

welche die empirische Formel $C_{10}H_{16}$ besitzt und von der man mit Sicherheit voraussagen kann, dass sie im Verhalten mit manchen Terpenen Aehnlichkeit wird zeigen müssen.

Zu einer solchen oder ähnlichen Verbindung auf synthetischem Wege zu gelangen, erscheint ja durchaus möglich. Ob hydrirte Indene vielleicht auch in der Natur vorkommen, lässt sich augenblicklich nicht sagen. Jedenfalls sieht man aber, dass die Geschichte der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ noch lange nicht abgeschlossen, sondern für die Zukunft noch sehr entwickelungsfähig ist.

Aber ich bin, meine Herren, von einem Rückblick auf das, was positiv geleistet ist, unversehens auf hypothetisches Gebiet gerathen und auf das, was die Zukunft bringen mag und muss hier abbrechen.

Ich hoffe, Sie überzeugt zu haben, dass auf dem so lange dunklen Gebiet der Terpene Manches klarer und durchsichtiger geworden ist. Viele Punkte bleiben allerdings immer noch verschleiert und harren der Aufklärung, an der weiter zu arbeiten mein lebhaftes Bestreben bleiben wird.

251. Spencer Umfreville Pickering: Zur Frage, ob in Lösungen Association oder Dissociation stattfindet.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Ansicht, dass bei Elektrolyten in wässrigen Lösungen eine theilweise Dissociation in ihre Ionen stattfindet, gründet sich hauptsächlich auf die richtige Erkennung der Zahl der vorhandenen Moleküle oder wirksamen Einheiten, wie sie sich aus der durch den gelösten Körper hervorgerufenen Gefrierpunktniedrigung ergibt. Wenn diese Methode zuverlässig ist, so wird sie, in welcher Weise man sie auch anwenden mag, einen folgerechten Beweis liefern.

Wenn z. B. 5 Moleküle Schwefelsäure in 15 Molekülen Wasser gelöst werden, so werden nach der herrschenden physikalischen Theorie der Lösungen einige von den Säuremolekeln dissociirt, so dass die Lösung aus mehr als 20 wirksamen Einheiten besteht. Nach der Hydrattheorie andererseits verbinden sich Säure und Wasser bis zu einem gewissen Grade mit einander, so dass die Lösung aus weniger als 20 wirksamen Einheiten besteht. Fügt man diese Lösung zu einer anderen Flüssigkeit, wie z. B. Essigsäure, so kann man entsprechend der physikalischen Theorie die Zahl der wirksamen Einheiten, aus welchen die Lösung zusammengesetzt ist, bestimmen. Der

Versuch zeigt, dass dieselbe statt aus mehr als 20 wirksamen Einheiten nur aus 6.5 Einheiten besteht. So liefert also diejenige Erscheinung selbst, auf welche die physikalische Theorie basirt ist, den nachdrücklichsten Beweis gegen eben diese Theorie.

Schwefelsäure und Wasser zusammen rufen eine geringere Erniedrigung des Gefrierpunktes der Essigsäure hervor, als es Wasser allein thut, so dass durch Hinzufügen von Schwefelsäure zu verdünnter Essigsäure der Gefrierpunkt der letzteren thatsächlich erhöht wird. Diese Thatsache ist schon von Rüdorff¹⁾ beobachtet worden. Die weiter hinten folgende Tabelle I (s. S. 1589) giebt die Resultate einer Reihe von Bestimmungen wieder, bei welchen verschiedene Mengen Schwefelsäure zu schwacher Essigsäure zugesetzt wurden. In Tabelle A ist die aus diesen Bestimmungen abgeleitete Gefrierpunktserniedrigung verglichen mit derjenigen, welche durch die Schwefelsäure und das Wasser hervorgerufen werden würde, wenn sie ebenso wirkten, wie sie es thun, wenn man sie getrennt anwendet. Diese letzteren Werthe sind aus Bestimmungen abgeleitet, welche später veröffentlicht werden sollen. In dem extremsten Falle beträgt die beobachtete Depression nur ein Drittel vom berechneten Werthe.

Tabelle A.

