

angegriffen; in der Wärme wird er oxydirt: dabei entsteht aber kein Trisulfon und kein Disulfonsulfid, sondern viel Schwefelsäure und Methylendisulfonsäure. Die zuletzt genannte Säure erhält man auch bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf den polymeren Thioformaldehyd.

Dazu kommt ferner, dass der Schmelzpunkt des polymeren Thioformaldehyds nicht constant ist, wie wir gefunden haben. Bei verschiedenen Darstellungen erhält man Substanzen, welche bei 175 bis 180° und bei 180—186° schmelzen.

Die Schmelzung tritt dabei in der Art ein, dass zuerst eine milchweisse Flüssigkeit entsteht, welche erst bei höherer Temperatur durchsichtig wird. Alle diese Umstände sprechen dafür, dass Wohl's polymerer Thioformaldehyd zu dem Trithioformaldehyd nicht in der Beziehung steht, welche zwischen dem  $\alpha$ - und dem  $\beta$ -Trithioacetaldehyd existirt. Er wird vielmehr durch alle Eigenschaften als das völlige Analogon des hochpolymerisirten Thiobenzaldehydes gekennzeichnet.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

### 239. Spencer U. Pickering: Ueber das kryoskopische Verhalten verdünnter Lösungen.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einer soeben erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> hat Hr. J. Traube festgestellt, dass die Gefrierpunkte sehr verdünnter Lösungen von Nichtelektrolyten gleich denen der Elektrolyten abnorm niedrige Werthe haben, wenn auch die Erniedrigung bei den Nichtelektrolyten im Allgemeinen geringer ist, als bei den eigentlichen Elektrolyten.

Die Feststellung einer solchen Thatsache würde beweisen, dass die Zunahme der Moleculardepression bei den Elektrolyten nicht von einer Dissociation herrühren kann.

Vor Kurzem führte ich einige ähnliche Bestimmungen aus, und zwar in Wasser und Benzol, und da die erlangten Resultate Hrn. Traube's Schlüsse bestätigen und erweitern, so dürfte eine kurze Mittheilung aus einer längeren Abhandlung interessiren, deren vollständige Veröffentlichung erst später an anderen Orten erfolgen kann.

Die Bestimmungen geschahen in derselben Weise, wie ich dies

<sup>1)</sup> Vgl. letztes Heft dieser Berichte.

für die Schwefelsäure<sup>1)</sup> beschrieben habe. Das Thermometer gestattete noch 0.0005° C. abzuschätzen, und der Beobachtungsfehler ist bei den verdünntesten Lösungen sicherlich kleiner als 0.001° und 0.005° bei den Lösungen von grösserer Concentration. Der constante Fehler, welcher darauf zurückzuführen ist, dass beim Ablesen der Endtemperatur etwas Lösungsmittel sich von der Lösung getrennt hat, wurde nach einer befriedigenderen Methode als früher abgeschätzt; er wurde bestimmt zu 3.4 pCt. der beobachteten Depression, ein Werth, der etwas kleiner ist, als der früher angegebene (5.4 pCt. loc. cit. S. 333). Nur die so corrigirten Werthe finden sich in dieser Abhandlung veröffentlicht.

Die Werthe für die Schmelzwärme des Lösungsmittels  $W'$  bei  $t^0$  unter seinem normalen Gefrierpunkt ( $T$  in absolutem Maasse) können berechnet werden nach der Gleichung:  $W' = W - (C - c)t + \frac{1}{2}(\alpha - \alpha')t^2$ , wo  $W$  die Schmelzwärme bei  $T$  bezeichnet, und dem so berechneten Werth habe ich für  $W$  substituirt in van't Hoff's Gleichung  $t = \frac{0.02 T^2}{W_m}$ , in welcher  $m$  das Moleculargewicht des Lösungsmittels bezeichnet, und  $t$  die Depression misst, welche ein in 100 Molekülen des Lösungsmittels gelöstes Molekül hervorbringt.

