des Lösungsmittels und seiner dissociierenden Kraft hingewiesen; Dutoit und Aston⁵⁾ (1898), sowie Dutoit und Fride- rich⁶⁾ haben den Versuch gemacht, darzutun, dass die Grenzwerte der

¹⁾ Phil. Mag. (5) 32, 113 (1891).

²⁾ Phil. Mag. (5) 36, 320 f. (1893).

³⁾ Diese Zeitschr. 13, 531 (1894); Theoretische Chemie (2. Aufl.) 365 (1898).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 925 (1897).

⁵⁾ Compt. rend. 125, 240 (1898).

⁶⁾ Bullet. soc. chim. (3) 19, 321 (1898).

molekularen Leitfähigkeit ein und desselben Elektrolyten in direkter Abhängigkeit von dem Polymerisationsgrad und in umgekehrter Funktion vom Viskositätskoeffizienten des Lösungsmittels stehen. Andererseits hat Brühl¹⁾ (1899) den Zusammenhang zwischen Dissociationsvermögen und Verdampfungswärme, Schmelzwärme und spezifischer Wärme der Solvenzien ziffernmässig dargelegt und durch den Begriff der „Medialenergie“ erweitert. Walden und Centnerszwer²⁾ haben die Grösse der Oberflächenspannung γ oder die gehobene Molekelzahl N (nach Schiff) in Parallelismus gebracht mit der Grösse der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels.

Neben den physikalischen Faktoren ist bereits vor längerer Zeit und von zahlreichen Autoren das Ionisierungsvermögen der Medien auf deren chemischen Charakter zurückgeführt worden³⁾. Es sei nur an Ciamicians und Ostwalds⁴⁾ Anschauungen erinnert (1890): da die Ionenspaltung der Elektrolyte in Lösungen als eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels zu betrachten ist, so lässt sich annehmen, „dass beim Zusammentreffen eines Salzteilchens mit mehreren Wasserteilchen die Sauerstoffatome und die Wasserstoffatome der letztern auf das Kation, bezw. auf das Anion der Salzmolekel eine Anziehung ausüben werden, welche schliesslich die Trennung der Ionen bewirken wird.“ Dass diese Beeinflussung des Elektrolyten durch das Lösungsmittel zurückzuführen ist vornehmlich auf disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwertiger Atome des Lösungsmittels, bezw. dass „nur solche Medien gute Dielektrika und Dissociatoren sein können, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen“, hat Brühl⁵⁾ in bestimmter Weise dargelegt.

Demgegenüber habe ich⁶⁾ wiederholt darauf hingewiesen, dass eine massgebende Rolle auch dem gelösten Stoff zukommt. d. h. dass dessen Typus und Natur — ob binär, ternär u. s. w., ob polyvalente Atome enthaltend u. s. w. — mitbestimmend ist für die dissociierende Kraft eines Ionisierungsmittels.

Der dargelegte Zusammenhang zwischen der dissociierenden Kraft des Mediums und dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften

¹⁾ Diese Zeitschr. **27**, 319 (1898); **30**, 42 (1899).

²⁾ Diese Zeitschr. **39**, 563 (1902).

³⁾ Vergl. die Literaturzusammenstellung von Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **30**, 182 (1902), sowie Biltz, Diese Zeitschr. **40**, 214ff. (1902); F. Kohlrausch, Chemisches Centralbl. 1902, II, 177; 1903, I, 1111.

⁴⁾ Diese Zeitschr. **6**, 403 (1890).

⁵⁾ Diese Zeitschr. **18**, 514 (1895); **27**, 321 (1898); **30**, 1 (1899).

⁶⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 223 (1900); Diese Zeitschr. **43**, 398 (1903).

ist wiederholt auf seine Gültigkeit für verschiedene Solvenzien geprüft worden (Cattaneo, Kahlenberg-Lincoln, Euler, Tolloczko, Walden, Jones, Abegg, Carrara, Centnerszwer, Schlundt, Coffetti u. a.)¹⁾. Hierbei hat sich ergeben, dass keine der sämtlichen genannten (physikalischen und chemischen) Eigenschaften an sich ein untrügliches Kriterium für die dissociierende Kraft eines Mediums repräsentiert, da zweifellos die Gesamtheit aller Eigenschaften massgebend ist; den besten Anschluss in qualitativer Beziehung dürften noch die Dielektrizitätskonstanten erweisen.

Dass noch zahlreiche andere physikalische Eigenschaften einen Parallelismus mit den Dielektrizitätskonstanten, bezw. mit der dissociierenden Kraft des Mediums aufweisen, kann durch die in nachstehender Tabelle gegebenen Zusammenstellung dargetan werden. Die beiden Kolonnen I und II enthalten für die vorangesetzten Solvenzien die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten und latenten Verdampfungswärmen; in der Kolonne III folgen die Daten für die van der Waalssche Konstante a , in der IV. das Molekularvolumen v bei der Siedetemperatur, in Kolonne V der kritische Druck π und schliesslich VI die absolute Wärmeleitungsfähigkeit K . Beim Durchmustern der Kolonnen erkennen wir unschwer, dass

1. in homologen Reihen — mit abnehmender Dielektrizitätskonstante (bezw. latenter Verdampfungswärme) auch die absolute Wärmeleitungsfähigkeit K und der kritische Druck π abnehmen, wogegen die van der Waalssche Konstante a und das Molekularvolumen v zunehmen, hierbei haben durchweg die ersten Repräsentanten jeder Reihe die höchsten Werte für die Dielektrizitätskonstante, latente Verdampfungs-

¹⁾ Cattaneo, Wied. Beibl. 20, 209 (1896). — Carrara, Gazz. chim. 24, II, 504. 534 (1894). — Carrara und Levi, Gazz. chim. 32, 36 (1902). — Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 353 (1899). — Kahlenberg und Lincoln, Journ. Phys. Chem. 3, 13 ff. (1899). — Lincoln, Journ. Phys. Chem. 3, 491 (1899). — Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 5, 382 (1901). — Euler, Diese Zeitschr. 28, 624 (1899). — Tolloczko, Diese Zeitschr. 30, 709 (1899). — Jones, Diese Zeitschr. 31, 140 (1899). — Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 25, 222 (1900); 29, 391 (1902). — Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 558 (1902). — Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 219 (1902). — Schlundt, Journ. Phys. Chem. 5, 503 (1901). — Kahlenberg und Schlundt, Journ. Phys. Chem. 6, 447 (1902). — Patten, Journ. Phys. Chem. 6, 554 (1902); 7, 153 (1903). — Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28, 329 (1902). — Coffetti, Gazz. chim. 33, I, 53 (1903). — Cohen und Lobry de Bruyn, K. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1903. 551. — Kahlenberg und Ruhoff, Journ. Phys. Chem. 7, 254 (1903).

