Über die Dampfdrucke ätherischer Lösungen.

Von

F. M. Raoult¹⁾

in Grenoble.

(Mit einem Holzschnitt.)

Vor längerer Zeit²⁾ habe ich bereits gefunden, dass zwischen den Verminderungen des Dampfdruckes wässriger Lösungen, den Erniedrigungen ihres Gefrierpunktes und den Molekulargewichten der gelösten Stoffe eine enge Beziehung besteht. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über den Erstarrungspunkt der Lösungen³⁾ und sie ist es auch, welche mich zu gegenwärtiger Arbeit über ihre Dampfdrucke veranlasst hat.

Ich habe mich zunächst mit Lösungen in Äther beschäftigt, weil die Untersuchung derselben sich leicht ausführen lässt. Der Einfachheit wegen betrachte ich hier nur den Fall, dass der eigene Dampfdruck der gelösten Stoffe sehr gering und im Verhältnis zu dem des Äthers verschwindend ist. In einer späteren Arbeit werde ich den allgemeinen Fall in Betracht ziehen, dass auch die gelösten Stoffe selbst einen erheblichen Dampfdruck aufweisen.

Ich habe die Dampfdrucke meiner Lösungen nach der Methode von Dalton bestimmt, indem ich mittelst des Kathetometers die Quecksilberhöhen in barometrischen Röhren mass, von denen eine nur mit Quecksilber gefüllt war, während die anderen darüber kleine Mengen reinen Äthers oder ätherischer Lösungen enthielten. Bevor ich die Messung ausführe, bewege ich alle Lösungen, benetze mit ihnen die Röhrenwände und erst nach zehn Minuten gehe ich zur Messung über; die Temperatur bleibt dabei unverändert. Bei der Berechnung der Resultate füge ich zu dem in jeder Röhre abgelesenen Druck den der Säule von Äther, resp. Lösung, welche über dem Quecksilber ruht. Auch beobachte ich die Vorsicht, den

¹⁾ Deutsch nach dem Manuskript des Verfassers vom Herausgeber W. O.

²⁾ Compt. rend. 22, Juillet 1878.

³⁾ Compt. rend. 94 bis 101.

Gehalt der Lösungen in Bezug auf die kleine Menge Äther zu korrigieren, welche sich von ihr in Dampfform getrennt hat.

Die Grössen, auf welche sich alle Vergleiche beziehen, sind: der Dampfdruck f des reinen Äthers und der Dampfdruck f' des Äthers, welcher einen gelösten Stoff enthält; gleiche Temperatur ist vorausgesetzt. Um diese Grössen möglichst genau zu bestimmen, verfähre ich wie folgt.

Darstellung des Äthers. Man nimmt käuflichen reinen Äther, wäscht ihn mit Wasser und darauf wiederholt mit einer konzentrierten Kalilösung. Man trocknet ihn mit Chlorcalcium und destilliert ihn dann mittelst eines Apparates von Le Bel und Henninger mit acht Kugeln. Der bei konstanter Temperatur übergehende Anteil wird mit blanken Natriumstücken 48 Stunden digeriert und mit einem Destillationsaufsatz von acht Kugeln wieder destilliert. Fast die ganze Menge geht bei $34^{\circ}70$ unter 76 cm Barometerstand über. Regnault hat für den Siedepunkt des Äthers $34^{\circ}97$ angegeben.

Regnault teilt mit, dass er viel Mühe gehabt habe, um stets völlig gleichen Äther zu erhalten. Ihm hatte dieser Stoff sich bei langem Sieden unter geringem Druck, ja selbst in einem luftfreien zugeschmolzenen Kolben verändert. Diese Änderung macht sich übrigens nur in Bezug auf den Dampfdruck geltend.¹⁾ Möglicherweise rührt dieselbe daher, dass Regnaults Äther, welcher nicht über Natrium destilliert war, noch geringe Spuren Wasser oder Äthylalkohol enthielt. Lieben²⁾ hat selbst nach einem Jahre keinen Alkohol in reinem Äther gefunden, welcher über Natrium destilliert und in zugeschmolzenem Gefäss aufbewahrt war. Meinerseits habe ich gefunden, dass reiner Äther, welcher in einer Barometer-röhre bei gewöhnlicher Temperatur durch fünf Monate aufbewahrt war, bei 15° genau denselben Dampfdruck zeigte, wie zu Anfang.

Nichtsdestoweniger erfährt selbst der sehr reine Äther in den Aufbewahrungsflaschen, in welche die Luft immer ein wenig eindringen kann, eine mehr oder weniger schnelle Veränderung, welche seinen Dampfdruck vermindert und ihm die Eigentümlichkeit giebt, das Quecksilber anzugreifen. Es ist daher notwendig, ihn unmittelbar nach Destillation über Natrium zu verwenden, eine Regel, die ich immer eingehalten habe. Ich kann indessen auch den von mir benutzten Äther nicht für absolut rein halten, denn er enthält eine kleine Menge eines Gases, welches ein Kohlenwasserstoff zu sein scheint, und von dem ich ihn niemals völlig habe

¹⁾ Mém. Ac. des Sc. 26. 1862.

²⁾ Lieb. Ann. 165.

befreien können. Dieser Umstand zwang mich, sehr lange Röhren zu gebrauchen, wie weiter unten dargelegt werden wird.

Herstellungen der Lösungen. Die Stoffe, welche ich in Äther gelöst habe, wurden so gewählt, dass ihr Siedepunkt unterhalb 160° lag und ihr Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur kaum 6 mm Quecksilber betrug, sie waren daher leicht zu handhaben. Um sie zu bestimmtem Gehalt zu lösen, wurde eine bestimmte Menge in Flaschen von 20 ccm Inhalt, die mit guten Korkstopfen versehen waren, abgewogen. Alsdann wurde in jede Flasche eine genügende Menge Äther gegossen, die Flasche verschlossen und gewogen; die Gewichtszunahme gab die Menge des Äthers an. Zur Herstellung verdünnter Lösungen, welche nur eine geringe Menge des gelösten Stoffes enthielten, wurde dieser in Glaskügelchen abgewogen, welche alsdann durch Schütteln in Flaschen zerbrochen wurden, welche relativ bedeutende, gewogene Äthermengen enthielten.

Wahl der Barometerröhren. Meine Röhren sind aus weissem Glase und von etwa 1 cm innerem Durchmesser. Die Kapillarwirkung ist in solchen zwar nicht Null, doch wurde dafür Sorge getragen, dass sie in der ganzen Länge konstant blieb, indem man möglichst cylindrische Röhren wählte. Trotzdem wurde der Wert der Kapillardepression genau bestimmt und bei den Messungen berücksichtigt, wie weiter angegeben ist.

