

Ber. für $(C_{12}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.03	25.19 pCt.

Das Chlorhydrat lässt sich darstellen, wenn man in die Lösung der Anhydroverbindung in verdünnter Salzsäure (1:1) kleine Eisstückchen wirft und an den Wänden des Gefässes mit einem Glasstab reibt, man erhält es so in weissen Nadeln. Dieses salzsaure Salz ist ziemlich zersetzlich, schon überschüssig zugesetztes Wasser bewirkt die Abscheidung der Anhydroverbindung.

Auch beim Trocknen scheint es Zersetzung zu erleiden.

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

(Eingegangen am 17. November.)

VII. Theil: Allgemeine Besprechung der Resultate.

In der vorliegenden Mittheilung beabsichtige ich die in meinen früheren Abhandlungen im Einzelnen aufgeführten Resultate bezüglich des kryoskopischen Verhaltens schwacher Lösungen¹⁾ zusammenfassend zu behandeln.

Diese Resultate lassen sich in Kürze aufzählen wie folgt:

Nichtelektrolyte in einer Lösung von Wasser oder Benzol erniedrigen den Gefrierpunkt des Lösungsmittels in einem Grade, welcher im Allgemeinen mit wachsender Stärke der Lösung abnimmt, und welcher bei Anwendung von Benzol bei schwächeren Lösungen mit grösserer Schnelligkeit abnimmt als bei stärkeren Lösungen, indem die durch die Resultate gebildeten Curven in ihrem allgemeinen Aussehen eine grosse Aehnlichkeit mit denjenigen zeigen, welche bei schwachen wässrigen Lösungen von Elektrolyten erhalten werden. Diese Verminderung in der Schnelligkeit des Anwachsens der Depression ist jedoch keineswegs allgemein, denn in mehreren Fällen zeigte sich anfangs eine Zunahme und späterhin eine Abnahme, während beim Rohrzucker durchweg eine Zunahme beobachtet wurde. In einigen Fällen kann die Schnelligkeit der Depression innerhalb der Grenzen des Versuchsfehlers constant sein, doch findet das nur bei einigen wenigen weniger vollständig erforschten Beispielen statt, und sie bleibt bei diesen mit der einzigen Ausnahme des Phosphortrichlorids nur innerhalb einer begrenzten Strecke constant.

Die thatsächliche Grösse der Depression kann, obgleich sie annähernd constant ist und annähernd mit den nach der van't Hoff-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1099, 1314, 1589, 1854, 2012 und 2518.

schen Formel berechneten Werthen übereinstimmt, dennoch nicht als absolut constant oder als mit den wirklichen theoretischen Werthen übereinstimmend angesehen werden. Selbst wenn wir die exceptionellen Fälle fortlassen, finden wir Schwankungen von 10 oder 20 pCt. gleichmässig bei den schwächsten und bei den stärksten Lösungen (1.6 Moleküle auf 100 Moleküle des Lösungsmittels), und wenn wir das Mittel der Werthe von allen untersuchten Lösungen nehmen, so finden wir sowohl bei wässrigen als bei Benzollösungen, dass starke Lösungen einen zu geringen und schwache einen zu hohen Werth im Vergleich mit den theoretischen Werthen ergeben — ebenso wie bei Elektrolyten in wässriger Lösung — so dass nur bei Lösungen von einer gewissen Stärke die beobachteten und die theoretischen Werthe übereinstimmen.