	I ¹⁾	II ²⁾	III ³⁾	IV ⁴⁾	V ⁵⁾	VI ⁶⁾
	Dielektrizitätskonstante	Latente Verdampfungswärme	van der Waals' Konstante a	Molekularvolumen v bei der Siedetemperatur	Kritischer Druck π in Atmosph.	Absolute Wärmeleitfähigkeit k
Wasser	81.7	536.5	5.77	18.9	200	0.154
Methylalkohol	32.5	267.5	9.53	42.8	79	0.0495
Äthylalkohol	21.7	205	15.22	62.3	62.8	0.0423
Propylalkohol	12.3	164	16.32	81.3	50.2	0.0373
Ameisensäure	57.0	103.7	—	41.1	—	0.0648
Essigsäure	6.5	89.8	17.60	63.8	57.1	0.0472
Ammoniak	16	329	4.01	29.2	115	—
Methylamin, H_2NCH_3	<10.5	—	7.40	—	72	—
Äthylamin, $H_2NC_2H_5$	6.17	—	9.44	—	66	—
<i>i</i> -Propylamin, $H_2NC_3H_7$	5.45	—	13.7	85.6 (normal)	50	—
Schwefeldioxyd	14	92.5	6.61	43.9	79	—
Aceton, CH_3COCH_3	20.7	125.3	—	77.1	60	—
Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$	17.8	—	11.96	—	—	—
Ameisensäuremethylester	8.87	116.1	11.38	62.7	59.25	—
Ameisensäureäthylester	8.27	99.3	15.68	84.7	46.83	0.0378
Essigsäureäthylester	5.85	86.7	20.47	106.0	38.00	0.0348
Benzol	2.26	93.5	18.36	96.2	47.9	0.0333
Toluol	2.31	83.6	24.08	118.3	41.6	0.0307
Äther	4.36	84.5	17.44	106.4	35.61	0.0303
Chloroform	4.95	58.5	14.71	84.5	55.0	0.0288
Tetrachlormethan	2.18	46.35	19.20	103.7	45.0	0.0252
Zinntetrachlorid	3.2	30.53	26.94	131.1	37.0	—

wärme, kritischen Druck und absolute Wärmeleitung, die kleinsten für a und v ;

dass 2. Medien mit einer hohen Dielektrizitätskonstante (d. h. im allgemeinen mit hoher dissociierender Kraft) einen kleinen Wert für a und v , dagegen grosse Werte für π und K aufweisen;

3. schlechte Ionisatoren (mit kleiner Dielektrizitätskonstante) eine geringe absolute Wärmeleitungsfähigkeit K und einen geringen Wert

¹⁾ Die Dielektrizitätskonstanten sind entnommen worden: Drude, Diese Zeitschr. 23, 308 (1897); Schlundt, Journ. Phys. Chem. 5, 503 (1901). — Vergl. auch Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 561 (1902).

²⁾ Vergl. die Tabellen von Landolt-Börnstein (siehe auch Walden und Centnerszwer, loc. cit.).

³⁾ Guye und Friderich, Arch. des scienc. phys. (Genève) 9, 22 ff. (1900).

⁴⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 376 (1891) — J. Traube, Drudes Ann. 8, 300 (1902).

⁵⁾ und ⁶⁾ Tabellen von Landolt-Börnstein, S. 84 ff. und 373 ff. (1894).

für π , dagegen eine grosse Konstante a und ein grosses Molekularvolumen v besitzen, und

4. wie zwischen Dielektrizitätskonstanten und latenten Verdampfungswärmen, so auch zwischen den Werten für a und r , bzw. π und K keine strenge Proportionalität herrscht.

Ganz allgemein können wir sagen, dass jede (physikalische und chemische Eigenschaft von ausgeprägt konstitutivem Charakter massgebend ist für die dissociierende Kraft eines Lösungsmittels, wobei die letztere mitbedingt wird durch den Typus des gelösten Stoffes und die Natur seiner Konstituenten.

B. Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten.

Methode. Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde die von Drude¹⁾ ausgearbeitete Methode in ihrer neuesten verbesserten (mit einem Tesla-Transformator versehenen) Gestalt benutzt. Zur Verwendung kamen zwei von Drude angegebene Gefässe, deren eines ohne Platten, das andere mit Platten ausgestattet war; das erstere diente hauptsächlich zur Ermittlung der grossen Konstanten, während das mit Plattenelektroden versehene Gefäss für Flüssigkeiten diente, deren Dielektrizitätskonstanten von 2 bis 20 schwankten. Mit Hilfe der von Drude genau untersuchten Flüssigkeiten, bzw. der Gemische von Aceton + Benzol und Aceton + Wasser, wurde die Brücke ausgewertet; die derart ermittelten Werte — für jede Gefässform getrennt — wurden in ein Koordinatensystem eingetragen, indem als Ordinaten die von Drude gegebenen Werte für die Dielektrizitätskonstanten, als Abscissen die (aus je zehn einzelnen Beobachtungen resultierenden) Brückenablesungen eingezeichnet wurden: die resultierenden zwei Kurven dienten nunmehr zur Ablesung der Dielektrizitätskonstanten der zu untersuchenden Objekte, wobei auch hier die Mittelwerte aus mindestens zehn Einzelablesungen, gewöhnlich in zwei zeitlich getrennten Versuchsreihen erhalten, zur Benutzung kamen²⁾.

Die Versuchstemperatur betrug ca. 20°.

Die zu untersuchenden Objekte wurden stets frisch abdestilliert und gewöhnlich gleichzeitig auf ihre spezifische Leitfähigkeit geprüft. Im nachstehenden wird die Dielektrizitätskonstante (D. K.) mit ϵ

¹⁾ Diese Zeitschr. 40, 635 (1902); vergl. Diese Zeitschr. 23, 267. 285. 287 (1897).

²⁾ Herrn stud. chem. A. Wessel, welcher mich bei der Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten erfolgreich unterstützt hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

bezeichnet; Sdp. bedeutet den Siedepunkt, κ_{25} = spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm bei 25°.

Erste Gruppe der untersuchten Objekte: **Säuren und Säureanhydride.**

1. Thioessigsäure, CH_3COSH .

Sdp. 97—99°; spezifische Leitfähigkeit bei 25°: $\kappa_{25} = 2.7 \cdot 10^{-6}$.

Die Dielektrizitätskonstante betrug $\epsilon = 12.8$.

2. Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \rangle O$.

Sdp. 136—137°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 1.17 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 17.9$.

3. Isobuttersäureanhydrid, $[(CH_3)_2CHCO]O$.

Fraktion 184° bei 756 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.16 \cdot 10^{-6}$.