Für Wasser setzte ich  $W = 79.625$  (Mittelwerth aus Regnault's und Person's Bestimmungen),  $C = 1$ ,  $\alpha = 0.000334$  (Mittelwerth aus Regnault's Bestimmungen neu berechnet von Bosscha, sowie aus von Münchhausen's, Henrichsen's und Baumgartner's Werthen);  $c - \alpha' t = 0.5237 - 0.001563 t$  (abgeleitet aus Regnault's und Person's Bestimmungen). Für Benzol habe ich die kürzlich von mir veröffentlichten Werthe<sup>2)</sup> gewählt:  $W = 29.433$ ,  $C = 0.3957$ ;  $c = 0.4600$ ;  $\alpha = 0.00109$ ;  $\alpha' = 0.0049$  und  $T = 278.43^0$ . Das Moleculargewicht für Wasser setzte ich gleich 17.96, für Benzol = 77.76. Der Werth für die so berechnete Moleculardepression beträgt 1.0423° für wässrige Lösung von unbegrenzter Verdünnung, und 1.0505° für eine bei  $-1.3^0$  gefrierende Lösung (die stärkste hier untersuchte Lösung). Bei Benzol beträgt der entsprechende Werth 0.6772° für Lösungen von unbegrenzter Verdünnung, und 0.6760° bei einer Lösung, wo die Depression 1° beträgt<sup>3)</sup>.

1) Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 331.

2) Proc. Roy. Soc. 49, 18.

3) Van't Hoff's Gleichung fordert wahrscheinlich eine weitere Abänderung, da die Depression nicht unendlich klein ist, aber diese Frage ist bisher, soweit mir bekannt, noch nicht näher untersucht worden, welche Aenderung sich aber auch als nöthig erweisen sollte, die berechneten Werthe würden doch nur eine sehr geringe Modification erfahren; jedenfalls würden die aus diesen Versuchsergebnissen gezogenen allgemeinen Schlüsse hiervon nicht berührt werden.

Tabelle I.  
Gefrierpunkterniedrigung des Wassers durch verschiedene Substanzen.

Gelöste Stoffe	0.02 Moleküle auf 100 H <sub>2</sub> O		0.08 Moleküle auf 100 H <sub>2</sub> O		0.32 Moleküle auf 100 H <sub>2</sub> O		0.64 Moleküle auf 100 H <sub>2</sub> O		1.28 Moleküle auf 100 H <sub>2</sub> O	
	Molekular- depression	Relativer Werth	Molekular- depression	Relativer Werth	Molekular- depression	Relativer Werth	Molekular- depression	Relativer Werth	Molekular- depression	Relativer Werth
1. Aethylalkohol . . . .	1.015	97.4	1.0388	99.6	1.0385	99.4	1.0389	98.9	1.0264	97.7
2. Aceton . . . . .	1.065	102.2	1.0813	103.7	1.0566	101.1	1.0331	98.7	1.0098	96.1
3. Harnstoff . . . . .	1.015	97.4	1.0513	100.8	1.0715	102.6	1.0459	99.9	1.0121	96.3
4. Aether . . . . .	0.990	95.0	0.9838	94.3	1.0385	99.4	1.0181	97.3	0.9902	94.3
5. Aethylacetat . . . .	1.135	108.9	1.1175	107.2	1.0838	103.7	1.0755	102.8	1.0362	98.6
6. Pyrogallol . . . . .	1.135	108.9	1.0863	104.2	1.0309	98.7	0.9916	94.7	0.9430	89.8
7. Phenol . . . . .	1.135	108.9	1.0925	104.8	1.0188	97.5	0.9923	94.8	—	—
8. Oxalsäure . . . . .	2.080	194.8	1.8175	174.3	1.5275	146.2	1.3961	133.4	—	—
Mittelwerth unter Auslas- sung von No. 8 . . . .	1.0731	103.0	1.0676	102.4	1.0553	101.0	1.0391	99.3	1.0261	97.7
Theoretischer Werth . .	1.0423	100	1.0429	100	1.0419	100	1.0448	100	1.0505	100

Tabelle II.  
Gefrierpunktniedrigung des Benzols durch verschiedene Substanzen.