Gefrierpunktserniedrigung von Essigsäure durch Wasser und Schwefelsäure, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (X) der Moleküle auf 100 C ₂ H ₄ O ₂	Depression für x Mol. H ₂ O	Depression für x Mol. H ₂ SO ₄	Depression für 14.4 H ₂ O + (x - 14.4) H ₂ SO ₄		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
14.4	6.48°	—	—	—	—
15	6.72°	7.07°	6.76°	5.65°	- 1.11° = 16 pCt.
17.5	7.55°	8.75°	8.00°	3.77°	- 4.23° = 53 »
20	8.30°	10.75°	9.08°	2.95°	- 6.13° = 68 »
25	9.80°	15.45°	12.53°	3.45°	- 9.08° = 72 »
30	11.30°	22.00°	17.09°	6.00°	- 11.09° = 65 »
35	12.77°	32.75°	24.70°	9.65°	- 15.05° = 61 »
40	14.15°	∞	∞	14.00°	∞
45	15.35°	∞	∞	19.15°	∞
50	16.70°	∞	∞	26.00°	∞
55	17.90°	∞	∞	39.50°	∞

Die berechneten Werthe verlangen einige Erläuterung. Wenn z. B. 15 Moleküle Wasser und 5 Moleküle Schwefelsäure auf je

¹⁾ Diese Berichte III, 393.

100 Moleküle Essigsäure vorhanden sind, so wäre es incorrect, zu behaupten, dass die Depression (vorausgesetzt, dass Schwefelsäure und Wasser keine Wirkung auf einander ausübten) gleich der Summe der Depressionen sein müsse, welche 15 Moleküle Wasser in 100 Molekülen Essigsäure und 5 Moleküle Schwefelsäure in 100 Molekülen Essigsäure hervorrufen würden; denn es sind im Ganzen 20 fremde Moleküle vorhanden, und die Wirkung, welche durch 15 Moleküle Wasser erzeugt wird, wenn die 15 Moleküle allein vorhanden sind, ist verschieden von der, welche diese 15 Moleküle hervorrufen, wenn schon vorher 5 andere Moleküle zugegen waren. Die Berechnungsmethode, welche ich angewandt habe, besteht darin, dass ich die Wirkung der 15 Moleküle Wasser gleich $\frac{15}{20}$ von derjenigen gesetzt habe, welche 20 Moleküle Wasser erzeugen, und diejenige der 5 Moleküle Schwefelsäure gleich $\frac{5}{20}$ von der, welche 20 Moleküle Schwefelsäure hervorrufen. Diese beiden Werthe wurden dann addirt. Ohne Zweifel ist diese Methode nicht streng correct, aber ich sehe bis jetzt kein Mittel, sie zu verbessern. Immerhin sind die Resultate bei dem vorliegenden Beispiel so hervorstechend, dass Einzelheiten in der Berechnungsmethode ihren allgemeinen Inhalt nicht beeinflussen können.

Bei der ersten Bestimmung in Tabelle I ist das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser dasjenige einer 40 procentigen Lösung, und man nimmt an, dass eine solche Lösung sich anomal verhält, was davon herrührt, dass sie zu stark ist für die Anwendung der van t' Hoff'schen Theorie von der Erniedrigung des Gefrierpunktes. Wenn man alle in der Tabelle enthaltenen Resultate durchgeht, so ist es immerhin ersichtlich, dass die Erscheinung, welche durch sie verdeutlicht wird, auch in solchen Lösungen hervortreten muss, welche Schwefelsäure in einem viel geringeren Verhältniss enthalten; um aber jeden Zweifel, dass dies wirklich der Fall ist, zu beseitigen, wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Tabelle B.

Gefrierpunktserniedrigung der Essigsäure durch Wasser und Schwefelsäure.

