

9. *Ueber die Dampfdrucke verdünnter wässriger Lösungen bei 0° C.; von C. Dieterici.*

1. Die Beobachtungen, welche im Folgenden mitgeteilt werden, sind ausgeführt in dem Wunsche, neues experimentelles Material für die Theorie der Lösungen zu gewinnen. Es ist bekannt, dass die Erscheinungen der electrolytischen Leitung der Lösungen zur Annahme einer Dissociation des gelösten Körpers drängen und es kann nicht bezweifelt werden, dass diese Annahme das bisher beste Bild von dem electrischen Vorgange bietet. Die ältere Clausius-Williamson'sche Hypothese nahm die Dissociation als eine vorübergehende an, die neuere von Arrhenius als eine dauernde, welche nicht nur für den electrischen Bewegungszustand, sondern auch für die dauernden Gleichgewichtszustände, die Gefrierpunkts-erniedrigung und Dampfspannungsverminderung, in gleicher Weise bestimmend ist. Der „Dissociationsgrad“ wächst nach der neueren Theorie mit zunehmender Verdünnung der Lösung entsprechend der Zunahme der molecularen electrischen Leitfähigkeit und lässt sich aus dieser für jeden Verdünnungsgrad berechnen. Andererseits nimmt man für die verdünnten Lösungen der Nichtelectrolyte die von Raoult rein empirisch ermittelten Gesetze der Dampfspannungs- und Gefrierpunktsverminderung als streng gültige Naturgesetze an und berechnet aus den Abweichungen, welche die Gefrierpunktsdepressionen der Lösungen der Electrolyte gegen die normale zeigen, dieselbe Dissociation. Die erste Tabelle von Arrhenius ergab im wesentlichen eine überraschend gute Uebereinstimmung des auf so verschiedenen Wegen berechneten Dissociationsgrades. Die Berechnung von Arrhenius benutzte nur die Gefrierpunktsdepressionen, nicht die Dampfspannungsverminderungen, weil nur für erstere genügendes experimentelles Material vorlag. Beide Erscheinungen unterliegen aber nach Raoult denselben Gesetzen.

Das Merkwürdige der Dissociationshypothese liegt darin, dass sie ein dynamisches und ein statisches Phänomen in

Parallele setzt. Denn in dem Vorgang der electrolytischen Leitung sehen wir nach unseren bisherigen Anschauungen einen gerichteten Bewegungsvorgang der Ionen durch die Flüssigkeit hindurch, in dem Gleichgewichtszustande zwischen Flüssigkeit und ihrem Dampfe aber nach den Anschauungen von Clausius einen durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bedingten Gleichgewichtszustand zwischen der ungeordneten molecularen Wärmebewegung der Flüssigkeit und der des Dampfes. Es ist ausserordentlich schwer, sich eine Vorstellung davon zu bilden, wie einerseits die Oberflächenspannung auf die Wanderung der Ionen wirken soll und wie andererseits die gerichtete Bewegung der Ionen auf die ungeordnete Wärmebewegung der lösenden Flüssigkeit von Einfluss sein soll.

Indessen waren die Thatsachen, auf welche sich die Hypothese von Arrhenius stützte, nicht wegzuleugnen, und es entstand in der Folge eine grosse Zahl von Arbeiten, die alle anzuführen kaum möglich ist, welche die Hypothese strenger zu bestätigen suchten. Alle diese Arbeiten gingen darauf aus, die von der Dampfspannungsverminderung abhängige Gefrierpunktserniedrigung an verdünnten Lösungen zu beobachten und es ist nicht zu verwundern, dass diese Beobachtung bevorzugt wurde, denn hier war die thermometrische Methode gegeben, es handelte sich nur darum, sie mit möglichster Exactheit auszuführen. Es ergab sich jedoch, dass die exacte Ausführung auf Schwierigkeiten stiess. Die Beobachtungen von H. C. Jones¹⁾, welche die schlagendste Bestätigung der Hypothese von Arrhenius ergaben, sind heute wohl als fehlerhaft anerkannt, nachdem erst von verschiedenen Seiten Bedenken geäussert waren, dann von Nernst und Abegg²⁾ das Verfahren der Gefrierpunktsbeobachtungen kritisch untersucht wurde, und endlich auch Hr. Ostwald, in dessen Laboratorium die Arbeiten von Jones entstanden sind, im Jahre 1894 die Methode der Gefrierpunktsbestimmungen als nicht genügend ausgearbeitet bezeichnet hat.³⁾ Auch die Beobachtungen von

1) H. C. Jones, *Ztschr. f. physik. Chem.* **11.** p. 110. 1893 und **12.** p. 623. 1893.

2) Nernst und Abegg, *Gött. Nachr.* Heft 2. 1894.

3) M. Wildermann, *Ztschr. f. physik. Chem.* **15.** p. 337—364. 1894.

M. Wildermann¹⁾ und von P. B. Lewis²⁾ sind mehrfach in Zweifel gezogen und erst die neueren Arbeiten von Loomis³⁾ und von Ponsot⁴⁾ ergeben insofern übereinstimmende Resultate, als im allgemeinen die moleculare Gefrierpunktsdepression bis zu Verdünnungen von etwa 0,1 normal, sowohl bei Electrolyten, wie bei Nichtelectrolyten mit der Verdünnung abnimmt, nicht zunimmt, wie man es nach der Zunahme der electricischen Leitfähigkeit im Sinne der Hypothese von Arrhenius erwarten müsste. Unterhalb der angegebenen Verdünnung ist bei Electrolyten von beiden Beobachtern eine kräftige Zunahme der molecularen Gefrierpunktsdepression beobachtet, welche als Bestätigung der Hypothese von Arrhenius aufgefasst werden kann.

Die vorstehende kurze Uebersicht des in dieser Frage vorliegenden Beobachtungsmateriales lehrt, dass trotz der grossen Mühe und Sorgfalt, welche von allen Beobachtern auf die Ausführung der Gefrierpunktsbestimmungen verwendet ist, diese doch noch nicht eine endgültige Entscheidung über die Zulässigkeit der Hypothese von Arrhenius erbracht hat.

Es entsteht daher der experimentellen Forschung die Aufgabe, zu versuchen, ob oder inwieweit die angeregte Frage durch Beobachtung der Dampfdruckverminderungen verdünnter Lösungen einer Entscheidung entgegengeführt werden kann.

Dies war die eine Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit, daneben bewogen mich noch theoretische Ueberlegungen. In neuerer Zeit hat Hr. W. Voigt⁵⁾ in viel umfassenderer Weise eine kinetische Theorie idealer Flüssigkeiten angebahnt, als es vorher Stefan, G. Jäger und auch ich selbst versucht hatten. Ich wünschte für gewisse Consequenzen kinetischer Ueberlegungen Beobachtungsmaterial zu schaffen.

2. Die theoretische Beziehung, welche sich durch rein thermodynamische Betrachtungen zwischen den Dampfspan-

1) M. Wildermann, l. c.

2) P. B. Lewis, Ztschr. f. physik. Chem. 15. p. 365—385. 1894.

3) Loomis, Wied. Ann. 51. p. 500—524. 1894; 57. p. 495—520. 1896; 60. p. 523—547. 1897.

4) Ponsot, Recherches sur les congélations. Gauthier et Villars, Paris 1896.

5) W. Voigt, Gött. Nachr. Heft 4. 1896; Heft 1. 1897.

nungen wässeriger Lösungen und den Gefriertemperaturen aufstellen lässt, ist gegeben durch die Gleichung¹⁾

$$R \vartheta_0 \cdot \ln \frac{p_w}{p_s} = J \cdot \left\{ (S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (c_w - c_e) \vartheta_0 \cdot \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 + \frac{1}{3} (c_w - c_e) \vartheta_0 \cdot \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^3 \dots \right\},$$

worin R die Gasconstante des Wasserdampfes = 47,095 g m/°C., ϑ_0 die absolute Gefriertemperatur des reinen Wassers = 273° C., ϑ' diejenige der Lösung, p_w die Dampfspannung des reinen Wassers bei 0° C. = 4,62 mm Hg, p_s diejenige der Lösung bei gleicher Temperatur bedeutet, ferner S_0 die Gefrierwärme des reinen Wassers = 79,87 mittl. Cal. ist, c_w und c_e die specifischen Wärmen des Wassers und des Eises ($c_w - c_e$) = 0,475 Cal., J das mechanische Wärmeäquivalent = 431,5 g m/cal. und endlich v_0 die Verdünnungswärme der Lösung bei 0°.

