Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius und L. Fresenius.

Kryoskopie. In Fortsetzung des früher an dieser Stelle¹⁾ erstatteten Berichtes soll im folgenden über eine Reihe von im Laufe der letzten Jahre über Kryoskopie erschienenen Arbeiten weiter berichtet werden.

1. Entwicklung der Theorie. Von den sehr zahlreichen Arbeiten rein theoretischen Inhaltes ziehen viele Ergebnisse kryoskopischer Messungen nur heran, um sie beim Weiterausbau der Theorie der Lösungen zu benutzen. Ein ausführlicher Bericht über diese Arbeiten erscheint hier zur Zeit nicht angebracht, weil er einerseits nur im Zusammenhang mit der Betrachtung der Ergebnisse anderer physiko-chemischer Untersuchungsverfahren geschehen und andererseits bei dem gegenwärtigen Stande der Entwicklung unserer Vorstellungen von den Lösungen zu völlig bestimmten Anschauungen nicht führen könnte. Wir beschränken uns daher auf den Hinweis, dass auch die Kryoskopie, mit der bei entsprechender Vorsicht so ausserordentlich grossen Genauigkeit ihrer Resultate, bei den Versuchen, endlich zu befriedigenden Erklärungen für die Abweichungen der Lösungen starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz, zu bestimmten Anschauungen über die Hydratation der Ionen oder über andere Assoziationsvorgänge in Lösungen zu kommen, wichtige Dienste zu leisten hat und heben nur einige Arbeiten kurz hervor.

A. A. Noyes und K. G. Falk²⁾ haben schon vor längerer Zeit eine kritische Übersicht über die besten damals vorliegenden Messungen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung in verdünnten wässrigen Salzlösungen gegeben und die sich daraus ergebenden Werte für den Dissoziationsgrad zusammengestellt. Sie benutzen dazu die von Washburn³⁾ abgeleitete, von ihnen etwas umgeformte Gleichung

$$1) \quad i N = \frac{\Delta}{1.858} (1 + 0,005 \Delta),$$

wo i die «Molzahl», d. h. den Faktor bedeutet, mit dem die in 1000 g Wasser hineingebrachte Anzahl N von Grammolekülen zu multiplizieren ist, um die Gesamtsumme der osmotisch wirksamen Moleküle + Ionen zu erhalten. Δ ist die bei Auflösung eines Moles Salz in 1000 g Wasser gefundene Gefrierpunktserniedrigung, 1,858 der benutzte Wert für die

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift. 51, 659 (1912). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 32, 1011 (1910). — ³⁾ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 5, 493.

kryoskopische Konstante des Wassers. Zwischen i , dessen Werte in den Tabellen überall gegeben werden, und dem Dissoziationsgrad γ besteht für den allgemeinen Fall eines n -ionigen Salzes die Beziehung

$$2) \quad i = 1 + (n - 1) \gamma.$$

Es zeigt sich bei dieser Zusammenstellung, wie zu erwarten, dass die nach Gl. 1 berechneten i -Werte für die verschiedenen Salze charakteristisch verschieden sind, und dass sich ihre Veränderung mit der Konzentration einfach berechnen lässt. Wenn auch diese Rechnungen wenig prinzipiell neues enthalten, so dürfte die gegebene sorgfältige Zusammenstellung der experimentell gefundenen Δ -Werte doch häufig sehr nützlich sein. Weitere theoretische Betrachtungen finden sich in einer späteren Arbeit der Verfasser,¹⁾ in der sie die aus der Leitfähigkeit und aus der Gefrierpunktserniedrigung erhaltenen Ionisationswerte vergleichen und die gefundenen Abweichungen zu erklären suchen.

Ein besonders anschauliches Beispiel der rechnerischen Auswertung kryoskopischer Messungen bieten die verschiedenen Arbeiten von J. B. Göbel²⁾, in denen eine empirische Gleichung

3) $c_r = 0,705 \log^{10} (1 + \Delta) + 0,24 \Delta + 0,004 \Delta^2 - 0,0002 \Delta^6$
für die in einer Lösung tatsächlich vorhandene Molkonzentration c_r [entsprechend dem iN in Gl. 1] im Anschluss an die Messungen Raoult's³⁾ über die Gefrierpunktserniedrigung wässriger Zuckerlösungen aufgestellt⁴⁾ und dann gezeigt wird, welche Schlüsse auf den in den Lösungen herrschenden Zustand rechnerisch gezogen werden können.

Den in diesen und manchen anderen Arbeiten enthaltenen Versuchen einer Weiterentwicklung der Theorie der wässrigen Lösungen treten zahlreiche andere zur Seite, welche kryoskopische Messungen benutzen, um den Zustand gelöster Stoffe in anderen Lösungsmitteln klarzustellen. So nahm C. B. Hartung⁵⁾ zur Entscheidung über die Molekulargrösse von Salzen kryoskopische Messungen an Auflösungen der betreffenden Salze in Phenol vor. Er maß unter Zugrundelegung des Wertes 74 für die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Phenols die Depression für verschiedene Salze im Beckmann'schen Apparate und fand, dass Salze starker und mittelstarker Säuren monomolekular gelöst oder nur wenig polymerisiert waren, während solche schwacher Säuren, z. B. Natriumazetat, bei stärkerer Verdünnung eine den Normalwert erheblich überschreitende Depression zeigten. Hartung führt dies auf einen der Hydrolyse analogen Vorgang zurück, da die elektrolitische Dissoziation im Phenol stets ganz gering bleibt. Während beim

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 485 (1912). — 2) Ztschrft. f. physik. Chem. **71**, 652 (1910); **78**, 244 (1911); **81**, 298 (1912); **89**, 49 (1914). — 3) Vergl. diese Ztschrft **42**, 42 (1903). — 4) In den beiden ersten Arbeiten fehlt in Gl. 3 das letzte Glied Göbel zeigt, dass die Gleichung sich nach Zufügen desselben auch bei höheren Depressionen den beobachteten Werten besser anpasst und in dieser Form die Raoult'schen Messungen an wässrigen Rohrzuckerlösungen bei Depressionen von 0 bis 2,7° gut wiedergibt. — 5) Ztschrft. f. physik. Chem. **77**, 82 (1911).

