

11. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab ¹⁾.

Charlottenburg, im Juli 1892.

**369. Spencer Umfreville Pickering:
Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.**

(Eingegangen am 2. Juli.)

VI. Theil. Verschiedene Substanzen in Wasser und Benzol.

Der Gegenstand der vorliegenden Bestimmungen war es, festzustellen, ob Nichtelektrolyte, wenn sie sich in einer sehr schwachen Lösung befinden, eine Depression zeigen, welche innerhalb der Versuchsfehler mit den durch die van 't Hoff'sche Gleichung gegebenen Werthen übereinstimmen. Eine Uebersicht dieser Resultate ist schon veröffentlicht worden und es ist daher hier nur noch nöthig, über die Einzelheiten der Arbeit zu berichten.

Es wurden Bestimmungen mit Lösungen von etwa fünf verschiedenen Stärken ausgeführt, und zwar bei wässrigen Lösungen von 0.02 bis 1.3 Molekülen auf 100 Moleküle des Lösungsmittels und bei Benzollösungen von 0.05 bis 1.6 Moleküle. Die gelösten Substanzen waren bei Anwendung von Wasser:

Aethylalkohol, getrocknet, Siedepunkt 78.74⁰ bei 778 mm.

Aceton, getrocknet, Siedepunkt 56.06⁰ bei 762 mm.

Aether, getrocknet, Siedepunkt 34.53⁰ bei 759 mm.

Essigäther, getrocknet, Siedepunkt 76.5⁰ bei 766 mm.

Phenol, Schmelzpunkt constant bei 40.37⁰.

Harnstoff und Pyrogallol.

Bei Anwendung von Benzol waren es folgende Substanzen:

Azobenzol, Schmelzpunkt constant bei 66.63⁰.

Nitrobenzol, Schmelzpunkt constant bei 5.64⁰.

Chloroform, getrocknet, Siedepunkt 61.1—61.3⁰ bei 762 mm.

Phosphortrichlorid, Siedepunkt 75.32—75.37⁰ bei 764.5 mm.

Schwefelkohlenstoff, getrocknet, Siedep. 46.15⁰ bei 760.5 mm.

Aether, Essigäther, Aceton, Naphtalin, Aethylalkohol, Phenol und Phosphorpentachlorid.

Die Resultate sind in Tabelle I und II wiedergegeben, von denen die erstere auch einige Bestimmungen mit dem Elektrolyten Oxalsäure enthält. Die Werthe für Alkohol, Harnstoff und Aether in Wasser und für Alkohol und Naphtalin in Benzol sind in meinen früheren Mittheilungen gegeben worden ²⁾.

¹⁾ Die beiden letzten Sätze sind der Abhandlung von Emmerling entlehnt.

²⁾ Diese Berichte XXV, 1854 und 2012.

Tabelle I.

Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers
durch verschiedene Substanzen.