Aus dieser Gleichung lassen sich, wenn die Dampfspannungen von Lösungen bei 0° C. gegeben sind, ihre Gefrierpunkte berechnen; umgekehrt ist die Berechnung umständlicher. Nimmt man das Raoult'sche Gesetz in seiner ersten Fassung an, dass die Dampfspannungsverminderung eines Nichtelectrolyten proportional ist der Zahl der gelösten Molecüle S und umgekehrt proportional der Zahl der lösenden, also für Wasser

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = c \frac{S}{W},$$

so folgt, wenn man die Constante c gleich Eins setzt, für die von Raoult definirte wässerige Normallösung $S:W = 1:55,555$ und $p_w - p_s = 0,0832$ mm Hg bei 0°; und wenn man ferner annimmt, dass diese Lösung eine Verdünnungswärme $v_0 = 0$ hat, so muss die Gefrierpunktsverminderung 1,845° C. betragen. Sie ist der Dampfspannungsverminderung nicht mathematisch genau, aber für alle praktischen Fälle ausreichend genau proportional, für 0,1 Normallösung von der Dampfspannungsverminderung 0,00832 mm Hg bei 0° würde die Gefrierpunktsdepression 0,1857° C. sein, also sehr nahe gleich dem zehnten Theile der ersteren.

Der auf der linken Seite der Gleichung stehende Ausdruck ist ganz allgemein die Arbeit, welche die Gewichtseinheit eines beliebigen Gases leisten kann, wenn es sich isotherm vom

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 52. p. 263—274. 1894.

Druck p_w zum Druck p_s dilatirt und weil man den Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen als ideales Gas ansehen kann, so stellt derselbe Ausdruck auch die Arbeit dar, welche die Gewichtseinheit Wasser bei jedem isothermen reversiblen Vorgang leisten kann, wenn es von reinem Wasser von der Dampfspannung p_w zur Lösung von dem Drucke p_s übergeht, gleichgültig ob wir, um diese Arbeit in Erscheinung treten zu lassen, eine Dampfmaschine benutzen, in deren Kessel reines Wasser, in deren Condensor die Lösung sich befindet, oder eine Diffusionszelle, welche dieselbe Arbeit als osmotische giebt, oder endlich eine galvanische Konzentrationszelle, welche dieselbe Energie in electrische Arbeit umsetzt. Darum ist jener Ausdruck in Nernst's Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen von fundamentaler Bedeutung; er ist in der That die einzige Brücke, welche zu den electrischen Phänomenen herüber führt, sagt aber, wie alle aus Energiebetrachtungen abgeleiteten, nichts über die Mechanik des Vorganges aus.

Wie man aus dem Vorstehenden ersieht, bestimmen daher die Dampfspannungen der Lösungen alle diese Erscheinungen und daher ist es theoretisch übersichtlicher, diese zu bestimmen, nicht den Gefrierpunkt. Der Grund, warum dieser Weg bisher nicht eingeschlagen ist, ist einfach der, dass es an einer Methode mangelte, welche die geringen Druckdifferenzen verdünnter wässriger Lösungen gegen reines Wasser zu messen gestattete. In der That bildete die Ausarbeitung der Beobachtungsmethode die Hauptschwierigkeit der im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen.

Es giebt sich, dass man sehr wohl Druckmesser construiren kann, welche einen Druck von 0,001 mm Hg, ja auch den zehnten Theil dieser Grösse noch mit Sicherheit zu messen erlauben, dass aber bei der Anwendung dieser auf die Messung von Dampfspannungsdifferenzen andere Versuchsunsicherheiten auftreten, welche eine so grosse Empfindlichkeit des Druckmessinstrumentes illusorisch machen und die ganze Methode wesentlich beschränken.

3. Die Methode der Messungen lehnt sich unmittelbar an diejenige an, welche ich schon früher¹⁾ bei Messung der Dampf-

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 47—87. 1893.

spannung concentrirter wässriger Lösungen bei 0° benutzt habe. In beistehender Skizze, Fig. 1, ist sie schematisch wiedergegeben.

Es seien i und a zwei parallel geführte Glasrohre von etwa 1,5 cm lichter Weite. Das eine, i , führe in das Innere einer Luftpumpenglocke, ende hier in einem Trichter, der eben abgeschliffen und mit einer elastischen Membran luftdicht verschlossen ist. Das andere Rohr a führe ebenfalls von aussen in die Luftpumpenglocke, auf welche oben eine starke plane Glasscheibe luftdicht aufgekittet ist. Die elastische Membran trennt dann einen inneren von einem äusseren Raum, und die Dimensionen sind so gewählt, dass beide Räume gleiche Volumina haben.

Die beiden Rohre i und a sind durch drei rechtwinklig angeblasene Rohre verbunden und jedes dieser Querrohre enthält zwei barometrische Verschlüsse¹⁾, welche in der schematischen Figur als Hähne gezeichnet sind, und je ein Reservoir, welches durch einen Schliff angesetzt ist. Die in der Zeichnung links liegenden i -Hähne vermitteln die Verbindung der Reservoirs zum inneren Dampfraum, die rechts liegenden a -Hähne zum äusseren. Die Reservoirs befinden sich also wie die Glühlampen einer Lichtleitung in Parallelschaltung.

Das kurze mit Barometerverschluss versehene Verbindungsrohr V ist zunächst nicht wesentlich, es dient dazu, den inneren und äusseren Raum kurz vor und hinter der elastischen Membran in Verbindung zu setzen. Es seien ferner Vorkehrungen getroffen, die Einstellung, welche die Membran bei einer Druckdifferenz zwischen dem inneren und äusseren Raume annimmt, mit Hülfe von Fernrohr, Spiegel und Scala abzulesen, endlich dient eine selbstthätige, an das Rohrsystem mit Hülfe einer

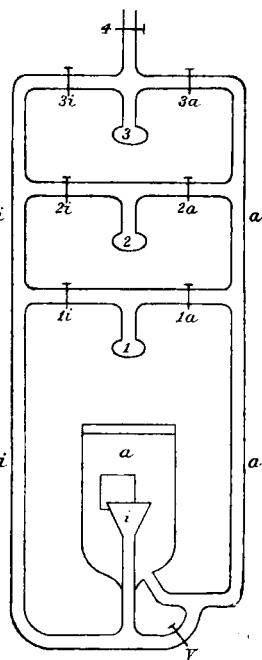


Fig 1.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 53. 1893.

Kundt-Warburg'schen Feder angesetzte Quecksilberluftpumpe dazu, den ganzen Apparat zu evacuiren. Das ganze Rohrsystem ist ein für alle Mal fest aneinander geblasen, auf einem passenden Gestell gelagert und auf einem erschütterungsfreien Pfeiler aufgestellt.

Denkt man sich die in einem Bade constanter Temperatur 0° befindlichen Reservoirs 1, 2, 3 beschickt mit Wasser (w), bez. einer willkürlich gewählten Standardlösung (s) und einer Lösung (x), deren Dampfspannung gemessen werden soll, so kann man, nachdem die Pumpe den Apparat luftleer gemacht hat und dann durch den Pumpenhahn abgehängt ist, die Hähne $1i$ und $1a$ öffnen, also den äusseren und inneren Dampfraum sich mit dem Dampfe des reinen Wassers des Reservoirs 1 füllen lassen. Nachdem man genügend lange Zeit gewartet hat, und man sicher ist, dass die im Reservoir 1 entstandene Verdunstungskälte sich ausgeglichen hat, schliesst man den Hahn $1a$ und öffnet $2a$. Dann wird aus dem äusseren Raume solange Dampf sich auf der Lösung s im Reservoir 2 niederschlagen, bis im äusseren Raume die Dampfspannung der Lösung herrscht. Die den äusseren vom inneren Raum trennende Membran baucht sich entsprechend der Druckdifferenz aus, der von ihr regierte Spiegel lässt einen gewissen Scalenausschlag beobachten. In derselben Weise giebt auch, wenn man die Hähne 1 und 3 benutzt, der beobachtete Ausschlag ein Maass für die Druckdifferenz von reinem Wasser gegen den Dampf der Lösung x , und endlich kann man 2 und 3 miteinander vergleichen, also die Druckdifferenz der Lösung s im Reservoir 2 gegen die Lösung x in 3 durch den beobachteten Ausschlag messen. Wenn, wie vorauszusetzen ist, die Ausbauchungen der Membran, also auch die Scalenausschläge den Druckdifferenzen proportional sind, so muss stets sein

$$S_{w, s} = S_{w, x} + S_{x, s},$$

wenn S die Scalenausschläge beim Vergleich von $w:s$ bez. $w:x$ bez. $x:s$ bedeuten, und x eine Lösung ist, deren Concentration geringer ist, als die der Standardlösung s . Die Erfüllung dieser Gleichung bei jeder Beobachtung beweist das exacte Functioniren des Druckmessers.

