**10. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes
des Lösungsmittels durch Electrolyte; von
Harry C. Jones.**

Bestimmungen der Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels durch darin gelöste Substanzen sind kürzlich von Hrn. Loomis¹⁾ und von mir²⁾ selbst ausgeführt worden. Beide Theile haben völlig unabhängig voneinander und nach etwas abweichenden Methoden gearbeitet und wurden für die Mehrzahl der Substanzen verschiedene und in einigen Fällen sogar recht verschiedene Resultate erlangt. Es haben diese Differenzen auch das Interesse des Hrn. F. Kohlrausch gewonnen³⁾, der Andeutungen darüber gemacht hat, inwiefern er die Genauigkeit meiner Arbeit beeinträchtigt glaubt.

Die Frage nun, ob mein Thermometer dieselbe Temperatur angenommen hatte wie die Lösung, scheint mir durch Beobachtungsdaten beantwortet. Nehmen wir an, dass bei einer vorgenommenen Ablesung die Lösung wärmer war als die Thermometerkugel (wärmer, da die Temperatur beim Gefrieren stieg), dann müsste die Quecksilbersäule eine Zeit lang steigen. Thatsächlich stieg sie aber nicht in irgend wahrnehmbarem Grade. Bei kleinen Lösungsvolumen wäre es kaum möglich gewesen, genügende Ablesungen zu erhalten wegen der vergleichsweise raschen Abkühlung und Eisausscheidung, durch die die Lösung sich concentrirte und ihre Temperatur sank. War ein Liter Lösung von einer vergleichsweise grossen Luftkammer umgeben, so kühlte es sich sehr langsam ab und liess Zeit zur Temperaturübertragung auf das Thermometer. Dass das Thermometer die gleiche Temperatur wie die umgebende Flüssigkeit erlangte, scheint mir nichts im Wege zu stehen, denn die vorgenommene Prüfung der Thermometerkugel bezüglich ihres Beeinflusstwerdens durch äusseren Druck hat ergeben, dass sie dünnwandiger war, als vermuthet wurde. Also die Thermometerkugel war nicht so sehr viel dicker, als die Kugel des gewöhnlichen Beckmannthermometers, aber viel länger.

Es wurde das Thermometer zu dieser Prüfung durch einen gut schliessenden Kork in ein gewöhnliches Beckmann-Gefrier-

1) Loomis, Ber. 26. p. 794 und Wied. Ann. 51. p. 500.

2) Jones, Zeitschr. für phys. Chem. 11. p. 110 und p. 529; Phil. Mag. (5) 36. p. 465.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 51. p. 524.

rohr eingeführt und dasselbe vollständig mit Wasser gefüllt. Das seitliche Rohr war mit einem Kork geschlossen, durch den eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre führte. Auf diese war ein sehr dickwandiger Gummischlauch geschoben, dessen anderes Ende mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Durch Heben und Senken dieses letzteren wurde der Druck auf das Wasser in dem Rohre und folglich auf die Thermometerkugel regulirt. Das Beckmannrohr tauchte in ein grosses Wasserbad, das so nahe wie möglich auf 4° C. erhalten wurde, um merkliche Temperaturänderung durch den Druck zu vermeiden. Es wurde verhältnissmässig starker Druck angewandt, um besser messbare Wirkungen zu erzielen. In jedem Falle wurde das Mittel aus mehreren Messungen genommen.

Druck	Änderung im Thermometerstand
100 mm Hg	0,016°
150 „ „	0,023°
200 „ „	0,033°

Die Änderung pro 1 mm Hg würde in den drei Fällen also 0,00016°, 0,00015° und 0,00017° betragen.

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, betrug nach Auskunft der dem Laboratorium benachbarten meteorologischen Station die mittlere Barometerschwankung zwischen 2 und 8 Uhr Nachm. weniger als 2 mm Hg und der Fehler aus dieser Quelle würde etwas geringer als 0,0003° sein. Es ist dies etwas mehr, als ich vorausgesetzt, aber andererseits viel zu wenig, um irgendwie ernstlich ins Gewicht zu fallen. Soeben habe ich das grosse Thermometer wiederum mit einem in hundertstel Grade getheilten Beckmann'schen verglichen und gefunden, dass es innerhalb der Ablesungsgrenzen richtig ist. Das Thermometer war ursprünglich nach einem kleineren, in der Reichsanstalt in Berlin corrigirten, graduirt und von mir selbst einige Monate nach den ersten Bestimmungen neu calibriert, wobei irgend eine Veränderung nicht zu entdecken war.