| Substanz | Procentgehalt | Moleküle auf 100 H ₂ O | Depression | Molecular- depression |
|--|---------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Aceton C ₃ H ₆ O = 57.87 | 0.1105 | 0.0343 | 0.0366 ^o | 1.067 ^o |
| | 0.2695 | 0.0839 | 0.0911 | 1.086 |
| | 1.0504 | 0.3295 | 0.3480 | 1.0561 |
| | 2.1256 | 0.6740 | 0.6962 | 1.0329 |
| | 4.2110 | 1.3643 | 1.3754 | 1.0081 |
| Essigäther C ₄ H ₈ O ₂ = 87.8 | 0.1443 | 0.0282 | 0.0313 | 1.110 |
| | 0.3660 | 0.0751 | 0.0834 | 1.111 |
| | 1.4095 | 0.2925 | 0.3177 | 1.0562 |
| | 3.0709 | 0.6481 | 0.6959 | 1.0738 |
| | 6.0551 | 1.3185 | 1.3661 | 1.0361 |
| Pyrogallol C ₆ H ₆ O ₃ = 125.7 | 0.2115 | 0.0303 | 0.0333 | 1.099 |
| | 0.5361 | 0.0770 | 0.0848 | 1.101 |
| | 2.1619 | 0.3157 | 0.3263 | 1.0336 |
| | 4.2290 | 0.6309 | 0.6272 | 0.9941 |
| | 8.2351 | 1.2822 | 1.2082 | 0.9423 |
| Phenol C ₆ H ₆ O = 93.78 | 0.1077 | 0.0206 | 0.0239 | 1.160 |
| | 0.3175 | 0.0610 | 0.0662 | 1.085 |
| | 1.2894 | 0.2502 | 0.2583 | 1.0324 |
| | 2.6196 | 0.5035 | 0.5034 | 0.9998 |
| | 5.7278 | 1.1636 ¹⁾ | — | — |
| Oxalsäure C ₂ H ₂ O ₄ = 89.78 | 0.1533 | 0.0307 | 0.0612 | 1.993 |
| | 0.4093 | 0.0822 | 0.1486 | 1.808 |
| | 1.5952 | 0.3243 | 0.4927 | 1.5193 |
| | 3.2225 | 0.6661 | 0.9264 | 1.3908 |
| | 6.2371 | 1.3307 ¹⁾ | — | — |

¹⁾ Uebersättigt.

Tabelle II. Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols durch verschiedene Substanzen.