Nach dem Reinigen und Trocknen des Inneren zieht man die Röhren in 90 cm Abstand vom Ende zu einer langen Spitze aus, die man in der Mitte hakenförmig umbiegt. Man schiebt dann in jede einen elliptisch gebogenen, ziemlich starken Platindraht bis nahe zum oberen Ende, wo er sich vermöge seiner Elasticität festhält; er dient zum Vermischen der inneren Flüssigkeit.

Füllung der Röhren. (S. Fig.) Zum Zweck der Füllung senkt man die Röhren in eine tiefe Quecksilberwanne, die ausgezogene Spitze nach oben. Ist sie fast untergetaucht, so senkt man die herabgebogene Spitze in eine Flasche, welche die zu untersuchende Lösung enthält. Man hebt vorsichtig die Röhre und die Flasche gleichzeitig; die Flüssigkeit wird in die Röhre gesogen und wenn sie eine Höhe von etwa 3 cm in dem cylindrischen Teil des Rohres erlangt hat, so entfernt man die

Flasche, ohne die Röhre zu bewegen, und schliesst die Spitze an der Lampe, einige Millimeter vor der Äthersäule.

Nun ist erforderlich, die im Äther aufgelösten und an den Glaswänden hängenden Gase zu entfernen, ohne eine Spur Äther durch Verdampfung zu verlieren. Dazu erhebt man die Röhre bis auf 1 oder 2 cm aus dem Quecksilber. Mittelst zweier warmer Eisen, welche man in der Höhe der Lösung an die Röhre hält, bringt man diese zum lebhaften Sieden, bis das Quecksilber fast ganz nach unten gedrückt worden ist. Man hört alsdann zu erhitzen auf und senkt die Röhre wieder in den tiefen Teil der Quecksilberwanne. Hat das innere Quecksilber denselben Stand, wie das äussere erreicht, so schneidet man die ausgezogene Spitze mit einer Scheere ab, und senkt langsam die Röhre. Die ätherische Flüssigkeit dringt in die Kapillare, und wenn sie nur noch einige Millimeter von der Spitze entfernt ist, so schliesst man diese mit dem Lötrohr. Man beginnt dasselbe Verfahren zum zweiten und noch zum dritten Male; dann bleibt in der Röhre nur noch eine Spur von Gas, welche gewöhnlich bei Atmosphärendruck nur noch 3 bis 4 mm³ einnimmt. Der Einfluss, welchen diese geringe Menge Gas auf den Quecksilberstand ausüben kann, ist bei meinen Versuchen zu vernachlässigen. Zum Schlusse führe ich die so vorbereitete Röhre in eine breite, wenig tiefe Quecksilberwanne über, wo sie beobachtet wird.

Anordnung, um den Inhalt der Röhren zu vermischen. In den auf diese Weise vorbereiteten Röhren haben die ätherischen Lösungen und auch der Äther selbst, wenn er nicht vollkommen rein ist, eine beständige Neigung, ihre Gleichförmigkeit infolge der Änderungen, welche die Temperatur und der Druck der Luft erfahren, zu verlieren. Nimmt das Volum des Dampfes unter diesen Einflüssen ab, so verdichtet sich in jeder Röhre ein Anteil reinen Äthers, und bringt eine Verdünnung der Oberflächenschichten der Flüssigkeiten hervor, die mit dem Dampf in Berührung stehen. Eine umgekehrte Wirkung tritt ein, wenn der Dampfraum grösser wird. Giebt man hierauf nicht Acht, so beobachtet man Dampfdrucke, welche sich auf Lösungen beziehen, deren Gehalt ungewiss und verschieden von dem der ursprünglichen Flüssigkeiten ist.

Um diese, bisher nicht angegebene Fehlerquelle¹⁾ zu vermeiden, habe ich stets Sorge getragen, die Flüssigkeiten einige Minuten vor der Ableseung des Dampfdruckes zu vermischen. Zu diesem Zwecke erfasste ich jede Röhre mit einer hölzernen Zange, neigte sie stark, bis der Äther bis nach oben gestiegen war, richtete sie wieder auf und wiederholte dies

¹⁾ Vergl. indessen Tammann, Wied. Ann. 32, 683. 1887 und diese Zeitschr. 2, 47. 1888. D. Übers.

einige Male. Gegenwärtig benutze ich dazu folgende Anordnung, welche dasselbe Ziel schneller und bequemer erreichen lässt.

Die Quecksilberwanne, in welcher die Röhren stehen, ist von Guss-eisen, weit und wenig tief, und ruht sehr fest auf einem gemauerten Pfeiler. Ihr oberer Rand trägt eine Schraubenmutter, in welcher eine 10 cm lange Schraube, deren untere Spitze das Quecksilber berührt, senkrecht gehalten wird. Die Barometerröhren, meist sechs an der Zahl, ruhen unten auf einer Platte, welche unter das Quecksilber versenkt ist, und welche den unteren Teil eines eisernen Gestelles bildet, an dem sie mit Eisendraht befestigt sind. Das Gestell kann mit allen Röhren, die es trägt, geschaukelt werden, indem es sich um seine Fussplatte als Charnier dreht, ohne dass die Öffnungen der Röhren aus dem Quecksilberbade hervortreten. Man kann so durch abwechselndes Neigen und Heben des Gestelles gleichzeitig den Inhalt aller Röhren umrühren und mit demselben die Wände bis zum Gipfel benetzen. Die kleinen Locken von Platindraht am oberen Ende der Röhren erleichtern in hohem Masse die Vermengung. Nachdem die Röhren wieder senkrecht gestellt sind, überlässt man sie während zehn Minuten der Ruhe und dann geht man zu den Höhenmessungen über.

Die Notwendigkeit des Umrührens kann leicht experimentell bewiesen werden. Man misst den Unterschied der Quecksilberhöhen an zwei Röhren, von denen eine Äther, die andere eine ätherische Lösung enthält, nachdem sie einen Tag oder zwei ruhig neben einander gestanden haben. Man rührt dann um, und 15 Minuten hernach findet man für diesen Unterschied fast ausnahmslos einen erheblich höheren Wert, als vorher, selbst wenn die Temperatur absolut dieselbe geblieben ist. Die Zunahme des Unterschiedes beträgt zuweilen ein Zwanzigstel des Wertes.

Andererseits habe ich oftmals festgestellt, dass der Unterschied der Dampfdrucke in zwei bestimmten Röhren sich vollkommen gleich bei derselben Temperatur ergibt, wenn man vorher wie oben beschrieben umgerührt hatte.