Wie bekannt, verbessert bei den Elektrolyten eine Correction in den theoretischen Werthen, welche auf Grund der sogenannten Dissociation mittels der Werthe für die elektrolytische Leitfähigkeit ausgeführt wird, die Uebereinstimmung zwischen diesen theoretischen und den beobachteten Werthen, aber selbst bei den so corrigirten Werthen schwindet die Uebereinstimmung, sobald die Depression einigermaassen gross wird. Bei der Schwefelsäure und dem Chlornatrium erstreckt sich die Uebereinstimmung nur bis zu einer Depression von 0.4^0 und beim Kupfersulfat nur bis zu einer solchen von 0.06^0 , während selbst innerhalb dieser kurzen Strecken und selbst wenn man jedes Zugeständniss für das mögliche Vorhandensein constanter Fehler macht, die Differenzen dennoch weit grösser sind als der experimentelle Fehler und die Uebereinstimmung weit davon entfernt ist, eine so gute zu sein, um das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten oder Krümmungswechseln in den beobachteten Resultaten zu widerlegen. Das Fehlen von Bestimmungen der Leitfähigkeit bei Lösungen von Calciumchlorid und Calciumnitrat gestattet keine genaue Vergleichung bei diesen Resultaten, doch können bei ersterer Substanz die beobachteten Werthe nicht mit den aus der Leitfähigkeit berechneten übereinstimmen, ausser wenn die Leitfähigkeit und folglich auch die sogenannte Dissociation bei zunehmender Verdünnung abnimmt statt zunimmt.

Von den Resultaten mit den elf Substanzen, welche eingehend untersucht wurden, konnte nur eine Reihe ¹⁾ mit Hülfe eines biegsamen Drahtes als eine einzige Curve gezeichnet werden, ohne dass der scheinbare Fehler der Punkte weit grösser erschien als der bekannte experimentelle Fehler; in den andern zehn Fällen lassen sich

¹⁾ Dieses Verhältniss würde jedoch wahrscheinlich wesentlich verändert ausgefallen sein, wenn alle Nichtelektrolyte vollständig untersucht worden wären, da diejenigen, welche dieser Prüfung unterzogen wurden, nach vorläufigen Versuchen ausgewählt waren, welche das wahrscheinliche Vorhandensein von Krümmungswechseln anzeigten.

die Resultate nur in zwei oder mehr Abtheilungen zeichnen, welche das Vorhandensein von Krümmungswechseln oder Knicken anzeigen.

Ich kann nicht genug den Grundsatz betonen, dass der bekannte Werth des experimentellen Fehlers das Hauptkennzeichen der Annehmbarkeit oder Nichtannehmbarkeit einer Zeichnung bilden muss, welche experimentelle Resultate wiedergeben soll, und dass keine Zeichnung, welche einen viel grösseren oder viel kleineren Fehler aufweist als der Versuchsfehler, annehmbar ist. Doch ist es selbstverständlich nothwendig, dass dieser experimentelle Fehler mit Genauigkeit bekannt ist, und dies ist nur selten möglich, wenn derselbe auf Grund von Betrachtungen festgestellt werden muss, welche auf der Art und Weise basiren, in welcher die Versuche angestellt werden, oder auf Grund von Schätzungen der verschiedenen Fehlerquellen, welche in der Ausführung derselben liegen. Der Vortheil der hier angenommenen graphischen Methode ist der, dass der durch dieselbe gelieferte Werth unabhängig von jeder derartigen Betrachtung ist und sich allein auf die Reihe der thatsächlich erhaltenen endgültigen Resultate gründet. Es existirt hierbei, wie ich schon erwähnt habe, eine geringe Unsicherheit betreffs der so für den Fehler festgestellten Grösse, doch ist dieselbe zu gering, um irgend welche wesentliche Wirkung auf die allgemeinen Resultate auszuüben; es ist unwahrscheinlich, dass diese Unsicherheit 10 pCt. des Gesamtwertes erreicht, während die Differenzen zwischen annehmbaren und nicht annehmbaren Zeichnungen nach Hunderten und Tausenden und nicht nach 10 Procenten gemessen werden.