| Substanz | Procent-gehalt | Moleküle auf 100 C ₆ H ₆ | Depression | Molecular-depression | Substanz | Procent-gehalt | Moleküle auf 100 C ₆ H ₆ | Depression | Molecular-depression |
|---|----------------|--|------------|--|--|----------------|--|------------|----------------------|
| Phosphor-trichlorid P Cl ₃ = 137.07 | 0.0918 | 0.0516 | 0.0344° | 0.667° | Phenol C ₆ H ₆ O = 93.78 | 0.0586 | 0.0456 | 0.0199° | 0.409° |
| | 0.1811 | 0.1080 | 0.0631 | 0.683 | | 0.1296 | 0.1076 | 0.0453 | 0.421 |
| | 0.2234 | 0.1271 | 0.0765 | 0.602 | | 0.1940 | 0.1612 | 0.0644 | 0.400 |
| | 0.3048 | 0.1735 | 0.1061 | 0.6115 | | 0.2435 | 0.2024 | 0.0816 | 0.403 |
| | 0.3688 | 0.2097 | 0.1344 | 0.6409 | | 0.3507 | 0.2919 | 0.1188 | 0.405 |
| 0.5469 | 0.3120 | 0.1972 | 0.6821 | 0.4763 | 0.41763 | 0.3968 | [0.1526] | [0.3839] | |
| 0.7123 | 0.4070 | 0.2559 | 0.6287 | 0.9255 | 1.3392 | 1.1340 | 0.3014 | 0.3891 | |
| 1.3389 | 0.7699 | 0.4888 | 0.7532 | 1.3492 | 1.4130 | 1.1884 | 0.4266 | 0.3762 | |
| 2.0392 | 1.1809 | 0.7532 | 0.6378 | 1.4180 | 1.1884 | 1.1884 | 0.4408 | 0.3709 | |
| 2.8533 | 1.6662 | 1.0654 | 0.6304 | 1.8988 | 1.5963 | 1.5963 | 0.5855 | 0.3668 | |
| Aether C ₄ H ₁₀ O = 73.84 | 0.0455 | 0.0179 | 0.0352 | 0.735 | Chloroform C H Cl ₃ = 119.08 | 0.1281 | 0.0838 | 0.0565 | 0.667 |
| | 0.0620 | 0.0653 | 0.0459 | 0.703 | | 0.5087 | 0.3339 | 0.2237 | 0.670 |
| | 0.1239 | 0.1307 | 0.0868 | 0.6641 | | 0.3852 | 0.6498 | 0.4349 | 0.6693 |
| | 0.1852 | 0.1934 | 0.1312 | 0.6714 | | 3.8681 | 2.6275 | 1.7122 | 0.6513 |
| | 0.2834 | 0.2993 | 0.2031 | 0.6753 | | | | | |
| 0.3621 | 0.3827 | 0.2566 | 0.6705 | Schwefelkohlenstoff C S ₂ = 73.89 | 0.0425 | 0.0447 | 0.0352 | 0.787 | |
| 0.6869 | 0.7284 | 0.4810 | 0.6705 | | 0.1939 | 0.2044 | 0.1361 | 0.6532 | |
| 1.0570 | 1.1250 | 0.7376 | 0.6526 | | 0.3795 | 0.4009 | 0.2598 | 0.6475 | |
| 1.4682 | 1.5692 | 1.0212 | 0.6508 | | 1.5101 | 1.6136 | 1.0055 | 0.6231 | |
| | | | | | | | | | |
| Azobenzol (C ₆ H ₅) ₂ N ₂ = 181.68 | 0.0740 | 0.0318 | 0.0236 | 0.742 | Essigäther C ₄ H ₈ O ₂ = 87.8 | 0.0567 | 0.0503 | 0.0406 | 0.807 |
| | 0.3209 | 0.1378 | 0.0923 | 0.670 | | 0.2281 | 0.2025 | 0.1440 | 0.711 |
| | 0.6341 | 0.2731 | 0.1831 | 0.6704 | | 0.4454 | 0.3962 | 0.2744 | 0.6926 |
| | 2.4739 | 1.0857 | 0.7176 | 0.6609 | | 1.7959 | 1.5864 | 1.0610 | 0.6688 |
| | 3.5198 | 1.5614 | 1.0356 | 0.6633 | | | | | |
| 3.5538 | 1.5784 | 1.0408 | 0.6615 | Aceton C ₃ H ₆ O = 57.87 | 0.0341 | 0.0458 | 0.0364 | 0.795 | |
| | | | | | 0.1454 | 0.1957 | 0.1388 | 0.689 | |
| | | | | | 0.2901 | 0.3910 | 0.2637 | 0.6744 | |
| | | | | | 1.1544 | 1.5692 | 1.0099 | 0.6436 | |
| | | | | | | | | | |
| Nitrobenzol C ₆ H ₅ N O ₂ = 122.75 | 0.0732 | 0.0464 | 0.0326 | 0.703 | Phosphor-pentachlorid P Cl ₅ = 207.81 | 0.1305 | 0.0489 | 0.0541 | 1.106 |
| | 0.3234 | 0.2055 | 0.1408 | 0.6715 | | 0.5296 | 0.1992 | 0.1766 | 0.8865 |
| | 0.6340 | 0.4005 | 0.2639 | 0.6589 | | 1.0826 | 0.3904 | 0.3002 | 0.7689 |
| 2.5132 | 1.6334 | 1.0372 | 0.6350 | | | | | | |

Bei wässrigen Lösungen zeigt die Moleculardepression im allgemeinen eine Verminderung mit wachsender Stärke der Lösung, doch lässt sich bemerken, dass bei den ersten drei Beispielen dieser Verminderung ein geringes Anwachsen vorausgeht, während in den schon veröffentlichten Versuchen mit Alkohol und Aether ein ähnliches, aber sehr merkliches Anwachsen stattfindet. Die allgemeine Verminderung ist sehr markirt beim Pyrogallol und noch mehr beim Phenol, sodass die bei der Aufzeichnung dieser Resultate erhaltenen Figuren denjenigen ausserordentlich gleichen, welche bei den Elektrolyten erhalten werden — von denen Oxalsäure als ein Beispiel dienen mag — obgleich die Grösse der Depression in diesen zwei Fällen abnorm gering ist statt abnorm gross, wie sie bei den Elektrolyten ist. Sicherlich liegt kein Grund zu der Schlussfolgerung vor, dass die Moleculardepression in irgend einem dieser Fälle constant ist, selbst bei den allerverdünntesten Lösungen. Die Resultate sind nicht zahlreich genug, um irgend welche etwa existirenden Krümmungswechsel anzuzeigen.