Regulierung der Temperatur. Die Beobachtungen wurden stets bei der Temperatur des Laboratoriums ausgeführt, doch war Sorge getroffen worden, dass diese innerhalb gewisser Grenzen sich ändern konnte, oder fast vollkommen konstant erhalten wurde. Der Arbeitsraum ist klein, nach Norden gelegen und den unmittelbaren Strahlen der Sonne nie ausgesetzt. Er wird durch einen Gasofen geheizt, der mit einem Thermoregulator versehen ist, dessen Gefäß 50 l Luft enthält. Die Luft des Arbeitsraumes wird durch Bewegung der Thür eines Schrankes, welche wie ein Fächer wirkt, stets in Bewegung gehalten. Thermometer, welche

rechts und links, über und unter der Batterie der Barometerröhren angebracht sind, zeigen stets die gleiche Temperatur, welche während ganzer Stunden innerhalb eines Zehntelgrades unverändert bleibt.

Messung der Quecksilberhöhen. Die Höhe des Quecksilbers in den verschiedenen Röhren wird mittelst eines vorzüglichen $1\frac{1}{2}$ Meter hohen Kathetometers auf 0.02 mm gemessen. Das Instrument steht unverrückbar auf einem Mauerpfeiler, der mit einer gusseisernen Platte bedeckt ist. Die zu beobachtenden Röhren stehen zwischen dem Kathetometer und einer wohlerleuchteten Glasthür, so dass die Quecksilberkuppen sich scharf schwarz auf hellem Grunde abheben. Auch die obere Spitze der Schraube, welche das Quecksilber berührt, ist leicht einzustellen und man kann somit ohne Schwierigkeit den senkrechten Abstand der Schraubenspitze von den Quecksilberoberflächen in den Röhren bestimmen.

Ein in demselben Raum angebrachtes Normalbarometer giebt den Atmosphärendruck.

Methode der Beobachtung. Zur Ablesung wählt man einen Augenblick, wo die Temperatur und der Barometerstand so konstant wie möglich sind. Man bewegt die Röhren, und nach zehn Minuten beginnt man die Beobachtung. Da die Temperatur nie absolut konstant ist, so sind die Oberflächen nie völlig ruhig. Um trotzdem Resultate von grosser Genauigkeit zu erlangen, wandte man die Methode der alternierenden Beobachtungen an. Man beobachtet abwechselnd von Minute zu Minute zwei Röhren, von denen eine reinen Äther, die andere eine Lösung enthält, so lange bis die folgeweise abgelesenen Höhen nicht mehr als 0.2 mm verschieden sind. Wenn die in drei aufeinanderfolgenden Messungen gefundenen Höhen in jeder Röhre eine arithmetische Reihe bilden, werden die Beobachtungen als gut angesehen und zu einem Mittelwert vereinigt. Eine einmalige Beobachtung giebt zuletzt die Quecksilberhöhe in der Röhre, welche den reinen Äther enthält, eine zweite giebt den Barometerstand.

Sind diese Werte gemessen, so fehlt zur Berechnung der Dampfdrucke f und f'' nur noch die Kenntnis der Kapillardepression, und des Druckes der auf dem Quecksilber lagernden Flüssigkeit.

Berichtigungen wegen der Kapillarität und der übergelagerten Flüssigkeit. Nachdem man an einer Röhre alle gewünschten Messungen ausgeführt hat, bringt man sie in eine tiefe Quecksilberwanne, deren Wände oben von Glas sind. Man senkt sie zu $\frac{2}{3}$ ein, hält sie mittelst einer eisernen Klammer fest und öffnet die Spitze. Die Luft tritt in die Röhre und das Quecksilber darin sinkt unter das der Quecksilberwanne. Nun wird vorsichtig auf das Quecksilber der Wanne Wasser ge-

gossen, bis die Oberfläche des Quecksilbers in der Röhre genau in einer Ebene mit dem der Wanne steht. Die Höhe des zugefügten Wassers misst alsdann die Summe der Drucke, welche sowohl durch die Kapillarspannung wie durch die übergelagerte Flüssigkeit bewirkt werden, und es ist leicht, sie in Quecksilberhöhe zu übertragen.

Sei H der Barometerstand,

h die Quecksilberhöhe in der Röhre mit reinem Äther und

a die Quecksilberhöhe, welche dem Druck der übergelagerten Flüssigkeit sowie der Oberflächenspannung gleich ist,

h' und a' die entsprechenden Werte für die Röhre, welche die ätherische Lösung enthält,

δ der Höhenunterschied in beiden Röhren, so dass $\delta = h' - h$, alle Höhen auf Null reduziert.

Alsdann ist der Dampfdruck f des Äthers

$$f = H - h - a$$

und der Dampfdruck f' der ätherischen Lösung

$$f' = H - h = \delta - a'.$$

Fehler wegen des Gasgehaltes. Ich habe mitgeteilt, dass der wie angegeben gereinigte Äther noch eine kleine Menge Gas aufgelöst enthält, von dem er nur äusserst schwer völlig befreit werden kann. Um nach Möglichkeit den Einfluss zu entfernen, welche diese Spur von Gas auf die Quecksilberhöhen ausübt, habe ich kein besseres Mittel gefunden, als den gebildeten Dämpfen einen grossen Raum darzubieten. Aus diesem Grunde benutze ich sehr lange Röhren, in denen der gebildete Dampf mindestens 20 cm einnimmt. Selbst unter diesen Umständen aber ist der Einfluss des Gasrückstandes nicht Null. Nimmt derselbe z. B. einen Raum von 5 mm³ unter Atmosphärendruck ein, so übt er in dem Raum von 20 cm noch einen Druck von 0.19 mm aus, woraus sich der immerhin erhebliche Fehler von etwa 0.2 mm in der Messung des Dampfdruckes ergibt. Da indessen alle Röhren auf gleiche Weise vorbereitet sind und fast gleiche Mengen desselben Äthers enthalten, so ist das Volum des Gasrestes überall sehr nahe das gleiche. Der Einfluss, welchen dieser Rückstand auf die Quecksilberhöhen ausübt, verschwindet daher zum grossen Teil aus den Unterschieden und selbst aus den Verhältniszahlen.

Fehler wegen der Konzentrationsänderung durch die Dampfbildung. Das Gewicht des Äthers, welcher aus der Lösung austritt, um in Dampfgestalt den ihm dargebotenen relativ bedeutenden leeren Raum zu erfüllen, ist häufig gross genug, um deren Konzentration in merklicher Weise zu beeinflussen. Doch ist es leicht, dasselbe mit genügender Ge-

naugigkeit zu berechnen und den wahren Gehalt der in Berührung mit dem Dampfe stehenden Lösung zu ermitteln.

Sind n und n' die Gewichtsmengen nichtflüchtigen Stoffes, welche in 100 g Äther vor und nach der Dampfbildung gelöst sind, so gilt:

$$\frac{n}{n'} = 1 - \frac{l d f' (100 + n) 1.3}{l' d' (1 + \alpha t) 76 \times 10^6},$$

wo l die Länge des vom Ätherdampfe eingenommenen Raumes in cm, l' die von der Lösung eingenommene Länge, d die Dampfdichte des Äthers ($d = 2.57$), d' die Dichte der Lösung, f' der Dampfdruck der Lösung, t die Temperatur und $\alpha = 0.00367$ ist.