Bezeichnet man mit π die Dampfspannungsdifferenzen zwischen den durch die Indices bezeichneten Flüssigkeiten, so ist

$$\pi_{w,x} = \frac{S_{w,x}}{S_{w,s}} \cdot \pi_{w,s} \quad \text{und} \quad \pi_{x,s} = \frac{S_{x,s}}{S_{w,s}} \cdot \pi_{w,s},$$

d. h., es wird die Dampfspannungsdifferenz einer Lösung x gegen Wasser gemessen durch diejenige einer Standardlösung gegen Wasser, und wenn diese durch anderweitige Beobachtungen in mm Hg bekannt ist, also mit anderen Worten, wenn der Scalenwerth ermittelt ist, so kann die Druckdifferenz $\pi_{w,x}$ in mm Hg angegeben werden.

Die Versuchsanordnung bietet folgende Vortheile: die Differenzen der Dampfspannungen werden direct beobachtet, nicht aus der Differenz zweier Beobachtungen ermittelt; die Messung ist unabhängig von eventuell noch vorhandenen kleinen Luftmengen; sie ist ebenso unabhängig von Schwankungen der Zimmertemperatur, sofern diese nur höher ist als die Temperatur des Bades (0°), in welchem die Reservoirs enthalten sind; die Beobachtungen controlliren sich gegenseitig dadurch, dass stets die Summe zweier Ausschläge gleich dem dritten sein muss; endlich bietet die Constanz der Standarddruckdifferenz die Möglichkeit, zu beurtheilen, ob und in welchem Maasse es möglich ist, in den Reservoirs die constante Temperatur 0° herzustellen.

Von den einzelnen Apparatentheilen sind die Construction des Druckmessers und die Einrichtung des Bades der constanten Temperatur 0° zu beschreiben.

Druckmesser. Da nur die Dampfspannungen verdünnter wässeriger Lösungen, also von Lösungen, deren Concentration geringer ist als die der Normallösungen, oder deren Dampfdruckdifferenz gegen reines Wasser weniger als 0,2 mm Hg beträgt, zur Beobachtung gelangen sollten, so musste der Druckmesser so construirt werden, dass er mindestens 0,001 mm Hg sicher zu messen gestattete. In neuerer Zeit hat Hr. A. Töpler¹⁾ so geringe Drucke unter Anwendung einer Flüssigkeitslibelle beobachtet.

1) A. Töpler, Wied. Ann. 56. p. 609—643. 1895.

Diese Methode war hier nicht anwendbar, weil man einen Einfluss der Sperrflüssigkeit auf den Wasserdampf befürchten musste; ich bin vielmehr bei der Methode stehen geblieben, die ich schon früher zu gleichem Zwecke, nach dem Vorgange von Röntgen, Kirchhoff, M. Wien u. a., angewendet habe, die Aneroidbarometermethode mit Spiegelablesung. Die Methode ist nur dem vorliegenden Zweck angepasst, die genauere Beschreibung der Mechanik der Spiegelübertragung findet sich in meiner früheren Arbeit.²⁾ Kurz skizzirt ist sie im Folgenden: (vgl. Fig. 2).

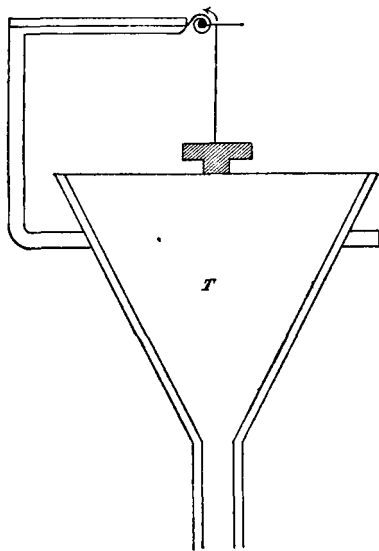


Fig. 2.

Von der Mitte der kreisrunden elastischen Membran führt ein dünnes Quarzfädchen zu einem mit aufgekittetem Spiegel versehenen Plättchen, welches auf einer feinen, in Steinlagern leicht laufenden Stahlaxe fest aufgelöthet ist. Die Axe wird wie die Unruheaxen unserer Taschenuhren durch eine feine umgeschlungene Unruhefeder stets nach der Richtung gezogen, welche der Zugrichtung des Quarzfädchens entgegen gerichtet ist. Das Fädchen ist also durch den sanften Zug der Unruhefeder stets gleichmässig gespannt; baucht

sich die elastische Membran infolge eines inneren Ueberdruckes aus, so dreht die Unruhefeder die Axe und damit auch den Spiegel. Die Grösse der Drehung wird mit Fernrohr und Scala abgelesen. Die Spiegelübertragung ist von einem geschickten Uhrmacher noch feiner ausgeführt als die früher benutzte.

Besondere Schwierigkeiten verursachte die elastische Membran. Grosse gewellte Metallmembranen von 20 cm Durch-

1) C. Dieterici, l. c.

messer zeigten vermuthlich infolge von Beulen, welche durchspringen, überhaupt keine eindeutige Nulllage, waren also unbrauchbar; dünne Glimmerblättchen von 7 cm Durchmesser waren gegen äussere Temperaturschwankungen ausserordentlich empfindlich, und gaben deshalb unruhige Nulllagen. Auch diese wurden verworfen. Dünne Glasscheibchen von 7 cm Durchmesser und der Dicke der mikroskopischen Deckgläser, welche ich von Zeiss bezog, zeigten trotz sorgfältigsten Schutzes gegen Temperaturschwankungen auch unsichere Nulllage. Ich vermuthete, dass die Ursache dieser Unsicherheit darin zu suchen sei, dass der geringe Zug, welchen die Spiegelübertragung auf die Membran ausübte, eine elastische Deformation in dieser hervorrufe, welche wesentlich von der Temperatur abhinge. Die Mechanik der Spiegelübertragung wurde also verworfen, ein Probescheibchen eines Abbe-Fizeau'schen Interferenzapparates auf die Membran gekittet und mit Hülfe eines Abbe'schen Dilatometers die Verschiebung von Interferenzstreifen beobachtet. Es ergab sich dieselbe Unsicherheit der Nulllage, diese war also in der Natur der Membran begründet, nicht durch die Spiegelübertragung. So dünne Glasplättchen sind ja nicht völlig eben, sondern werden einzelne Wellungen haben, welche sich unregelmässig deformiren und dadurch die unsichere Nulllage verursachen. Ich kam auf den Gedanken, der Membran eine bestimmte Nulllage aufzuzwingen durch eine in ihrer Mitte angebrachte passende Belastung, und das hatte Erfolg und führte zur definitiven Construction des Druckmessers, bei welchem auch die inzwischen verworfene Spiegelübertragung wieder angewendet wurde (Fig. 2).

Ein aufrecht stehender Glastrichter *T* ist bis auf 7 cm oberen Durchmesser eben abgeschliffen, auf den Rand ein kreisrundes Glasscheibchen von gleichem Durchmesser und 0,08 mm Dicke aufgekittet, welches in der Mitte ein aufgekittetes Bleigewicht von 15 g trägt. In der Mitte dieses Gewichtes ist das Quarzfädchen befestigt, welches zum Spiegel führt und dessen Bewegungen beschränkt. Dieser Druckmesser I functionirte völlig exact, wenn der Ueberdruck von innen wirkte, also das die Membran belastende Gewicht ein wenig gehoben wurde; weniger gut in entgegengesetzter Richtung. Das ist aus mechanischen Gründen sehr wohl verständlich; er

wurde nur in der ersteren Richtung benutzt. Ferner konnte er nur gebraucht werden bis zu Drucken, welche gleich dem durch das Bleigewicht von aussen bewirkten Drucke waren, d. h. bis zu Drucken von nahezu 0,2 mm Hg. Innerhalb dieser Grenzen war der Druckmesser frei von elastischen Nachwirkungen und zeigte eine solche Empfindlichkeit, dass ein Scalentheil auf einer in 2,7 m entfernt aufgestellten Scala einem Ueberdruck von 0,003106 mm Hg entsprach, 0,1 Scalentheil konnte mit Sicherheit beobachtet werden. Die Nulllage war vorzüglich constant, sodass man mit Leichtigkeit schon allein durch feinere Scala und entsprechende Fernrohrvergrösserung die Empfindlichkeit noch hätte steigern können, ferner durch kürzeren Hebelarm der Spiegelübertragung. Es erwies sich indessen eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit aus anderen Gründen als unnöthig.