$\epsilon = 13.6$.

4. Maleinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHCO \\ CHCO \end{matrix} \rangle O$.

Im luftleeren Raum destilliert; 8 Jahre altes Präparat, schmilzt klar. Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{20} = 1.19 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante bei 60° $\epsilon = 50.0$.

5. Citrakonsäureanhydrid, $\begin{matrix} C(CH_3).CO \\ CH.CO \end{matrix} \rangle O$.

Frisch destilliert; Sdp. 209—211° (unkorrigiert) bei 768 mm. Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 1.05 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante bei 20° $\epsilon = 39.5$.

Zweite Gruppe: **Säurechloride und Säurebromide.**

6. Acetylchlorid, CH_3COCl .

Sdp. 53°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.953 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 15.5$.

Nach Drude¹⁾ ist $\epsilon_{18} = 15.4$, nach Thwing²⁾ dagegen $\epsilon_{15} = 25.3$.

7. Acetylbromid, CH_3COBr .

Sdp. 76.2—76.5° bei 762 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 2.38 \cdot 10^{-6}$.

$\epsilon = 16.2$.

8. Bromacetylbromid, $CH_2BrCOBr$.

Sdp. 150.0—150.2° bei 763 mm.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 12.4$.

¹⁾ Diese Zeitschr. **23**, 308 ff. (1897).

²⁾ Diese Zeitschr. **14**, 293 (1894).

Dritte Gruppe: Säureamide.

9. Formamid, $HCONH_2$.

Durch Destillation im luftverdünnten Raume und nachheriges Ausfrieren gereinigt. Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 295 \cdot 10^{-5}$.

Die Dielektrizitätskonstante (Ablesung undeutlich) ist sehr gross, liegt oberhalb des Wertes für Wasser; D. K. = > 84.

Um zu prüfen, wie die durch die Leitfähigkeit nachweisbaren Beimengungen auf die D. K. rückwirken, wurde die besonders gereinigte Fraktion (siehe oben) untersucht.

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 4.7 \cdot 10^{-6}$; die Dielektrizitätskonstante ergab sich praktisch als identisch mit der am weniger reinen Präparat beobachteten Grösse: D. K. = > 84.

10. Acetamid, CH_3CONH_2 .

Sdp. 221° bei 748 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{20} = 300 \cdot 10^{-5}$.

Die Dielektrizitätskonstante betrug nahe am Schmelzpunkt (ca. 83°) D. K. = 59.1; im erstarrten Zustande (bei ca. 20°) D. K. = 4.0.

Zum Vergleich wurde das durch umständliche Fraktionierung gereinigte (siehe oben) Präparat untersucht.

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{20} = 28 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante im überschmolzenen Zustande (bei 77°) D. K. = 59.2.

Nebenbei sei bemerkt, dass überhaupt die Säureamide (bezw. -anilide) eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen; so kommt nach Augustin¹⁾

dem Formanilid, $HCONHC_6H_5$, geschmolzen D. K. = 20.5,

dem Acetanilid, $CH_3CONHC_6H_5$ „ D. K. = 19.5 zu.

Vierte Gruppe: Ester.

11. Chlorameisensäureester, $ClCOOC_2H_5$.

Sdp. 94.0—94.5° bei 764 mm.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 11.0$.

12. Cyanessigsäuremethylester, $CH_2CNCOOCH_3$.

Sdp. 199—200° bei 755 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.449 \cdot 10^{-6}$.

$\epsilon = 28.8$.

13. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2CN.COOC_2H_5$.

Sdp. 106—107° bei ca. 20 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.69 \cdot 10^{-6}$.

$\epsilon_{20} = 26.2$.

Nach Drude (loc. cit.) ist $\epsilon_{18} = 26.7$.

14. Benzoylessigsäureäthylester, $C_6H_5COCH_2.COOC_2H_5$.

Sdp. 185—186° bei ca. 40 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.994 \cdot 10^{-7}$.

(Absorption!), undeutliche Ablesung: $\epsilon_{20} = 9.2$.

Nach Drude (loc. cit.) ist $\epsilon = 11?$ resp. 14.3.

¹⁾ Dissertation, Leipzig 1898.

15. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$.Sdp. 180—182° bei 751 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.119 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 10.3$.16. l-Äpfelsäuredimethylester, $\begin{matrix} CH(OH).COOC_2H_5 \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix}$.Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.545 \cdot 10^{-6}$. $\epsilon_{20} = 9.3$.Nach Drude ist für den inaktiven Ester $\epsilon_{18} = 10.0$.17. Salpetersäureäthylester, $NO_2.O.C_2H_5$.Sdp. 87.1°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_0 = 0.44 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{30} = 19.4$.Drude (loc. cit.) ermittelte für 17° $\epsilon = 19.6$, während Thwing (loc. cit.) den Wert $\epsilon_{18} = 17.7$ gibt.18. Schwefelsäuredimethylester, $SO_2 \begin{matrix} \leftarrow OCH_3 \\ \leftarrow OCH_3 \end{matrix}$.Sdp. 92—95° bei 25—29 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.343 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 46.5^1$.19. Borsäuremethylester, $B(OCH_3)_3$.

Kahlbaumsches Präparat; direkt gemessen.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 8.0$.

Fünfte Gruppe: Aldehyde.

20. Paraldehyd, $(CH_3COH)_3$.

Sdp. 121—122°.

Dielektrizitätskonstante (nicht scharfe Ablesung) $\epsilon_{20} = 11.8$.Der gewöhnliche Acetaldehyd, CH_3COH , hat nach Drude (loc. cit.) $\epsilon_{21} = 21.1$; die Polymerisation hat daher im vorliegenden Falle eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante (und der dissociierenden Kraft) bewirkt.21. Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)COH$.Frisch destilliert; Sdp. 92—93.5° bei 22—24 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.16 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{30} = 13.9$.Drude (loc. cit.) bestimmte an seinem Präparat bei 18° $\epsilon = 17.9$; während Thwing (loc. cit.) einen noch höhern Wert gibt: $\epsilon_{15} = 19.21$.22. Anisaldehyd, $p-CH_3O.C_6H_4.CHO$.Sdp. 247—248° im Durchschnitt bei 754 mm; spezifische Leitfähigkeit der Probe $\kappa_{25} = 0.12 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante schwer bestimmbar (Absorption): $\epsilon = 15.5$.¹⁾ Die dissociierende Kraft dieses Esters ist von mir (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 29, 388. 1902) bereits charakterisiert worden.

Sechste Gruppe: Äther und Ketone.

23. Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$.Sdp. 35—36.5°; spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = < 1 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 6.2$.Für das homologe Diäthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, bestimmte Augustin (loc. cit.) $\epsilon = 7.2$; für Diallylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, aber $\epsilon = 4.9$.24. Methylal, $CH_2 \begin{matrix} \swarrow OCH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$.

