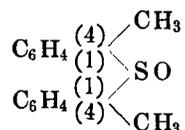


Diese Versuche liefern den Beweis, dass dem Körper folgende Formel zukommt



und derselbe als

Di-*p*-Tolylsulfoxyd

zu bezeichnen ist.

Es sei hier nun noch bemerkt, dass das Diphenylsulfoxyd (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO, durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilberdiphenyl und von Phosphorpentoxyd auf Benzolsulfinsäure in Benzol entsteht, aber nur in kleiner Menge.

Die Ditolylverbindung auf diese Weise herzustellen ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Die Versuche mit dem Ditolyl- und dem Diphenylsulfoxyd werden weiter fortgeführt.

New York, im Mai 1890.

Organ. Laboratorium. School of Mines, Columbia College.

## 287. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. IV.

(Eingegangen am 25. Juni.)

13. In diesen Berichten XXI, 1, 1882 und 3044 habe ich Versuche über Diffusion von Lösungen einiger Doppelsalze mitgeteilt, aus welchen hervorgeht, dass einige Doppelsalze in ihren Lösungen in die Einzelsalze zersetzt diffundiren, während bei andern Doppelsalzen eine solche Zersetzung nicht nachzuweisen ist. Für die Doppelsalze der einen Gruppe ist es auch aus andern, chemischen Gründen wahrscheinlich, dass sie beim Auflösen in Wasser zersetzt werden, während die Doppelsalze der andern Gruppe durch ihr sonstiges Verhalten sich als moleculare Verbindungen, welche nicht den Charakter eigentlicher Doppelsalze zeigen, darstellen. Ob aber die Doppelsalze der ersten Gruppe völlig oder nur theilweise in die Einzelsalze zersetzt in der Lösung enthalten sind, darüber geben uns die Diffusionsversuche keinen Aufschluss, nur soviel geht aus diesen hervor, dass die Doppelsalze in den völlig gesättigten Lösungen entweder gar nicht oder doch in viel geringerem Grade zersetzt sind, als in den

nicht gesättigten Lösungen, und dass mit der zunehmenden Verdünnung eine fortschreitende Zersetzung nicht nachzuweisen ist. Mir scheint die in neuerer Zeit mehrfach ausgesprochene Ansicht, dass die Doppelsalze in ihren Lösungen, sowohl gesättigten wie nicht gesättigten, völlig zersetzt sind, wohl mehr gewissen vorgefassten, theoretischen Ansichten als den thatsächlichen Verhältnissen zu entsprechen, wie wohl aus folgenden Versuchen hervorgehen dürfte.

Schon vor 10 Jahren beschäftigte mich die Frage, ob zwei Salze, bei welchen eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, in gemeinsamer Lösung garnicht auf einander wirken, ähnlich wie zwei gemischte Gase nach dem Dalton'schen Gesetz ohne Wirkung auf einander sind. Meine Erwägung ging davon aus, dass, wenn zwei Salze in gemeinsamer Lösung auf einander wirken, sie nicht die Summe ihrer Einzelwirkungen auf das Lösungsmittel ausüben können. Es ist mein Wunsch zur Klärung dieser Frage, welche eine Beleuchtung von verschiedener Seite erheischt, wenigstens nach einer Richtung hin etwas beizutragen.

14. Zur Entscheidung der Frage, ob zwei Salze in gemeinsamer Lösung die Summe ihrer Einzelwirkungen auf das Lösungsmittel ausüben oder nicht, schien mir die Ermittlung des Gefrierpunktes dieser Lösung ein geeignetes Mittel zu bieten. Wirken die Salze in ihrer gemeinsamen Lösung auf einander ein, so stand zu erwarten, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht der Summe der Einzelwirkungen gleich sei. Es wurde deshalb zunächst die Gefrierpunktsniedrigung einiger Lösungen der Einzelsalze festgestellt und demnächst aus denselben Salzen Mischungen gemacht und die Gefrierpunkttemperatur der Lösungen der Mischungen dieser Salze bestimmt. Die Einzelsalze wurden so rein als möglich angewandt und das Lösungswasser stets in ein und demselben Messkölbchen abgemessen. Zur Messung der Temperaturen diente bei den früher angestellten Versuchen ein Thermometer, welches in  $\frac{1}{5}^{\circ}$  getheilt war, zu den im letzten Winter angestellten ein solches, welches in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilt und von der physikalischen Reichsanstalt geprüft war.