Substanz	0.05 Moleküle auf 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		0.2 Moleküle auf 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		0.4 Moleküle auf 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		1.6 Moleküle auf 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth
1. Phosphortrichlorid . . . .	0.636	93.9	0.6305	93.1	0.6330	93.5	0.6382	94.4
2. Aether . . . . .	0.696	102.8	0.6740	99.5	0.6713	99.1	0.6496	96.1
3. Azobenzol . . . . .	0.686	101.3	0.6715	99.2	0.6713	99.1	0.6620	97.9
4. Nitrobenzol . . . . .	0.686	101.3	0.6835	100.9	0.6593	97.4	0.6348	93.9
5. Phenol . . . . .	0.416	61.4	0.4080	60.2	0.4023	59.4	0.3665	54.2
6. Chloroform . . . . .	0.686	101.3	0.6740	99.5	0.6700	98.9	0.6563	97.1
7. Schwefelkohlenstoff . . .	0.764	112.8	0.6640	98.1	0.6498	96.0	0.6234	92.2
8. Aethylacetat . . . . .	0.822	121.4	0.7150	105.9	0.6943	102.5	0.6678	98.8
9. Aceton . . . . .	0.782	115.5	0.6885	101.7	0.6738	99.5	0.6436	95.2
10. Naphthalin . . . . .	0.744	109.9	0.6760	99.8	0.6630	97.9	0.6521	96.5
11. Aethylalkohol . . . . .	0.744	109.9	0.6905	102.0	0.6425	94.9	0.5154	76.2
12. Phosphorpentachlorid . .	1.092	161.3	0.8840	130.5	0.7705	113.8	(0.6955) (für 1 Mol. auf 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	(102.9)
Mittelwerth . . . . .	0.725 (ausgelassen No. 5 u. 12)	107.1	0.6768 (ausgelassen No. 5 u. 12)	99.9	0.6651 (ausgelassen No. 5, 11 u. 12)	98.2	0.6475 (ausgelassen No. 5, 11 u. 12)	95.8
Theoretischer Werth . . . .	0.6772	100	0.6772	100	0.6771	100	0.6760	100

Tabelle I enthält eine Zusammenfassung meiner Ergebnisse bei wässrigen Lösungen. 5 verschiedene Concentrationen wurden untersucht: von 0.02 bis 1.28 Molekülen in 100 Molekülen Wasser; die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung lag bei diesen Lösungen innerhalb der Grenzen 0.02—1.3° C. Eine Lösung von 0.08 Molekülen auf 100 Wasser enthält eine ebenso grosse Menge gelöster Substanz, wie in dem von der Lösung eingenommenen Raume enthalten sein würde, wenn die betreffende Substanz sich in Gasform befände; diese Stärke der Lösung würde wohl zweckmässig als die »Gasconcentration« bezeichnet werden. Die Tabelle enthält sowohl die wirkliche Moleculardepression wie auch den relativen Werth in Bezug auf den nach der Gleichung van 't Hoff's berechneten und gleich 100 gesetzten Werth. Der experimentelle Fehler kann abgeschätzt werden als innerhalb der Grenzen 5, 1.5, 0.5, 0.4 und 0.3 pCt. der betreffenden Werthe befindlich und zwar für die 5 Concentrationen in derselben Reihenfolge, in welcher sie in den Tabellen enthalten sind.