Um den Druckmesser I zu calibriren, wurde ein Druckmesser II benutzt, indem nur die Glasmembran mit einer gewellten Membran aus 0,15 mm dickem Neusilberblech, wie ich sie früher benutzte, vertauscht, alle übrigen Dimensionen aber ungeändert gelassen waren. Der Druckmesser II hatte nur etwa die halbe Empfindlichkeit des ersteren, aber infolge seiner grösseren Festigkeit konnten ihm ohne merkliche elastische Nachwirkung Ueberdrucke bis zu 2 mm Hg zugemuthet werden. Es konnten daher mit diesem Druckmesser II einerseits die Lösungen, welche mit Druckmesser I untersucht waren, noch einmal mit halber Empfindlichkeit beobachtet werden und daraus die relative Empfindlichkeit beider Druckmesser zu einander ermittelt werden, andererseits konnten aber auch die Dampfdruckdifferenzen beobachtet werden, welche concentrirtere Lösungen gegen reines Wasser zeigen und damit die absolute Empfindlichkeit des Druckmessers II erschlossen werden. Sie ergab sich zu 0,06388 mm Hg.

Das Bad constanter Temperatur 0° und die Reservoirs waren in folgender Weise angeordnet und mit dem ganzen Apparate verbunden. An die Querrohre 1, 2, 3 des Apparates waren rechtwinkelig nach oben Rohre gleicher Weite angeblasen, welche zweimal umgebogen in Schliffröhren endeten, die unmittelbar nebeneinander lagen und vertical nach unten gerichtet waren. Die in die Schliffröhren passenden Stempel waren

an Glasröhrchen von 15 cm Länge und 5 mm lichter Weite angeblasen, an deren anderes Ende je ein Fläschchen aus Platinblech angeschmolzen war. Diese Fläschchen hatten einen cylindrischen Theil von 3 cm Höhe, 1,2 cm Durchmesser und einen 3 cm langen Hals, der sich allmählich auf 5 mm verjüngte, dem Durchmesser der Glasröhrchen, an welche sie angeschmolzen waren. Die Platinfläschchen bildeten die eigentlichen Reservoirs, sie hingen, wie Fig. 3 zeigt, unmittelbar nebeneinander in einer weiteren Glasflasche, in welcher von destillirtem Wasser ein Eismantel von etwa 1 cm Dicke erzeugt war, sodass dieser nur so viel mit destillirtem Wasser ausgefüllten Raum übrig liess, dass die drei Platinfläschchen eben gut Platz darin hatten. Zum Schutz gegen Wärmezufuhr von oben war noch ein Glasrohr auf den Hals der Glasflasche aufgesetzt, welches die Glasröhrchen 1, 2, 3 eng umschloss, oben gut mit Watte verschlossen. Das ganze war von einem weiteren Gefäss, ein Gemisch von unreinem Eis und Wasser enthaltend, umgeben, welches wie eine schwache Kältemischung wirkte, unter deren Einfluss der Eismantel von destillirtem Wasser langsam wuchs. Von Zeit zu Zeit musste dieser soweit abgeschmolzen werden, dass die Reservoirs wieder Platz hatten.

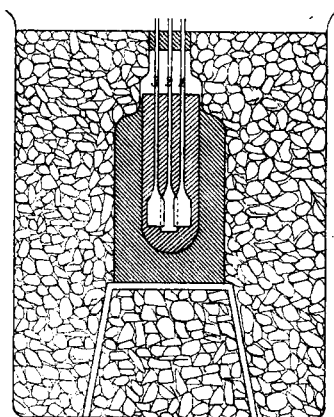


Fig. 3.

Das Bad constanter Temperatur wurde nicht, wie es bei den Gefrierpunktsbeobachtungen fast immer geschieht, umgerührt, sondern ruhig stehen gelassen. Von einem Umrühren befürchtete ich unregelmässige Entwicklung von Reibungswärme und damit inconstante Temperatur, andererseits mussten ja die Wandungen der ganz nahe nebeneinander liegenden Platinfläschchen infolge ihrer guten Wärmeleitung jede Temperaturdifferenz im Bade schnell ausgleichen.

4. Der Gang der Beobachtungen war folgender: die Reservoirs wurden beschickt, Nr. 1 mit reinem destillirten Wasser,

welches durch Ausfrieren noch einmal gereinigt war, Nr. 2 mit der willkürlich gewählten Standardlösung, welche wie alle übrigen Lösungen mit demselben gereinigten destillirten Wasser auf der Waage hergestellt war, Nr. 3 mit der Lösung, deren Dampfdruck gemessen werden sollte.

Der Apparat wurde ausgepumpt, natürlich unter gleichzeitigem Abschluss der Reservoirs, die nur vorübergehend zum Dampfraum hin geöffnet wurden, um die Luft austreten zu lassen. Darnach wurde der Apparat über Nacht stehen gelassen, am nächsten Morgen die Luft, welche die Lösungen noch abgegeben hatten, durch Nachpumpen herausgeschafft, dann der Pumpenhahn geschlossen und $1i$ und $1a$ geöffnet, sodass sich aussen und innen die Dampfspannung des reinen Wassers herstellt. Da sich aber beim Verdampfen das im Reservoir 1 zurückbleibende Wasser unterkühlt, muss man längere Zeit — eine halbe Stunde — warten, um sicher zu sein, dass sich die Dampfspannung von 0^0 hergestellt hat. Nun wird die Nulllage des Spiegels abgelesen, Hahn $1a$ geschlossen, $2a$ geöffnet. Die Membran und damit der Spiegel schlagen sofort aus, aber es findet ein langsames weiteres Wandern statt. Dieses rührt nicht daher, dass der Druck sich in dem immerhin vielverzweigten Röhrensystem so langsam ausgleicht, sondern daher, dass die Lösung, indem sie den Wasserdampf absorbiert, sich erwärmt und die Erwärmung erst allmählich an das Bad abgibt. Nach einer halben Stunde ist die Temperaturconstanz erreicht, die Ablesung wird ausgeführt, Hahn $2a$ wieder geschlossen, $1a$ geöffnet, oder umgekehrt $1i$ geschlossen, $2i$ geöffnet, zugleich auch zur Beschleunigung des Druckausgleiches das Verbindungsrohr V geöffnet. Die Nulllage stellt sich sofort her, indessen wurde, um eine mögliche elastische Nachwirkung zu beobachten, die Ablesung der Nulllage erst nach 5 Min. vorgenommen. Die Nulllage ist oft während eines ganzen Tages auf $0,1—0,2$ Scthl. constant. Ebenso wird Reservoir 2 mit 3 und 3 mit 1 verglichen. Jede Beobachtung wird dreimal wiederholt und die zusammengehörigen zum Mittel vereinigt. Nach Abschluss eines solchen Beobachtungssatzes wird dann Reservoir 3 abgenommen und mit der nächsten Lösung ausgespült, neu gefüllt und wieder angesetzt.

Bei diesem Wechseln füllte sich infolge Einfügung eines Hahnes an passender Stelle der Apparat nur theilweise mit Luft, die durch die Pumpe wieder fortgeschafft wurde. Im Reservoir 2 wurde die Standardlösung nur von Zeit zu Zeit erneuert, nicht täglich, seltener das Wasser im Reservoir 1. In derselben Weise verfährt man auch bei den Beobachtungen mit Druckmesser II zur Ermittlung des Scalenwerthes.

Die Berechnung der Versuche ist die denkbar einfachste: das unmittelbare Versuchsergebniss sind drei Scalenausschläge $S_{w,x}$, $S_{x,s}$, $S_{w,s}$ entsprechend den Dampfdruckdifferenzen Wasser gegen Lösung x , Lösung x gegen die Standardlösung s und Wasser gegen Standardlösung s . Diese drei Ausschläge müssen sich ergänzen, sie thun es wegen unvermeidlicher Ablesungsfehler nicht vollkommen, sondern die Gleichung

$$S_{w,x} + S_{x,s} = S_{w,s}$$

lässt einen gewissen „Widerspruch“. Dieser Widerspruch ist unregelmässig positiv und negativ allerdings klein, im Durchschnitt kleiner als $\pm 0,2$ Scthl. auf einen Gesamtausschlag von 20–25 Scthl. Die Kleinheit des Widerspruches kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass jede Beobachtung dreimal ausgeführt ist und 0,1 Scthl. mit Sicherheit beobachtet werden konnte.