Zahl der Moleküle Wasser + Schwefelsäure auf 100 (C ₂ H ₄ O ₂)	Summe	Erniedrigung
16.8 + 0	16.8	7.32°
» + 0.017	16.817	7.23°
» + 0.035	16.835	7.18°
» + 0.054	16.854	7.16°
» + 0.097	16.897	7.03°

Bei der zweiten und dritten Bestimmung bilden Schwefelsäure und Wasser Lösungen, welche nur 0.6 bzw. 1.1 pCt. der ersteren enthalten, und von solchen Lösungen behauptet Arrhenius¹⁾, dass sie sich streng übereinstimmend mit den Theorien der Dissociation und des osmotischen Druckes verhalten. Jedes Molekül der Säure wird nach ihm dissociirt zu durchschnittlich 2.14 Ionen, das heisst also, es bilden sich 1.14 wirksame Einheiten mehr als vor der Lösung vorhanden waren; die obigen Bestimmungen hingegen zeigen, dass dies nicht der Fall ist; die Zahl der wirksamen Einheiten wird in diesen zwei Fällen um das 0.21-²⁾ und 0.32fache verringert, statt um das 1.14fache vermehrt zu werden.

Andere Substanzen, welche eine starke Affinität zum Wasser besitzen, verhalten sich ebenso wie die Schwefelsäure und erhöhen thatsächlich den Gefrierpunkt schwacher Essigsäure. Dies ist der Fall bei der Salzsäure und dem Calciumchlorid, wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

Zusammensetzung der Flüssigkeit	Depression	Differenz	
		Gefunden	Berechnet
{ 100 C ₂ H ₄ O ₂ + 19.5 H ₂ O	8.22°	—	—
{ » + 1.3 (HCl) .	6.83°	— 1.39°	+ 0.84°
{ » + 32 H ₂ O	11.90°	—	—
{ » » + 4.4 (HCl) .	7.79°	— 4.11°	+ 2.84°
{ » + 47.5 H ₂ O	16.05°	—	—
{ » » + 8.0 (HCl) .	8.96°	— 7.09°	+ 5.16°
{ 100 C ₂ H ₄ O ₂ + 14.4 H ₂ O	6.48°	—	—
{ » » + 4 (CaCl ₂) .	6.23°	— 0.25°	+ 0.26°
{ » » + 8 (CaCl ₂) .	5.73°	— 0.75°	+ 0.52°

Die hier angeführten Differenzen sind diejenigen, welche zwischen der durch Wasser allein und der durch Wasser zusammen mit der Säure oder dem Salz hervorgerufenen Depression bestehen. Diese Differenzen sind negativ und von beträchtlicher Grösse, während sie, wenn die zugesetzte Säure oder das Salz eine unabhängige Wirkung ausübten und für jedes Molekül eine Depression von 0.645⁰ hervorriefen (Raoult's Constante), positiv und von derjenigen Grösse sein

¹⁾ Chem. News 63, 148.

²⁾ $\frac{7.32 - 7.23}{7.32}$ von 16.8 Molekülen = 0.21 Moleküle verschwinden bei der Addition von $\left(\frac{0.17 \times 100}{16.8} =\right)$ 0.1 Molekülen Schwefelsäure zu 100 Molekülen Wasser.

müssten, welche in der »Berechnet« überschriebenen Columne gegeben ist.

Phosphorsäure ruft bei schwacher Essigsäure von derjenigen Stärke, welche hier angewandt wurde, keine Erhöhung des Gefrierpunktes hervor, aber die dadurch bewirkte Zunahme in der Gefrierpunktserniedrigung ist fast gleich Null; d. h. Wasser und Phosphorsäure erzeugen eine Depression, welche die durch das Wasser allein hervorgerufene kaum übertrifft. Bei der Salpetersäure ist die Zunahme der Depression beträchtlich, aber dennoch merkbar kleiner als diejenige, welche hervorgerufen werden würde, wenn keine Combination von Wasser und Säure stattfände.

Zusammensetzung der Flüssigkeit	Depression	Differenz	
		Gefunden	Berechnet
100 C ₂ H ₄ O ₂ + 14.4 H ₂ O	6.48°	—	—
» » + 1.5 H ₃ PO ₄ .	6.37°	+0.11°	+0.97°
» » + 3.8 » .	6.78°	+0.30°	+2.45°
{ 100 C ₂ H ₄ O ₂ + 15.3 H ₂ O	6.80°	—	—
{ » » + 2.55 HNO ₃ .	7.86°	+1.06°	+1.64°