Natriumazetat die Molekulardepression mit wachsender Konzentration ständig abnimmt, geht sie bei einigen anderen Salzen durch ein Minimum und steigt bei höheren Konzentrationen wieder sehr beträchtlich; es gelang in diesen Fällen Additionsprodukte mit Phenol zu isolieren, so dass der Verfasser die Ursache dieses abnormen Verhaltens wohl mit Recht in der Hydratation ähnlichen Vorgängen erblickt. Umfassende ältere kryoskopische Untersuchungen an Lösungen in Phenol liegen von Ph. W. Robertson¹⁾ vor. Dieser bestimmte die Molekulargrößen zahlreicher organischer Säuren, Ester und Kohlenwasserstoffe in Phenol und fand bestimmte Regelmäßigkeiten für das Verhalten der einzelnen Klassen. In vielen Fällen schien die beobachtete Assoziation mehr auf ein anormales Verhalten des Phenols selbst als der gelösten Stoffe zurückzuführen zu sein, da diese mit Homologen des Phenols normalere Werte gaben.

Eine sich besonders mit der Assoziation des Phenols befassende Arbeit stammt von E. Beckmann und M. Maxim²⁾. Die Verfasser gingen von der Tatsache aus, dass sich in manchen Fällen gezeigt hatte, dass Nichtelektrolyte in ihren Lösungen ein kleineres Molekulargewicht haben, als sich aus der doch bei erheblich höheren Temperaturen vorgenommenen Messung ihrer Dampfdichte ergibt. Sie untersuchten das kryoskopische Verhalten des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff und in Bromoform unter Zugrundelegung der Konstanten $K = 298$, bzw. $K = 141$ für diese Lösungsmittel. In beiden Fällen zeigte sich eine erhebliche Assoziation, die indessen in stark verdünnten Lösungen völlig verschwand, während die konzentrierteren Lösungen auch bei den um etwa 100° höheren Temperaturen der ebullioskopischen Messungen noch erhebliche Assoziation zeigten, so dass sich also in Bezug auf den Ausgangspunkt der Untersuchung ergab, dass eine Verdünnung um etwa das hundertfache in der Tat den Molekularzustand sehr viel stärker beeinflusst, als eine Erwärmung um 100° . Von den weiteren hierher gehörigen Arbeiten aus dem Laboratorium des Schöpfers unserer heutigen kryoskopischen Methodik erwähnen wir noch eine Untersuchung von E. Beckmann und O. Faust³⁾, die das Verhalten von Azeton in Tetrachlorkohlenstoff untersuchten und eine erhebliche Assoziation fanden, während entsprechende Untersuchungen in Chloroform zeigten, dass auch bei -65° sofort eine Verbindung zwischen diesem und Azeton entsteht.

Von erheblichem Interesse für die Weiterentwicklung der Theorie der Lösungen ist auch eine Gruppe von Arbeiten, in denen die Gefrierpunktserniedrigung in geschmolzenen Salzen bestimmt wird. O. Sackur⁴⁾ untersuchte das Verhalten einer Reihe einfacher Salze in

¹⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) **83**, 1425 (1903); **85**, 1617 (1904); **87**, 1574 (1905); **89**, 567 (1906). — ²⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **89**, 411 (1915). — ³⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **89**, 247 (1914). — ⁴⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **78**, 550 und 564 (1912).

geschmolzenem Alkali- und Erdalkalisalzen und fand, dass bis zu Konzentrationen von etwa 1-n Proportionalität zwischen Konzentration und Gefrierpunktserniedrigung besteht. Bei Salzen, welche mit dem Lösungsmittel ein Ion gemeinsam haben, zeigte sich keine oder nur eine geringe Dissoziation, wie das auch J. L. R. Morgan und H. K. Benson¹⁾ bei ihren Versuchen gefunden haben. Auf diese Ergebnisse gestützt, bestimmte Sackur dann weiter die Löslichkeit anorganischer Stoffe in geschmolzenen Salzen, indem er schloss, dass nur solche Stoffe gelöst sein können, nach deren Zusatz eine Änderung des Erstarrungspunktes eintritt. Bei Stoffen, welche keine Verbindungen miteinander bilden, liess sich die Methode auch zu quantitativen Löslichkeitsbestimmungen verwenden. Für den Fall nämlich, dass das Lösungsmittel niedriger schmilzt als der gelöste Stoff ist die Löslichkeit desselben beim Schmelzpunkt des Lösungsmittels aus dem Schmelzdiagramm einfach abzulesen, indem man durch den Schmelzpunkt des Lösungsmittels eine Horizontale zieht; die Abszisse des Schnittpunktes desselben mit der Schmelzkurve gibt dann die Löslichkeit des betreffenden Stoffes beim Schmelzpunkt des Lösungsmittels an. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten Sackur's ist eine eingehende thermodynamische Behandlung der Gefrierpunktserniedrigung reagierender Lösungsmittel durch P. H. J. Hoenen²⁾ zu erwähnen. Dieser zeigt, dass die auch von Sackur gefundene normale Gefrierpunktserniedrigung von Salzen, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemeinsam haben durch ein allgemeines Gesetz erklärt wird, welches Hoenen das verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz nennt und folgendermaßen ausdrückt: »Der Gefrierpunkt eines Salzes wird immer nur durch die fremden Bestandteile eines gleichionigen Salzes erniedrigt, die Dissoziation des gelösten Salzes ist nicht vollkommen, aber auch nicht gleich Null. Nur wenn die Dissoziation des Lösungsmittels sehr klein ist, kann das gelöste Salz in grosser Verdünnung praktisch vollständig dissoziiert sein, und erniedrigen auch die nicht absolut fremden Bestandteile den Gefrierpunkt.« Die von Hoenen abgeleiteten Formeln führen zu Werten, welche mit den Messungsergebnissen Sackur's und anderer Forscher sehr gut übereinstimmen, und damit dürfte wohl auch die Diskussion zwischen Sackur und W. C. Bray³⁾ darüber, ob die Dissoziation des Lösungsmittels diejenige des gelösten gleichionigen Salzes so weit zurückdrängt, dass dies Ursache des normalen kryoskopischen Verhaltens solcher Salze sein kann, wie Sackur angenommen hatte, ihre Erledigung gefunden haben. Als speziellen Fall einer Untersuchung über die Kryoskopie geschmolzener Salze führen wir schliesslich noch die Arbeiten von C. Leenhardt und A. Boutaric⁴⁾ an, in denen die kryoskopische

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **51**, 661 (1912). — ²⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **83**, 513 (1913). — ³⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **80**, 251, 254, 378, 380 (1912). — ⁴⁾ Compt. rend. **154**, 113; **155**, 825 (1912). Bull. soc. chim. de France [4] **13/14**, 651 (1913).