Die Oxalsäure, welche in sehr verdünnten Lösungen nahezu die doppelte Grösse des normalen Werthes ergiebt, verhält sich wie ein Elektrolyt; die betreffenden Werthe sind daher bei der Berechnung der Mittelwerthe weggelassen worden. Die Untersuchung der Ergebnisse bei anderen Substanzen zeigte mit Sicherheit, dass die Moleculardepression für die verschiedenen Concentrationen nicht constant ist.

Beim Aethylalkohol erhalten wir eine allmähliche Vermehrung mit wachsender Verdünnung, bis zur äussersten Verdünnung, bei welcher eine Abnahme beobachtet wurde. Aceton verhält sich wie der Alkohol, auch bei Harnstoff und Aether ist das Anwachsen und die darauf folgende Abnahme unverkennbar. Andererseits zeigen Aethylacetat Pyrogallussäure und Phenol eine Zunahme bis zur grössten Verdünnung; insbesondere sind die Ergebnisse bei den letzten beiden Stoffen denen der Elektrolyte sehr ähnlich, nur dass die Grösse der wirklichen Zunahme relativ geringer ist. Die in Bezug auf die Stoffe berechneten Mittelzahlen ergeben, dass die Zuahme der Moleculardepression mit wachsender Verdünnung durchweg vorherrscht, es zeigt sich überall ein ständiges Anwachsen. Ueberdies sind alle Werthe für verdünnte Lösungen merklich grösser als die theoretischen, ganz entsprechend dem Umstande, wonach für stärkere Lösungen (auf Grund der ergänzend herangezogenen Resultate anderer Autoren) die Werthe unverkennbar abnehmen<sup>1)</sup>. Nur bei einer einzigen Concentration, ungefähr 0.62 Molekülen auf 100 Wasser oder der 7 fachen Gasconcentration stimmen die durchschnittlich gefundenen Werthe mit den berechneten überein; bei allen anderen Concentrationen divergiren die

<sup>1)</sup> Bei sehr concentrirten Lösungen, besonders der Elektrolyte, wachsen die Werthe von Neuem, und werden oft sehr gross. (Phil. Mag. 30 S. 499).

Werthe gerade wie bei den Elektrolyten, und hier, jedenfalls, kann die Divergenz nicht durch eine Dissociation in Ionen erklärt werden.

Tabelle II enthält einige ähnliche Resultate bei Lösungen in Benzol. Diese Lösungen verhalten sich im Ganzen regelmässiger als die Lösungen in Wasser; die Schlüsse sind jedoch dieselben. Phosphortrichlorid ist die einzige Substanz, bei welcher die Moleculardepression augenscheinlich durchweg constant ist; bei Aether, Azobenzol, Nitrobenzol und Phenol liegt das Anwachsen der Werthe bei Lösungen, welche weniger als 0.3 Moleküle auf 100 Benzol enthalten, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen; immerhin wird aber eine Zunahme angedeutet; bei den übrigen Substanzen ist dieselbe unverkennbar. Die unter Weglassung der sich exceptionell verhaltenden Stoffe berechneten Mittelwerthe zeigen allgemein die Tendenz, mit der Verdünnung sehr merklich zu wachsen; überdies lässt sich erkennen, dass die Grösse der Zunahme schneller als die Verdünnung wächst (gerade wie bei den wässrigen Lösungen der Elektrolyten); beispielsweise erzeugt die Verdünnung eine Lösung von 0.2 Molekülen auf das 4fache, nahezu die doppelte Zunahme der Moleculardepression, wie durch eine 8fache Verdünnung eine Lösung von 1.6 Molekülen hervorgebracht wird. Die Concentration derjenigen Lösung, bei welcher die Durchschnittswerthe mit den theoretischen zusammenfallen, ist viel schwächer, als bei den wässrigen Lösungen; sie liegt bei 0.2 Molekülen auf 100  $C_6H_6$  oder der halben Gasconcentration.