Die scheinbaren Fehler von Zeichnungen, welche der Art ausgeführt wurden, dass sie an denjenigen Punkten, welche mir am wahrscheinlichsten schienen, Knicke aufwiesen, zeigen in allen Fällen eine sehr genaue Uebereinstimmung mit dem experimentellen Fehler, wie er durch die graphische Methode bestimmt wurde. Nur in zwei Fällen übersteigen die Differenzen 5 pCt., eine Grösse, welche im allgemeinen nur 0.00005^o entspricht. Die Werthe sind die folgenden:

Substanz	Experimenteller Fehler	Fehler gemäss der Zeichnung	Verhältnisse
Schwefelsäure	0.00078 ^o	0.00081 ^o	1 : 1.04
Kupfersulfat	0.00082 ^o	0.00083 ^o	1 : 1.01
Natriumchlorid	0.00071 ^o	0.00075 ^o	1 : 1.05
Calciumchlorid	0.00106 ^o	0.00109 ^o	1 : 1.03
Calciumnitrat	0.00063 ^o	0.00055 ^o	1 : 0.87
Alkohol in Wasser	0.00072 ^o	0.00068 ^o	1 : 0.94
Zucker	0.00050 ^o	0.00051 ^o	1 : 1.02
Aether	0.00256 ^o	0.00293 ^o	1 : 1.14
Harnstoff	0.00209 ^o	0.00205 ^o	1 : 0.98
Naphtalin in Benzol	0.00087 ^o	0.00088 ^o	1 : 1.01
Alkohol in Benzol	0.00210 ^o	0.00200 ^o	1 : 0.95

Mittel 1 : 1.004

Nun wurden diese Resultate nicht dadurch erhalten, dass viele verschiedene Zeichnungen ausgeführt und diejenige derselben als annehmbar ausgewählt wurde, welche am besten mit dem experimentellen Fehler übereinstimmte. Die verschiedenen Versuchsreihen wurden alle vor einiger Zeit — in einzelnen Fällen vor zwei Jahren — ausgeführt, und zu gleicher Zeit wurden die Resultate untersucht und die wahrscheinliche Lage der Knicke notirt; in zwei Fällen sind die Resultate auch schon veröffentlicht worden. Zu jener Zeit wurde die Lage dieser Knicke lediglich durch Anschauung bestimmt und es wurde damals nicht die jetzt angenommene mehr zufriedenstellende Methode der Aufzeichnung angewandt, ja ich hatte zu jener Zeit die jetzige Methode der Schätzung der Fehler in der Zeichnung und der Versuchsfehler noch gar nicht erdacht, und erst in allerneuester Zeit, bei Prüfung der Zeichnungen mit den vollkommeneren Methoden habe ich gefunden, dass dieselben fast absolut mit dem experimentellen Fehler übereinstimmen. Obgleich ich viel Vertrauen in die Ergebnisse einer Untersuchung einer Reihe von Resultaten mittels eines biegsamen Drahtes habe, so hat mich doch in der That nichts mehr überrascht als die Art und Weise, in welcher in jedem einzelnen Falle der Fehler meiner ursprünglichen und verhältnissmässig rohen Zeichnungen mit dem Versuchsfehler genau übereinstimmte.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass die tatsächliche Grösse des Fehlers keinen Einfluss auf die erlangte Uebereinstimmung hat. In den oben angeführten Beispielen beträgt diese Grösse in einigen Fällen fünf mal so viel als in anderen.

Die vorliegenden Resultate liefern einige gute Beispiele, welche dazu benutzt werden können, den einigermassen natürlichen Einwurf gegen das Vorhandensein von Knicken zu widerlegen, dass nämlich die experimentellen Resultate wahrscheinlich eine Figur bilden, welche sich nicht dazu eignet, mit Hülfe eines gebogenen Drahtes aufgezeichnet zu werden, und dass sie daher mittels eines solchen Instrumentes nur in mehreren Abtheilungen aufgezeichnet werden können. Wenn das richtig wäre, so müssten wir eine graduelle und einheitliche Abnahme des Fehlers der Zeichnung erhalten, je mehr wir die Länge der gewählten Abtheilungen verringern; das ist aber nicht der Fall. In zwei Fällen, beim Alkohol und beim Harnstoff, habe ich die Figur in mehr Abtheilungen zerlegt, als dieselbe meiner Meinung nach thatsächlich zusammensetzten, und das Ergebnis war eine so minimale Verringerung des Fehlers (ein und zwei Procent), dass man dieselbe als gänzlich unwesentlich bezeichnen kann, während andererseits bei der Ausführung einer Zeichnung, welche einen wirklich vorhandenen Knick zu verwischen versucht, der Fehler um Hunderte und selbst um Tausende von Procenten vergrössert wird.