Der Widerspruch wird zu gleichen Theilen auf die Ausschläge vertheilt, nicht der Grösse der Scalenausschläge proportional. Die so corrigirten Scalenausschläge werden zur weiteren Rechnung benutzt; es ist

$$\frac{S_{w,x}}{S_{w,s}} = \frac{\pi_{w,x}}{\pi_{w,s}} \text{ oder } \pi_{w,x} = \frac{S_{w,x}}{S_{w,s}} \cdot \pi_{w,s}$$

und selbstverständlich $\pi_{x,s} = \pi_{w,s} - \pi_{w,x}$. Sonstige Reduction der Scalenausschläge waren wegen ihrer Kleinheit nicht nöthig.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungsergebnisse enthalten; Tab. I enthält die mit dem feineren Druckmesser ausgeführten Beobachtungen und zwar in der ersten Columnne die Concentrationen der Lösungen, welche mit Wasser verglichen wurden. Die Concentrationen sind gezählt nach der Raoult'schen Zählung, d. h. als Normallösung n gilt diejenige, welche die Grammolekel des gelösten Körpers und 1000 g Wasser enthält, oder welche 1 g-Mol. des gelösten Körpers

und $1000/M_w = 55,55$ g-Mol. Wasser enthält (M_w = Moleculargewicht des Wassers = 18).¹⁾ Die zweite Columnne enthält das durch den „Widerspruch“ corrigirte Beobachtungsergebnis oder die Dampfspannungsverminderung π_x , gemessen durch die der Standardlösung π_s . Am Kopf jeder Tabelle ist die benutzte Standardlösung und ihr Ausschlag angegeben.

Die dritte Columnne giebt die Dampfspannungsvermindernngen in mm Hg unter Benutzung des Scalenerthes, der durch die in Tab. II und III aufgeführten Beobachtungen ermittelt ist. Die vierte Columnne endlich die sogenannte moleculare Dampfspannungsverminderung, also die beobachtete Dampfspannungsverminderung dividirt durch die Concentration der Lösung.

Tab. II dient dazu die Frage zu beantworten, wievielmals empfindlicher Druckmesser I ist, als Druckmesser II. Zu dem Zwecke enthält sie in der ersten Columnne die Concentrationen in derselben Weise wie Tab. I, dann die Scalenausschläge, welche mit Druckmesser I bez. mit Druckmesser II beobachtet sind, durch Division der Scalenausschläge folgt die relative Empfindlichkeit des Druckmessers I zu II.

Tab. IIIa giebt die Beobachtungen wieder, welche zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Druckmessers II ausgeführt sind. Zu dem Zweck wurde zuerst reines Wasser mit

1) Neben der hier gebrauchten Concentration ist in den Arbeiten über die Gefrierpunktsniedrigungen der Lösungen vielfach auch die Arrhenius'sche Concentration in Gebrauch. Arrhenius definiert als Concentration die Zahl von Grammmolekülen des gelösten Stoffes im Liter Lösung. Die so definirte Concentration ist nicht mehr wie alle sonstigen Gewichts- oder molecularen Concentrationen eine reine Verhältnisszahl, sondern eine benannte Grösse: Moleculzahl im Raume, ebenso wie die Zahl N der kinetischen Gastheorie. Die Arrhenius'sche Concentration ist eine Function der Temperatur; denn denkt man sich bei Zimmertemperatur eine Lösung hergestellt, welche p Grammmoleküle des gelösten Körpers im Liter enthält, so sind dieselben p Grammmoleküle bei 0° in einem Raume vorhanden, welcher um die thermische Volumencontraction der Lösung kleiner ist, als ein Liter. Die moleculare Concentration nach Raoult ist aus der Arrhenius'schen nur berechenbar, wenn die Temperatur der Herstellung der Lösung und das zugehörige specifische Gewicht bekannt ist. Einfacher und exacter verfährt man daher, wenn man die Raoult'sche Concentration beibehält; denn diese stützt sich lediglich auf die von der Temperatur unabhängigen Gewichtsverhältnisse.

einer etwa fünffach normalen Schwefelsäurelösung und einigen dazwischen liegenden Concentrationen verglichen, dann wurde das Wasser ersetzt durch die fünffach normale Schwefelsäurelösung und diese wiederum unter Einschaltung einer dazwischen liegenden Concentration, verglichen mit einer etwa neunfach normalen Lösung, endlich diese wiederum mit der Concentration ∞ , der absoluten durch Phosphorsäureanhydrid bewirkten Trockne.

Es wurde also durch Einschiebung der Schwefelsäurelösungen passender Concentration die Druckdifferenz Wasser gegen vollkommene Trockne in drei Theile getheilt und diese einzeln beobachtet. Die Summe der drei Druckstufen giebt den Ausschlag, den der Druckmesser beim Ueberdruck der Dampfspannung des reinen Wassers gezeigt haben würde, wenn man ihn der Membran hätte zumuthen dürfen. Die Dampfspannung des reinen Wassers bei 0^0 ist bekannt gleich 4,62 mm Hg und damit ist die Empfindlichkeit des Druckmessers II bestimmbar.

Zugleich gaben diese Beobachtungen die Dampfdrucke der concentrirteren Schwefelsäurelösungen und damit eine Controlle meiner früheren Beobachtungen.¹⁾ Die neuen in Tab. IIIb zusammengestellten Resultate stimmen fast durchgängig mit den älteren vollkommen überein.

Tab. IV ist ebenso wie Tab. I angeordnet.

Tabelle I.

Druckmesser I. Empfindlichkeit 1 Scalenthail = 0,003106 mm Hg.

a) Phosphorsäurelösungen²⁾ $M = 98$.

Standardlösung 0,4945 n H_3PO_4 . Ausschlag 14,74 Scthl. = 0,0548 mm Hg.

Concentrationen	π_x	π_x	π_m
	π_s	in mm Hg	in mm Hg
$0^3)$: 0,0964 n	0,175	$0,0080 \pm 0,0010$	$0,083 \pm 0,010$
0 : 0,2008	0,379	$0,0174 \pm 0,0010$	$0,086 \pm 0,005$
0 : 0,2937	0,594	$0,0272 \pm 0,0010$	$0,092 \pm 0,003$
0 : 0,4945	1	$0,0458 \pm 0,0010$	$0,092 \pm 0,002$
0 : 1,01	2,02	$0,0924 \pm 0,0010$	$0,091 \pm 0,001$

1) C. Dieterici, l. c.

2) Der Procentgehalt der benutzten Phosphorsäure wurde chemisch bestimmt.

3) Concentration 0 bedeutet reines Wasser.

b) Schwefelsäurelösungen¹⁾ $M = 98$.Standardlösung = 0,4361 n H_2SO_4 . Ausschlag 22,90 Scthl. = 0,0711 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_0}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 ²⁾ : 0,0542 n	0,110	0,0078 \pm 0,0010	0,144 \pm 0,018
0 : 0,0871	0,155	0,0110 \pm 0,0010	0,127 \pm 0,011
0 : 0,1088	0,221	0,0157 \pm 0,0010	0,145 \pm 0,009
0 : 0,1771	0,364	0,0253 \pm 0,0010	0,143 \pm 0,006
0 : 0,224	0,493	0,0351 \pm 0,0010	0,156 \pm 0,005
0 : 0,263	0,587	0,0418 \pm 0,0010	0,159 \pm 0,004
0 : 0,350	0,798	0,0555 \pm 0,0010	0,159 \pm 0,003
0 : 0,436	1	0,0711 \pm 0,0010	0,167 \pm 0,002
0 : 0,892	2,216	0,1576 \pm 0,0010	0,177 \pm 0,001

c) NaCl-Lösungen $M = 58,5$.Standardlösung = 0,4543 n NaCl. Ausschlag 21,00 Scthl. = 0,0652 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_0}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,0732 n	0,136	0,0089 \pm 0,001	0,121 \pm 0,014
0 : 0,154	0,309	0,0202 \pm 0,001	0,131 \pm 0,007
0 : 0,294	0,661	0,0431 \pm 0,001	0,146 \pm 0,003
0 : 0,454	1	0,0652 \pm 0,001	0,144 \pm 0,002
0 : 0,964	2,178	0,1421 \pm 0,001	0,147 \pm 0,001

d) $CaCl_2$ -Lösungen³⁾ $M = 110,65$.Standardlösung 0,4004 n $CaCl_2$. Ausschlag = 23,55 Scthl. = 0,0732 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_0}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,0494 n	0,111	0,0081 \pm 0,001	0,164 \pm 0,020
0 : 0,0997	0,204	0,0149 \pm 0,001	0,149 \pm 0,010
0 : 0,200	0,481	0,0352 \pm 0,001	0,176 \pm 0,005
0 : 0,400	1	0,0732 \pm 0,001	0,178 \pm 0,0025
0 : 1,001	2,788	0,2040 \pm 0,001	0,204 \pm 0,001

1) Der Procentgehalt der zur Herstellung der Lösungen benutzten reinen Schwefelsäure wurde chemisch bestimmt und das Ergebniss in Rechnung gezogen.