Konstante geschmolzenen Natriumsulfats ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und Natriumthiosulfats ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) durch Auflösen von Harnstoff bestimmt und die Übereinstimmung der gefundenen mit den nach van t' Hoff¹⁾ berechneten Werten gezeigt wird, so dass also auch diese Arbeiten zeigen, dass die Gesetze verdünnter Lösungen sich auf Lösungen in geschmolzenen Salzen anwenden lassen.

E. Cornec²⁾ hat kryoskopische Messungen zu Studien über die Neutralisationsvorgänge benutzt, indem er von einer Lösung mit bestimmtem Säuregehalt ausging und eine, etwa den bei der Leitfähigkeits-titrimetrie³⁾ erhaltenen Kurven entsprechende Kurve über die bei stufenweise erfolgendem Alkalizusatz eintretende Gefrierpunktsänderung aufnahm. Aus der Form der Kurven liessen sich dann Schlüsse auf den Charakter der jeweils benutzten Stoffe (starke oder schwache Säuren u. s. w.) ziehen. Cornec macht darauf aufmerksam, dass diese Kurven dem rein chemischen Vorgang in der Lösung noch genauer entsprechen als die der Leitfähigkeitstitionen, indem sie lediglich durch die osmotischen Konzentrationen bedingt sind, während die Leitfähigkeit ausser von der Anzahl der vorhandenen Ionen immer auch noch von deren Beweglichkeiten abhängt. In entsprechender Weise hat E. Cornec dann noch zusammen mit G. Urbain⁴⁾ die Doppelsalzbildung, also unvollständig verlaufende Reaktionen, kryoskopisch verfolgt; auch hier zeigte sich, dass der Verlauf der Gefrierkurve bestimmte Schlüsse auf die Vorgänge in der Lösung zu ziehen gestattet.

2. Methodik. Wesentliche Änderungen an den in der Praxis so sehr bewährten, an dieser Stelle⁵⁾ eingehend beschriebenen Beckmann'schen Apparaten sind nicht zu verzeichnen. Es sind nur die bekannten Methoden den besonderen Anforderungen für Messungen bei extremen Temperaturen angepasst worden. Aus der Arbeit über kryoskopische Bestimmungen bei Temperaturen von -40° bis -117° von E. Beckmann und P. Waentig⁶⁾ heben wir hervor, dass die Verfasser bei der Verwendung von Pentanthermometern nicht zu befriedigenden Ergebnissen kamen und statt dessen die ja inzwischen allgemein verbreiteten Platinwiderstandsthermometer verwendeten. Die Messungen wurden mit Hilfe einer Wheatstone'schen Brücke und eines Spiegelgalvanometers als Nullinstrument vorgenommen. Die von der üblichen nicht weiter abweichende Schaltung ist genau beschrieben. Einer Brückenverschiebung von 1 mm entsprach ein Temperaturunterschied von $0,0017^\circ$. Das Gefrierrohr war besonders sorgfältig verschlossen, am Ansatzrohr zum Einbringen der Substanz verhinderte Phosphor-pentoxyd das Eindringen von Feuchtigkeit. Das ganze von einem Luftmantel umgebene Gefriergefäss steckte in einem Dewargefäss, in

1) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 45 (1903). — 2) Compt. rend. **149**, 676 (1909); **150**, 108 (1910); **153**, 241 (1911). — 3) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 241 (1913). — 4) Compt. rend. **158**, 1118 (1914). — 5) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 43 (1903); **43**, 511 (1904); **46**, 426 (1907). — 6) Ztschrft. f. anorg. Chem. **67**, 17 (1910).

dem sich die Kältemischung befand. Als solche diente bis -78° ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol, bei den niedrigeren Temperaturen bis -135° ein Petrolätherbad, welches gekühlt wurde, indem in eine das Gefrierrohr umschliessende Spirale flüssige Luft geleitet wurde. Als Rührer diente ein mit Gummischlauch überzogener Drahttring. Bei genauer Regulierung der Zufuhr von flüssiger Luft und regelmäßigem Rühren liess sich das Bad auf ein Grad konstant halten, seine Temperatur wurde durch ein Pentanthermometer bestimmt. Die ermittelten Gefrierkonstanten sind in der Tabelle auf S. 482 zusammengestellt. Auf die ausführlich beschriebenen besonderen Maßnahmen beim Arbeiten mit Halogenwasserstoffen gehen wir hier nicht näher ein. Weitere Angaben über Kryoskopie bei tiefen Temperaturen finden sich auch in einer umfangreichen Arbeit Beckmann's¹⁾ über die Verbindungen des Schwefels mit Chlor. Eine Umgestaltung der Apparatur zum Arbeiten mit besonders hochschmelzenden Lösungsmitteln haben E. Beckmann und R. Hanslian²⁾ angegeben. Das Gefrierrohr wird in ein Messingrohr von 32 mm Durchmesser gesteckt, welches seinerseits von einem zweiten, mit Nickelinheizdraht umwickelten Messingrohr von 60 mm Durchmesser umhüllt ist. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren ist mit Eisenpulver gefüllt und enthält ein Thermometer. Zur Isolierung ist die weitere Röhre aussen, die engere innen mit Asbestpapier beklebt, der gemeinsame Boden wird von mit Wasserglas und Asbestpapier festgekitteter Asbestpappe gebildet. Ein mit Kieselgur gefüllter, aussen mit blankem Aluminiumblech überzogener Mantel aus Asbestpappe umhüllt das Ganze und dient zur Wärmeisolation. Mit einem derartigen Ofen bestimmten die Verfasser die Molekulargrösse von Schwefel und Selen in Anthrachinon (Smp. 277°) und berichten, dass sie die einmal eingestellte Temperatur während zweier Stunden auf einige zehntel Grade konstant halten konnten.

Eine sehr sorgfältige Arbeit über kryoskopische Methodik verdanken wir M. C. Deekhuizen³⁾. In ihrem theoretischen Teil wird eine kurze, etwas vereinfachte Ableitung der Nernst-Abegg'schen⁴⁾ Betrachtungen gegeben und gezeigt, dass bei allen Bestimmungen, bei denen zunächst unterkühlt und dann durch Impfen Eisbildung und Temperatursteigung bis zur konstanten abgelesenen Gefriertemperatur bewirkt wird, die wahre (gesuchte) Gefriertemperatur t_w aus der abgelesenen scheinbaren Gefriertemperatur t_s und der Konvergenztemperatur t_c , d. h. derjenigen, welcher die Lösung zustreben würde, wenn kein Gefrieren stattfände, berechnet werden kann nach der Gleichung $t_w = t_s + \frac{k_a}{K_E} (t_s - t_c)$. Sämtliche Temperaturen sind dabei positiv gerechnet, so dass der angenommene Nullpunkt (in praxi etwa -3°) unter der tiefsten von ihnen liegt und die Bedingung gilt $t_w > t_s > t_c > 0$.