Es muss dabei bemerkt werden, dass die vorliegenden Resultate gemäss der Hydrattheorie keine Andeutung über thatsächlich vorhandene Hydrate liefern. Wenn z. B. Schwefelsäure in Wasser gelöst wird, so stellt sich die jetzige Hydrattheorie die ganze Flüssigkeit (ausser, vielleicht, wenn sie sehr verdünnt ist) als aus einem oder mehreren Hydraten bestehend vor; wenn man diese Flüssigkeit abkühlt, so werden die Wassermoleküle, welche sich zur Bildung von festem Wasser zusammenlagern, aus diesen Hydraten abgespalten, indem sich diese letzteren in andere Hydrate zersetzen, welche weniger Wasser enthalten, und der einzige Theil der Flüssigkeit, welcher als »fremde Substanz« wirkt, ist derjenige, von dem nichts von dem Lösungsmittel mehr durch Abkühlen losgetrennt werden kann, d. h. die Schwefelsäure und nicht ihr Hydrat. Es ist die mechanische oder physikalische Wirkung dieser »fremden« Moleküle, welcher man den grössten Theil der die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei verdünnten Lösungen zuschreiben muss, denn die chemische Vereinigung der Säure mit dem Wasser kann einen nur geringen Einfluss auf das Resultat haben, da die Wärme, welche bei der Zersetzung eines hohen Hydrats in das nächst niedrigere absorbirt wird, sehr gering ist im Vergleich zu derjenigen Wärmemenge, welche das

Wasser bei seiner Krystallisation ausgiebt¹⁾. Wenn zwei gelöste Substanzen zugegen sind, so werden die Resultate sehr complicirt; Essigsäure und Schwefelsäure z. B. werden beide sich mit einem Theil des Wassers verbinden, dessen Mengenverhältniss abhängig ist von ihrer relativen Affinität zum Wasser und den Mengen, welche von jeder Säure vorhanden sind, und die Moleküle, welche als »fremde« Moleküle wirken und die Depression hervorrufen, werden diejenigen Wassermoleküle sein, welche mit der Essigsäure (dem Lösungsmittel) combinirt sind, und ferner die Moleküle des Hydrats der Schwefelsäure. Der Fall ist offenbar zu complicirt, als dass man irgend welche Schlüsse auf die Zusammensetzung dieses Hydrates daraus ziehen könnte.

In einem Falle, wo die der Essigsäure und dem Wasser zugeetzte Substanz eine viel geringere Affinität für das Wasser hat als die Essigsäure selbst, wird sich die letztere nahezu die ganze Wassermenge aneignen und die andere Substanz wird fast wasserfrei bleiben oder sie wird sich mit der Essigsäure unter Bildung einer den Hydraten analogen Verbindung vereinigen. In einem solchen Falle wird sowohl die ganze Wassermenge (welche ja mit dem Lösungsmittel selbst verbunden ist) als auch die andere Substanz als »fremde Substanz« wirken.

Dies scheint der Fall zu sein, wenn Wasser und Alkohol in Essigsäure gelöst werden, wie die in Tabelle I und C niedergelegten Resultate zeigen. Die beobachtete Depression ist hier thatsächlich etwas grösser als die berechnete, aber dieser Umstand bietet der Dissociationstheorie keine Stütze, da man in Lösungen von Alkohol und Wasser keine bestimmbare Dissociation annimmt und da ferner die Unsicherheit, welche bezüglich der Genauigkeit der Berechnungsmethode besteht, es nicht gestattet, den geringen hier beobachteten Differenzen irgend ein Gewicht beizumessen.

Tabelle C.

Depression des Gefrierpunkts der Essigsäure durch Wasser und Alkohol, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 C ₂ H ₄ O ₂	Depression für x Mol. H ₂ O	Depression für x Mol. C ₂ H ₆ O	Drepression für 14.4 H ₂ O + (x - 14.4) C ₂ H ₆ O		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
14.4	6.48°	—	—	—	—
15	6.72°	8.70°	6.80°	6.83°	+ 0.03°
20	8.30°	10.25°	8.91°	9.35°	+ 0.44°