2) Concentration 0 bedeutet reines Wasser.

3) Die Ausgangslösung war von Hrn. Prof. Dr. Seubert hergestellt und ihr Procentgehalt auf wasserfreies Salz genau ermittelt.

e) Rohrzucker¹⁾ $M = 342$.
Standardlösung wie in a).

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,116 n	0,1097	0,0078 \pm 0,001	0,067 \pm 0,008
0 : 0,255	0,280	0,0199 \pm 0,001	0,078 \pm 0,004
0 : 0,506	0,569	0,0405 \pm 0,001	0,080 \pm 0,002
0 : 0,991	1,229	0,0874 \pm 0,001	0,088 \pm 0,001

f) Dextrose²⁾ $M = 180$.
Standard wie in a).

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,125 n	0,1175	0,0084 \pm 0,001	0,067 \pm 0,008
0 : 0,234	0,214	0,0152 \pm 0,001	0,066 \pm 0,004
0 : 0,494	0,531	0,0377 \pm 0,001	0,076 \pm 0,002
0 : 0,989	1,097	0,0781 \pm 0,001	0,079 \pm 0,001

g) Harnstoff²⁾ $M = 60$.
Standard wie in a).

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,135 n	0,120	0,0085 \pm 0,001	0,063 \pm 0,007
0 : 0,269	0,241	0,0171 \pm 0,001	0,064 \pm 0,004
0 : 0,494	0,479	0,0341 \pm 0,001	0,069 \pm 0,002
0 : 0,996	0,991	0,0704 \pm 0,001	0,071 \pm 0,001

Tabelle II.

Vergleich von Druckmesser I und Druckmesser II.

Concentrationen	beobachteter Ausschlag		I : II
	Druckmesser I	Druckmesser II	
0 : 0,436 n H_2SO_4	22,89	11,17	2,049
0 : 0,892 n H_2SO_4	50,75	24,30	2,089
0 : 0,4945 n H_3PO_4	14,73	7,24	2,035
0 : 101 n H_3PO_4	29,60	14,88	1,990
0 : 0,4004 n $CaCl_2$	23,55	11,22	2,099
0 : 1,0007 n $CaCl_2$	65,66	32,76	2,005
0 : 0,4543 NaCl	21,00	10,17	2,065
0 : 0,964 NaCl	45,75	22,20	2,060
0 : 0,996 Harnstoff	22,68	11,35	1,998
0 : 0,991 Zucker	28,15	13,96	2,066

im Mittel I : II = 2,0406.

1) Zucker, Dextrose und Harnstoff wurden mir von meinen hiesigen Kollegen in möglichster Reinheit freundlichst zur Verfügung gestellt.

Tabelle IIIa.
Druckmesser II. H_2SO_4 -Lösungen.

Concentrationen	Scalenausschlag	Concentrationen	Scalenausschlag
0 : 1,998 <i>n</i>	66,3	4,970 <i>n</i> : 6,947 <i>n</i>	120,6
1,998 <i>n</i> : 4,97	158,9	6,947 : 9,139	108,3
	$\Sigma 225,2$		$\Sigma 228,9$
0 : 2,949	109,2	4,970 : 9,139	229,2
2,949 <i>n</i> : 4,970	114,0	4,970 <i>n</i> : 9,139 <i>n</i>	im Mitt. 229,1
	$\Sigma 223,2$		
0 : 4,970	223,9		
0 : 4,970 <i>n</i>	im Mitt. 224,1		

Concentrationen	Scalenausschlag
9,139 <i>n</i> : 15,778 <i>n</i>	177,1
15,778 : ∞^1)	99,5
	$\Sigma 276,6$
9,139 : ∞	275,0
9,139 <i>n</i> : ∞	im Mitt. 275,8

$$0 : \infty = p_{\infty} = 4,62 \text{ mm Hg} = 224,1 + 229,1 + 275,8 = 729,0 \text{ Sethl.}$$

$$1 \text{ Sethl.} = \frac{4,62}{729,0} = 0,006338 \text{ mm Hg.}$$

Tabelle IIIb.

Concentrationen	Dampfdruckverminderung		Dampfspann. <i>p</i>	Bemerkungen
	Sethl.	mm Hg		
0	0	0	4,62 mm Hg	
0,4361 <i>n</i>	11,17	0,0708	4,549	aus Tab. II
0,892	24,30	0,1540	4,466	aus Tab. II
1,998	65,7	0,4164	4,204	
2,949	109,6	0,6947	3,925	
4,970	224,1	1,420	3,200	
6,947	344,8	2,185	2,435	
9,139	453,2	2,872	1,748	
15,778	629,9	3,986	0,634	
∞	729,0	4,620	0	

1) Concentration ∞ bedeutet vollkommene Trockne durch Absorption des Wasserdampfes durch Phosphorsäureanhydrid.

Tabelle IV.

Druckmesser II. Scalenwerth = 0,006338 mm Hg.

Standardlösung 1,0016 *n* Zucker. Ausschlag 14,10 Scthl. = 0,0894 mm Hg.

a) Rohrzucker.

Concentrationen	π_x π_s	π_s in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,193 <i>n</i>	0,152	0,0136 \pm 0,001	0,076 \pm 0,005
0 : 0,319	0,280	0,0250 \pm 0,001	0,078 \pm 0,003
0 : 0,604	0,572	0,0520 \pm 0,001	0,085 \pm 0,002
0 : 1,0016	1	0,0894 \pm 0,001	0,089 \pm 0,001

b) Harnstoff.

0 : 0,230	0,160	0,0156 \pm 0,001	0,068 \pm 0,004
0 : 0,495	0,398	0,0356 \pm 0,001	0,072 \pm 0,002
0 : 0,998	0,818	0,0731 \pm 0,001	0,073 \pm 0,001

5. *Genauigkeit der Beobachtungen.* Vor der Besprechung der Resultate muss kritisch untersucht werden, auf welchen Grad der Genauigkeit dieselben Anspruch erheben können, bez. welche Fehler ihnen anhaften.

Erwähnt ist schon, dass weder Spuren von Luft oder anderer Gase im Dampfraum die Beobachtung beeinflussen konnten, noch auch Schwankungen der Zimmertemperatur. Es bleiben also als mögliche Fehler nur übrig: Konzentrationsänderungen der Lösungen in den Reservoiren, unsicheres Functioniren der Druckmesser und Temperaturungleichheiten der Lösungen.

Der Einfluss der ersteren Fehlerquelle lässt sich berechnen, denn bei dem beschriebenen Verfahren füllte sich zuerst der gesammte äussere und innere Dampfraum mit Dampf des reinen Wassers. Der gesammte Dampfraum hat ein Volumen von rund 4 l, der äussere 2 l und ebenso der innere; zur Füllung des ganzen Raumes mit Wasserdampf vom Druck bei 0° $p = 4,62$ mm Hg sind demnach nöthig 0,02 g Wasser, das specifische Volumen des bei 0° gesättigten Wasserdampfes zu rund 200 l angenommen.