1) Ztschrft. f. physik. Chem. **65**, 289 (1909). — 2) Ztschrft. f. anorg. Chem. **80**, 221 (1913). — 3) Biochem. Ztschrft. **11**, 346 (1908). — 4) Ztschrft. f. physik. Chem. **15**, 681 (1894); vergl. diese Ztschrft. **42**, 45 (1903).

Von den Konstanten entspricht k_a , eine Apparatkonstante, der Geschwindigkeit, mit der ein Temperatúrausgleich zwischen Lösung und Kühlbad stattfindet, K_E der Geschwindigkeit der Eisbildung in der Lösung. Die Aufgabe jeder Konstruktion kryoskopischer Messapparate ist nun bekanntlich dieses Korrektionsglied $k_a/K_E(t_s - t_c)$ möglichst klein zu machen, um so eine gute Annäherung der gefundenen an die wahre Gefriertemperatur zu erzielen. Meist wird das durch nur geringes Unterkühlen, d. h. kleines $t_s - t_c$, erreicht. Deekhuysen meint, dass es für rasches Arbeiten vorteilhafter sei, etwas stärker, um etwa 1° , zu unterkühlen und sucht k_a möglichst herabzudrücken, indem er bei seinem Apparat das Gefrierrohr durch ein Dewargefäß, nicht durch einen Luftmantel, wie beim Beckmann'schen Apparat, von der Kühlflüssigkeit trennt. Infolge der stärkeren Unterkühlung wird K_E die Eisbildungsgeschwindigkeit ziemlich gross, von der Grössenordnung 4—8, so dass bei Werten von etwa 0,01 pro Grad pro Minute für k_a ¹⁾ das Korrektionsglied höchstens etwa den Wert 0,004 hat. Die Konvergenztemperatur t_c , die bei genügender äusserer Wärmeisolierung mit der Temperatur des Kühlbades identisch ist, hält Deekhuysen konstant, indem er Mischungen von groben Eisstücken mit verhältnismässig konzentrierten Kochsalzlösungen, etwa 8,47 g NaCl auf 100 g Wasser, verwendet und nur wenig rührt. Er gibt Tabellen, um durch Bestimmung des spez. Gew. stets die richtige Kochsalzkonzentration rasch zu finden, und betont, dass sorgfältiges Reinigen des verwendeten Salzes unerlässlich sei. Eine genaue Beschreibung des patentierten und von Franz Hugershoff in Leipzig hergestellten Apparates geben wir nicht, sondern verweisen auf die im Original befindlichen Abbildungen. Das Gefrierrohr unterscheidet sich von dem von Beckmann verwendeten durch etwas grössere Länge (24 cm), kugeligen Boden und durch einen den aus dem Ebonitdeckel des Kühlgefässes herausragenden Teil umgebenden Luftmantel. Innerhalb dieses Luftmantels befinden sich kleine Eisbehälter zum Kühlhalten der Stelle, wo der durch ein seitliches Ansatzrohr eingeführte Impfkristall auf den hochgezogenen Rührer (Platinring) gebracht wird. Es werden eingehende Angaben über die Bestimmung der Konstanten K_E und k_a gemacht, überhaupt findet sich in dieser Arbeit eine Fülle von für die kryoskopische Praxis wichtigen Betrachtungen und Anweisungen, auf die wir hier leider nur hinweisen können. Es wird schliesslich gezeigt, dass bei richtigem Arbeiten das mehrerwähnte Korrektionsglied bei dem verwendeten Apparat nur 0,0012^o ausmacht, also in der Regel vernachlässigt werden kann. Dagegen ist eine Korrektion wegen der durch die Eisbildung veränderten Konzentration der Lösung stets anzubringen²⁾. Die Menge des ausfrierenden Eises ist von der Unterkühlung abhängig; denn es friert so lange Eis aus, bis die dabei freiwerdende Schmelzwärme die Lösung bis auf die

¹⁾ d. h. wenn bei einer Temperaturdifferenz von 1° zwischen Kühl- und Gefrierbad die Temperatur des letzteren um 0,01^o pro Minute sinkt. —

²⁾ Vergl. Loomis, Raoult, diese Ztschrft. 42, 45 (1903).

Gefrierpunkttemperatur erwärmt hat. Bei 1° Unterkühlung gefriert etwa $\frac{1}{80}$ des vorhandenen Wassers, und die Korrektur beträgt dann etwa $\frac{1}{66}$ der gefundenen Gefrierpunkterniedrigung, die dem abgelesenen t_s zuzufügen ist. In einer späteren Arbeit ¹⁾ ist Deekhuyzen nochmals auf dieses Korrekturglied eingegangen und hat gezeigt, dass man es am besten durch Messungen mit verschieden grosser Unterkühlung bestimmt. Der Apparat Deekhuyzen's ist ganz besonders auch für Messungen an physiologischen Flüssigkeiten bestimmt, die an oft kleinen Substanzmengen möglichst genau auszuführen sind. Wir erwähnen, im Anschluss hieran, noch zwei Arbeiten, die sich mit der Verwendung der Kryoskopie im physiologisch-chemischen Laboratorium befassen. E. Tezner ²⁾ hat zunächst allgemein die in Betracht kommenden theoretischen Grundlagen erörtert und dann in Gemeinschaft mit J. Roska ³⁾ den Einfluss suspendierter Stoffe auf die kryoskopisch ermittelten Werte erörtert. Die Verfasser finden einen solchen Einfluss vor allem darin, dass infolge der adsorbierenden Eigenschaft der suspendierten Stoffe Konzentrationsänderungen in der Lösung eintreten und machen darauf aufmerksam, dass man keineswegs aus den im Filtrat irgendwelcher Suspensionen gefundenen Werten auf die Werte in der unveränderten Flüssigkeit ohne weiteres zurückschliessen dürfe.