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1889, 149.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 C ₂ H ₄ O ₂	Depression für x Mol. H ₂ O	Depression für x Mol. C ₂ H ₆ O	Depression für 14.4 H ₂ O + (x - 14.4) C ₂ H ₆ O		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
25	9.80°	12.45°	10.92°	11.55°	+ 0.63°
30	11.80°	14.55°	12.99°	13.80°	+ 1.19°
40	14.15°	18.65°	17.03°	18.00°	+ 0.97°
50	16.70°	22.50°	20.83°	21.75°	+ 0.92°
60	19.10°	25.95°	24.31°	25.50°	+ 1.19°
80	23.40°	32.35°	30.74°	32.80°	+ 1.56°
100	27.00°	38.00°	36.42°	39.10°	+ 3.32°
150	34.75°	52.55°	50.84°	52.55°	+ 1.71°
200	40.95°	63.40°	61.78°	63.35°	+ 1.57°
250	(45.00)°	74.00°	72.17°	72.10°	+ 0.07°

Tabelle II und D zeigen, dass Wasser und Essigsäure sich ähnlich verhalten in Beziehung auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Schwefelsäure; die Schwefelsäure, welche in diesem Falle das Lösungsmittel darstellt, zieht das gesammte Wasser an sich, wie man das ja auch von vorn herein erwarten konnte.

Tabelle D.

Gefrierpunktserniedrigung der Schwefelsäure durch Wasser und Essigsäure, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 H ₂ SO ₄	Depression für x H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₄ O ₂	Depression für 6.53 H ₂ O - (x - 6.53) C ₂ H ₄ O ₂		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
6.53	7.087	—	—	—	—
7	7.65	9.55	7.78°	7.75°	- 0.03°
8	8.70	11.00	9.12°	9.18°	+ 0.06°
10	10.77	14.20	11.96°	12.18°	+ 0.22°
12	13.07	17.40	15.04°	15.25°	+ 0.21°
14	15.27	20.85	18.25°	18.65°	+ 0.40°
16	17.57	24.57	21.71°	22.23°	+ 0.52°
18	20.00	28.57	25.46°	26.15°	+ 0.69°

Tabelle III, E und F geben die Resultate wieder, welche man beim Lösen von Alkohol und Calciumchlorid und Alkohol und Calciumnitrat in Wasser erhält. Diese beiden Salze besitzen eine beträcht-

liche Affinität für Alkohol und verbinden sich in Folge dessen mit einem Theil desselben, woraus sich das Resultat ergibt, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, welche durch das Salz und den Alkohol zusammen hervorgerufen wird, geringer ist, als diejenige, welche die beiden Substanzen erzeugen müssten, wenn sie unabhängig von einander wirkten. Bei Anwendung von Calciumchlorid ist die Verminderung der Depression sehr beträchtlich, beim Calciumnitrat dagegen wird sie erst merkbar, wenn das Verhältniss des Salzes zu der vorhandenen Wassermenge ein grosses ist.

Tabelle E.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Alkohol und Calciumchlorid, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₆ O	Depression für x CaCl ₂	Depression für 6.945 C ₂ H ₆ O + (x - 6.945) CaCl ₂		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
6.945	7.43°	—	—	—	—
7	7.48°	48.8°	7.8°	7.70°	— 0.1°
8	8.75°	(72.5°)	17.16°	12.00°	— 5.2°
9	9.95°	(140.00°)	39.65°	17.05°	— 22.6°
10	11.24°	∞	∞	22.95°	∞
11	12.54°	∞	∞	31.35°	∞
12	13.88°	∞	∞	41.40°	∞
13	15.27°	∞	∞	52.25°	∞

Tabelle F.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Alkohol und Calciumnitrat, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₆ O	Depression für x Ca(NO ₃) ₂	Depression für 6.945 C ₂ H ₆ O + (x - 6.945) Ca(NO ₃) ₂		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
6.945	7.43°	—	—	—	—
7	7.48°	21.27°	7.59°	7.70°	+ 0.11°
8	8.75°	25.10°	10.91°	11.05°	+ 0.14°
9	9.95°	30.22°	14.58°	14.37°	— 0.21°
10	11.24°	37.60°	19.29°	17.70°	— 1.59°
11	12.54°	(51.30°)	26.83°	21.05°	— 5.78°

Die in diesen Tabellen in Klammern angeführten Zahlen sind durch Weiterführung der Gefrierpunktscurven abgeleitet, denn die Krystallisation des Wassers aus den in Rede stehenden Lösungen bewirkt, dass ein Theil des Salzes auskrystallisirt, bevor die angegebene Concentration erreicht ist.