In Tabelle III habe ich versucht, die Lage und den Betrag der Krümmung zu zeigen, welche bei all' meinen Bestimmungen zu Tage tritt, wenn die Depressionen nach der Molecularzusammensetzung aufgezeichnet und die so erhaltenen Figuren mit einer geraden Linie verglichen werden, welche den Nullpunkt mit den Werthen für die Lösungen von 1.3 Mol. in 100 H₂O oder, wo das nöthig ist, mit denen für irgend eine schwächere Lösung verbindet, in welch' letzterem Fall die in der zweiten Columnne gegebenen Zahlen zum Zweck einer rohen Vergleichung in der dort angegebenen Weise multiplicirt werden müssen.

Im allgemeinen ist die Krümmung grösser bei Elektrolyten als bei Nichtelektrolyten, doch giebt es viele Ausnahmen, besonders die von Natrium und Calciumchlorid, und das Maximum liegt in der Regel näher am Nullpunkt als am anderen Ende der Reihe, vornehmlich bei Elektrolyten.

Die Grösse der Moleculardepression schwankt bei denjenigen Nichtelektrolyten, welche ich geprüft habe, bei den stärksten Lösungen (1.3 Mol.) von 1.16° (Rohrzucker) bis 0.94° (Pyrogallol), oder um 18 pCt., während diese Schwankung bei den schwächsten Lösungen (0.02 Mol.) kaum geringer ist, denn hier liegen die Werthe zwischen 1.16° (Phenol) und 1.00° (Aether), also ein Unterschied von 16 pCt.

Wie man sieht, liefern diejenigen Substanzen, welche in starken Lösungen die grössten Werthe geben, nicht mit Nothwendigkeit auch in schwachen Lösungen die höchsten Zahlen.

Eine Vergleichung meiner Resultate mit den durch die van't Hoff'sche Gleichung gegebenen Werthen ist schon veröffentlicht worden, dieselbe zeigte, dass für starke Lösungen (1.3 Mol.) die beobachteten Werthe kleiner waren als die berechneten (Maximum 10 pCt.,

Tabelle III.

Werth und Lage des Maximums der Krümmung in den die Gefrierpunktsdepression darstellenden Figuren.

| Lösungsmittel: Wasser | | | Lösungsmittel: Benzol | | |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------|-----------|
| Substanz | Werth | Lage | Substanz | Werth | Lage |
| Schwefelsäure ⁷⁾ | $0.0036^0 \times 2$ | 0.2 Mol. | Naphtalin | 0.006^0 | 0.06 Mol. |
| Chlornatrium ⁴⁾ | 0.007×1.6 | 0.2 » | Azobenzol | 0.004 | 0.3 » |
| Kupfersulfat | 0.053 | 0.3 » | Nitrobenzol | 0.015 | 0.4 » |
| Chlorcalcium ⁵⁾ | { 0.004 -0.02 \times 2.4 | { 0.025 » 0.3 » | Chloroform | 0.01 | 0.5 » |
| Calciumnitrat ⁶⁾ | 0.02×2.4 | 0.15 » | Schwefelkohlenstoff | 0.011 | 0.4 » |
| Oxalsäure ¹⁾ | 0.048×1.9 | 0.3 » | Phosphortrichlorid | 0 | — » |
| Harnstoff | 0.016 | 0.7 » | Phosphorpentachlorid ³⁾ | 0.04×1.3 | 0.2 » |
| Zucker | -0.025 | 0.9 » | | | |
| Pyrogallol | 0.034 | 0.6 » | | | |
| Alkohol | 0.004 | 0.4 » | Alkohol | 0.071 | 0.8 » |
| Aether | 0.017 | 0.6 » | Aether | 0.010 | 0.4 » |
| Aceton | 0.015 | 0.6 » | Aceton | 0.013 | 0.3 » |
| Essigäther | 0.026 | 0.7 » | Essigäther | 0.012 | 0.2 » |
| Phenol ²⁾ | 0.011×2.6 | 0.25 » | Phenol | 0.017 | 0.8 » |

1) Von der Verbindungslinie des Nullpunkts und der Depression für 0.7 Moleküle.