Der Vollständigkeit halber berichten wir weiter noch über einige andere Vorschläge zur Ausführung kryoskopischer Messungen. H. Giran ⁴⁾ hat nach dem Prinzip Raoult's ein Kryoskop konstruiert, bei dem die Abkühlung durch verdampfendes Chlormethyl bewirkt wird. Er gibt an, dass sich mit seinem Apparat Temperaturen bis zu -20° erreichen lassen, und zeigt, dass sich die gewünschte Temperatur durch genaue Regelung der Verdampfungsgeschwindigkeit sehr konstant halten lässt. O. Scheuer ⁵⁾ hat zwei Apparate nach Beckmann angegeben, bei denen das Gefrierrohr besonders lang ausgebildet ist, um zu verhüten, dass Flüssigkeit in die zur Substanzeinführung dienenden Ansätze kommt. Auch sind die Dimensionen so gehalten, dass man mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen auskommt. Auf einem ganz anderen Wege hat Tosaka Kinoshita ⁶⁾ kryoskopische Bestimmungen mit möglichst kleinen Flüssigkeitsmengen durchzuführen gesucht. Er umwickelt die Thermometerkugel mit einem Streifen Filtrierpapier und tränkt diesen dann mit der zu untersuchenden Lösung. Das Thermometer wird, nachdem die getränkte Schicht mit Guttapercha umwickelt und oberhalb derselben ein Paraffinüberzug angebracht ist, in das Gefrierrohr des Beckmann'schen Apparates gebracht und die Ablesung des Gefrierpunktes in üblicher Weise nur ohne Rühren vorgenommen. Demgegenüber machen R. Burian und K. Drucker ⁷⁾ darauf aufmerksam, dass das Fehlen

¹⁾ Chem. Weekbl. **12**, 24 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, I. 726 (1915). —

²⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **54**, 95 (1908). — ³⁾ Ebenda **56**, 495 (1908). —

⁴⁾ Bull. soc. chim. de France [4] **1/2**, 290 (1907). — ⁵⁾ Journ. de Chim. phys. **6**, 620 (1908). — ⁶⁾ Biochem. Ztschrft. **12**, 390 (1908). — ⁷⁾ Zentrbl. f. Physiol. **21**, 772 (1910).

des Rührens bei dieser Methode einen so prinzipiellen Fehler darstellt, dass andere Versuchsansteller wohl kaum die von Kinoshita durch grosse Sorgfalt erzielte Genauigkeit auch erreichen würden. Sie ziehen daher für Bestimmungen mit möglichst kleinen Flüssigkeitsmengen, ähnlich wie Guy und Bogdan¹⁾, ein Thermometer mit festem Nullpunkt, kurzer verhältnismässig breiter Kugel (9 mm Länge bei 7 mm Durchmesser) und sehr enger Kapillare vor. Durch Benutzen eines entsprechend engen Gefrierrohrs und eines kleinen Platinrührers gelang es ihnen, in einem dem Beckmann'schen im übrigen²⁾ analogen Apparate kryoskopische Bestimmungen in nur 1,5 ccm Lösung mit recht grosser Genauigkeit vorzunehmen. Besonders zu beachten ist bei so kleinen Flüssigkeitsmengen, dass die Temperatur des Kältebades möglichst wenig unterhalb des betreffenden Gefrierpunktes liegt, da sonst zu viel Eis gebildet und die Konzentration der Lösung völlig verändert würde.

Einen von den übrigen etwas abweichenden Apparat hat Poda³⁾ angegeben. Der Zwischenraum zwischen Kühl- und Gefriergefäss, der sonst gewöhnlich als Luftmantel ausgebildet ist, kann durch ein mit ihm verbundenes Niveaugefäss mit Quecksilber gefüllt werden, wodurch eine gute Wärmeleitung und rasche Unterkühlung, dann aber nach Entfernen des Quecksilbers eine recht vollständige Isolation der gefrierenden Lösung erreicht wird. Abbildungen im Original, wo sich auch einige theoretische Betrachtungen finden.

Ganz einfache Apparate sind schliesslich noch die folgenden. R. Lespieau⁴⁾ benutzt zwei in einander gesteckte Reagensgläser als doppelwandiges Gefriergefäss und ein Becherglas als Behälter für die Kältemischung. Zum Rühren dient das in $1/50^{\circ}$ geteilte Thermometer, das in einer Kupferhülse drehbar ist und mittels Schnurantriebs in Umdrehung versetzt wird. Die Genauigkeit betrug etwa 5%, als Lösungsmittel wurde meist Eisessig verwendet. Ch. Blarez⁵⁾ benutzt ebenfalls zwei durch ein über das Ende des engeren gezogenes Stück Gummischlauch zusammengehaltene Reagensgläser als Gefriergefäss und umgibt das äussere mit Baumwollstoff. Dieser wird mit Äther getränkt, durch dessen Verdunsten die Kühlung erfolgt. Auf demselben Prinzip beruht ein von C. Kollo⁶⁾ angegebenes Instrument. Um die Feuergefährlichkeit beim Abkühlen durch verdampfenden Äther zu beseitigen, hat L. Lematte⁷⁾ ein Kryoskop konstruiert, bei dem das mit einer gestrickten baumwollenen Hülle überzogene Kupferrohr, in dem das Gefriergefäss steckt, in einen Glasmantel eingeschlossen ist. Der Glasmantel wird an die Wasserluftpumpe angeschlossen und nach Verdampfen des Äthers weiterhin aus einem Vorratsgefäss auftropfen gelassen. Einen

1) Journ. de Chim. phys. 1, 385 (1903). — 2) Nur hatte das Gefrierrohr keinen Ansatz zum Einführen der Impfkapillare, sondern dies geschah durch eine Bohrung im Stopfen. — 3) Ztschrft. f. angew. Chem. 21, 1066 (1908). — 4) Bull. soc. chim. de France [4] 3/4, 613 (1908). — 5) Bull. soc. de Pharm. de Bordeaux 46, 289 (1906). — 6) Vergl. diese Ztschrft. 47, 625 (1908). — 7) Bull. d. Sciences Pharmacol. 17, 328 (1910); durch Chem. Zentrbl. 81, II, 1094 (1910).

speziell zur Kryoskopie des Harns dienenden Apparat hat E. Rupp¹⁾ angegeben. Er verwendet als Gefriergefäß eine dickwandige Ampulle, die durch einen ein in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteiltes Thermometer tragenden Stopfen verschlossen ist und in ein Eis-Kochsalzlösung-Gemisch eingetaucht wird. Nach Unterkühlung um etwa 2° wird die Eisbildung durch heftiges Schütteln der Ampulle ausgelöst und die dabei erreichte, längere Zeit konstant bleibende Höchsttemperatur als Gefriertemperatur abgelesen.