Sdp. 41.3—41.8° bei 753 mm.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 2.7$.25. Aceton, CH_3COCH_3 .Sdp. 56.3°; spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 0.321 \cdot 10^{-6}$.

Die Dielektrizitätskonstante des Acetons wurde sowohl zu Anfang der ganzen Versuchsreihe, als auch am Schluss derselben, mit verschiedenen Präparaten bestimmt und schwankte zwischen 20.5 und 20.7 bis 20.8.

Nach Drude (loc. cit.) ist $\epsilon_{17} = 20.7$, nach Thwing (loc. cit.) 21.8, nach Augustin (loc. cit.) 21.9.

26. Mesityloxyd,

Sdp. 130.0—130.5° bei 759 mm.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 15.1$.27. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$.Sdp. 137—139.5° bei 757 mm. (Das Präparat hatte längere Zeit gestanden. Spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 2.2 \cdot 10^{-5}$.)Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 25.1$.Drude (loc. cit.) ermittelte den Wert $\epsilon_{22} = 26.0$.

Siebente Gruppe: Nitrile.

28. Acetonitril, CH_3CN .Kahlbaumsches Präparat; mit Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert.Sdp. 81.0—81.2° bei 752 mm; spezifische Leitfähigkeit $\alpha_{25} = 0.509 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 35.8^1$.Schlundt²⁾ bestimmte den Wert $\epsilon_{21} = 36.4$.29. Propionitril, C_2H_5CN .Kahlbaumsches Präparat; mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und fraktioniert.Sdp. 98°; spezifische Leitfähigkeit der Probe $\alpha_{25} = 0.149 \cdot 10^{-6}$.Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 27.2^1$.Schlundt (loc. cit.) gibt $\epsilon_{23} = 26.5$, Augustin (loc. cit.) $\epsilon = 26.8$.¹⁾ Wurde seinerzeit von Walden und Centnerszwer (Bull. de l'Acad. Imp. de St. Pétersb. 5, 15) im März 1901 auf 40, resp. 30 geschätzt.²⁾ Journ. Phys. Chem. 5, 503ff. (1901).

30. Glykolsäurenitril, Formaldehydcyanhydrin, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \\ \text{H} \end{array}$

Kahlbaumsches Präparat, im Vakuum fraktioniert, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und wiederholt im luftverdünnten Raum destilliert.

Sdp. $105\text{--}106^\circ$ im Durchschnitt bei ca. 14 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.84 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 67.9$.

 31. Milchsäurenitril, Aldehydcyanhydrin, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \\ \text{H} \end{array}$

Kahlbaumsches Präparat; wie unter 29. gereinigt.

Sdp. $83\text{--}90^\circ$ bei 12–20 mm Druck; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.494 \cdot 10^{-5}$.

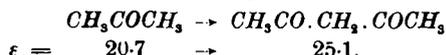
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 37.7$.

 32. Acetylmilchsäurenitril, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \text{---} \text{OCCCH}_3 \\ \text{CN} \\ \text{H} \end{array}$

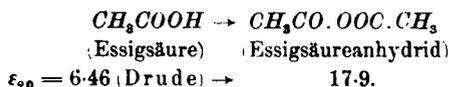
Aus 30. durch Einwirkung von Acetylchlorid gewonnen, gewaschen, getrocknet. Sdp. $171\text{--}172^\circ$ im Durchschnitt bei 746 mm.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 18.9$.

Diese Verbindung wurde dargestellt, um die Wirkung der Acetylgruppe auf ϵ in der vorigen Verbindung zu verfolgen: es ergibt sich, dass bei der Einführung der Gruppe CH_3CO im Aceton, d. h. bei der Überführung des Acetons in Acetylaceton die Dielektrizitätskonstante ansteigt:

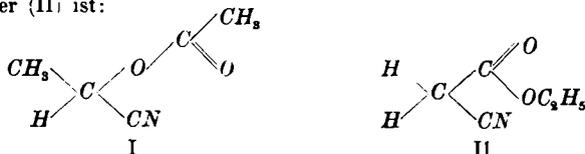


Das Gleiche beobachten wir beim Übergang:



Im Falle 30. zu 31. tritt dagegen eine erhebliche Abnahme der Dielektrizitätskonstante ein.

Es sei noch erwähnt, dass Acetylmilchsäurenitril (I) isomer mit Cyanessigsäureäthylester (II) ist:



Die Konfiguration I besitzt eine erheblich kleinere Dielektrizitätskonstante, $\epsilon = 16.9$ (Tabelle 31), als die Konfiguration II, welche den Wert $\epsilon = 26.2$ (Tabelle 13) besitzt.

 33. Bernsteinsäurenitril, Äthylencyanid, $\begin{array}{l} (\text{CH}_2\text{CN}) \\ (\text{CH}_2\text{CN}) \end{array}$

Kahlbaumsches Präparat; fraktioniert. Sdp. $141\text{--}142^\circ$ bei 15 mm Druck. Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{27} = 0.564 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante im überschmolzenen Zustande ($t = \text{ca. } 58^\circ$) $\epsilon = 57.3$. Schlundt (loc. cit.) gibt für $t = 60 \pm 1$ den Wert $\epsilon = 61.2$ an.

34. Benzyleyanid, $C_6H_5CH_2CN$.

Mehrmals fraktioniert. Sdp. 135—139° bei 40—45 mm.

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.416 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 16.7$.

Für denselben Körper gibt Drude (loc. cit.) $\epsilon = 15.0$ und Schlundt (loc. cit.) $\epsilon = 14.9$ an.

Achte Gruppe: **Rhodanide und Senföle.**35. Methylrhodanid, CH_3CNS .

Kahlbaumsches Präparat; mit entwässertem $CuSO_4$ getrocknet und fraktioniert.

Sdp. 130—131° bei 753 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.146 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 35.9$.

36. Methylsenföl, CH_3NCS .

Kahlbaumsches Präparat; fraktioniert, destilliert. Sdp. 119—120°.

Spezifische Leitfähigkeit im überschnmolzenen Zustande (bei $t \sim 42^\circ$) $\kappa = 0.434 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante, ebenfalls im flüssigen Zustande ($t \sim 37^\circ$) $\epsilon = 19.7$.

37. Äthylrhodanid, C_2H_5CNS .

Wie 34. gereinigt; Sdp. 143—144°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.262 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 26.5$.

38. Äthylsenföl, C_2H_5NCS .

Sdp. 131—132.5°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.605 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 19.4$.

Die Senföle haben daher erheblich kleinere Konstanten als die normalen Rhodanide.