Die mit den Einzelsalzen angestellten Versuche ergaben folgende Werthe. In 100 Theilen Wasser wurden die nachstehenden Salzmengen gelöst:

Chlorammonium			Chlorkalium		
g	t	$\frac{t}{g}$	g	t	$\frac{t}{g}$
4	— 2.60 <sup>0</sup>	0.650	4	— 1.85 <sup>0</sup>	0.462
6	— 3.95 <sup>0</sup>	0.658	8	— 3.70 <sup>0</sup>	0.462
8	— 5.25 <sup>0</sup>	0.656	10	— 4.60 <sup>0</sup>	0.460
10	— 6.55 <sup>0</sup>	0.655	12	— 5.55 <sup>0</sup>	0.462
	Mittel	— 0.655			— 0.462

Von diesen beiden Salzen wurde ein Gemisch zu gleichen Theilen hergestellt und von diesem bestimmte Mengen in 100 Theilen Wasser gelöst. Die Gefrieretemperatur wurde auf Grund obiger Zahlen berechnet:

Gemisch aus Chlorammonium und Chlorkalium

g	t gefunden	t berechnet
4	— 2.25 <sup>0</sup>	— 2.24 <sup>0</sup>
6	— 3.35 <sup>0</sup>	— 3.35 <sup>0</sup>
8	— 4.45 <sup>0</sup>	— 4.47 <sup>0</sup>
10	— 5.55 <sup>0</sup>	— 5.58 <sup>0</sup>
12	— 6.65 <sup>0</sup>	— 6.70 <sup>0</sup>
14	— 7.85 <sup>0</sup>	— 7.82 <sup>0</sup>
16	— 8.95 <sup>0</sup>	— 8.94 <sup>0</sup>
18	— 10.05 <sup>0</sup>	— 10.05 <sup>0</sup>

Chlornatrium

g	t	$\frac{t}{g}$
4	— 2.40 <sup>0</sup>	0.600
6	— 3.60 <sup>0</sup>	0.600
8	— 4.90 <sup>0</sup>	0.610
10	— 6.05 <sup>0</sup>	0.605
		<u>0.604</u>

Ammoniumsulfat

g	t	$\frac{t}{g}$
4	— 1.10 <sup>0</sup>	0.275
8	— 2.30 <sup>0</sup>	0.287
10	— 2.75 <sup>0</sup>	0.275
20	— 5.45 <sup>0</sup>	0.272
		<u>0.277</u>

Gemisch aus Chlorammonium und Chlornatrium

g	t gefunden	t berechnet
4	— 2.45 <sup>0</sup>	— 2.52 <sup>0</sup>
6	— 3.80 <sup>0</sup>	— 3.77 <sup>0</sup>
8	— 5.00 <sup>0</sup>	— 5.04 <sup>0</sup>
10	— 6.40 <sup>0</sup>	— 6.40 <sup>0</sup>
12	— 7.55 <sup>0</sup>	— 7.56 <sup>0</sup>
14	— 9.00 <sup>0</sup>	— 8.95 <sup>0</sup>
16	— 10.40 <sup>0</sup>	— 10.08 <sup>0</sup>
18	— 11.80 <sup>0</sup>	— 11.34 <sup>0</sup>

Chlorammonium und Ammoniumsulfat

g	t gefunden	t berechnet
4	— 1.90 <sup>0</sup>	— 1.86 <sup>0</sup>
6	— 2.80 <sup>0</sup>	— 2.79 <sup>0</sup>
8	— 3.75 <sup>0</sup>	— 3.73 <sup>0</sup>
10	— 4.70 <sup>0</sup>	— 4.66 <sup>0</sup>
12	— 5.65 <sup>0</sup>	— 5.60 <sup>0</sup>
14	— 6.45 <sup>0</sup>	— 6.45 <sup>0</sup>
16	— 7.45 <sup>0</sup>	— 7.46 <sup>0</sup>
20	— 9.15 <sup>0</sup>	— 9.14 <sup>0</sup>

Da die berechneten Gefrierpunkte mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen, so darf man wohl aus diesen Versuchen schliessen, dass eine gegenseitige Einwirkung dieser Salze in gemeinsamer Lösung nicht stattfindet. Nur bei den Versuchen mit dem Gemisch aus Chlor-natrium und Salmiak weichen bei den drei letzten Bestimmungen die beobachteten Gefrierpunkte von den berechneten nicht unerheblich ab. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei den Kochsalzlösungen, wie aus Versuchen, welche ich bereits früher beschrieben habe <sup>1)</sup>, hervorgeht, dass von etwa  $-9^{\circ}$  ab die bis dahin sich zeigende Proportionalität zwischen Salzmenge und Gefrierpunkterniedrigung aufhört. Ein Gemisch aus Chlorbaryum und Salmiak gab Resultate, welche mit den berechneten Werthen gleichfalls eine sehr gute Uebereinstimmung zeigten.

15. Deutlicher noch wird die Nichteinwirkung gewisser Salze auf einander in gemeinsamer Lösung durch folgende Versuche dargethan. Wenn man von zwei Salzen Lösungen herstellt, welche bei genau derselben Temperatur gefrieren, und dann diese beiden Lösungen mischt, so zeigt der Gefrierpunkt der gemischten Lösung, ob eine gegenseitige Einwirkung der gelösten Salze stattfindet.