Es scheint mir, dass wenn die *elastische Nachwirkung* irgend welchen Einfluss auf meine Resultate hätte, er doch nicht durch ein Steigen der Quecksilbersäule um 20 cm veranlasst würde, sondern er sich vielmehr aus der Differenz

1) Jones, Zeitschr. für phys. Chem. 12. p. 654.

in der Höhe der Säule für den Gefrierpunkt des Wassers einerseits, den der untersuchten Lösung andererseits ergäbe, da die Höhe der Säule zwischen der Kugel und dem Gefrierpunkt der Lösung in jedem Falle beiden Messungen gemeinsam ist und wir es hier nur mit der Differenz zu thun haben. Das Sinken der Säule von dem Gefrierpunkt des Wassers stellt sich für einen Electrolyten wie Salzsäure annähernd wie folgt dar:

für 0,001 normal	0,16 cm
„ 0,01 „	1,50 „
„ 0,1 „	13,00 „

Während nun der physikalische Theil der Untersuchung des Hrn. Loomis mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurde, lässt sich, soweit ich urtheilen kann, an seinen chemischen Angaben manches beanstanden. Nehmen wir z. B. die Phosphorsäure, bei der die beiderseitigen Resultate am weitesten differiren. Es ist nicht gesagt, wie die benützte Phosphorsäure dargestellt und was wichtiger ist, wie sie gereinigt wurde. Es fehlt auch die Mittheilung, dass eine vorsichtige Analyse vorgenommen worden war. Die Normalstellung von Lösungen nach dem specifischen Gewicht konnte absolut keinen Aufschluss darüber geben, was für Verunreinigungen zugegen waren, sie sollte keinesfalls als entscheidende Methode der Bestimmung der Lösungsstärke dienen. Ebenso gibt andererseits auch die „Leitfähigkeit“ keinen Aufschluss über Verunreinigungen. Es empfiehlt sich immer für die Normalisirung einer Lösung die Anwendung einer chemischen Methode.

Die meinerseits benützte Phosphorsäure wurde im hiesigen Laboratorium aus Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure nach Erdmann's (Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate 3.37) dargestellt und gereinigt. Die Lösung in Wasser war mittels chemischer Methoden festgestellt. Ich finde, dass Arrhenius¹⁾ ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung einiger Phosphorsäurelösungen bestimmt hat. Meine und Hrn. Loomis' Resultate sind durch näherungsweise Interpolation gewonnen.

Arrhenius		Loomis		Jones	
(Conc. normal)	Mol. Ernied.	(Conc. normal)	Mol. Ernied.	(Conc. normal)	Mol. Ernied.
0,077	2,61	0,077	1,94	0,077	2,52
0,146	2,40	0,146	1,84	0,146	2,31

1) Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 491.

Es differiren danach meine Resultate und die von Arrhenius um ungefähr 4 Proc., während die Hrn. Loomis' beiderseits um ca. 25 und 23 Proc. differiren.

Wiederum ist, wo es sich um den Zucker handelt, nur berichtet, dass er gehörig umkrystallisirt war, wonach es sehr wünschenswerth zu wissen erscheint, ob der Experimentator sich von der Abwesenheit aller und jeder unorganischen Substanz, insbesondere ferner von der Abwesenheit von Dextrose überzeugt hat. Ich selbst hatte nicht wenig Schwierigkeiten mir Zucker zu verschaffen, der diesen Bedingungen genügte.

Ausgesprochene Differenzen erscheinen wiederum bei jedem der von uns beiden untersuchten Nichtelectrolyten.

Schliesslich gebe ich in der folgenden Tabelle die „Disso- ciation“ berechnet einmal aus den Resultaten von F. Kohl- rausch über die Leitfähigkeiten, sodann aus meinen Gefrier- punktsresultaten, endlich aus Hrn. Loomis' Resultaten:

Verbin- dungen	Conc. g-Mol. Normal	Kohlrausch's Resultate a. d. Leitfähigkeit	Meine Resultate aus Gefrier- punktsernied.	Loomis' Resul- tate a. Gefrier- punktsernied.
NaCl	0,001	98,0 ⁰ / ₀	98,4 ⁰ / ₀	—
	0,01	93,5	90,5	94,4 ⁰ / ₀
	0,1	84,1	84,1	84,3
MgSO ₄	0,001	83,4	82,5	—
	0,005	67,7	69,5	—
	0,05	44,9	39,9	26,9
H ₂ SO ₄	0,003	89,8	86,0	—
	0,005	85,4	83,8	—
	0,05	62,3	60,7	59,2
H ₃ PO ₄	0,002	87,8	85,2	—
	0,01	63,5	68,8	22,2

Das erörterte Problem kann noch nicht als definitiv ge- löst betrachtet werden, und bin ich selbst gern bereit, in Ver- bindung mit Hrn. Loomis in jeder möglichen Weise, nach seinen oder Hrn. Kohlrausch's Vorschlägen zur Feststellung der Thatsachen weiter zu bearbeiten.

Leipzig, Phys.-chem. Laboratorium, März 1894.