39. Phenylsenföl, C_6H_5NCS .

Kahlbaumsches Präparat; mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert; Sdp. 222° im Durchschnitt bei 754 mm; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.18 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 11.0$.

Neunte Gruppe: **Nitro- und Nitroverbindungen.**40. Nitromethan, CH_3NO_2 .

Kahlbaumsches Präparat; mit $CaCl_2$ getrocknet; Sdp. 101.1° bei 757 mm.

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.162 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 38.2$.

Schlundt (loc. cit.) ermittelte an seinem Präparat $\epsilon_{18} = 40.4$, während Thwing (loc. cit.) einen noch höhern Wert fand: $\kappa_{15} = 56.36$.

41. Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$.

Kahlbaums Präparat, gelblich, von stechendem Geruch; nach der Behandlung mit CaO und Filtration wurde es an der Luft destilliert; Sdp. 125.0—125.5° bei 746 mm; das Destillat wurde mit einem Strom getrockneten CO_2 -Gases behandelt. Hiernach erstarrte das Produkt beim Abkühlen zu schneeweissen Kristallen, deren Schmelzpunkt + 13.8° betrug. Spezifische Leitfähigkeit bei 25° $\kappa_{25} = < 1 \cdot 10^{-8}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{30} = < 2.2$.

42. Nitrosodimethylin, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > N-NO$.

Sdp. 149—150°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 5.735 \cdot 10^{-5}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{30} = 53.3$.

43. Äthylaldoxim, Acetaldoxim, $CH_3CH.NOH$.

Mercksches Präparat, stellt das Gemisch beider Raumisomeren dar, die nicht weiter getrennt wurden; durch fraktionierte Destillation gereinigt. Sdp. 114—115° bei 749 mm.

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} < 1 \cdot 10^{-6}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{25} = 3.4$.

Zehnte Gruppe: Metallorganische und anorganische Verbindungen.

44. Quecksilberdiäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$.

Da die Metallalkyle durch relativ grosse Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, so bot es einiges Interesse, einen typischen Repräsentanten dieser Klasse auch auf die Dielektrizitätskonstante zu prüfen.

Sdp. 159°¹⁾.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{30} = 2.1$.

45. Sulfurylchlorid, S_2Cl_2 .

Sdp. 70—71°; spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{25} = 0.8 \cdot 10^{-7}$.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{25} = 8.5$.

Schlundt (loc. cit.) ermittelte den Wert $\epsilon_{25} = 9.15$.

46. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 .

Sdp. 117.0° bei 764 mm.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{30} = 2.6$.

Nach Hittorf²⁾ ist Chromylchlorid Nichtleiter des Stromes.

¹⁾ Hierbei sei daran erinnert, dass nach Bleekrode (Phil. Mag (5) 5, 388. 1878) die organometallischen Verbindungen Nichtleiter sind, ebenfalls sprach Bartoli (Wied. Beibl. 11, 161. 1887) sie als Isolatoren an; nach Moissan (Compt. rend. 136, 591. 1903) leiten die Metallhydrüre der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht den elektrischen Strom.

²⁾ Pogg. Ann. 106, 566. 1859.

47. Arsenrichlorid, $AsCl_3$.

Ein Präparat, dessen Reinigung und Leitfähigkeit von mir¹⁾ bereits beschrieben ist.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 12.8$.

Nach Schlundt (loc. cit.) ist $\epsilon_{21} = 12.35$.

48. Arsentribromid²⁾, $AsBr_3$.

Dielektrizitätskonstante: überschmolzen (bei $t \sim 35^\circ$) $\epsilon = 9.3$,
in festem Zustande (bei $t \sim 20^\circ$) $\epsilon = 3.4$.

Die unter 45., 47. und 48. erwähnten Stoffe sind von mir¹⁾ als Ionisierungsmittel erkannt worden²⁾ und boten daher ein mehrfaches Interesse dar. In gleicher Weise habe ich³⁾ die hohe dissozierende Kraft der Schwefelsäure untersucht; durch vorläufige Versuche sollte nun auch ihre Dielektrizitätskonstante approximativ bestimmt werden.

49. Schwefelsäure, H_2SO_4 .

Käuflich. Nicht ganz wasserfrei. Spezifisches Gewicht 1.85.

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} > 84$ (oberhalb der D. K. des Wassers).

Tabellarische Übersicht der ermittelten Werte.

Name der Substanz	D. K. bei 20°	frühere Werte
1. Thioessigsäure, CH_3COSH	12.8	—
2. Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	17.9	—
3. Isobuttersäureanhydrid, $(C_4H_7CO)_2O$	18.6	—
4. Maleinsäureanhydrid $(CHCO)_2O$	50.0	—
5. Citrakonsäureanhydrid, $\begin{matrix} C(CH_3)CO \\ \\ CHCO \end{matrix} > O$	39.5	—
6. Acetylchlorid, CH_3COCl	15.5	15.4 25.3
7. Acetylbromid, CH_3COBr	16.2	—
8. Bromacetylbromid, $CH_2BrCOBr$	12.4	—
9. Formamid, $HCONH_2$	> 84	—
10. Acetamid, CH_3CONH_2 , überschmolzen (77°)	59.2	—
fest	4.0	—
11. Chlorameisensäureester, $ClCOOC_2H_5$	11.0	—
12. Cyanessigsäuremethylester, $CH_3CNCOOCH_3$	28.8	—
13. Cyanessigsäureäthylester, $CH_3CNCOOC_2H_5$	26.2	26.7
14. Benzoylessigsäureäthylester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	9.2	11
15. Malonsäuredimethylester, $CH_2(COOCH_3)_2$	10.3	—
16. l-Äpfelsäurediäthylester, $CHOH.COOC_2H_5$	9.3	10.0
17. Salpetersäureäthylester, $NO_2.OC_2H_5$	19.4	19.6 17.7
18. Schwefelsäuredimethylester, $SO_3(OCH_3)_2$	46.5	—
19. Borsäuremethylester, $B(OCH_3)_3$	8.0	—
20. Paraldehyd, $(CH_2COH)_3$	11.8	—
21. Salicylaldehyd, $C_6H_4OH.COH$	13.9	17.9 19.2
22. Anisaldehyd, $C_6H_4OCH_3.COH$	15.5	—

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 25, 214 ff. (1900); Diese Zeitschr. 43, 409. 419. 423 ff. (1903).

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 29, 380. 383 ff. (1902).

