

294. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 11. Juni).

V. Theil. Naphtalin und Alkohol in Benzol.

Nachdem die verschiedenen Reihen von Resultaten, welche in den früheren Mittheilungen¹⁾ beschrieben worden sind, gezeigt haben, dass die Depression des Gefrierpunktes des Wassers nicht als eine einfache Function der Concentration der Lösung innerhalb der bekannten Grenzen des Versuchsfehlers dargestellt werden kann, und dass in fast allen Fällen Anzeichen dafür vorhanden waren, dass an gewissen Punkten Krümmungswechsel stattfinden, so erlangte es ein Interesse festzustellen, ob die Resultate mit anderen Lösungen als Wasser zu derselben Schlussfolgerung führen würden.

Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt. Das verwendete Specimen war von vornherein sehr rein und wurde durch wiederholte fractionirte Krystallisation noch weiter gereinigt, bis sein Gefrierpunkt durch weitere Fractionirung nicht mehr erhöht wurde. Der Gefrierpunkt lag alsdann bei 5.425° und konnte durch Trocknen mit Natrium bis auf 5.44° erhöht werden, doch wurde zu den Bestimmungen mit Naphtalin das nicht getrocknete Benzol verwendet, denn es zeigte sich, dass das getrocknete Specimen begierig ein Quantum Feuchtigkeit absorbirte, welches hinreichte, um den Gefrierpunkt merklich zu erniedrigen, und es wurde eine gröfsere Genauigkeit erzielt, wenn diese mögliche Fehlerquelle nicht existirte. Bei den Bestimmungen mit Alkohol fand das getrocknete Benzol Verwendung.

Die Bestimmungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt wie bei den wässrigen Lösungen. Die einzige Vorsichtsmaassregel, welche ich als nothwendig erwähnen muss, ist die, dass die Kältemischung in dem äusseren Gefäss reichlich über die Oberfläche des Benzols in der Probirrhöhre reichen soll, da das feste Benzol, weil es eine gröfsere Dichte besitzt als das flüssige, bestrebt ist auf den Boden zu sinken, und dann die oberen Schichten der Flüssigkeit in Berührung mit der darüber befindlichen Luft gelegentlich überhitzt werden können. Bei Anwendung sehr schwacher Lösungen hat das Benzol die Neigung in Form einer Schicht auf der inneren Fläche des Gefässes zu krystallisiren, anstatt kleine durch die Flüssigkeit hin vertheilte Krystalle zu bilden, aber diese Neigung ist viel geringer als beim Wasser, und man sollte jede Bestimmung, bei welcher eine solche Form der Krystallisation stattgefunden hat, verwerfen, da unter solchen Umständen fast immer im Innern der Röhre eine Ueberhitzung der Flüssigkeit stattfindet, welche durch die Reibung des Rührers hervorgerufen wird.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1099, 1314, 1590, 1854.

Naphthalin.

Die Resultate mit dieser Substanz sind in Tabelle I wiedergegeben. Nach der Molecularzusammensetzung aufgezeichnet bilden dieselben von 0.09 pCt. abwärts eine Curve, welche, obgleich sie nur wenig von einer geraden Linie abweicht, bis zu einer geringen Entfernung von dem Ende der Versuchsreihe in gewissem Grade abwärts geneigt ist und sich dann nach der entgegengesetzten Richtung wendet. Doch schneidet diese Linie, wenn man sie rückwärts verlängert, nicht den Nullpunkt, und sowohl der Nullpunkt selbst als auch die sieben demselben zunächst liegenden experimentellen Punkte befinden sich deutlich oberhalb der Linie, so dass also ein ziemlich gut markirter Knick bei etwa 0.09 pCt. zu liegen scheint. Es erscheint wahrscheinlich, dass sich auch bei einer höheren Concentration ein Wechsel findet, die Lage desselben ist jedoch so ungewiss, dass sich nur wenig in Betreff desselben aussagen lässt. Seine wahrscheinlichste Lage ist bei etwa 2.4 pCt. und eine Zeichnung, welche hier sowohl als auch bei 0.09 pCt. einen Knick aufweist, enthält einen Fehler von 0.00088° (Columnne IV), welcher vollkommen mit dem Versuchsfehler übereinstimmt; dieser letztere nämlich wurde nach der graphischen Methode zu 0.00087° gefunden, ein Werth, welcher nahezu identisch ist mit demjenigen, welcher in der Mehrzahl der Fälle bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel gefunden wurde¹⁾. Doch muss, wie ich schon erwähnte, der zweite Knick als sehr ungewiss angesehen werden, wenigstens was seine Lage betrifft, denn wenn man seine Lage einerseits bei 3.4 pCt. und andererseits bei 1.3 pCt. annimmt, so wird dadurch der Fehler der Zeichnung nur auf 0.0010° beziehungsweise 0.00091° erhöht (Columnne V und VI). Dagegen weist eine Zeichnung, welche in der Region dieser stärkeren Lösungen die Existenz gar keines Knickes zeigt, einen Fehler auf, welcher beträchtlich grösser ist, als er sein sollte, nämlich 0.00153° (Columnne VII).