Bei genauen Rechnungen ist n' statt n anzusetzen, doch hat bei nicht sehr hohen Temperaturen und verdünnten Lösungen die Korrektur nur einen geringen Wert. Ist z. B. annähernd $n = 15$, $l = 30$, $f' = 300$, $t = 16^\circ$, $l' = 3$, $d' = 0.80$, so folgt $n' = 1.01 n$, d. h. die Bildung des Dampfes bewirkt eine Zunahme des Gehaltes um ein Prozent. Ist die Temperatur höher und der Gehalt grösser, so wird die Korrektur bedeutender.

Ich schätze, dass nach Anbringung aller Korrekturen die Dampfdrucke f und f' des Äthers und der ätherischen Lösung auf 0.2 mm genau erhalten werden können.

Einfluss des Gehaltes auf den Dampfdruck ätherischer Lösungen.

Ich hatte die Absicht, der Einfachheit wegen mit den Lösungen solcher Stoffe in Äther zu experimentieren, welche völlig nichtflüchtig sind. Leider haben aber fast alle Stoffe, die sich in allen Verhältnissen in Äther lösen, bei gewöhnlicher Temperatur schon einen merklichen Dampfdruck und ich habe in Ermangelung eines Besseren solche Stoffe wählen müssen, deren Dampfdruck den geringsten Wert hat. Diese sind:

Terpentinöl, Siedepunkt	160°
Nitrobenzol	„ 205°
Anilin	„ 182°
Methylsalicylat	„ 222°
Äthylbenzoat	„ 213°

Bei gleicher Temperatur sind die Dampfdrucke der vier letzten Stoffe kleiner als die des Terpentinöls, letzterer aber ist nach den Messungen von Regnault bekannt und beträgt bei 15° nur den neunzigsten Teil von dem des Äthers. Dieselben werden, wie ich späterhin zeigen werde, in der ätherischen Lösung noch stark verkleinert, und verhindern somit

nicht die Erkenntnis der allgemeinen Gesetze, welche die Erscheinungen bestimmen.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

Q das Gewicht des gelösten Stoffes in 100 Teilen der Lösung. Die Grösse ist gleich $\frac{100p'}{p+p'}$, wo p' das Gewicht des Stoffes, p das des Äthers ist.

N die Zahl der Molekeln des Stoffes in 100 Molekeln des Gemenges.

Die Grösse ist gleich $\frac{7400p'}{74p+p'm'}$, wo 74 das Molekulargewicht des Äthers, m' das des gelösten Stoffes ist.

Die dritte Spalte bringt das mit 100 multiplizierte Verhältnis $\frac{f'}{f}$ zwischen dem Dampfdruck f' der Lösung und f des reinen Äthers bei derselben Temperatur.

Die vierte Spalte enthält die Werte $\frac{f'}{f} 100$, berechnet nach der Formel

$$\frac{f'}{f} = 1 - k \frac{74p'}{74p' + pm},$$

wo k einen Koeffizienten bedeutet, der mit der Natur des gelösten Stoffes veränderlich ist.

Mischungen von Terpentinöl und Äther. $C^{10}H^{16} = 136$; Temperatur der Versuche $16^{\circ}2$. Dampfdruck des Terpentinöls bei der Versuchstemperatur 4 mm. Dampfdruck des Äthers bei derselben Temperatur 377 mm.

Q	N	$\frac{f'}{f} 100$	
		beob.	ber.
10.0	5.9	94.0	94.7
20.2	12.1	88.1	89.1
35.9	23.4	78.1	78.9
50.9	35.5	67.6	68.0
62.8	47.9	56.2	56.9
76.9	64.5	42.1	42.0

Die Werte von $\frac{f'}{f} 100$ in der letzten Spalte sind nach der Formel

$$\frac{f'}{f} 100 = 100 - 0.90 N$$

berechnet worden. Die Gleichung ist die einer Geraden, deren Ordinaten durch $\frac{f'}{f} 100$, und deren Abscissen durch N oder $\frac{7400p'}{74p' + 136p}$, d. h. die

Anzahl der Molekeln des Stoffes auf 100 Molekeln des Gemenges gegeben sind. Die Übereinstimmung ist so befriedigend, als gewünscht werden kann.

Bemerkung. Terpentinöl, welches nach dem Destillieren einige Zeit gestanden hat, verschmutzt in hohem Grade das Quecksilber. Um es in geeignetem Zustande zu erhalten, schütte ich in die Vorratsflasche etwas Quecksilber, verschliese sie gut, setze sie in den Sonnenschein und schüttele von Zeit zu Zeit. Nach etwa acht Tagen destilliere ich über Magnesium mit einem Aufsatz von zwei Kugeln und gebrauche den bei 159° destillierenden Anteil alsbald nach der Darstellung.

Mischungen von Nitrobenzol und Äther. $C^6H^5NO^2=123$; Temperatur 16° , Dampfdruck des Nitrobenzols 4 mm bei 16° , Dampfdruck des Äthers 374 mm bei derselben Temperatur. Das Nitrobenzol war aus reinem Benzol dargestellt und durch Destillation gereinigt worden. Einige Tage vor dem Gebrauch wurde es mehrfach umkrystallisiert. Es war fast farblos.

Q	N	$\frac{f'}{f} 100$	
		beob.	ber.
9.6	6.0	94.5	95.6
26.7	17.9	85.8	86.8
47.2	35.5	74.4	73.7
65.4	53.2	62.0	60.6
80.9	75.9	44.4	43.8
88.5	84.0	35.5	37.8

Die unter ber. in der vierten Spalte verzeichneten Werte wurden nach der Formel

$$\frac{f'}{f} 100 = 100 - 0.74 N$$

erhalten; sie nähern sich sehr den von der Beobachtung gegebenen Werten.

Mischungen von Anilin und Äther. $C^6H^7N=93$, Temperatur $=15^{\circ}3$, Dampfdruck des Anilins 4 mm bei $15^{\circ}3$, Dampfdruck des Äthers bei derselben Temperatur 364 mm. Das Anilin war aus reinem Nitrobenzol hergestellt und durch Destillation gereinigt worden. Es war farblos.

Q	N	$\frac{f'}{f} 100$	
		beob.	ber.
4.8	3.85	96.0	96.6
9.5	7.7	91.9	93.1
18.1	14.8	84.6	86.7
24.5	20.5	80.3	81.6
55.3	49.6	57.6	55.4
73.4	68.7	40.4	38.2

Die Werte $\frac{f'}{f} 100$ der vierten Spalte sind nach der Formel

$$\frac{f'}{f} 100 = 100 - 0.90 N$$

berechnet worden und stimmen ziemlich gut mit den Beobachtungen überein.