Mit der Berechnung kryoskopischer Messungen befasst sich Moulin²⁾ in einer Arbeit, in der er ein graphisches Verfahren zum Ausgleich der durch Unterkühlung usw. bedingten Fehler und zur Bestimmung des wahren Gefrierpunktes vorschlägt, und ferner E. Baud³⁾ in eingehenden Untersuchungen über die Anwendbarkeit der üblichen Formeln auf konzentrierte Lösungen. Baud hat darin gezeigt, dass sich die gefundene Gefrierpunktniedrigung Δ_t auch bei konzentrierteren Lösungen aus der kryoskopischen Konstante, dem Molekulargewicht M des gelösten Stoffes und der Menge desselben berechnen lässt, wenn man die Gleichung $\Delta_t = K' \frac{p}{M}$ benutzt, in der K' gleich der Gefrierkonstante dividiert durch das spez. Gew. des reinen Lösungsmittels und p die g gelöste Substanz in 100 ccm Lösung bedeutet, nicht wie üblich g Substanz auf 100 g Lösungsmittel. Man kann mit dieser Gleichung also das Molekulargewicht M auch in konzentrierteren Lösungen bestimmen. In Gemeinschaft mit L. Gay gibt Baud⁴⁾ auch eine theoretische Begründung dieser Gleichung.

Während die vor allem der Ermittlung von Molekulargewichten dienende kryoskopische Apparatur nach Beckmann somit im wesentlichen unverändert geblieben ist, hat die Präzisionskryoskopie, über welche an dieser Stelle bisher nur kurz berichtet werden konnte, nicht unerhebliche Verbesserungen erfahren. Da derartige mit den höchsten Anforderungen an Genauigkeit ausgeführte Messungen für den Ausbau der Lösungstheorien eine wachsende Bedeutung erlangt haben, beschreiben wir im folgenden eine neue, alle Erfahrungen berücksichtigende Versuchsanordnung von L. A. Adams⁵⁾. Um kryoskopische Messungen zur Entscheidung von Fragen aus dem Gebiete der Lösungstheorie heranziehen zu können, ist eine Genauigkeit der Messung von etwa $0,0001^{\circ}$ erforderlich; denn da z. B. die Gefrierpunktserniedrigung für eine $0,01\text{ n KCl}$ -Lösung nur $0,036^{\circ}$ beträgt, würde ein Fehler von $0,001^{\circ}$ schon 3% ausmachen und einen genauen Vergleich der aus kryoskopischen Werten ermittelten Dissoziationskonstanten, bezw. Molzahl i mit den auf anderem Wege (z. B. Leitfähigkeitsmessung) gefundenen Zahlen unmöglich machen.

¹⁾ Apoth.-Ztg. **23**, 714 (1908). — ²⁾ Journ. de Chim. phys. **8**, 321 (1910); durch Chem. Zentrbl. **81**, II, 949 (1910). — ³⁾ Compt. rend. **150**, 528 (1910). — ⁴⁾ Bull. soc. chim. de France [4] **9/10**, 114 (1911). — ⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 481 (1915).

Es hat sehr mühsamer Arbeiten bedurft, bis es gelang, eine so ausserordentliche Genauigkeit zu erreichen.

Zu nennen sind vor allem die Untersuchungen von H. Jahn¹⁾, W. A. Roth²⁾, F. Flügel³⁾ und T. G. Bedford⁴⁾, auf deren Ergebnisse sich Adam stützt. Alle diese Forscher benutzen die zuerst von H. Hausraht⁵⁾ im Nernst'schen Institut ausgebildete Differentialmethode, bei welcher der Temperaturunterschied zweier im Gleichgewicht befindlichen Systeme (Wasser-Eis und Lösung-Eis) gemessen wird. Die Empfindlichkeit derartiger Gemische gegen Temperaturschwankungen nimmt mit wachsender Menge stark ab, es werden deshalb stets grössere Mengen, etwa 1 l Eis und Wasser, bzw. Lösung, verwendet; auf diesen Punkt hatte ausser Nernst auch Th. W. Richards⁶⁾ schon besonders hingewiesen. Zur Temperaturmessung dienen Thermoelemente oder Platinwiderstandsthermometer (Bedford); Quecksilberthermometer können schon wegen der thermischen Nachwirkung zu derart genauen Bestimmungen nicht verwendet werden.

Die von Adam gewählte Anordnung ergibt sich aus Figur 17.

Als Gefriergefässe dienen die beiden Dewargefässe A und B von etwa 1,2 l Inhalt, welche in Zinngefässen stecken, die ihrerseits in einem grossen, ganz mit Eis gefüllten und aussen durch Filz isolierten Metalltopf stehen. Auch der zum Verschluss des Topfes dienende Deckel ist innen mit Eis gefüllt und aussen von Filz umgeben. Die Dewargefässe selbst sind mit paraffinierten Korkstopfen verschlossen, durch welche die Leitungen für die Thermoelemente, die Stangen der Rührvorrichtung und bei dem zur Aufnahme der Lösung bestimmten Gefäss noch eine Pipette hindurch gehen. Die Thermoelemente stellte Adams aus seidenisolierten Kupfer- und Konstantandrähten von besonderer Reinheit und sorgfältig geprüfter thermoelektrischer Homogenität her. Die Drähte wurden zuerst mit Schellack überzogen, dann die Enden in einer kleinen Gasflamme mit einem aus drei Teilen Messing und einem Teil Silber bestehenden Lot unter Zusatz von etwas Borax gelötet. Nach dem Löten wurden die Enden noch mit einem Hartgummiüberzug versehen, indem sie in einen Brei aus Schwefel und in Benzol gelöstem Gummi

Fig. 17.

¹⁾ Ztschrift. f. physik. Chem. **50**, 129 (1904), **59**, 31 (1907). — ²⁾ Ebenda. **79**, 599 (1912). — ³⁾ Ebenda **79**, 577 (1912). — ⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London A **83**, 454 (1916). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrift. **43**, 515 (1904). — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 291 (1903).

eingetaucht und dann bei 140° 15 Stunden getrocknet wurden. Das Thermoelement bestand aus 50 Drahtpaaren. Die Enden mit den Lötstellen wurden beide in Form eines Konus zusammengebunden und in eine möglichst enge, mit Naphtalin gefüllte Glasröhre gesteckt. Zum völligen Ausschluss von Feuchtigkeit, auf den ganz besonders zu achten ist¹⁾, wurde der obere Teil der Glasröhre und das ausserhalb befindliche Drahtmittelstück mit Paraffin überzogen. Die 50 Drahtpaare waren nicht alle ohne weiteres hintereinander geschaltet, sondern nur die beiden Hälften von je 25 Drahtpaaren. Die Drahtenden jeder Hälfte wurden gesondert herausgeführt, so dass also bei L. L. der Figur in Wirklichkeit vier Drähte erscheinen; es war dann in jedem Augenblick möglich, das Element auf Kurzschluss zu prüfen, indem man beide Enden auf verschiedene Temperatur brachte und gegeneinander, nicht wie zur Messung hintereinander, schaltete, denn dann durfte kein Strom im Element sein, falls nicht irgendwo Kurzschluss bestand. Die Thermokraft betrug 2000 Mikrovolt für ein Grad Temperaturdifferenz, so dass mit Hilfe der benutzten, sehr empfindlichen Messvorrichtung²⁾ der Temperaturunterschied zwischen den Gefässen A und B mit einem Fehler von nicht mehr als $0,0001^{\circ}$ bestimmt werden konnte.