Name der Substanz	D. K. bei 20°	frühere Werte
23. Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$	6.2	—
24. Methylal, $CH_3(OCH_3)_2$	2.7	—
25. Aceton, CH_3COCH_3	20.7	20.7 21.9
26. Mesityloxyd,	15.1	—
27. Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	25.1	26.0
28. Acetonitril, CH_3CN	35.8	36.4
29. Propionitril, C_2H_5CN	27.2	26.5 26.8
30. Glykolsäurenitril, $CH(OH)HCN$	67.9	—
31. Milchsäurenitril, $CH_2CHOHCN$	37.7	—
32. Acetylmilchsäurenitril, $CH_2CH(OCOCH_3)CN$	18.9	—
33. Bernsteinsäurenitril, $(CH_2CN)_2$ bei 58°	57.3	61.2
34. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	16.7	15.0 14.9
35. Methylrhodanid, CH_3CNS	35.9	—
36. Methylsenföl, CH_3NCS , bei 37°	19.7	—
37. Äthylrhodanid, C_2H_5CNS	26.5	—
38. Äthylsenföl, C_2H_5NCS	19.4	—
39. Phenylsenföl, C_6H_5NCS	11.0	—
40. Nitromethan, CH_3NO_2	38.2	40.4 56.36
41. Tetrannitromethan, $C(NO_2)_4$	< 2.2	—
42. Nitrosodimethylin, $(CH_3)_2N-NO$	53.3	—
43. Äthylaldoxim, CH_3CHNOH	3.4	—
44. Quecksilberdiäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$	2.1	—
45. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	8.5	9.1
46. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2	2.6	—
47. Arsenrichlorid, $AsCl_3$	12.8	12.4
48. Arsentribromid, $AsBr_3$, bei 35° fest	9.3	—
	3.4	—
49. Schwefelsäure, H_2SO_4	> 84	—

C. Diskussion der Resultate.

I. In erster Reihe wollen wir die Frage diskutieren, wie die chemische Konstitution — Natur der Elemente und Gruppen — auf die Dielektrizitätskonstante sich überträgt.

Vergleichen wir 1. die Säureanhydride (Tabelle 2 und 3) mit den entsprechenden Säuren:

Essigsäureanhydrid D. K. = 17.9; Essigsäure D. K. = 6.46 (Drude), $\Delta = 11.44$
 Isobuttersäureanhydrid D. K. = 13.6; Isobuttersäure D. K. = 2.6 (Drude), $\Delta = 11.0$.

Der Ersatz des HO-Wasserstoffs der freien Säuren durch die Acetyl- und Isobutylgruppe steigert also die Dielektrizitätskonstante um einen erheblichen Betrag ($\Delta =$ rund 11).

2. Die Nebeneinanderstellung der freien Säuren und der entsprechenden (Tabellen 6, 7, 8) Säurechloride (-bromide) zeigt, dass der Ersatz der HO-Gruppe durch Halogen ebenfalls eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante bewirkt: CH_3COOH , D. K. = 6.46, Acetylchlorid CH_3COCl , D. K. = 16.2, also eine Zunahme $\Delta =$ ca. 10.

3. Wird in den freien Säuren die Hydroxylgruppe durch die

Amidogruppe substituiert, so weisen die Säureamide (Tabellen 9 u. 10) eine erheblich gesteigerte Dielektrizitätskonstante auf:

$HCOOH$	57.0 (Drude)	Formamid, $HCONH_2$	> 84
CH_3COOH	6.46 (Drude)	Acetamid, CH_3CONH_2	59.2

Beim Übergang von den freien Säuren zu den Säurechloriden (-bromiden), -anhydriden und -amiden tritt eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante ein, wobei die höchsten Werte für die D.K. den **Amiden** zukommen, und zwar fallen die Werte in die Reihenfolge: Säureamid > als Säureanhydrid > als Säurechlorid > als freie Säure; z. B.:

Essigsäureamid	>	Essigsäureanhydrid	>	Essigsäurechlorid	>	Essigsäure
D. K. = 59.2	>	17.9	>	15.5	>	6.46

4. Während die Kohlenwasserstoffe¹⁾ eine ganz geringe Dielektrizitätskonstante besitzen, ruft der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die *OH*-Gruppe — beim Übergang zu den Alkoholen — ein sehr starkes Anwachsen der Konstante hervor. Substituieren wir nunmehr die Hydroxylgruppe der Alkohole durch die Radikale Cyan, Rhodan, Isosulfocyan, sowie durch die Nitrogruppe, so gelangen wir zu folgenden Ergebnissen:

	D. K.
a. Methylalkohol, CH_3OH	32.5 (Drude)
Äthylalkohol, C_2H_5OH	21.7 (Drude)
b. Acetonitril (Methylcyanid), CH_3CN	35.8
Propionitril (Äthylcyanid), C_2H_5CN	27.2
c. Methylrhodanid, CH_3CNS	35.9
Äthylrhodanid, C_2H_5CNS	26.5
d. Methylsenfö, CH_3NCS	19.7
Äthylsenfö, C_2H_5NCS	19.4
e. Nitromethan, CH_3NO_2	38.2
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	29.5 (Schlundt)
	25.7 (Augustin).

Wir erkennen, dass die Cyan-, Sulfocyan- (Rhodan-) und Nitrogruppe stärker dielektrisierend wirken als die Hydroxylgruppe, während die Isosulfocyangruppe schwächer wirkt; hierbei fällt es auf, dass das Cyanradikal in seinem Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante praktisch identisch ist mit dem Sulfocyanradikal. Die Reihenfolge der verstärkenden Wirkung der genannten Gruppen ist:

NO_2	>	$CN = CNS$	>	OH	>	NCS
Nitro	>	Cyan = Rhodan	>	Hydroxyl	>	Isosulfocyan,

z. B.:	CH_3NO_2	>	$CH_3CN = CH_3CNS$	>	CH_3OH	>	CH_3NCS
D. K. =	38.2	>	35.8 = 35.9	>	32.5	>	19.7.

¹⁾ Vergl. z. B. Nernst, Diese Zeitschr. 14, 659 (1894).

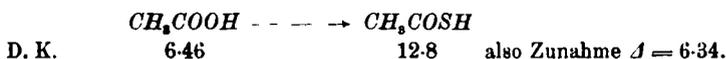
5. Wenn wir nunmehr die Nitrokohlenwasserstoffe mit den Salpetersäureestern vergleichen, so ergibt sich, dass bei direkter Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (in den Körpern $>C-NO_2$) die Dielektrizitätskonstante grösser ist:

D. K.		D. K.
CH_3NO_2 38.2	Salpetersäuremethylester, CH_3O-NO_2	23.5 (Schlundt)
$C_2H_5NO_2$ 29.5 (Schlundt)	Salpetersäureäthylester, $C_2H_5ONO_2$	18.3 (Schlundt) 19.6 (Drude).