Von den 0,01 g Wasserdampf, welche die eine Hälfte des ganzen Dampfraumes erfüllt, wird dann von der Lösung der fünfundfünfzigste Theil absorbirt, wenn diese Lösung die Normallösung eines Nichtelectrolyten oder die Halbnormallösung eines Electrolyten ist, also rund 0,2 mg. Diese geringe Menge kann in der gesammten im Reservoir enthaltenen Lösungsmenge von etwa 3—4 g keine merkliche Concentrationsänderung bedingen. Allerdings schlägt sie sich zunächst nur auf der Oberfläche der Lösung nieder, diese zugleich erwärmend. Indessen war man ja doch schon wegen dieses thermischen Einflusses gezwungen, mindestens eine halbe Stunde mit der Ablesung zu warten und in dieser Zeit konnte auch die geringe niedergeschlagene Wassermenge in die Lösung diffundiren. Um sicher zu gehen, habe ich aber auch oft mehrere Stunden mit der Ablesung gewartet, ja fast stets über Nacht die Druckdifferenz bestehen lassen, denn das ist einer der grossen Vorzüge dieser Methode gegenüber den Gefrierpunktsbeobachtungen, dass man es hier mit einem stabilen, von der Zeit gänzlich unabhängigen Gleichgewichtszustand zu thun hat, nicht mit einem labilen, sich fortgesetzt ändernden. Ich habe nie eine Concentrationsänderung beobachten können.

Es bleibt also nur übrig der Fehler, welcher infolge des unsicheren Functionirens des Druckmessers entstehen könnte und derjenige, welcher von einer Temperaturungleichheit der Reservoirs herrührt. Ueber den ersteren geben die „Widersprüche“ der Beobachtungssätze Aufschluss und es zeigt sich, dass diese im Mittel kleiner sind als 0,2 Scthl., dass also die Druckmesser, soweit es die Ablesung überhaupt gestattet, völlig exact functionirten. Aus der Geringfügigkeit des „Widerspruches“ darf man aber noch nicht schliessen, dass die drei in den Reservoirs enthaltenen Flüssigkeiten unter sich gleiche Temperatur haben; denn wenn eine derselben etwa das Wasser w im Reservoir 1 eine höhere Temperatur hat, als die Standardlösung s und die zu untersuchende x , so ist der Ausschlag S_{ws} zu gross, aber auch um denselben Betrag der Ausschlag S_{xw} und die Gleichung

$$S_{ws} = S_{wx} + S_{xs}$$

ist trotz ungleicher Temperatur erfüllt.

Indessen bieten die Beobachtungen die Möglichkeit, die Temperaturungleichheit der Reservoirs zu ermitteln. Denn bei den Messungen an den Lösungen von Schwefelsäure, Zucker, Dextrose, Harnstoff ist stets dieselbe Schwefelsäurelösung (0,4361 *n*) als Standardlösung benutzt. Wenn die beiden Reservoirs 1 und 2 stets genau gleiche Temperatur gehabt hätten, so musste für die Standarddifferenz innerhalb der Ablesungsfehler stets der gleiche Ausschlag auftreten. Das war nicht der Fall, sondern bei den 20 in Betracht kommenden Beobachtungssätzen lagen die Tagesmittel innerhalb der Grenzen 22,36 und 23,60 Scthl., im Mittel 22,90.

Daraus berechnet sich, dass der wahrscheinliche Fehler der an einem Tage beobachteten Standarddifferenz $\pm 0,237$ Scthl. oder $\pm 0,000735$ mm Hg beträgt. Da nun für die Bestimmung von π_x zwei solche Ausschläge in Betracht kommen, so ergibt sich nach den Regeln der Fehlerrechnungen, dass die Grösse π_x mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,00104$ mm Hg behaftet ist. Dieser Fehler ist in den Tabellen angegeben.

Aus dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,000735$ mm Hg einer Dampfspannungsdifferenz kann man die Temperaturungleichheit der Reservoirs annähernd berechnen, denn da die Zunahme der Dampfspannung des reinen Wassers und ebenso sehr nahezu der verdünnten Lösungen bei 0° 0,34 mm Hg beträgt, so wird der angegebene Fehler durch eine Temperaturdifferenz von $\pm 0,0022^\circ$ C. bedingt oder die wahrscheinliche Abweichung eines jeden Reservoirs von der Mitteltemperatur beträgt $\pm 0,0015^\circ$ C. oder rund $\frac{1}{700}^\circ$ C. Auch Hr. Nernst giebt in seiner mit A begg angeführten Studie über die Methode der Gefrierpunktsbestimmungen als Genauigkeit der Resultate $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{2}{1000}$ Grade an.

Der aus der Temperaturunsicherheit herrührende Fehler beschränkt nun die Methode der Dampfspannungsverminderung in viel höherem Maasse als die der Gefrierpunktsverminderung und bewirkt, dass die erstere der letzteren in Bezug auf den Bereich ihrer Anwendung unterlegen ist. Denn die Dampfspannungsverminderung der wässrigen Normallösung eines Nichtelectrolyten beträgt nach dem Raoult'schen Gesetze 0,0832 mm Hg. Ein Fehler von $\pm 0,001$ mm Hg beträgt also

1,2 Proc.; bei einer Lösung 0,1 *n* eines Nichtelectrolyten also etwa 12 Proc. Denselben procentualen Fehler tragen die molecularen Dampfspannungsverminderungen. Die Gefrierpunktsdepression der gleichen Normallösung beträgt aber 1,84°; ein Fehler von $\pm 0,0015^\circ$ macht hier nicht ganz 0,1 Proc. aus. Darum kann die Beobachtung der Gefriertemperatur auf rund zehnmal grössere Verdünnungen ausgedehnt werden.

Obwohl mir diese Berechnung bekannt war und ich von vornherein befürchten musste, dass den beabsichtigten Messungen durch die Temperaturungleichheit der Reservoirs eine Grenze gesetzt sei, glaubte ich doch die Beobachtungen ausführen zu sollen. Denn ein grosser Vorzug der eingeschlagenen Methode schien mir darin zu liegen, dass sie jede Fehlerquelle und damit das überhaupt Erreichbare erkennen lässt und schliesslich liessen sich trotz dieser Beschränkung die wichtigsten Fragen entscheiden.

6. Die Resultate lassen sich am besten an den molecularen Dampfspannungsverminderungen übersehen, wenn sie auch naturgemäss mit einem um so grösseren relativen Fehler behaftet sind, je verdünnter die beobachteten Lösungen waren.

Die Lösungen der Schwefelsäure zeigen eine deutliche Abnahme der molecularen Dampfspannungsverminderung mit der Verdünnung in dem Concentrationsintervall *n* bis 0,1 *n*; unterhalb dieser Verdünnung scheint wieder eine Zunahme einzutreten; indessen lässt sie sich aus den Dampfspannungsbeobachtungen allein nicht sicher constatiren, und ich würde die Zahlen überhaupt nicht mitgetheilt haben, wenn nicht die Gefrierpunktsbeobachtungen von Loomis¹⁾ und Ponsot²⁾ auch eine Zunahme der molecularen Gefrierpunktsverminderungen bei grösseren Verdünnungen als 0,1 *n* ergeben.

Bei CaCl_2 tritt dieselbe Gesetzmässigkeit auf, eine kräftige Abnahme der molecularen Verminderung mit wachsender Verdünnung, dann unterhalb 0,1 *n* eine Zunahme. Auch Hr. Loomis beobachtet bei 0,1 *n* ein Minimum der Gefrierpunkts-

1) Loomis, l. c.

2) Ponsot, l. c.

depression, und ebenso bei fast genau derselben Concentration Hr. Ponsot.

Weniger ausgesprochen sind die Erscheinungen bei NaCl; die moleculare Dampfspannungsverminderung ist zwischen n und $0,1n$ nahezu constant oder nur wenig abnehmend. Dasselbe beobachteten Hr. Ponsot und Loomis an den Gefrierpunkten. Ob bei $0,1n$ ein Minimum eintritt, ist aus den Dampfspannungsbeobachtungen nicht zu entscheiden. Hr. Loomis beobachtet unterhalb $0,1n$ wieder eine Zunahme der molecularen Gefrierpunktsdepression, Hr. Ponsot nicht.

Auch die Lösungen der Phosphorsäure zeigen eine mit der Verdünnung abnehmende moleculare Dampfspannungsverminderung. Auffallend ist ihre geringe Grösse; die Normallösung zeigt eine nur wenig grössere Dampfspannungsverminderung als die normale, bei der Concentration $0,1n$ wird der normale Werth erreicht. Auch Hr. Loomis beobachtet an der zuerst untersuchten Phosphorsäure dasselbe Verhalten, während die zweite von ihm benutzte Phosphorsäure etwas grössere Gefrierpunktsdepressionen ergibt.