Mischungen von salicylsaurem Methyl und Äther. $C^8H^8O^3$
 $= 152$; Temperatur der Versuche $14^\circ 1$. Dampfdruck des salicylsauren
 Methyles bei dieser Temperatur 4 mm, Dampfdruck des Äthers 346 mm.

Q	N	$\frac{f'}{f} 100$	
		beob.	ber.
2.256	1.1	99.6	99.1
4.20	2.1	99.3	98.3
9.4	4.8	96.0	96.1
17.3	9.2	91.4	92.5
26.8	15.1	87.0	87.6
38.6	23.2	81.1	81.0
66.4	49.0	60.0	59.8
87.3	77.0	36.1	36.9
91.4	85.0	29.2	30.3

Die berechneten Werte sind nach der Formel

$$\frac{f'}{f} 100 = 100 - 0.82 N$$

erhalten worden. Ihre Übereinstimmung mit den Beobachtungen ist sehr bemerkenswert.

Mischungen von benzoesaurem Äthyl und Äther. $C^9H^{10}O^2$
 $= 150$. Temperatur der Versuche $11^\circ 7$. Dampfdruck des Äthylbenzoats
 bei dieser Temperatur 3 mm. Dampfdruck des Äthers bei derselben Tempe-
 ratur 313 mm. Das Äthylbenzoat war nach der gewöhnlichen Methode
 dargestellt worden; fast die ganze Menge destillierte bei 213° .

Q	N	$\frac{f'}{f} 100$	
		beob.	ber.
9.4	4.9	94.9	95.6
17.7	9.6	90.9	91.4
43.0	27.1	75.2	75.6
69.6	53.0	52.9	52.3
86.2	75.5	30.0	32.1
97.1	94.4	12.4	15.0

Die berechneten Werte der letzten Spalte sind nach der Formel

$$\frac{f''}{f} 100 = 100 - 0.90 N$$

erhalten; sie stimmen mit den gemessenen Werten befriedigend überein.

Allgemeine Ergebnisse. Man sieht, dass bei den verschiedenen untersuchten Gemischen die erhaltenen Ergebnisse sich im Allgemeinen gut durch die Formel

$$\frac{f''}{f} 100 = 100 - k N \quad (1)$$

darstellen lassen, wo N die Anzahl der Molekeln festen Stoffes ist, welche in 100 Molekeln des Gemisches vorhanden sind und k einen Koeffizienten bedeutet, welcher von dem mit Äther vermischten Stoff abhängt.

Es ist bemerkenswert, dass der Koeffizient k sich nur wenig mit der Natur des gelösten Stoffes ändert. Er beträgt für

Terpentinöl	in Äther	0.90
Anilin	„ „	0.90
Äthybenzoat	„ „	0.90
Methylsalicylat	„ „	0.82
Nitrobenzol	„ „	0.70

Ich habe ähnliche Versuche mit Gemengen von Schwefelkohlenstoff und verschiedenen wenigflüchtigen Stoffen gemacht. Diese Versuche, von denen ich späterhin Rechenschaft geben werde, beweisen, dass der Quotient $\frac{f''}{f}$ auch hier nach demselben Gesetz sich ändert, wie beim Äther, und dass die Koeffizienten k ebenfalls etwas kleiner als die Einheit sind. Die Formel muss somit bis zum Gegenbeweis als anwendbar auf die Berechnung der Dampfdrucke aller als Lösungsmittel gebrauchter flüchtiger Flüssigkeiten angesehen werden.

Wir werden davon Gebrauch machen, um zu berechnen, bis zu welchem Grade die vorstehenden Ergebnisse durch den eigenen Dampfdruck der im Äther gelösten Stoffe beeinflusst wird.

Einfluss des Dampfdruckes der in Äther gelösten Stoffe.

Es sei q der Dampfdruck des reinen Stoffes;

q' der Dampfdruck desselben Stoffes in der Ätherlösung;

N die Zahl der Molekeln Äther in 100 Molekeln des Gemenges.

Da der Dampfdruck f' der Ätherlösung gleich der Summe der Partialdrucke des Äthers und des Stoffes ist, so ist der Partialdruck des Äthers

gleich $f'' - \varphi'$. Daher ist nach Gleichung (1), deren Anwendung hier berechtigt ist,

$$\varphi' = \varphi \left(1 - \frac{kN'}{100} \right). \quad (2)$$

Daraus folgt $f'' - \varphi' = f'' - \varphi \left(1 - \frac{kN'}{100} \right),$

oder nach Division mit f , dem Dampfdruck des reinen Äthers:

$$\frac{f'' - \varphi'}{f} = \frac{f''}{f} - \frac{\varphi}{f} \left(1 - \frac{kN'}{100} \right). \quad (3)$$

Der genaue Wert des Verhältnisses $\frac{f'' - \varphi'}{f}$ zwischen dem Dampfdruck des Äthers der Lösung und dem reinen Äther wird somit erhalten, indem man das Glied $\frac{\varphi}{f} \left(1 - \frac{kN'}{100} \right)$ von dem rohen Verhältnis $\frac{f''}{f}$ abzieht.

Nun ist bei allen vorhergegangenen Versuchen das Verhältnis $\frac{\varphi}{f}$ zwischen dem Dampfdruck des gelösten Stoffes und dem des Äthers, beide im reinen Zustande, kleiner als 0.11. Das Korrektionsglied $\frac{\varphi}{f} \left(1 - \frac{kN'}{100} \right)$ ist daher seinerseits stets kleiner als 0.11 und wird kleiner als 0.06 für Werte von N' , die grösser als 50 sind. Es ist daher im Vergleich zu den Messungsfehlern stets zu vernachlässigen.

Fehlerquellen bei konzentrierten Lösungen. Zwischen den Ergebnissen der Messung und denen der Rechnung nach der Formel (1) kommen einige Unterschiede vor, namentlich bei sehr verdünnten und sehr konzentrierten Lösungen.

Bei äusserst konzentrierten Lösungen, wo N grösser wird als 70, sind die Abweichungen möglicherweise blosse Experimentalfehler. Die Messungen werden hier nämlich äusserst schwierig. Denn in derartigen Gemengen ist der Anteil an Äther sehr klein, und so gering auch die unvermeidlichen Verluste durch Verdunstung während des Einfüllens sind, die Flüssigkeiten konzentrieren sich doch merklich und ihr Dampfdruck wird zu klein. Auch kann es vorkommen, dass die Flüssigkeitsschichten, welche in den Barometerröhren mit dem Dampf in Berührung sind, doch trotz der Bewegung konzentrierter sind, als die tieferen Schichten und auch in diesem Falle wird der Dampfdruck zu klein gefunden.

Gesetze der verdünnten Lösungen. Für verdünnte Lösungen, bei denen N kleiner als 15 ist, verschwinden die Abweichungen zum grössten Teil, wenn man $K=1$ setzt. In diesem Falle stimmen in der

That die Versuche fast immer auf 0.005 mit den durch die Formel

$$\frac{f'}{f} 100 = 100 - N \quad (4)$$

gegebenen.