Ferner giebt in vielen Fällen die Curve des gebogenen Drahtes einen zu grossen Theil der ganzen Figur wieder, um die Möglichkeit zuzulassen, derselbe liefere eine thatsächlich nicht anwendbare Curve; so giebt derselbe bei den Resultaten des Alkohols $\frac{3}{7}$ der ganzen Figur mit vollkommener Genauigkeit wieder, der übrig bleibende Theil von $\frac{1}{7}$ lässt sich aber nicht mit der übrigen Strecke zusammen darstellen, ohne dass sich der mittlere Fehler der ganzen Zeichnung mehr als verdoppelt. In ähnlicher Weise stimmt bei den mit dem Natriumchlorid erhaltenen Resultaten die Curve des gebogenen Drahtes innerhalb $\frac{2}{3}$ der gesammten Figur und zeigt einen Fehler, welcher 1.17 mal so gross ist wie der experimentelle Fehler, während die Einschliessung des übrig bleibenden Theils von $\frac{1}{3}$ eine Vergrösserung des Fehlers der Zeichnung auf das 29fache des experimentellen Fehlers bewirkt.

Wenn man sich nach der Möglichkeit umschauf, diese Krümmungswechsel durch irgendwelche Fehler in den Versuchen zu erklären, so richtet sich die Aufmerksamkeit natürlich in erster Linie auf die Thermometer. Die grosse Zahl von experimentellen Punkten auf den meisten individuellen Curven, welche die Figuren zusammensetzen, schliesst den Gedanken gänzlich aus, dass die beobachteten Eigenthümlichkeiten eine Folge einer zufälligen Anordnung von Fehlern sein könnten, und ebenso scheint die Annahme ausgeschlossen zu sein, dieselben könnten von irgend einem unbekanntem Fehler in den Instrumenten herrühren, durch welchen alle Werthe oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze entweder zu hoch oder zu niedrig erscheinen, denn wenn man die Temperaturen betrachtet, bei welchen die Krümmungswechsel vorkommen, so ist es ersichtlich, dass dieselben in den verschiedenen Fällen nicht die gleichen sind und dass ihre Lage sich über die ganze Strecke hin vertheilt, auf welche sich die Bestimmungen erstrecken. Die Lage der Krümmungswechsel und die bei den verschiedenen Reihen verwendeten Thermometer sind in der folgenden Liste aufgeführt.

Temperatur der Knicke	Angewandtes Thermometer	Temperatur der Knicke	Angewandtes Thermometer
0.038°	61 und 08	0.36°	61
0.04	08	0.40	08
0.046	08	0.41	08
0.064	08	0.475	61
0.11	61	0.65	61
0.122	61	0.72	08
0.124	08	0.82	08
0.157	61 und 08	0.94	61
0.178	08	1.02	08
0.331	61	1.07	08
		1.08	08

Eine Betrachtung der Natur der Figuren, welche von den verschiedenen Reihen von Resultaten gebildet werden, zeigt gleichfalls keinerlei charakteristische Merkmale von hinreichend allgemeiner Natur, um auf das Vorhandensein einer constanten Fehlerquelle in gewissen Gegenden oder auf eine allgemeine Eigenthümlichkeit hinzuweisen, welche durch den gebogenen Draht beständig falsch gedeutet worden sei.

Wenn, wie ich glaube, die Krümmungswechsel eine Folge sind von der Bildung von etwas, was den Verbindungen in Lösung ähnlich ist, so kann man naturgemäss erwarten, dass in den Fällen, wo dieselben complexer Natur sind, dieselbe Zahl von Wassermolekülen sich mit verschiedenen Substanzen verbunden vorfinden wird, da ja die Hydrate in der That aus Verbindungen der Substanz mit complexen Aggregaten von Wassermolekülen bestehen. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass von den beobachteten Knicken viele sehr zweifelhaft sind und nur als möglich angesehen werden können, und dass selbst in denjenigen Fällen, wo das Vorhandensein eines Knickes mit ziemlicher Sicherheit festgestellt erscheint, die genaue Lage desselben einer beträchtlichen Unsicherheit unterliegt, so dass irgend welche Schlüsse betreffs dieser Verhältnisse nur mit dem äussersten Vorbehalt gezogen werden können.