Die jetzigen Versuchsergebnisse liefern 1 bis 2 schlagende Belege für den Einfluss, welchen die Natur des Lösungsmittels auf die Resultate hat. Phenol verhält sich in Wasser normal, zeigt aber im Benzol wenig mehr als die halben Werthe; desgleichen fängt Alkohol an, sich in Benzol abnorm zu verhalten, sobald die Concentration auf 0.4 Moleküle angewachsen ist, wohingegen in Wasser bis zu einer Concentration von 30 Molekülen auf 100 Wasser hinauf (Chem. News 72, S. 187) normale Werthe erhalten werden.

Es sind dies nur einige der vielen Beispiele, welche zeigen, dass das Lösungsmittel kein so indifferentes Medium sein kann, wie dies aus der Gastheorie der Lösungen hervorgehen würde, und dass es auch noch eine andere Rolle spielt als die eines ebenso grossen Raumes.

Es ist interessant, zu bemerken, dass die Werthe für Lösungen von Phenol in Benzol beträchtlich grösser sind, wie dies der Fall sein sollte, wenn der Grund in einer Verdoppelung des Moleküls liegen würde, nach van't Hoff's Gleichung würden die Werthe = 50 sein müssen, sie sind aber = 60; die Thatsache, dass von der Concentration 0.4 Moleküle auf 100  $C_6H_6$  abwärts sie innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen constant bleiben, berechtigt nicht zu der Annahme, dass jener Ueberschuss zurückzuführen ist auf die allmähliche

Spaltung von  $2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})$ -Komplexen in Einzelmoleküle, oder ferner dass die Werthe bei noch grösseren Verdünnungen normale Grösse (100) annehmen.

Es sei erwähnt, dass ein noch erheblicherer Einwand gegen die Gastheorie der Lösungen, als durch die auszugsweise hier mitgetheilten Resultate in den plötzlichen Aenderungen zu finden ist, welche diese Beobachtungen bei gründlicherer Untersuchung ergeben. Viele der hier erwähnten Substanzen wurden sehr sorgfältig und genau untersucht und das Bestehen solcher plötzlichen Aenderungen erwies sich als ganz zweifellos. Aehnliche Aenderungen sind schon von mir festgestellt worden bei der Schwefelsäure. Hr. Arrhenius zeigte in Bezug hierauf, dass diese Aenderungen mit den aus den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit der Säure berechneten Aenderungen übereinstimmen, wenigstens bis zu einer Concentration von ungefähr 1 pCt.; hernach wird indessen die Abweichung sehr bemerkbar; sie steigt bis + 8 pCt. und nimmt ab bis - 38 pCt., wo sie  $60^\circ$  beträgt (Chem. News 63, S. 148 und 181).

Jedem, welcher die Leitfähigkeit der Schwefelsäurelösungen untersucht, fallen die Unregelmässigkeiten auf; die Unregelmässigkeiten der Gefrierpunkte jedoch durch die Unregelmässigkeiten in den Werthen der Leitfähigkeiten zu corrigiren, kann weder als eine berechtigte Erklärung der einen noch der andern Unregelmässigkeiten angesehen werden, selbst wenn die Correction für mehr als 0.5 pCt. der gesammten beobachteten Depressionen<sup>1)</sup> richtig wäre. Ja, bei andern von mir untersuchten Elektrolyten erweist sich die Correction selbst nicht einmal für dieses kleine Intervall als richtig. Wenn man nun aber findet, dass die Gefrierpunkte der Lösungen von Nichtelektrolyten ganz ähnliche Unregelmässigkeiten zeigen, so dürfte es doch scheinen, dass man in Bezug auf die Leitfähigkeiten auf jede derartige Erklärung Verzicht leisten müsste.

---

<sup>1)</sup> Der Gefrierpunkt einer 1procentigen Lösung der Säuren liegt bei  $-0,4^\circ$ , während derjenige einer 38procentigen Lösung — es ist dies die stärkste Lösung, in welcher man das Wasser zum Gefrieren bringen konnte, — bei  $-80^\circ$  liegt.