Hierauf wurden einige Bestimmungen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt (Tabelle IV und G); hierzu wurden 6 verschiedene Substanzen in schwachem Alkohol gelöst. .

Tabelle G.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Alkohol und andere Substanzen zusammen.

Substanz	Zahl (x) der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₆ O	Depression für x Moleküle der Substanz	Depression für 0.5279 C ₂ H ₆ O + (x - 0.5279) Moleküle der Substanz		
				Berechnet	Gefunden	Differenz
	0.5279	0.5468 ^o	—	—	—	—
Aceton	0.6	0.6231 ^o	0.6202 ^o	0.6227 ^o	0.6182 ^o	- 0.0045 ^o
»	0.8	0.5630 ^o	0.8225 ^o	0.8235 ^o	0.8246 ^o	+ 0.0029 ^o
»	1.0	1.0298 ^o	1.0162 ^o	1.0233 ^o	1.0283 ^o	+ 0.0050 ^o
Harnstoff . .	0.6	—	0.6269 ^o	0.6237 ^o	0.6240 ^o	+ 0.0003 ^o
» . .	0.8	—	0.8293 ^o	0.8317 ^o	0.8356 ^o	+ 0.0039 ^o
» . .	1.0	—	1.0225 ^o	1.0263 ^o	1.0418 ^o	+ 0.0155 ^o
Pyrogallol . .	0.6	—	0.5965 ^o	0.6199 ^o	0.6240 ^o	+ 0.0041 ^o
» . .	0.8	—	0.7781 ^o	0.8084 ^o	0.8114 ^o	+ 0.0030 ^o
» . .	1.0	—	0.9539 ^o	0.9939 ^o	0.9988 ^o	+ 0.0049 ^o
Rohrzucker .	0.6	—	0.6718 ^o	0.6290 ^o	0.6235 ^o	- 0.0055 ^o
» .	0.8	—	0.9066 ^o	0.8521 ^o	0.8419 ^o	- 0.0102 ^o
» .	1.0	—	1.1437 ^o	1.0836 ^o	1.0596 ^o	- 0.0240 ^o
Kupfersulfat .	0.6	—	0.6206 ^o	0.6228 ^o	0.6429 ^o	+ 0.0201 ^o
» .	0.8	—	0.7883 ^o	0.8057 ^o	0.9124 ^o	+ 0.1067 ^o
» .	1.0	—	0.9563 ^o	0.9551 ^o	1.1322 ^o	+ 0.1371 ^o
Chlornatrium	0.6	—	1.1418 ^o	0.6854 ^o	0.6994 ^o	+ 0.0140 ^o
»	0.8	—	1.5186 ^o	1.0603 ^o	1.0959 ^o	+ 0.0356 ^o

Die ersten drei der in der obigen Tabelle angeführten Substanzen sind in Alkohol löslich, und man hätte daher erwarten sollen, dass die durch dieselben und den Alkohol hervorgerufene Depression ge-

ringer sein würde als die Werthe, welche für Alkohol und die betreffende Substanz als unabhängig von einander wirkend berechnet waren; aber es findet gerade das Gegentheil statt. Beim Zucker andererseits ist, obwohl derselbe in Alkohol unlöslich ist, die beobachtete Depression beträchtlich geringer als die berechnete. Bei den zwei Salzen endlich, welche beide in Alkohol unlöslich sind, trifft das Gegentheil ein, und die beobachteten Differenzen sind ganz bedeutend.

Tabelle H.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser und einer Lösung von Alkohol durch verschiedene Substanzen.