Eine Lösung von

4 g Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	$-2.6^{\circ}$
5.6 g Chlorkalium » » »	$-2.6^{\circ}$
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	$-2.6^{\circ}$
8.2 g Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	$-5.4^{\circ}$
11.8 g Chlorkalium » » »	$-5.4^{\circ}$
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	$-5.4^{\circ}$
6 g Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	$-3.9^{\circ}$
20 g kryst. Chlorbaryum » » »	$-3.9^{\circ}$
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	$-3.9^{\circ}$
10 g Chlorammonium in 100 Th. Wasser gefror bei	$-6.35^{\circ}$
30 g kryst. Chlorbaryum » » »	$-6.35^{\circ}$
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	$-6.35^{\circ}$
6 g Natriumnitrat in 100 Th. Wasser gefror bei	$-2.25^{\circ}$
28 g Bleinitrat » » »	$-2.25^{\circ}$
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	$-2.25^{\circ}$

Die Mischungen dieser Lösungen zeigten also die gleiche Gefrier-temperatur wie die Lösungen der einzelnen Salze. Es dürfte hieraus geschlossen werden, dass wenigstens in dieser Beziehung eine gegen-seitige Einwirkung der Salze in gemeinsamer Lösung nicht stattfindet.

16. Anders aber verhält sich die Sache bei andern Lösungen.

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. 114, 77.

Stellt man Lösungen von Schwefelsäure einerseits und von Ammoniak andererseits her, von welchen je zwei zusammengehörige denselben Gefrierpunkt besitzen, und mischt dann je zwei zusammengehörige Lösungen in dem Verhältniss, dass durch ein Stückchen zugesetztes Lakmuspapier Neutralität angezeigt wird, so ist der Gefrierpunkt der Mischung nicht unerheblich von dem der einzelnen Lösungen abweichend wie folgende Zahlen zeigen:

Eine Lösung von

I.	3.37 g Schwefelsäure in 100 Th. Wasser gefriert bei	— 1.35°
II.	6.79 g » » » »	— 2.85°
III.	10.43 g » » » »	— 4.68°

Diese Lösungen mit den Ammoniaklösungen von genau demselben Gefrierpunkt neutralisirt, zeigten einen Gefrierpunkt

I.	II.	III.
— 0.85°	— 1.55°	— 2.55°

Dass in diesen Fällen eine starke Einwirkung der gemischten Stoffe stattfindet, dürfte vielleicht als selbstverständlich angesehen werden, aber es beschränkt sich diese Einwirkung nicht auf Basen und Säuren.

Eine Lösung von

10 g Quecksilbercyanid in 100 Th. Wasser gefriert bei — 0.45°

Die äquivalente Menge 5.1 g Cyankalium wurde in so vielem Wasser gelöst, dass der Gefrierpunkt genau bei — 0.45° lag. Der Gefrierpunkt der gemischten Lösung lag bei — 0.20°.

Eine Lösung von

3 g Chromtrioxyd in 100 Th. Wasser gefror bei — 0.75°

3.7 g Kaliumchromat » » » — 0.75°

Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 0.50°

Eine Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 100 g Wasser gefror bei — 1.2°.

Eine Lösung von 6 g Kaliumchromat bei ebenfalls — 1.2°. Die Mischung bei — 0.75°.

Die Mischung von Lösungen von Kaliumsulfat und einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, deren Gefrierpunkt bei — 1.3° lag, zeigte einen Gefrierpunkt von — 1.25°.

Aehnliche Versuche wurden mit solchen Salzen angestellt, welche Doppelsalze bilden. Ihre Lösungen wurden in solchem Verhältniss gemischt, dass die in ihnen enthaltenen Salze sich gerade zu Doppelsalzen vereinigen konnten:

Eine Lösung von

10 g kryst. Kupferchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei — 3.0°

4.6 g Salmiak » » » — 3.0°

Die Mischung beider Lösungen gefror bei — 2.95°

15 g Kupferchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 5.05°
7.7 g Salmiak » » »	— 5.05°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 4.95°
20 g Kupferchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 6.70°
10 g Salmiak » » »	— 6.70°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 6.50°
Eine Lösung von	
10 g kryst. Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 2.6°
4 g Salmiak » » »	— 2.6°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 2.55°
15 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 4.10°
6.3 g Salmiak » » »	— 4.10°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 4.00°
20 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 5.80°
8.9 g Salmiak » » »	— 5.80°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 5.65°
25 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 7.55°
11.5 g Salmiak » » »	— 7.55°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 7.30°
Eine Lösung von Ammoniumsulfat gefror bei	— 0.60°
Eine Lösung von Aluminiumsulfat gefror bei	— 0.60°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 0.55°

Dagegen zeigten Mischungen von Lösungen von Manganchlorid und Chlornatrium Folgendes:

Lösungen von	
5 g kryst. Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 1.2°
2 g Chlornatrium » » »	— 1.2°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 1.2°
15 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 4.1°
6.8 g Chlornatrium » » »	— 4.1°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 4.1°
25 g Manganchlorid in 100 Th. Wasser gefror bei	— 7.55°
12.6 g Chlornatrium » » »	— 8.55°
Die Mischung beider Lösungen gefror bei	— 7.55°

Es zeigt sich also, dass bei Salzen, welche Doppelsalze bilden, eine Einwirkung in gemeinsamer Lösung auch weit ab vom Sättigungspunkte stattfindet, während bei Salzen, welche keine Doppelsalze bilden, dieses nicht der Fall ist.