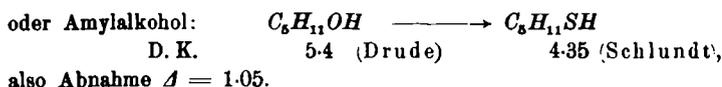
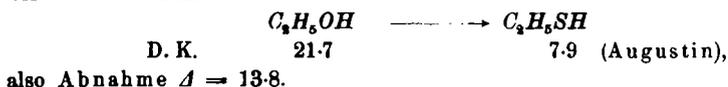
Diese besondere Wirkung der NO_2 -Gruppe bleibt aber nur so lange bestehen, als am Kohlenstoff (oder in der unmittelbaren Nähe der NO_2 -Gruppe) ein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist: das Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ hat eine ganz geringe Dielektrizitätskonstante D. K. = $< 2.2'$.

6. Eigentümlich ist das Verhalten der Schwefelverbindungen.

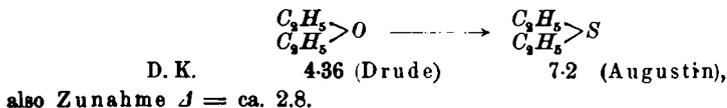
Während beim Ersatz der OH -Gruppe durch die SH -Gruppe in dem Essigsäureskelett ein Anwachsen der Dielektrizitätskonstante resultiert:



bewirkt die gleiche Substitution in der Alkoholmolekel eine bedeutende Abnahme:



In dem Äthertypus bewirkt der Ersatz des Sauerstoffatoms durch das Schwefelatom wiederum eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante:



Wenn wir das über den Einfluss der Natur der Elemente und Gruppen Dargelegte kurz resumieren sollen, so können wir sagen, dass in erster Reihe mehrwertige Elemente — Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel — die Dielektrizitätskonstanten beeinflussen, bezw. dass die Einführung von OH -, CN -, CO -, CNS -, $CONH_2$ - und NO_2 -Gruppen diese Konstanten zu erhöhen vermögen, — mit Ausnahme der Halogene haben wir im vorliegenden Fall genau dieselben Elemente und Gruppen, welche z. B. bei der Einführung in organische Säuren die Affinitätsgrössen der-

selben zu steigern vermögen, d. h. den Substanzen einen ausgeprägten chemischen Charakter verleihen, bestimmte chemische Funktionen auflösen. Es sind dies vornehmlich die sogenannten „negativierenden“ Elemente, bzw. „Radikale“.

II. Wenn das eben Gesagte dartut, dass die Konstitution der Verbindung auf die Grösse der Dielektrizitätskonstante einen bestimmenden Einfluss ausübt, so entsteht nunmehr die Frage, ob und in welcher Weise diese Konstante auch einen additiven Charakter besitzt?

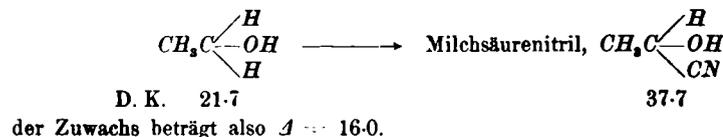
Die Acetylgruppe, CH_3CO , als sogenannte negative Gruppe bedingt eine hohe Dielektrizitätskonstante; so hat Aceton, CH_3COCH_3 , D. K. = 20.7.

Wie äussert sich die Einführung einer weiteren CH_3CO -Gruppe auf die Dielektrizitätskonstante dieses Körpers?

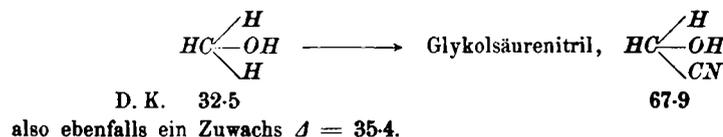
Aceton, CH_3COCH_3	D. K.	20.7	→ Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	D. K.	25.1
Zuwachs $\Delta = + 4.4$					
Essigsäure, CH_3COOH	6.46	→ Essigsäureanhydrid, $CH_3COO.OCCOCH_3$	17.9		
Zuwachs $\Delta = 11.44$					
Essigsäureester, $CH_3COOC_2H_5$	5.85	→ Acetessigester, $CH_3CO.CH_2COOC_2H_5$	15.7		
		(Drude)	(Drude)		
also $\Delta = ca. 10.$					

Es addiert sich daher die Wirkung der neu eingeführten Gruppe zu der bereits in der Molekel vorhandenen „negativen“ Gruppe und steigert die Dielektrizitätskonstante.

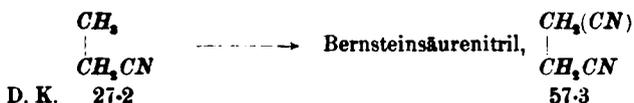
Gehen wir vom Äthylalkohol, C_2H_5OH , aus: wir führen in diese Molekel mit dem die Dielektrizitätskonstante steigenden OH -Rest eine andere der vorgenannten Gruppen ein, z. B. Cyan:



Das Gleiche beobachten wir am Methylalkohol:

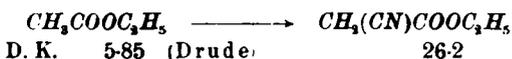


Oder betrachten wir das Propionitril und führen in dieses ein Cyanradikal ein:

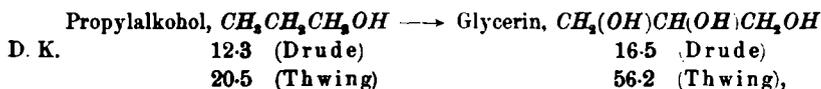


also ein Zuwachs $\Delta = 30.1$.

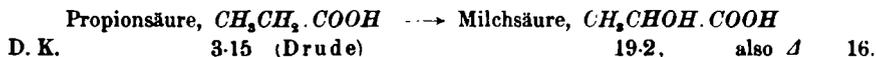
Das ähnliche Phänomen beobachten wir an zahlreichen andern Typen:



also Zunahme $\Delta = 20.35$.



also Zunahme $\Delta = 4.2$, resp. 35.7.



Es lässt sich daher kurz sagen, dass bei der Anhäufung derjenigen Gruppen, welche einzeln eine Steigerung der Dielektrizitätskonstante in einer Molekel bewirken, eine Aneinanderlagerung dieser Wirkung resultiert. Umgekehrt lässt sich daher die Synthese von Substanzen mit hoher Dielektrizitätskonstante realisieren, wenn man, von geeigneten Körpern ausgehend, einen Ersatz der Wasserstoffe durch die negativierenden Radikale vornimmt, indem die spezifischen Wirkungen dieser Radikale sich zu einander addieren.

III. Es wäre nunmehr sehr erwünscht, für diese Wirkung je einer bestimmten Gruppe den entsprechenden Zahlenwert ausmitteln zu können, um z. B. die Dielektrizitätskonstanten der synthetisierten Körper vorherbestimmen oder die experimentell ermittelten D. K.-Werte durch eine Rechnungsoperation verifizieren zu können.