Zahl der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression		Differenz	Zahl der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression		Differenz
	für Wasser	für schwachen Alkohol			für Wasser	für schwachen Alkohol	
1 (C ₃ H ₆ O)	0.1077	0.1014°	-0.0063°	1 (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	0.1101°	0.1077°	-0.0024°
3 »	0.3173	0.3082°	-0.0091°	3 »	0.3313°	0.3250°	-0.0063°
5 »	0.5182	0.5105°	-0.0077°	5 »	0.5578°	0.5443°	-0.0135°
1 (CO ₂ N ₂ H ₄)	0.1067	0.1072°	+0.0005°	1 (CuSO ₄)	0.1314°	0.1323°	+0.0009°
3 »	0.3221	0.3159°	-0.0062°	3 »	0.3352°	0.3970°	+0.0618°
5 »	0.5269	0.5236°	-0.0033°	5 »	0.5245°	0.6100°	+0.0855°
1 (C ₆ H ₆ O ₃)	0.1072	0.1024°	-0.0048°	1 (NaCl)	0.1942°	0.2048°	+0.0106°
3 »	0.3106	0.2917°	-0.0189°	3 »	0.5796°	0.6057°	+0.0261°
5 »	0.5023	0.4806°	-0.0217°				

In Tabelle H gebe ich die beobachteten Werthe, abgeleitet aus diesen selben Bestimmungen, zusammen mit den Werthen, welche sich durch einfache Addition der Depressionen berechnen, die durch die Moleküle der Substanz und die Moleküle des Alkohols hervorgerufen werden, wenn jeder Körper für sich allein in 100 Molekülen Wasser gelöst wird, mit andern Worten, die Depression, welche durch die Substanz in reinem Wasser hervorgerufen wird, ist verglichen mit derjenigen, welche dieselbe in schwachem Alkohol bewirkt. Nach dieser Berechnungsmethode erweist sich die Depression, welche durch die 3 löslichen Substanzen hervorgerufen wird, wie zu erwarten war, geringer, wenn Alkohol zugegen ist, als wenn derselbe fehlt; Zucker zeigt eine ähnliche Differenz, während bei den zwei Salzen diese Differenz das entgegengesetzte Zeichen hat. Was das Verhalten des Zuckers betrifft, so mag hier darauf hingewiesen werden, dass Unlös-

lichkeit nicht nothwendig auch das Fehlen jeder Attraction zwischen den Molekülen des festen Körpers und der Flüssigkeit bedingt, sondern diese Attraction ist nur nicht hinreichend, um diejenige, welche zwischen den festen Molekülen unter einander wirkt, zu überwinden. Aber darüber hinaus, dass diejenigen Substanzen, welche in Alkohol löslich sind, im allgemeinen den Gefrierpunkt alkoholhaltigen Wassers in relativ geringerem Maasse erniedrigen als die, welche in Alkohol unlöslich sind, können meines Erachtens aus den gewonnenen Resultaten keine Schlussfolgerungen gezogen werden. Wo die thatsächlichen Differenzen so gering sind, können die Fehler, welche durch die Ungenauigkeit der Berechnungsmethode, die ich anwenden musste, eingeführt werden, leicht die wahre Bedeutung dieser Differenzen verschleiern.

Anders verhält es sich hingegen mit den andern Beispielen, welche im früheren Theil dieser Abhandlung angeführt wurden; hier sind die Differenzen zuweilen sehr gross, und wir haben mehrere Fälle kennen gelernt, wo die Hinzufügung einer Substanz den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, welches schon eine andere Substanz gelöst enthält, thatsächlich erhöht. Der einzige Schluss, welcher sich hieraus ziehen lässt, kann der sein, dass weniger wirksame Einheiten vorhanden sind, wenn die zwei Substanzen zusammen gelöst werden, also wenn nur eine von ihnen vorhanden ist, und dass diese zwei Substanzen so aufeinander wirken, dass sie nicht eine Dissociation sondern eine Combination der Moleküle hervorrufen.

Tabelle I.
Erniedrigung des Gefrierpunkts der Essigsäure.