Aus allen Beobachtungen folgt, dass im Concentrationsintervall n bis $0,1n$ nicht eine mit wachsender Verdünnung zunehmende moleculare Dampfspannungsverminderung beobachtet werden kann, aus welcher auf eine Zunahme der Dissociation im Sinne der Dissociationshypothese zu schliessen wäre, sondern gerade die entgegengesetzte Erscheinung.

Daraus folgt, dass im angegebenen Concentrationsbereiche die Dissociation, welche wir zur Erklärung der electrolytischen Leitung annehmen, für die Dampfspannungsverminderung nicht in gleicher Weise bestimmend ist, oder dass sich noch andere Einflüsse geltend machen, welche aus der erwarteten Zunahme der molecularen Dampfspannungsverminderung eine Abnahme machen.

Die an den Dampfspannungen gemachten Beobachtungen sind fast durchgängig mit den von Loomis und Ponsot an den Gefrierpunkten gemachten Erfahrungen in voller qualitativer Uebereinstimmung; ein genauer quantitativer Vergleich ist schwer durchführbar, da hierzu die Verdünnungswärmen, sowie die absoluten Beträge der Gefrierpunkts- und Dampf-

spannungsverminderungen in Betracht kämen und diese kaum sicher genug sind.

Da die hier beobachteten Lösungen der Electrolyte sich als noch nicht genug verdünnt erwiesen haben, um die erwartete zunehmende Dissociation hervortreten zu lassen, so hat es auch keine Berechtigung den Dissociationscoefficienten aus diesen Beobachtungen zu berechnen.

Die an Rohrzucker, Dextrose und Harnstoff erhaltenen Resultate zeigen durchgängig eine Abnahme der molecularen Dampfspannungsverminderungen mit abnehmender Concentration. Den gleichen Verlauf zeigen auch die Gefrierpunktsbeobachtungen von Ponsot an Zucker und von Loomis an Zucker und Harnstoff. In Bezug auf die Grösse der Gefrierpunktsdepression besteht allerdings zwischen beiden Beobachtern ein erheblicher Widerspruch, denn während Ponsot erst bei den äussersten Verdünnungen den normalen Werth der molecularen Gefrierpunktsdepression erreicht, sind die Werthe von Hrn. Loomis bei grossen Verdünnungen wesentlich niedriger als der normale. Wie es scheint, besteht also zwischen beiden Beobachtungsreihen ein constanter Fehler etwa infolge eines falschen Gradwerthes eines der Thermometer.¹⁾ Meine Beobachtungen sprechen für Loomis. Die moleculare Dampfspannungsverminderung ist bei der Normallösung des Zuckers etwas grösser als die normale, nimmt dann ab zu Werthen, die kleiner sind als die durch das Raoult'sche Gesetz gegebene normale. Bei Harnstoff sind sämmtliche Werthe wesentlich kleiner als der normale, auch hier in Uebereinstimmung mit Loomis, der durchgängig bei Harnstoff ebenfalls erheblich kleinere moleculare Gefrierpunktsdepressionen beobachtet. Die Lösungen der Dextrose stehen zwischen Zucker und Harnstoff.

Ogleich ich gegen die Beobachtungen an Zucker und Harnstoff gar keinen Verdacht hegte, um so weniger als die Beobachtungen von Loomis sie bestätigten und das gleiche Verhalten schon bei meinen früheren, nach gänzlich anderer

1) Man muss im Auge behalten, dass bei den sehr grossen Verdünnungen ein kleiner Fehler im Gradwerth eine grosse Aenderung der molecularen Depression bedingt.

calorimetrischer Methode ausgeführten Beobachtungen¹⁾ hervor-
getreten war, so schien es mir doch wichtig, diese Thatsache
über allen Zweifel sicher festzulegen. Der Apparat wurde
daher, da die Beobachtungen schon abgeschlossen waren, noch
einmal in Stand gesetzt, das Bad constanter Temperatur er-
neuert, frische Lösungen hergestellt, der Druckmesser II be-
nutzt. Dieser Druckmesser hatte bei den Beobachtungen der
Tabelle III dazu gedient, die Dampfspannungen concentrirter
Schwefelsäurelösungen sowohl unter sich, wie auch gegen reines
Wasser zu vergleichen und diese Beobachtungen hatten sich
in vollständiger Uebereinstimmung mit den schon früher²⁾
ausgeführten Beobachtungen erwiesen. Der Druckmesser II
hatte allerdings nur die halbe Empfindlichkeit, dagegen ist der
absolute Betrag der Ueberdrucke sicherer als die mit Druck-
messer I beobachteten, weil er sich nur auf die durch Tab. IIIa
ermittelte Empfindlichkeit des Druckmessers II stützt, und
nicht die relative Empfindlichkeit I:II in die Rechnung ein-
geht, welche ja doch immerhin einen gewissen constanten
Fehler verursachen kann. Der aus der wahrscheinlichen Tem-
peraturungleichheit der Reservoirs herrührende Fehler ist
naturgemäss derselbe, denn er ist in der starken Aenderung
der Dampfspannung mit der Temperatur begründet. Die er-
haltenen Resultate sind in Tabelle IV zusammengestellt; sie
zeigen im wesentlichen dasselbe, wie die Resultate der
Tabellen I e) und g). Auch hier hat die Normallösung des
Zuckers eine grössere Dampfspannungsverminderung, als die
normale 0,0832 mm Hg; mit zunehmender Verdünnung nimmt
die moleculare Verminderung ab zu kleineren Werthen, als die
normale und ebenso zeigt Harnstoff nur wesentlich kleinere
Werthe. Die entsprechenden Beobachtungen von Loomis
haben namentlich von Hrn. M. Wildermann Anfechtungen
erfahren, die Hr. Loomis in einer Entgegnung³⁾ abwehrt.
Ich hoffe, dass nach dem hier vorliegenden Beobachtungs-
material die Thatsache nicht bestritten werden kann, dass
vielleicht allgemein, jedenfalls aber bei Zucker, Dextrose und

1) Dieterici, Wied. Ann. **42**. p. 513—536. 1891.

2) Dieterici, l. c.

3) Loomis, Wied. Ann. **57**. p. 521—532. 1896.

Harnstoff die nach dem Raoult'schen Gesetz geforderte normale Dampfdruckverminderung nicht eintritt, sondern im allgemeinen mit zunehmenden Verdünnungen kleinere Werthe und zwar wie es scheint um so kleinere, je geringer das Moleculargewicht des gelösten Körpers ist.

Hr. Wildermann hat allerdings Recht, wenn er anführt, dass die Erklärung dieser Thatsache complicirte Hilfsannahmen wie Aneinanderlagerung von mehreren Molecülen zu einer nöthig mache; indessen sind solche Hilfsannahmen nur dann nöthig, wenn man die Thatsachen nicht so nimmt, wie sie sind. Denn Raoult hat seine Gesetze der Dampfspannungs- und Gefrierpunktsdepression durchaus nicht als absolut streng gültige Naturgesetze aufgestellt, sondern als nahezu zutreffende Erfahrungssätze, welche für die Zwecke der Moleculargewichtsbestimmung genau genug sind. Beide Formen seiner Gesetze über die Dampfspannungsverminderung, sowohl die erste

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = c \cdot \frac{S}{W}$$

wie auch die zweite

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = c \cdot \frac{S}{W + S},$$

worin S und W die Zahl der gelösten bezüglich der lösenden Molecüle bedeutet und $p_w - p_s / p_w$ die relative Dampfspannungsverminderung ist, enthalten noch die Constante c , welche nach Raoult nur näherungsweise für die Nichtelectrolyte gleich Eins ist. Wie es scheint, ist diese Constante nicht völlig unabhängig von der Natur des gelösten und des lösenden Stoffes, sondern in geringem Maasse von ihr abhängig.

Wie schon vorn bemerkt, war für die Ausführung der hier beschriebenen Beobachtungen noch das Bestreben bestimmend, für die Ausbildung einer kinetischen Theorie der Dampfdruckverminderung durch gelöste Körper experimentelles Material zu gewinnen. Denn eine solche Theorie muss der Erfahrung nachgebildet sein, und deshalb muss man wissen,

ob, bezüglich innerhalb welcher Concentrationen bei Electrolyten mit einem veränderlichen Dissociationsfactor zu rechnen ist und zweitens, ob bei Nichtelectrolyten die Gleichungen so zu gestalten sind, dass sie keine specifische Constante der gelösten Körper enthalten.

Hannover, Kgl. techn. Hochschule.

(Eingegangen 7. October 1897.)