2) » » » » » » » » 0.5 »

3) » » » » » » » » 1.0 »

4) » » » » » » » » 0.8 »

5) » » » » » » » » 0.55 »

6) » » » » » » » » 0.55 »

7) » » » » » » » » 0.8 »

Durchschnitt 2.3 pCt.) während sie für die schwächeren Lösungen (0.02 Mol.) grösser waren als die berechneten (Maximum des Ueberschusses 9 pCt., Durchschnitt 3.5 pCt. ¹⁾), so dass also nur eine be-

1) Nach Einführung einer sehr geringen Correction in Folge der jetzt vorliegenden vollständigen Resultate beim Harnstoff.

In den Columnen 6 und 8 von Tabelle I (Diese Berichte XXIV, 1471) sind die theoretischen Werthe als 1.0419 und 1.0448 statt 1.0448 und 1.0467 angegeben, doch enthalten dieselben keine Fehler in den relativen Werthen der beobachteten und berechneten Depressionen, welche dort angegeben sind.

stimmte Concentration existirt, bei welcher die zwei Reihen von Werthen übereinstimmen, woraus sich mit grosser Wahrscheinlichkeit ergibt, dass die Abweichung um so grösser werden würde, je mehr man diesen Concentrationsgrad vergrösserte oder verringerte. Es mag noch erwähnt werden, dass bei Ableitung der Mittelwerthe der Rohrzucker nicht mit eingeschlossen worden ist, denn obgleich derselbe gewöhnlich als eine typische Substanz angesehen wird, so verhält er sich doch sicherlich sehr exceptionell, indem er eine starke Zunahme statt einer Abnahme der Moleculardepression mit wachsender Concentration zeigt.

Bei Benzollösungen (Tabelle II) sind die Resultate ähnlich denen bei wässrigen Lösungen; auch hier stimmen die beobachteten Werthe nur bei einer Concentration mit den berechneten überein, die ersteren sind zu klein bei Anwendung starker (1.6 Mol.) Lösungen (Maximum 23.8 pCt., Durchschnitt 6.4 pCt.¹⁾ und zu gross bei schwachen (0.05 Mol.) Lösungen (Maximum 21.4 pCt., Durchschnitt 7 pCt.)

Phosphorpentachlorid und Phenol verhalten sich offenbar anormal: das erstere zeigt eine Moleculardepression, welche mit wachsender Verdünnung rasch wächst und sich dem doppelten Werth nähert, Phenol dagegen giebt eine Depression, welche nur 60 pCt. der normalen beträgt, und da dieselbe durchweg fast constant bleibt, so ist ein solcher Werth schwer erklärlich.

Die Depressionen bilden, wenn man sie nach der Molecularzusammensetzung aufzeichnet, in nahezu allen Fällen Figuren, welche mit zunehmender Concentration mehr oder weniger aufwärts gekrümmt sind; in einigen Fällen sind die ersten Theile dieser Figuren im Vergleich mit dem experimentellen Fehler dem Anscheine nach geradlinig, doch macht die allgemeine Form der Resultate es höchst wahrscheinlich, dass auch diese Theile eine Krümmung aufweisen würden, wenn man die Genauigkeit der Bestimmungen vergrössern könnte. Nur in einem Fall, nämlich beim Phosphortrichlorid, wo jedoch der Fehler aussergewöhnlich gross ist, ist die Figur durchweg eine gerade Linie.

