

**399. E. Paternò und R. Nasini: Ueber das Moleculargewicht des Schwefels, des Phosphors, des Broms und des Jods in Lösungen.**

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die vollkommene Beziehung, welche nach den Untersuchungen von van't Hoff über den osmotischen Druck der Flüssigkeiten zwischen der Substanz im gasförmigen Zustande und der in verdünnter Lösung vorliegenden besteht, hat weiter zu der Annahme geführt, dass das Avogadro'sche Gesetz ebenso für verdünnte Lösungen wie für Gase gelte, wenn man nur für die ersteren statt des gewöhnlichen Druckes den osmotischen Druck berücksichtige. Durch Beobachtungen, welche sich auf die Thermodynamik stützen und deren Auseinandersetzung nicht hierher gehört, wird ferner gezeigt, dass das Gesetz von Raoult über die Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung der Lösungen eine Folge jenes Gesetzes von Avogadro ist, wenn dies auf die Lösungen ausgedehnt wird, derart, dass die auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes basirte Bestimmung des Moleculargewichts ebenso richtig ist, wie die auf die Dampfdichte begründete.

Bei der Fortsetzung der von uns unternommenen Untersuchungen über dies Argument ist es uns als sehr wichtig erschienen, sei es als Bestätigung der allgemeinen Theorie der Lösungen, welche sich auf den osmotischen Druck stützt, sei es wegen der Untersuchung selbst, zu prüfen, ob das Raoult'sche Gesetz über den Gefrierpunkt auch für die Bestimmung des Moleculargewichtes der Elemente verwerthbar sei und im positiven Falle, zu sehen, welche Resultate sich dabei ergäben. Unsere Untersuchungen sind noch unvollständig, nichtsdestoweniger beeilen wir uns, die Resultate der bereits ausgeführten zu veröffentlichen, und zwar in Anbetracht des grossen Interesses, welches das Argument darbietet.

Bis jetzt haben wir Versuche angestellt mit Schwefel, Phosphor, Brom und Jod. Die Ausführung der Versuche war die von uns bereits in früheren Abhandlungen beschriebene. Für den Schwefel verwendeten wir als Lösungsmittel Benzol und stellten Beobachtungen mit Lösungen von sehr verschiedener Concentration an. Wir fanden, dass sich der Erniedrigungscoefficient constant erhielt und dass die Molecularerniedrigung zur Formel  $S_8$  für das Molekül führt, welche dem mit Hülfe der Dampfdichte bei ca. 500<sup>0</sup> bestimmten Moleculargewichte des Schwefels entsprechen würde.

Concentration	Erniedrigungscoefficient	Molecularerniedrigung für $S_8$
0.8501	0.2564	49.24
0.2599	0.2693	51.78

Indem wir für den Augenblick jede Discussion dieser Resultate bei Seite lassen, bemerken wir nur, dass die Concentration der verdünntesten Lösung eine solche ist, dass 2,28 g Schwefel ein Volumen von 1 Liter einnehmen, während 1 Liter Schwefeldampf bei 500° und einem Drucke von 760 mm etwa 3 g Schwefel enthält. Andererseits enthält bei 1000°, wo das Molekül aus nur 2 Atomen besteht, 1 Liter Schwefeldampf etwa 0.6 g Schwefel. Im Hinblick auf den Condensationszustand des Schwefels in den von uns untersuchten Lösungen sind wir also viel näher jenem Zustande, in welchem das Molekül aus 6 Atomen besteht, als jenem, in welchem das Molekül nur 2 Atome enthält. Man bedenke ausserdem, dass hier die Wärme nicht in Betracht kommt. Uebrigens liegt es nicht in unserer Absicht, behaupten zu wollen, dass die Natur des Lösungsmittels nicht Unterschiede in der relativen Complexität der Moleküle eines und desselben Körpers bedingen könne, unabhängig von ihrem Verdünnungszustande in den Lösungen.

Für das Brom haben wir wässrige und essigsäure Lösungen angewandt. Auf Essigsäure reagirt Brom bekanntlich nur in der Hitze.

Wir erhielten Zahlen, welche ohne Zweifel zur Formel  $\text{Br}_2$  führen.

#### Wässrige Lösungen.

Concentration	Erniedrigungscoefficient	Moleculare Erniedrigung
1.391	0.115	18.40 für $\text{Br}_2$

#### Lösungen in Eisessig.

Concentration	Erniedrigungscoefficient	Moleculare Erniedrigung
1.711	0.2513	40.21

Es ist bekannt, dass das Brom sich mit Wasser zu einem Hydrate vereinigt, aber dies hat keine Bedeutung, wie wir bei anderer Gelegenheit zeigen werden, wenn wir vom Gefrierpunkte derjenigen Substanzen sprechen werden, welche sich mit dem Lösungsmittel verbinden, oder welche sich spalten unter Bildung einer mit dem Lösungsmittel identischen Substanz, wie z. B. eine Säure in wässriger Lösung, welche sich in ihr Anhydrid und Wasser spaltet.

Für das Jod haben wir Versuche angestellt in Benzol- und Eisessiglösungen. Mit ersteren erhielten wir Zahlen, welche zur Formel  $\text{J}_2$  führen, wenn man in sehr verdünnten Lösungen arbeitet. Für concentrirtere Lösungen muss man anscheinend eine grössere Complicirt-heit des Moleküles annehmen, welche Annahme nicht unwahrscheinlich ist.

#### Lösungen von Jod in Benzol.

Concentration	Erniedrigungscoefficient	Moleculare Erniedrigung für $\text{J}_2$
2.0530	0.1510	38.16
0.8360	0.1675	42.54
0.5599	0.1875	49.62

Mit den drei essigsäuren Lösungen von Jod, mit welchen wir experimentirt haben, erhielten wir constante Zahlen für die moleculare Erniedrigung.

Diese Zahlen führen aber nicht zur Formel  $J_2$ , sondern zu einer zwischen  $J_2$  und  $J$  stehenden Formel. Dies Resultat, wenn es sich bei weiteren Versuchen bestätigen sollte, kann keine Verwunderung erregen, da man durch die Versuche V. Meyer's weiss, dass das Jodmolekül  $J_2$  sich in höherer Temperatur viel leichter spaltet als die Moleküle der anderen Halogene, und da man andererseits weiss, dass von allen Lösungsmitteln die Essigsäure am besten die Polymerisation verhindert.

#### Lösungen von Jod in Eisessig.

Concentration	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung
0.8707	0.2009	50.90 für $J_2$
—	—	25.49 » $J$
0.8376	0.2029	51.45 » $J_2$
—	—	25.72 » $J$
0.4849	0.1959	49.76 » $J_2$
—	—	24.88 » $J$

Was die Versuche über den Phosphor anbelangt, so haben wir mit einem nicht ganz reinen Producte gearbeitet. Es sind daher weitere Versuche anzustellen. Wir erhielten Zahlen, welche zur Annahme eines Gemisches von  $P_4$  und  $P_2$  führen würden.

#### Lösungen von Phosphor in Benzol.

Concentration	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung
1.158	0.5526	34.26 für $P_2$
—	—	68.52 » $P_4$

Bekanntlich müsste die moleculare Erniedrigung 49 sein. Wir halten es für zweckmässig, darauf hinzuweisen, dass V. Meyer in hohen Temperaturen für den Phosphor Dampfdichten gefunden hatte, welche mittleren Formeln zwischen  $P_2$  und  $P_4$  entsprechen.

Die Wichtigkeit der dargelegten Resultate wird Keinem entgehen und daher enthalten wir uns für den Augenblick jedweder weiteren Betrachtung.