Um diese wichtige Thatsache klar zu stellen, teile ich in der nachstehenden Tabelle die nach der Formel (4) berechneten Ergebnisse nebst den Beobachtungen für verdünntere Lösungen, in denen $N < 15$ ist, mit.

In Äther gelöster Stoff	Molkekulare Konzentration N	$\frac{f'}{f} 100$		Abweichung
		ber.	beob.	
Terpentinöl	5.9	94.1	94.0	0.001
	12.1	87.9	88.1	0.003
Nitrobenzol	6.0	94.0	94.5	0.006
Anilin	3.85	96.2	96.0	0.002
	7.7	92.3	92.3	0.000
Salicylsaures Methyl	1.1	98.9	99.6	0.007
	2.1	97.9	99.3	0.014
	4.8	95.2	96.0	0.009
	9.2	90.8	91.4	0.007
Benzoesaures Äthyl	4.9	95.1	94.9	0.002
	9.6	90.4	90.9	0.005

Man sieht, dass die Abweichung zwischen Beobachtung und Berechnung fast nie den Wert 0.005 übersteigt. Nur äusserst verdünnte Lösungen, bei welchen $N < 2$, scheinen einem verwickelteren Gesetz zu gehorchen. Doch scheint es mir nicht möglich, in dieser Richtung bestimmtes auszusagen, da derartige Versuche in dem Masse schwieriger werden, als die Verdünnung zunimmt.

Die Formel (4) ist somit in wünschenswertester Weise mit der Erfahrung in Übereinstimmung, so lange die Werte von N zwischen 2 und 15 bleiben.

Vergleich mit dem Gesetz von Wüllner. Verschiedene Physiker, insbesondere von Babo und Wüllner haben für wässrige Salzlösungen festgestellt, dass die relative Dampfdruckverminderung $\frac{f - f'}{f}$ annähernd proportional dem Gewicht des in einer konstanten Wassermenge gelösten Salzes ist; der Ausdruck dafür ist

$$\frac{f'}{f} 100 = 100 - k N \frac{100}{100 - N}, \quad (5)$$

wo k ein für jeden Stoff konstanter Koeffizient ist.

Dieser Ausdruck ist erheblich von der Formel (4) verschieden, doch

muss bemerkt werden, dass diese sich namentlich auf Ätherlösungen bezieht, für welche $N > 3$. Häufig giebt die Formel (4), wenn $N < 3$, bei Salzlösungen zu grosse Werte und wird dann vorteilhaft durch (5) ersetzt. Ausser diesem besonderen Falle giebt die Formel (5) selbst für Salzlösungen um so falschere Resultate, je grösser N wird.

Diese Veränderlichkeit rührt wahrscheinlich daher, dass der Zustand der Stoffe in der Lösung sich mit dem Gehalte ändert, und, wenn uns etwas in Erstaunen setzen kann, so ist es, dass trotzdem der Dampfdruck f der Ätherlösungen sich durch so einfache Beziehungen darstellen lässt: die eine (1), welche f auf 0.05 für alle Werte von N zwischen 0 und 70 giebt, die andere (4), welche sie für Werte von N zwischen 2 und 15 auf 0.01 darstellt.

Besonderer Ausdruck des Gesetzes für verdünnte Lösungen. Die auf verdünnte Lösungen anwendbare Formel (4) nimmt eine interessante Gestalt an, wenn man N durch $100 - N'$ ersetzt, wo N' die Zahl der Molekeln Äther in 100 Molekeln des Gemenges bedeutet. Als- dann giebt nämlich die Formel

$$\frac{f'}{f} 100 = N'. \quad (6)$$

In Ätherlösungen von mittlerem Gehalt ist der Partialdruck des Ätherdampfes der Zahl N' der Äthermolekeln in 100 Molekeln des Gemenges proportional, und hängt nicht von der Natur des gelösten Stoffes ab. Auf den letzten Punkt komme ich noch zurück.

Einfluss der Temperatur auf den Dampfdruck der Ätherlösungen.

Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, liess ich während mehrerer Monate in derselben Quecksilberwanne vier Barometerröhren stehen, welche verdünnte Lösungen von verschiedenen nichtflüchtigen Stoffen in Äther enthielten. Ich habe ihre Dampfdrucke jedesmal sehr sorgfältig gemessen, wenn die Umstände so günstig als möglich waren. Obwohl während dieses Zeitraumes die Temperatur zwischen 0° und 22° wechselte, habe ich stets sehr annähernd denselben Wert für das Verhältnis $\frac{f'}{f}$ gefunden.

In der nachfolgenden Tabelle sind mehrere der erhaltenen Resultate zusammengestellt; t ist die Temperatur, f der Dampfdruck des reinen Äthers, f' der der Lösung.

Mischung von 16.482 g Terpentinöl und 100 g Äther.

t	f	f'	$\frac{f}{f'} 100$
1° 1	199.0	188.1	91.5
3° 6	224.0	204.7	91.4
18° 2	408.5	368.7	91.0
21° 8	472.3	430.7	91.2

Mischung von 10.422 g Anilin und 100 g Äther.

t	f	f'	$\frac{f}{f'} 100$
1° 1	199.5	183.3	91.9
3° 6	223.2	204.5	91.6
9° 9	289.1	264.0	91.3
21° 8	472.9	432.7	91.5

Mischung von 27.601 g Perchloräthan (C^2Cl^6) und 100 g Äther.

t	f	f'	$\frac{f}{f'} 100$
1° 0	197.0	181.3	92.0
3° 7	224.2	205.4	91.6
18° 8	418.6	280.9	91.0
21° 0	457.3	417.8	91.4

Mischung von 12.744 g Benzoesäure und 100 g Äther.

t	f	f'	$\frac{f}{f'} 100$
3° 8	224.1	209.5	93.5
18° 4	412.6	382.0	92.6
21° 7	470.2	431.2	91.7

Diese Tabellen zeigen, dass für die Lösungen von Terpentinöl, Anilin und Perchloräthan das Verhältnis $f':f$ nicht um mehr als 0.5 Prozent sich ändert, während die Temperatur von 0° auf 21° geht. Dieser Unterschied ist sehr klein und übersteigt nicht den, welchen man bei aufeinanderfolgenden Messungen derselben Lösung unter gleichen Umständen findet. Die Lösungen der Benzoesäure weisen etwas grössere Unterschiede auf, doch rührt dies vielleicht daher, dass auf die Dauer die gemengten Stoffe einander chemisch beeinflussen.

Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass auch hier der Einfluss des eigenen Dampfdruckes des gelösten Stoffes ausser Stande ist, das Verhältnis $f':f$ erheblich zu ändern. Die Grösse dieses Einflusses ist nämlich nach der Formel (3)

$$\frac{f}{f'} \left(1 - \frac{k N'}{100} \right) \quad (9)$$

Nun hat man für den flüchtigsten der untersuchten Stoffe, das Terpentinöl,

$$\text{bei Null } \frac{f}{f'} = \frac{2}{184}, \quad \text{bei } 20^\circ \frac{f}{f'} = \frac{4.5}{423}.$$

Andererseits ist bei allen Lösungen, wo $N' > 90$, sehr nahe $k = 1$. Die von $f':f$ abzuziehende Grösse (9) ist daher

bei Null kleiner als 0.00108,
 bei 20° kleiner als 0.00106,

d. h. dass sie völlig im Verhältniss zu $\frac{f''}{f}$, welches nahezu Eins ist, vernachlässigt werden kann. Um so mehr gilt dies für die anderen Stoffe.

Es folgt somit endgültig, dass das Verhältniss $f':f$ zwischen 0° und 21° von der Temperatur unabhängig ist.

Einfluss der Natur des gelösten Stoffes auf den Dampfdruck der Ätherlösung.

Wie oben gezeigt wurde, steht der Dampfdruck f' der Ätherlösung eines nichtflüchtigen Stoffes, der Dampfdruck f des reinen Äthers bei derselben Temperatur und die Zahl N der Molekeln festen Stoffes in 100 Molekeln der Lösung in der Beziehung

$$\frac{f'}{f} \cdot 100 = 100 - KN. \quad (1)$$

Man kann dem Ausdrücke folgende Gestalt geben

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{KN}{100}. \quad (7)$$

Das Verhältniss $\frac{f - f'}{f}$ nennt man die relative Dampfdruckverminderung der beobachteten Lösung; die Formel lässt sich daher wie folgt ausdrücken:

Bei allen Ätherlösungen von derselben Natur ist die relative Dampfdruckverminderung proportional der Zahl der Molekeln nichtflüchtigen Stoffes auf 100 Molekeln der Lösung.

Wir haben ferner gesehen, dass im Falle wenig konzentrierter Lösungen, wo $N < 15$, der Koeffizient K gleich Eins ist. Man hat also

$$\frac{f - f'}{fN} = 0.01 \quad (8)$$

d. h. die relative Dampfdruckverminderung einer verdünnten Ätherlösung, dividiert durch die Anzahl der Molekeln nichtflüchtigen Stoffes in 100 Molekeln der Lösung, giebt einen konstanten Quotienten gleich 0.01.

Um festzustellen, ob dies bemerkenswerte Gesetz allgemein ist, habe ich verschiedene Stoffe aus verschiedenen chemischen Gruppen gewählt, deren Siedepunkte möglichst hoch und deren Molekulargewichte möglichst verschieden sind, und habe die Dampfdrucke der entsprechenden Äther-

lösungen gemessen. In allen Fällen habe ich, wie die Formel (8) beansprucht, das Verhältnis $\frac{f-f'}{fN}$ sehr nahe gleich 0.01 gefunden.

Die benutzten Stoffe sind meist wohlbekannte, so dass Angaben über Darstellung und Reinigung ohne Interesse wären. Ich beschränke mich daher auf einige Angaben über einige der seltensten unter ihnen, das azocuminsäure Methyl und die Cyansäure.

Das azocuminsäure Methyl, $C^{22}H^{26}N^2O^4 = 382$ wurde mit einer schönen Probe von Azocuminsäure dargestellt, die ich von Herrn Alexejew erhalten hatte. Die Säure wurde mit Methylalkohol übergossen und ein Strom von Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde in der Kälte zur Trockne verdampft; schliesslich wurde der erhaltene Körper durch mehrfache Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt. Es ist ein schöner orangeroter Stoff, dessen Ätherlösung fast rot ist. Sein Molekulargewicht, welches mit Sicherheit durch die kryoskopische Methode festgestellt wurde, ist sehr hoch; dieser Umstand veranlasste mich zu seiner Untersuchung.

Die Cyansäure $CNOH = 43$ wurde in freier Luft bei sehr kaltem Wetter durch Destillation von trockener und reiner Cyanursäure gewonnen. Nach der Filtration wurde sie bei -3° in eine gewogene Kugel gebracht, die vorher luftleer gemacht war; diese wurde gewogen und in einem bekannten Gewicht sehr kalten Äthers zerbrochen. Die erhaltene Lösung wurde in eine Barometerröhre gebracht und die Luft, sowie die gelösten Gase wurden, immer in der Kälte, sorgsam entfernt. Der Dampfdruck der Lösung wurde zuerst bei -1° gemessen. Zu meinem grossen Erstaunen veränderte sich in der Barometerröhre enthaltene Lösung nicht innerhalb zweier Tage bei $+6^\circ$ und ich habe bei dieser Temperatur mehrere Messungen machen können, welche meine ersten Ergebnisse bestätigten.

Einzelne Stoffe, insbesondere chlorhaltige, bewahren trotz sorgfältigster Reinigung die sehr unangenehme Eigenschaft, das Quecksilber zu verschmutzen. Um diese ihnen zu nehmen, genügt es, sie in Berührung mit Quecksilber dem Sonnenlicht in vollständig gefüllten Flaschen, die man von Zeit zu Zeit schüttelt, auszusetzen. Ist das Licht stark, so genügen einige Tage der Aussetzung.

Die nachstehende Tabelle umfasst die Ergebnisse, welche ich gegen 15° mit Lösungen gefunden habe, welche zwischen 4 und 12 Molekeln des Stoffes in 100 Molekeln des Gemenges enthielten. In der Tabelle giebt die erste Spalte den Namen des in Äther gelösten schwerflüchtigen Stoffes, die zweite seine chemische Formel und sein Molekulargewicht,

die dritte die Zahl derselben auf 100 Molekeln der Mischung, die vierte das Verhältnis $\frac{f-f'}{f}$ oder die relative Dampfdruckverminderung, die fünfte endlich die Werte $\frac{f-f'}{fN}$.