Wenn man die diesen Knicken entsprechenden Molecularverhältnisse ausrechnet, so erhält man die folgenden Werthe:

Molecularzusammensetzung	Numerische Reihe
Ca(NO ₃) ₂ + 9100 H ₂ O } H ₂ SO ₄ + 8000 H ₂ O } 8550 H ₂ O	8440
NaCl + 3240 H ₂ O	3375
C ₂ H ₆ O + 2500 H ₂ O	
NaCl + 1620 H ₂ O } CaCl ₂ + 1534 H ₂ O } 1551 H ₂ O } H ₂ SO ₄ + 1500 H ₂ O } 1358 H ₂ O } 1350	1350
CuSO ₄ + 1100 H ₂ O } C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 1034 H ₂ O } 1067 H ₂ O }	
Ca(NO ₃) ₂ + 640 H ₂ O } H ₂ SO ₄ + 605 ¹⁾ H ₂ O } 600 H ₂ O	540
CaCl ₂ + 560 H ₂ O	
C ₄ H ₁₀ O + 270 H ₂ O } NaCl + 263 H ₂ O } 246 H ₂ O } Ca(NO ₃) ₂ + 230 H ₂ O } CuSO ₄ + 223 H ₂ O }	216
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 170 H ₂ O	
CuSO ₄ + 101 H ₂ O	

Hier scheint mit Sicherheit die Tendenz des Wiederkehrens derselben Werthe in verschiedenen Fällen vorzuliegen, und wenn wir das Mittel der etwas von einander abweichenden Zahlen von 1620 bis 1034 nehmen, so erhalten wir eine Gruppe von fünf Werthen, welche innerhalb des Versuchsfehlers mit der oben gegebenen Reihe übereinstimmen, in welcher jede Zahl $\frac{1}{2}$ mal so gross ist als die vorhergehende. Obgleich das Hydrat des Alkohols das einzige Hydrat von denjenigen mit mehr als $170 \text{ H}_2\text{O}$ ist, welches nicht in diese Reihe fällt, so bin ich doch weit davon entfernt, einer solchen numerischen Beziehung viel Gewicht beizulegen, ja selbst die sichere Feststellung des Wiederkehrens ähnlicher Hydrate würde eine weit grössere Zahl von Beispielen erfordern als die, welche gegenwärtig zur Verfügung stehen. Es mag jedoch noch erwähnt werden, dass keine, selbst keine unbewusste Prädisposition zur Auffindung einer Gesetzmässigkeit mich in diesem Falle beeinflusst haben kann, da ich nur soeben in den wenigen Stunden, während ich diese Abhandlung schrieb, die durch die Knicke angezeigten Molecularzusammensetzungen ausgerechnet habe.

Die Knicke bei Benzollösungen entsprechen 1820 und 156 Molekülen C_6H_6 auf jedes Molekül Naphtalin und 64 C_6H_6 auf jedes Alkoholmolekül.

Wie man auch immer über den Werth der in den früheren Abhandlungen niedergelegten Resultate denken mag betreffs der Frage, ob dieselben einen positiver Beweis zu Gunsten der Annahme vom Vorhandensein von Hydraten in schwachen Lösungen liefern, so muss man, wie ich glaube, doch zu der Ansicht gelangen, dass dieselben endgültig zeigen, dass eine rein physikalische Theorie, welche eine verhältnissmässig so vollkommene Regelmässigkeit im Verhalten der Lösungen darstellt wie in dem, welches die Gase zeigen, kaum aufrecht erhalten werden kann.

¹⁾ Dies ist das Mittel von zwei Reihen, welche 540 bzw. 670 H_2O ergaben.