Zum Umrühren diente eine Art Pumpeneinrichtung, deren Anordnung im wesentlichen aus Fig. 17, bei S, zu sehen ist. Ein vergoldeter, oben und unten offener Metallzylinder wird durch eine Feder im Dewargefäss festgehalten, in ihm bewegt sich der an einem Glasstab R befestigte Kolben, dessen Boden so durchlöchert ist, dass bei der Abwärtsbewegung Flüssigkeit einströmen kann, während beim Aufwärtsbewegen ein zweiter, ebenfalls durchlöcherter Boden gerade die in dem ersten vorhandenen Löcher verschliesst. Auf diese Weise wird erreicht, dass beim Abwärtsbewegen des Kolbens die am Boden des Dewargefässes befindliche Flüssigkeit einströmt und dann beim Aufwärtsbewegen von oben wieder über das Eis herabläuft. Da bei jeder einzelnen Pumpbewegung etwa die Hälfte der im Gefäss vorhandenen Flüssigkeit mitgeführt wird, wird durch verhältnismässig seltene Rührbewegungen eine sehr vollständige Durchmischung erreicht. Zur Bestimmung der Konzentration der benutzten Lösung wird mit der Pipette P ein entsprechender Teil entnommen und im Zeiss'schen Flüssigkeitsinterferometer³⁾ mit einer Lösung desselben Salzes von bekannter und möglichst ähnlicher Konzentration verglichen.

Zu Beginn einer Messung wurden die Dewargefässe mit je etwa 500 ccm Wasser und 500 g Eis⁴⁾ gefüllt und der ganze Apparat unter gelegentlichem Rühren 2—3 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde

¹⁾ Vergl. auch die etwas andere Konstruktion Flügel's l. c. — ²⁾ Der besonders konstruierte Kompensationsapparat ist von W. P. White, Ztschrft. f. Instrumentenkunde **34**, 71 (1914) genau beschrieben worden. — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **52**, 568 (1913), **53**, 182 (1914). — ⁴⁾ Es wurde gewöhnliches künstliches Eis benutzt, das aus destilliertem und filtriertem Wasser hergestellt war und sich als sehr rein erwies.

eine Nullpunktablesung für die Thermokraft gemacht, dem Gefäß B 50 *ccm* Flüssigkeit entnommen und durch 50 *ccm* der möglichst auf 0° gebrachten Salzlösung ersetzt, worauf wieder bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes gerührt wurde. Dann wurde die Temperaturablesung vorgenommen und 50 *ccm* der Lösung aus B entnommen; nach Zugabe von weiterer Lösung konnte dann eine neue Messung bei anderer Konzentration in derselben Weise vorgenommen werden. Von der abgelesenen Temperaturdifferenz wurde die Nullpunktsdifferenz abgezogen und ebenso von dem gefundenen Interferometerwert der Unterschied, welchen das anfangs aus B entnommene Wasser gegen das zum Herstellen der Vergleichslösungen benutzte Wasser im Interferometer zeigte, so dass dadurch etwaige durch das Eis verursachte Verunreinigungen der Lösung eliminiert wurden. Die der Arbeit beigefügten Tabellen zeigen, wie ausgezeichnet der Apparat arbeitet.

3. Kryoskopische Konstanten. Die in den letzten Jahren bestimmten kryoskopischen Konstanten sind, soweit über sie noch nicht berichtet worden ist¹⁾, in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Gefrierkonstante K ist in der sogenannten Beckmann'schen Zählung angegeben und bedeutet die Gefrierpunktserniedrigung durch ein Mol einer sich normal verhaltenden Substanz in 100 *g* Lösungsmittel, die häufig sonst angegebenen Werte für 1000 *g* Lösungsmittel ergeben sich daraus, indem man durch 10 dividiert.

Zu den in der Tabelle S. 482/83 mitgeteilten Werten sind noch einige Bemerkungen zu machen, bei denen wir die dort gegebene Reihenfolge einhalten.

2. Für Jod hatte Beckmann²⁾ früher den Wert $K = 210$ gefunden, Olivari³⁾, der K auch wiederholt bestimmt hat, findet in seiner letzten Mitteilung $K = 213$.

3—6. Einige Angaben über die Arbeitstechnik finden sich oben⁴⁾. Die Halogenwasserstoffe sind Lösungsmittel von geringer dissoziierender Kraft. Kohlenwasserstoffe verhalten sich in ihnen normal. Hydroxylhaltige Verbindungen zeigen Neigung zur Assoziation. In den Lösungen entstehen anscheinend komplexe Moleküle, die wieder dissoziieren und so die gefundene erhöhte Leitfähigkeit bewirken. In einer ganz neuerdings erschienenen Arbeit von H. S. Reidt und D. McIntosh⁵⁾ ist die Konstante für Bromwasserstoff mit einem dem von Beckmann und Waentig benutzten sehr ähnlichen Apparat bestimmt und zu $K = 103,1$ angegeben.

1) Eine tabellarische Zusammenstellung der Konstanten zahlreicher organischer Lösungsmittel findet sich diese Ztschrft. **42**, 46 (1903), weitere Werte **51**, 659 (1911). — 2) Ztschrft. f. anorg. Chem. **63**, 63 (1909). — 3) Atti de R. Accad. dei Lincei Rendic. [5] **22**, II, 697 (1913); durch Beibl. Ann. der Phys. **38**, 1313 (1914). — 4) Vergl. S. 473. — 5) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 615 (1916).