Columnne VIII und IX zeigen, dass man nicht beide Knicke auslösen und die ganze Figur durch eine einzige Curve darstellen kann, ohne den experimentellen Punkten einen viel grösseren Fehler zuzuertheilen, als es der bekannte experimentelle Fehler gestattet; in Columnne VIII ist der Fehler 14 mal grösser als der Versuchsfehler, und in Columnne IX, wo wir eine Zeichnung vor uns haben, welche eine grössere Uebereinstimmung der Summen der positiven und negativen Fehler aufweist, beträgt der Gesamtfehler nicht weniger als 32.5 mal so viel wie er sollte²⁾.

¹⁾ Ich weiss nicht, aus welchen Gründen Arrhenius (diese Berichte XXIV, 2260) vermuthet, dass der Fehler in meinen Bestimmungen mit Benzollösungen viel grösser sei als mit wässrigen Lösungen.

²⁾ Es muss daran erinnert werden, dass bei Ausführung irgend einer Zeichnung, welche sich bis zum Nullpunkt erstreckt, die Figur diesen Punkt schneiden muss, wie ich schon früher erwähnt habe.

Tabelle I. Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols durch Naphtalin.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00087°.

 $C_6H_6 = 77.82$ $C_{10}H_8 = 127.7$

I.	II.	III.	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch						IX.	X.
			3 Curven	3 Curven	3 Curven	2 Curven	1 Curve	1 Curve		
Naphtalin pCt. p	Moleküle im Liter	Depression							Depression — 0.4 p	
0.0117	0.0071	0.0057°	+ 0.0008°	+ 0.0003°	+ 0.0008°	+ 0.0008°	+ 0.0008°	+ 0.0012°	+ 0.0012°	0.0012°
0.0194	0.0118	0.0087	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0005	+ 0.0010	+ 0.0010	0.0012
0.0315	0.0192	0.0128	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	0.0007
0.0390 ¹⁾	0.0238	0.0171	— 0.0001	— 0.0001	— 0.0001	— 0.0001	— 0.0001	+ 0.0011	+ 0.0012	0.0015
0.0481 ²⁾	0.0294	0.0213	0	0	0	0	0	+ 0.0014	+ 0.0014	0.0021
0.0572	0.0349	0.0250	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0009	+ 0.0013	+ 0.0011	0.0021
0.0763	0.0465	0.0351	0	0	0	0	0	+ 0.0035	+ 0.0031	0.0046
0.0962	0.0587	0.0458	+ 0.0014	+ 0.0014	+ 0.0014	+ 0.0014	+ 0.0012	+ 0.0043	+ 0.0039	0.0073
0.1944	0.1186	0.0818	+ 0.0003	+ 0.0002	+ 0.0002	+ 0.0002	0	+ 0.0022	+ 0.0015	0.0040
0.3916	0.2394	0.1597	— 0.0008	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0011	0	— 0.0014	0.0032
0.5769	0.3533	0.2351	0	+ 0.0001	+ 0.0001	+ 0.0001	— 0.0002	— 0.0002	— 0.0018	0.0043
0.7630	0.4682	0.3091	— 0.0010	— 0.0008	— 0.0008	— 0.0008	— 0.0011	— 0.0018	— 0.0033	0.0039
0.8386	0.5273	0.3488	+ 0.0002	+ 0.0004	+ 0.0004	+ 0.0004	+ 0.0002	+ 0.0010	— 0.0024	0.0054
0.9594	0.5899	0.3890	— 0.0007	— 0.0002	— 0.0002	— 0.0002	— 0.0006	— 0.0018	— 0.0032	0.0052
1.1728	0.7327	0.4766	+ 0.0002	+ 0.0007	+ 0.0007	+ 0.0007	+ 0.0005	— 0.0012	— 0.0024	0.0075