Die Grösse der Krümmung, sowie die Lage der Maximalkrümmung ist durch die Zahlen in der zweiten Hälfte von Tabelle III illustrirt; die Nähe dieses Maximums an dem Nullende lässt die Resultate in ihrer allgemeinen Gestalt denjenigen sehr ähnlich erscheinen, welche bei Elektrolyten in wässriger Lösung erhalten werden. Die ausserordentliche Grösse der Krümmung Aethylalkohol ist sehr bemerkenswerth.

Ob die Krümmung in derselben Richtung (d. h. wachsende Moleculardepression mit wachsender Verdünnung) sich fortsetzen würde,

¹⁾ Alkohol wurde bei Feststellung des Durchschnittes für die stärkere Lösung in meiner früheren Mittheilung (diese Ber. XXIV, 1472) nicht mit eingeschlossen.

wenn noch schwächere Lösungen untersucht würden, mag vielleicht etwas zweifelhaft erscheinen, wenn man die Verhältnisse beim Naphthalin in Betracht zieht; hier nämlich sind solche schwächeren Lösungen untersucht worden und die Moleculardepression zeigt eine Verringerung mit einer Verdünnung über 0.06 Mol. hinaus. Aehnliche Resultate wurden auch in einigen Fällen bei wässrigen Lösungen erhalten.

Die Resultate beim Chloroform zeigen die Möglichkeit eines Krümmungswechsels bei etwa 0.6 Mol. an, und die mit Phenol erhaltenen Werthe deuten auf einen solchen bei 0.3 bis 0.8 Mol., doch sind die Bestimmungen in keinem von beiden Fällen zahlreich genug, um einen thatsächlichen Beweis zu liefern.

Es scheint keine Uebereinstimmung in der Wirkung derselben gelösten Substanz auf verschiedene Lösungsmittel zu bestehen; so giebt Phenol in Benzol sehr kleine Werthe, in Wasser ziemlich grosse, Essigäther giebt ziemlich hohe Werthe mit Benzol und mittlere Werthe mit Wasser, und die grosse Verminderung der Moleculardepression mit wachsender Stärke, welche der Alkohol in Benzollösung aufweist, fehlt gänzlich bei den wässrigen Lösungen des Alkohols.

370. J. Traube: Ueber Molecularvolumina gelöster Stoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das spezifische Gewicht einer normalen wässrigen Chlornatriumlösung ist bei 25° (auf 4° bezogen) nach Reyher ¹⁾ = 1.03789. Wird von den in 1 Liter der Lösung enthaltenen 1037.89 g das Moleculargewicht des Chlornatriums, in g = 58.5, subtrahirt, so erhält man die in 1000 ccm der Lösung enthaltene Gewichtsmenge Wasser, = 979.4 g. Diese Zahl, dividirt durch das spezifische Gewicht des Wassers bei 25°, ergibt die Anzahl ccm, welche das in 1 Liter der Lösung enthaltene Wasser einnimmt, = 982.2 ccm, vorausgesetzt, dass das Wasser in der Lösung denselben Raum inne hat, wie im homogenen Zustande. Unter dieser Voraussetzung ist $1000 - 982.2 = 17.8$ ccm das Molecularvolumen des gelösten Chlornatriums.

Diese zunächst »hypothetischen« Molecularvolumina bezw. Werthe, welche zu denselben in nächster Beziehung stehen, sind schon von verschiedenen Seiten berechnet worden, so von Nicol ²⁾, Favre und Valson ³⁾, Groshans ⁴⁾, Gerlach ⁵⁾ und G. C. Schmidt ⁶⁾. Die

¹⁾ Reyher, Zeitschr. für physik. Chemie II, 744 (1888).

²⁾ Nicol, Phil. Mag. [5] 16, 121 (1883) und 18, 179 (1884).

³⁾ Favre und Valson, Compt. rend. 79, 968 und 1037 (1874).

⁴⁾ Groshans, Wied. Ann. 20, 493 (1883).

⁵⁾ Gerlach, Fresen. Zeitschr. anal. Chem. 28, 300 u. 433 (1889).

⁶⁾ Schmidt, Wien. Sitzber. IIb, 99, 51 (1890).