A. Durch Schwefelsäure und Wasser		B. Durch Alkohol und Wasser	
Zahl der Moleküle Wasser + Schwefelsäure = Summe auf 100 Mol. Essigsäure	Depression	Zahl der Moleküle Wasser + Alkohol = Summe auf 100 Mol. Essigsäure	Depression
14.40 + 0 = 14.40	6.48°	14.40 + 1.37 = 15.77	7.31°
» + 1.75 = 16.15	4.66°	» + 4.91 = 19.31	8.90°
» + 3.38 = 17.78	3.64°	» + 7.03 = 21.43	9.91°
» + 5.35 = 19.75	3.00°	» + 8.54 = 22.94	10.53°
» + 7.10 = 21.50	2.87°	» + 17.08 = 31.48	14.29°
» + 9.28 = 23.68	3.08°	» + 28.11 = 42.51	18.90°
» + 13.10 = 27.50	4.60°	» + 38.15 = 52.55	22.31°
» + 18.55 = 32.95	7.97° ¹⁾	» + 40.16 = 54.56	23.39°
» + 24.55 = 38.95	13.24° ¹⁾	» + 60.22 = 74.62	30.63°
» + 30.67 = 45.07	19.14° ¹⁾	» + 82.30 = 96.70	38.35°
» + 37.10 = 51.50	28.63° ¹⁾	» + 117.09 = 131.49	48.10°
—	—	» + 153.89 = 168.29	56.40°
—	—	» + 213.27 = 227.68	68.60°

¹⁾ Schwer zu bestimmen wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit.

Tabelle II.

Erniedrigung des Gefrierpunktes der Schwefelsäure
durch Wasser und Essigsäure.

Zahl der Moleküle Wasser + Essigsäure = Summe auf 100 Moleküle Schwefelsäure	Depression
6.53 + 0 = 6.53	7.037°
» + 1.54 = 8.07	9.51°
» + 2.98 = 9.51	11.28°
» + 4.71 = 11.23	13.87°
» + 6.24 = 12.77	17.06°
» + 8.16 = 14.69	19.10°
» + 11.52 = 18.05	26.43° ¹⁾

Tabelle III.

Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers.

A. Durch Alkohol und Calciumchlorid		B. Durch Alkohol und Calciumnitrat	
Zahl der Moleküle Alkohol + Calciumchlorid = Summe auf 100 Moleküle Wasser	Depression	Zahl der Moleküle Alkohol + Calciumnitrat = Summe auf 100 Moleküle Wasser	Depression
6.945 + 0 = 6.945	7.43°	6.945 + 0 = 6.945	7.43°
» + 0.539 = 7.484	9.63°	» + 0.804 = 7.249	8.53°
» + 1.383 = 8.328	13.43°	» + 0.783 = 7.728	10.12°
» + 2.014 = 8.959	16.72°	» + 1.142 = 8.087	11.17°
» + 2.611 = 9.556	20.15°	» + 1.481 = 8.426	12.43°
» + 3.064 = 10.005	22.9°	» + 2.002 = 8.947	14.20°
» + 3.523 = 10.468	26.5°	» + 2.356 = 9.301	15.31°
» + 4.144 = 11.089	32.2°	» + 3.288 = 10.233	18.45°
» + 4.824 = 11.769	39.0°	» + 3.648 = 10.593	19.71°
» + 5.771 = 12.716	49.0°	—	—

¹⁾ Schwer zu bestimmen, wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit.

Tabelle IV.

Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch
Alkohol und verschiedene Substanzen.

Zahl der Moleküle Alkohol + Substanz = Summe auf 100 Moleküle Wasser	Substanz	Depression
0.5279 + 0 = 0.5279	—	0.5458°
» + 0.742 = 0.6021	Aceton	0.6206°
» + 0.2568 = 0.7347	»	0.8111°
» + 0.5829 = 1.0471	»	1.0765°
» + 0.0730 = 0.6009	Harnstoff	0.6256°
» + 0.2606 = 0.7885	»	0.8229°
» + 0.5237 = 1.0516	»	1.0945°
» + 0.0691 = 0.5970	Pyrogallol	0.6220°
» + 0.2440 = 0.7719	»	0.7353°
» + 0.5043 = 1.0322	»	1.0295°
» + 0.3189 = 0.8468	Rohrzucker	0.8950°
» + 0.4999 = 1.0288	»	1.0912°
» + 0.2704 = 0.7983	Kupfersulfat	0.9103°
» + 0.4165 = 0.9444	»	1.0695°
» + 0.0671 = 0.5950	Natriumchlorid	0.6877°
» + 0.2524 = 0.7803	»	1.0547°