1.3403	0.8289	0.5454	+ 0.0012	- 0.0006	- 0.0007	- 0.0008	- 0.0033	- 0.0039	0.0073
1.5244	0.9426	0.6201	0	+ 0.0010	+ 0.0001	+ 0.0006	- 0.0011	- 0.0022	0.0103
1.7234	1.0678	0.7012	- 0.0006	+ 0.0007	- 0.0009	+ 0.0001	+ 0.0011	- 0.0020	0.0118
1.9599	1.2173	0.7992	- 0.0001	+ 0.0014	- 0.0005	+ 0.0010	+ 0.0002	- 0.0008	0.0152
2.1213	1.3200	0.8679	+ 0.0020	+ 0.0038	+ 0.0019	+ 0.0034	+ 0.0027	+ 0.0023	0.0194
2.2934	1.4293	0.9363	- 0.0003	+ 0.0022	+ 0.0001	+ 0.0016	+ 0.0019	+ 0.0015	0.0199
2.4962	1.5589	1.0168	- 0.0043	- 0.0025	- 0.0042	- 0.0029	- 0.0020	- 0.0019	0.0183
2.6726	1.6721	1.0930	- 0.0013	+ 0.0005	- 0.0007	+ 0.0004	+ 0.0018	+ 0.0018	0.0240
2.8689	1.7984	1.1727	- 0.0033	- 0.0014	+ 0.0021	- 0.0015	+ 0.0004	+ 0.0008	0.0251
3.0315	1.9037	1.2437	+ 0.0004	+ 0.0018	- 0.0020	+ 0.0018	+ 0.0040	+ 0.0046	0.0311
3.2194	2.0256	1.3200	- 0.0008	- 0.0005	+ 0.0009	0	+ 0.0025	+ 0.0029	0.0322
3.3845	2.1314	1.3900	+ 0.0013	+ 0.0002	+ 0.0028	+ 0.0011	+ 0.0020	+ 0.0044	0.0362
3.5726	2.2561	1.4653	- 0.0003	- 0.0007	+ 0.0005	- 0.0022	+ 0.0009	+ 0.0012	0.0363
3.7958	2.4026	1.5550	- 0.0017	- 0.0013	- 0.0020	- 0.0038	- 0.0026	- 0.0031	0.0367
3.9567	2.5086	1.6238	+ 0.0016	+ 0.0025	+ 0.0005	- 0.0046	- 0.0017	- 0.0022	0.0411
		Summe	{ - 0.0165 + 0.0099	- 0.0102 + 0.0182	- 0.0142 + 0.0130	- 0.0221 + 0.0132	- 0.0157 + 0.0348	- 0.0306 + 0.0343	
		$e_1 =$	0.00088	0.00095	0.00091	0.00118	0.00168	0.00216	
		$e_3 =$	1	1.05	1	1.3	7.26	13.1	
		$E =$	0.00088	0.00100	0.00091	0.00153	0.01220	0.02829	
		Relativer Fehler =	1.01	1.15	1.05	1.76	14.0	32.5	

¹⁾ Mittel zweier Bestimmungen mit $p = 0.0389$ und 0.0391 , und Depression = 0.0161° bzw. 0.0175° .

²⁾ Mittel von drei Bestimmungen mit $p = 0.0480$, 0.0482 und 0.0482 , und Depression = 0.0213° , 0.0221° bzw. 0.0200° .

Die folgenden Zahlen stellen die Werthe für die Moleculardepressionen an verschiedenen Punkten dar, und man ersieht aus denselben, dass anfangs eine Zunahme und dann eine Abnahme mit wachsender Concentration stattfindet.

Moleküle auf 100 C ₆ H ₆	Depression	Moleculardepression
0.01	0.0067 ⁰	0.67 ⁰
0.02	0.0137	0.685
0.03	0.0213	0.710
0.05	0.0374	0.748
0.1	0.0712	0.712
0.5	0.3299	0.6598
1.0	0.6583	0.6583
1.5	0.9818	0.6545
2.0	1.3051	0.6526
2.5	1.6180	0.6472

Aethylalkohol.