	<i>M</i>	<i>N</i>	$\frac{f-f'}{f}$	$\frac{f-f'}{fN}$
Perchloräthan	$C^3 Cl^6 = 237$	7.93	0.00288	0.0100
Terpentinöl	$C^{10} H^{16} = 136$	8.95	0.0885	0.0099
Nitrobenzol	$C^6 H^5 N O^2 = 123$	6.00	0.1424	0.0084
Salicylsäures Methyl	$C^8 H^8 O^3 = 152$	9.20	0.0860	0.0094
Azocuminsäures Methyl	$C^{22} H^{26} N^2 O^4 = 382$	2.91	0.026	0.0089
Benzoessäures Methyl	$C^9 H^{10} O^2 = 150$	9.60	0.091	0.0095
Cyansäure	$C N O H = 43$	4.52	0.041	0.0091
Benzoessäure	$C^7 H^6 O^2 = 122$	7.175	0.070	0.0097
Trichloressigsäure	$C^3 Cl^3 O^2 H = 163.5$	11.41	0.120	0.0105
Benzaldehyd	$C^7 H^6 O = 106$	12.98	0.132	0.0102
Caprylsalkohol	$C^8 H^{18} O = 130$	6.27	0.070	0.0110
Anilin	$C^6 H^7 N = 93$	7.66	0.081	0.0106
Quecksilberäthyl	$C^4 H^{10} Hg = 258$	9.75	0.089	0.0091
Antimonchlorür	$Sb Cl^3 = 228.5$	4.27	0.037	0.0087
			Mittel	0.0098

Ich habe absichtlich die Ergebnisse mit Lösungen von sehr verschiedenem Gehalt mitgeteilt, bei welchen *N* zwischen 3 und 13 schwankte. Trotzdem weichen die Werte $\frac{f-f'}{fN}$ relativ wenig vom Mittel 0.0098 ab, und dasselbe nähert sich in bemerkenswerter Weise der theoretischen Zahl 0.0100.

Dies genügt um nachzuweisen, dass die Formel (8) mit soviel Genauigkeit, als man hoffen darf, das Gesetz der Dampfdrucke ätherischer Lösungen in den angegebenen Konzentrationsgrenzen darstellt.

Anderer Ausdruck des Gesetzes. Das Gesetz kann auch auf andere Weise ausgedrückt werden. Ist *R* die Anzahl der Molekeln des nichtflüchtigen Stoffes, welche in 100 Molekeln Äther aufgelöst sind, so

ist $N = \frac{100 R}{100 + R}$. Substituiert man dies in (8), so folgt

$$\frac{f-f'}{fR} = \frac{1}{100 + R}. \quad (9)$$

In dem Masse, wie *R* abnimmt, d. h. die Lösung verdünnter wird, nähert sich das Verhältnis $\frac{f-f'}{fR}$ der Zahl 0.01 ebenso wie das Verhält-

nis $\frac{f-f'}{fN}$ und erreicht sie, wie der Versuch zeigt, im Allgemeinen bei $R=1$. Man kann somit sagen:

Löst man eine Molekel irgend eines nichtflüchtigen Stoffes in 100 Molekeln Äther, so vermindert sich der Dampfdruck des letzteren um einen nahezu konstanten Bruchteil seines Wertes, welcher etwa 0.01 beträgt.

Ich habe thatsächlich das Gesetz über den Dampfdruck der Ätherlösungen zuerst in dieser Form ausgesprochen;¹⁾ der Ausdruck indessen, welcher der Formel (8) entspricht, ist genauer und allgemeiner.

Bestimmung von Molekulargewichten. Es ist möglich, die vorstehenden Ergebnisse zur Molekulargewichtsbestimmung wenig flüchtiger und in Äther löslicher Stoffe zu benutzen. Sei p das Gewicht des schwerflüchtigen Stoffes, welches in 100 g Äther gelöst ist, 74 das Molekulargewicht des Äthers, M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, N die Zahl der Molekeln desselben in 100 Molekeln des Gemenges, so hat man

$$\frac{N}{100} = \frac{74 p}{100 M + 74 p}.$$

Setzt man den Wert von $\frac{N}{100}$ in (4), so kommt für das Molekulargewicht M des Stoffes nach den erforderlichen Umformungen

$$M = 0.74 \frac{f' p}{f - f'}. \quad (10)$$

Es ist offenbar, dass der so berechnete Wert von M nur eine Annäherung sein kann; wenn aber der Siedepunkt des Stoffes oberhalb 140° liegt, so ist der Wert stets der Wahrheit nahe genug, um zwischen den möglichen Molekulargewichten zu entscheiden. Es ist dazu nicht einmal erforderlich, dass die Lösungen sehr verdünnt sind; unter der einzigen Bedingung, dass das Gewicht p des Stoffes nicht über 20 g auf 100 g Äther hinausgeht, gelangt man stets zu hinreichend genauen Werten.

Ich lasse einige zufällig gewählte Beispiele folgen, um eine Vorstellung von der Annäherung zu geben, zu der man auf diesem Wege gelangt.

Terpentinöl. Die Versuchszahlen waren $p = 11.346$, $f' = 360.1$ mm, $f - f' = 22.9$ mm. Führt man diese Werte in (10) ein, so folgt $M = 132$. Das wahre Molekulargewicht des Terpentinöls ist bekanntlich $M = 136$; der Unterschied beträgt nur 0.03.

Anilin. Es war gefunden: $p = 10.442$, $f' = 210.8$, $f - f' = 18.8$;

¹⁾ Compt. rend. 6. Dec. 1886.

daraus folgt $M=87$, welche Zahl dem wahren Molekulargewicht des Anilins sich mehr nähert, als jeder andere mögliche Wert.

Benzoesaures Äthyl. $p=21.517$, $f=284.5$ mm, $f-f'=28.6$ mm. Resultat $M=159.2$, um 0.06 verschieden vom wahren Molekulargewicht 150.

Benzoessäure. $p=12.744$, $f=382.0$ mm, $f-f'=28.9$ mm, woraus $M=124.6$ statt des genauen Molekulargewichts 122.

Man sieht aus diesen Beispielen, dass man durch die Beobachtung des Dampfdruckes einer Ätherlösung leicht dazu gelangt, das wirkliche Molekulargewicht eines Stoffes unter mehreren gleich möglichen zu bestimmen.

Ich glaube indessen nicht, dass es häufig von Vorteil sein wird, zu diesem Mittel der Molekulargewichtsbestimmung seine Zuflucht zu nehmen. Dasselbe ist nämlich von ziemlich schwieriger Ausführung und findet nur auf Stoffe Anwendung, deren Siedepunkt über 150° liegt. Andererseits bietet die kryoskopische Methode¹⁾ durch die Beobachtung des Erstarrungspunktes einer Lösung in Wasser, Essigsäure oder Benzol ein unvergleichlich viel leichteres, genaueres und allgemeineres Mittel dar, um das gleiche Ergebnis zu erlangen. Es wird also nur in dem Falle, dass ausnahmsweise der zu untersuchende Stoff in Essigsäure unlöslich und in Äther löslich ist, von Nutzen sein, die auf die Messung der Dampfdrucke der Lösung begründete Methode anzuwenden.

Ich werde in einer späteren Abhandlung zeigen, dass dieselben Gesetze auf die Dampfdrucke aller flüchtigen Flüssigkeiten Anwendung finden, welches auch die Flüchtigkeit der gelösten Stoffe sei, und werde daraus die besonderen Gesetze ableiten, welche auf die Dampfdrucke von Gemengen flüchtiger Flüssigkeiten Anwendung finden.

¹⁾ Compt. rend. 23. Nov. 1885; Ann. chim. phys. (6) 8, Juillet 1886.

Grenoble, 14. März 1888.