	Lösungsmittel	Formel	Schmelzpunkt	K.	Beobachter
1	Wasser	H ₂ O	0	18,57–18,63	Bedford ¹⁾
2	Jod	J	114	204	Beckmann ²⁾
3	Chlorwasserstoff	HCl	– 112	49,8	Beckmann u. Waentig ³⁾
4	Bromwasserstoff	HBr	– 86	94,1	" "
5	Jodwasserstoff	HJ	– 51	202,6	" "
6	Schwefelwasserstoff	H ₂ S	– 82,9	38,3	" "
7	Schwefeldioxyd	SO ₂	– 69	30,1	Beckmann ⁴⁾
8	Schwefelchlorür	S ₂ Cl ₂	– 85	53,6	" "
9	Quecksilberchlorid	HgCl ₂	265	340	" ⁵⁾
10	Quecksilberbromid	HgBr ₂	235	367	" "
11	Quecksilberjodid	HgJ ₂	250	405	" "
12	Aluminiumbromid	AlBr ₃	93	268	Kablukow ⁶⁾
13	Antimonpentachlorid	SbCl ₅	3	185	Moles ⁷⁾
14	Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	32,4	32,15	Leenhardt u. Boutaric ⁸⁾
15	Natriumthiosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	48,5	42,6	" "
16	Äther	C ₄ H ₁₀ O	– 117	17,9	Beckmann u. Waentig ³⁾
17	Chloroform	CHCl ₃	– 61	46,8	" "

18	Kohlenstofftetrachlorid . . .	CCl ₄	— 24	298	W. R. G. Atkins ⁹⁾
19	Trimethylkarbinol	(CH ₃) ₃ COH	25,5	128	
20	Methylenjodid	CH ₂ J ₂	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ labil } 4,0 \\ \beta \text{ stabil } 4,47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14,4 \\ 13,7 \end{array} \right.$	Beckmann ¹⁰⁾
21	Äthylenbromid	C ₂ H ₄ Br ₂	9,98	125	Moles ¹¹⁾
22	Bromalhydrat	C Br ₃ CH(OH) ₂	53,5	110,4	Beckmann u. Maxim ¹³⁾
23	Paraldehyd	C ₆ H ₁₂ O ₃	12,6	70,5	Louguinine u. Dupont ¹²⁾
24	Cyanamid	CN · NH ₂	40	etwa 29	U. Protolongo ¹⁴⁾
25	Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	6,4	203	Mascarelli u. Benati ¹⁵⁾
26	Pyridin	C ₅ H ₅ N	— 40	49,7	Beckmann u. Waentig ³⁾
27	Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	5,7	etwa 80	Beckmann u. Lockemann ¹⁶⁾
28	Phenylhydrazin	C ₆ H ₅ N ₂ H ₂	19,4	58,6	Oddo ¹⁷⁾
29	Antrachinon	C ₁₄ H ₈ O ₂	277	148	Beckmann u. Hanslian ¹⁸⁾
30	Kampfer	C ₁₀ H ₁₆ O	178	498	Jouinaux ¹⁹⁾

- 1) Proc. R. Soc. **83** A., 454 (1910); vergl. auch W. A. Roth, Ztschrift. f. physik. Chem. **63**, 441 (1908). — 2) Ztschrift. f. anorg. Chem. **77**, 200 (1912). — 3) Ztschrift. f. anorg. Chem. **67**, 17 (1910). — 4) Ztschrift. f. physik. Chem. **65**, 289 (1909). — 5) Ztschrift. f. anorg. Chem. **55**, 175 (1907). — 6) Journ. russ. chem. Ges. **40**, 485 (1908). — 7) Ztschrift. f. physik. Chem. **90**, 70 (1915). — 8) Bull. soc. chim. de France [4] **13**/14, 651 (1913). — 9) Journ. of Chem. Soc. (London) **99**, 10 (1911). — 10) Ztschrift. f. physik. Chem. **46**, 853 (1903). — 11) Ztschrift. f. physik. Chem. **80**, 531 (1912). — 12) Bull. soc. chim. de France [4] **11**/12, 904 (1912). — 13) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **47**, 2875 (1914). — 14) Atti de R. Accad. dei Lincei Rend. [5] **22**, II, 716 (1913); d. Beibl. Ann. der Phys. **38**, 1314 (1914). — 15) Atti de R. Accad. dei Lincei Rend. [5] **17**, II, 494; durch Chem. Zentrbl. **80**, I, 169 (1909). — 16) Ztschrift. f. physik. Chem. **60**, 385 (1907). — 17) Gazz. chim. ital. **43**, II, 263; durch Chem. Zentrbl. **84**, II, 1564 (1913). — 18) Ztschrift. f. anorg. Chem. **80**, 221 (1913). — 19) Compt. rend. **154**, 1592 (1912).

7—8. Die beiden Konstanten wurden bei einer Untersuchung über Verbindungen des Schwefels mit Chlor bestimmt, das dabei auch untersuchte Schwefeldichlorid SCl_2 ist für kryoskopische Bestimmungen nicht geeignet. — 85° bezeichnet den Beginn des Schmelzens von Schwefelchlorür.

12. 268 ist der von W. A. Isbekow¹⁾ bei Messungen in Aluminiumbromid benutzte Wert, ein Mittel aus den Bestimmungen J. A. Kablukow's. Nichtelektrolyte verhalten sich normal, Elektrolyte werden assoziiert, komplexe Moleküle zeigen Dissoziation.

13. Angegeben sind neue von Moles gefundene Werte. In der Arbeit von Beckmann u. Waentig wird $K = 175$ und der Schmelzpunkt $= -6^\circ$ angegeben. Moles meint, dass alle früheren Bestimmungen mit einem durch Chlor verunreinigten Produkt ausgeführt worden seien.

16—18 vergl. 3—6. Kohlenwasserstoffe gaben normale Werte, Alkohol mit Ausnahme von den Lösungen in Äther etwas zu kleine.

19. Die Differenzen mit den aus der Schmelzwärme berechneten Konstanten erklären sich dadurch, dass zunächst ein instabiles Erstarrungsprodukt entsteht.

21. Sehr hygroskopisch. Das sonst angenommene $K = 118$ bezieht sich auf feuchtes Produkt.

22. Es ist besonders auf völliges Trocknen zu achten.

23. Anormale Werte mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen, sonst sehr geeignetes Lösungsmittel.

24. Die untersuchten Stoffe zeigten anscheinend alle Assoziation, die nach der van t'Hoff'schen Formel berechnete Konstante ist $= 39,8$.

27. Auch eine Arbeit von J. Böseken und J. A. L. M. C. van der Eerden²⁾ befasst sich mit der Konstante des Nitrobenzols; diese Verfasser haben gefunden, dass Bestimmungen bei Körpern, welche keine OOH - oder OH -Gruppen enthalten, befriedigende Werte geben. Beckmann und Lockemann betonen in Übereinstimmung mit Fr. C. C. Hansen³⁾ besonders, dass das Nitrobenzol völlig trocken sein müsse, und dass die oft gefundenen Abweichungen in den Konstanten auf seine Hygroskopizität zurückzuführen seien.

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **84**, 24 (1913.) — ²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**, 301 (1914); durch Chem. Zentrbl. **85**, II, 1394 (1914). — ³⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **48**, 593 (1904).