Da die Einzelheiten dieser Bestimmungen kürzlich in England veröffentlicht worden sind¹⁾, so kann ich mich hier auf eine kurze Bezugnahme auf dieselben beschränken. Sie bestehen aus zwei Reihen von Bestimmungen mit verschiedenen Proben reinen trocknen Alkohols. Die beiden Reihen, bei denen die meisten Einzelbestimmungen abwechselnd zwischen einander lagen, stimmten sehr gut mit einander überein, obgleich der mittlere experimentelle Fehler, wie er nach der graphischen Methode bestimmt wurde, eine ziemlich beträchtliche Höhe, nämlich 0.0021⁰ erreicht, da die eine der beiden Versuchsreihen in einer etwas rohen Art ausgeführt wurde. Die Resultate sind insofern bemerkenswerth, als sie eine Linie mit durchweg nach aufwärts gerichteter ausserordentlich markirter Krümmung bilden; so beträgt zum Beispiel das Anwachsen der Depression für die ersten 0.1 Moleküle Alkohol auf 100 C₆H₆ auf ein ganzes Molekül umgerechnet mit 0.712⁰, während es für das siebente Molekül nur 0.1208⁰ ausmacht.

Bei der Prüfung mit dem Draht erscheint ein Krümmungswechsel bei etwa 1.55 Molekülen oder 0.9 pCt., und eine Zweicurvenzeichnung, welche diesen Knick aufweist, besitzt einen Gesamtfehler von 0.0020⁰, welcher also vollkommen mit dem festgestellten Versuchsfehler übereinstimmt, während der Fehler einer Eincurvenzeichnung 8 mal so gross ist²⁾. Diese Resultate sind auch durch Anwendung

¹⁾ Phil. Mag. 33, 448 und 461.

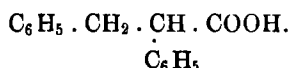
²⁾ In der im Philosophical Magazine veröffentlichten Untersuchung war auch der Fehler e_2 (siehe diese Berichte XXV, 1101) berechnet worden, und der Gesamtfehler der Eincurvenzeichnung betrug mit Einschluss dieses Fehlers das 219fache des Versuchsfehlers.

von Parabeln geprüft worden, welche mathematisch aus den experimentellen Werthen abgeleitet worden waren, und es wurden auf diese Weise genau dieselben Resultate erhalten, als nach der graphischen Methode¹⁾. Es wurde auch eine grosse Verschiedenheit der Methoden der Aufzeichnung angenommen, und auf manchen dieser Zeichnungen trat der Krümmungswechsel viel deutlicher hervor als auf der molecularen oder procentischen Zeichnung.

Im Folgenden sind die für die Moleculardepressionen an verschiedenen Punkten erhaltenen Werthe gegeben.

Moleküle auf 100 C ₆ H ₆	Depression	Moleculardepression
0.05	0.0372 ⁰	0.744 ⁰
0.1	0.0712	0.712
0.2	0.1381	0.691
0.5	0.3164	0.6328
1.0	0.5767	0.5767
2.0	0.9612	0.4806
4.0	1.4268	0.3567
6.0	1.7668	0.2947
8.0	2.0247	0.2531

295. W. v. Miller u. G. Rohde:
Zur Kenntniss der α -Phenylhydrozimmtsäure,



(Eingegangen am 11. Juni.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über die Bildung von Hydrindonderivaten aus substituirten Hydrozimmtsäuren entdeckten wir, dass die schon längst²⁾ bekannte α -Phenylhydrozimmtsäure (Dibenzylcarboxylsäure von Würtz) in drei verschiedenen Modificationen vorkommt, denen die Schmelzpunkte 82⁰, 88—89⁰ und 95—96⁰ zukommen.

Den Anlass zu unserer Entdeckung gab die Beobachtung, dass bei der Wiederholung einer Schmelzpunktsbestimmung mit einer schon einmal geschmolzenen Probe der Säure nicht wieder der ursprüng-

¹⁾ Phil. Mag. 33, 448 und 461.

²⁾ Würtz, Lieb. Ann. Suppl. 8, 51. Ogliarolo, Jahresberichte für Chemie 1878, 821. Alexander Meyer, diese Berichte XXI, 1311 und 1315; Janssen, Lieb. Ann. 250, 133.