Diese Berechnung müsste ohne weiteres durchführbar sein, wenn die fragliche Eigenschaft eine rein additive wäre¹⁾. Solches ist jedoch nicht der Fall, da daneben noch der konstitutive Einfluss der verschiedenen Gruppen aufeinander, sowie der Typus der substituierten Verbindung eine Rolle spielen, wodurch bei gewissen Konfigurationen die Wirkung der einzelnen Radikale teils neutralisiert (paralysiert), teils erheblich vermindert erscheint. Die nebenhergehende Beeinflussung durch konstitutive Faktoren äusserte sich unter anderm darin, dass — wie wir oben gesehen haben — z. B. für die Wirkung des Cyanradikals ein verschiedenes Inkrement resultiert, je nachdem wir dieses Radikal in einen Alkohol, ein Nitril oder einen Ester einführen: das Inkrement

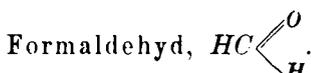
¹⁾ Vergl. hierzu den Versuch von Thwing, Diese Zeitschr. 14, 286 (1894).

schwankt zwischen 20—30 Einheiten. Wir können daher nur approximative Werte für die Wirkung der einzelnen Gruppen ableiten, bzw. für einzelne bisher nicht untersuchte Körper die Dielektrizitätskonstante angenähert berechnen. Wie bei andern additiven Eigenschaften, lassen sich auch für die Zahlenwerte der Dielektrizitätskonstanten am ehesten gewisse Regelmässigkeiten bei den ersten Repräsentanten jeder Körperklasse beobachten.

a. <i>HOH</i> , Wasser	31.7	} für CH_3 eine Abnahme $\Delta = 49.3$
CH_3OH , Methylalkohol	32.5	
C_2H_5OH , Äthylalkohol	21.7	} für CH_3 eine Abnahme $\Delta = 10.8$
b. <i>HCOOH</i> , Ameisensäure	57.0	} für die erste CH_2 -Gruppe also eine Abnahme $\Delta = 50.54$
CH_3COOH , Essigsäure	6.46	
C_2H_5COOH , Propionsäure	3.15	} für die zweite CH_2 -Gruppe $\Delta = 3.31$
c. <i>HCN</i> , Cyanwasserstoff	95 (?)	} für die erste CH_2 -Gruppe tritt eine Abnahme der D. K. um ca. 59 ein
CH_3CN , Acetonitril	35.8	
C_2H_5CN , Propionitril	27.2	} für die zweite CH_2 -Gruppe ist $\Delta = 8.6$
d. CH_3NO_2 , Nitromethan	38.2	} also $\Delta = \text{ca. } 10$
$C_2H_5NO_2$, Nitroäthan	29.5, bzw. 25.7	
e. CH_3CNS , Methylrhodanid	35.9	} $\Delta = 9.4$.
C_2H_5CNS , Äthylrhodanid	26.5	

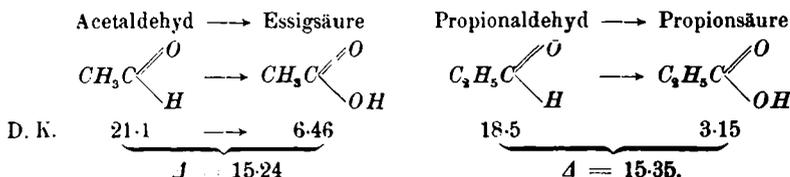
Die Einführung der **ersten** CH_2 -Gruppe bewirkt demnach eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante um etwa 50 Einheiten, während beim Übergang von den Methyl- zu den Äthylderivaten eine Verminderung der D.K. um etwa 10 Einheiten erfolgt.

Unter Zugrundelegung dieser Daten lassen sich für die nachstehenden Verbindungen die Dielektrizitätskonstanten berechnen.



Da der Acetaldehyd ($CH_3C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ (nach Drude) die Dielektrizitätskonstante D. K. = 21.1 hat, so wird dem ersten Repräsentanten dieser Körperreihe, dem Formaldehyd, eine D. K. = 21.1 + 50 = etwa **71** zukommen.

Zu derselben Zahl gelangen wir auch folgendermassen:



Der Aldehyd besitzt demnach eine um etwa 15.3 grössere Konstante, als die zugehörige Säure; da die Ameisensäure, $HCOOH$, eine D. K. = 57.0 aufweist, so muss ihr korrespondierender Aldehyd, d. h. Formaldehyd, $HC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$, eine Dielektrizitätskonstante = $57.0 + 15.3 = 72.3$ haben.

Rhodanwasserstoff, $HCNS$:

Dem Methylrhodanid kommt eine Konstante D. K. = 35.9 zu; da das erste Homologe eine um 50 grössere Konstante hat, so sollte $HCNS$ eine Dielektrizitätskonstante D. K. = $35.9 + 50 = 85.9$ aufweisen.

Oder vergleichen wir CH_3OH mit CH_3CNS , deren D. K. sind 32.5, resp. 35.9, demnach überwiegt die CNS -Gruppe das Hydroxyl um 3.4; das Wasser HOH hat die Konstante = 81.7, demnach sollte Rhodanwasserstoff, $HCNS$, die Konstante D. K. = $81.7 + 3.4 = 85.1$ besitzen.

Salpetrige Säure (Nitrowasserstoff), HNO_2 .

Die D. K. des Methylalkohols = 32.5, Nitromethan hat D. K. = 38.2, also übertrifft die NO_2 -Gruppe das Hydroxyl, HO , um 5.7; demnach sollte salpetrige Säure, HNO_2 , eine Dielektrizitätskonstante haben, die um 5.7 grösser ist als die des Wassers, HOH , d. h. = $81.7 + 5.7 = 87.4^1$.

Die direkte Ermittlung der D. K. für die genannten drei Körper ist bisher nicht geschehen, einesteils, weil der betreffende Stoff (wie der Formaldehyd) sehr unbeständig ist, dann aber, weil die Körper garnicht in reiner Form bekannt sind (Rhodanwasserstoff, salpetrige Säure, bezw. HNO_2). Wir sehen jedoch, dass eine Vorhersagung der Dielektrizitätskonstanten dieser unbekanntenen Körper immerhin in engen Grenzen möglich ist.

¹⁾ In gleicher Weise lässt sich aus den Estern der Salpetersäure, $HONO_2$, für diese eine D. K. = ≈ 73 , sowie analog für die Schwefelsäure, $(HO)_2SO_2$, eine D. K. = ≈ 96 vorhersagen.

Riga, Physik.-chem. Laboratorium des Polytechnikums,
August 1903.