

178. J. Traube: Kryoskopische Mittheilungen.

(Eingegangen am 30. März).

In den »Compt. rend. 114, 218, 1892« weist F. M. Raoult auf die Fehler hin, welche den bisher befolgten Methoden zur Bestimmung des Gefrierpunkts anhaften, und beschreibt eine neue Methode, welche zu dem Ergebniss führt, dass das mit der Dissociationshypothese unvereinbare Anwachsen der Moleculardepression bei verdünnten Rohrzuckerlösungen jedenfalls in regelmässiger Weise stattfindet, dagegen die Werthe der Depression ganz wesentlich geringer sind, als auf Grund der bisherigen Versuche.

Es wird nicht überflüssig sein, hier kurz über die Ergebnisse der auch von mir im Laufe der letzten Monate ausgeführten Versuche zu berichten, indem ich gleich vorausschicken möchte, dass dieselben, obwohl unabhängig von denen Raoult's ausgeführt, zu ganz den nämlichen Resultaten führten.

Sucht man bei einer Zimmertemperatur von 15 bis 20°, im offenen Becherglase nach der gewöhnlich befolgten Methode den Gefrierpunkt des Wassers zu bestimmen, so beobachtet man stets, bei beständigem Rühren, ein Ansteigen desselben mit der Zeit, etwa in folgender Weise.

Beobachtungszeit:			Celsiusgrade:
Nach	1	Minuten	0
»	3	»	0.01
»	5	»	0.02
»	8—10	»	0.025
»	10—15	»	0.030
»	20	»	0.030
»	40	»	0.030
»	60	»	0.030

Dieses Ansteigen erfolgt, unabhängig von der Wahl des Thermometers, von der Temperatur der Kältemischung, oder von einer etwaigen Ueberkühlung der Gefrierflüssigkeit.

Ich hatte daher den nach etwa 15 Minuten erreichten Stand des Thermometers als Nullpunkt meinen bisherigen Versuchsergebnissen zu Grunde gelegt, während die Hrn. Arrhenius und Eykman die Ablesung nach kürzester Zeit vornahmen, wozu dieselben zweifellos bei der auch von ihnen bisher befolgten Methode nicht berechtigt waren.

Es war mir jedoch leider bei meinen früheren, im Laufe der Sommermonate ausgeführten Versuchen nicht möglich gewesen, vergleichende Nullpunktsbestimmungen mit reinem Schnee auszuführen. Solche vor Kurzem verschiedentlich ausgeführte Bestimmungen führten mich zu dem Ergebniss, dass der wahre Nullpunkt stets um 0.015 bis 0.02° tiefer liegen müsse, als der constante Endwerth, welcher sich

nach der kryoskopischen Methode ergab. Hiernach lag die Vermuthung nahe, dass die Form, in welcher sich das Eis bei Wasser und theilweise auch verdünnten Lösungen an den Glaswänden (als compacter Eiscylinder) ausschied, einen Fehler in der Nullpunktsbestimmung verursachte. Die Mischung von Eis und Wasser genügte nicht um, selbst bei kräftigem Rühren, den Einfluss der Zimmertemperatur völlig aufzuheben.

Meine zahlreichen Versuche, bei einer Zimmertemperatur von 0 bis 3° ausgeführt, bestätigten alsdann diese Annahme im vollen Maasse.

Es ist daher für genaue kryoskopische Messungen die Forderung zu stellen, dass die Versuche stets bei einer Zimmertemperatur von höchstens 5° über den Gefrierpunkt der Flüssigkeit ausgeführt werden; in diesem Falle erreicht man leicht eine Genauigkeit bis auf 0.002° , vorausgesetzt, dass man in Bezug auf die Temperatur der Kältemischung und den Grad der Ueberkühlung bei vergleichenden Versuchen immer unter analogen Umständen arbeitet (vergl. auch Raoult loc. cit.).

Um ein Kriterium zu haben, ob im gegebenen Falle ein Einfluss der Zimmertemperatur vorhanden, hört man eine Zeit lang auf zu rühren, und beginnt dann von neuem. Wenn genügend Eis vorhanden, oder die Zimmertemperatur entsprechend niedrig war, so wird der Stand des Quecksilberfadens weder in der Zwischenzeit noch bei wiederbeginnendem Rühren eine Aenderung erfahren.

Ist man bei den Versuchen auf höhere Zimmertemperaturen angewiesen, so erweist sich die neuere Methode von Raoult, — das Rühren in horizontaler Richtung mittelst einer locker an das Thermometergefäss befestigten Spirale aus Platin- oder Silbernetz zu bewirken, — vortrefflich. Das Rühren geschieht hier zweckmässig mit Hilfe einer Raabe'schen Turbine, doch ist stets darauf zu achten, dass nach beendetem Versuche genügend Eiskristalle sich innerhalb des Metallnetzes vorfinden.

Meine bisherigen Versuchsergebnisse bedürfen hiernach, soweit es sich um die verdünntesten Lösungen handelt, einer wesentlichen Aenderung; dieselben stehen nunmehr auch mit denen Pickering's in besserem Einklang als bisher. An den Schlüssen in Bezug auf die Hypothese der elektrolytischen Dissociation wird nichts geändert; auch die Anhänger der Theorie werden sich wohl entschliessen müssen, ein Anwachsen des osmotischen Drucks in grossen Verdünnungen anzunehmen, da das Verhalten der Nichtleiter in elektrolytischer Hinsicht zeigt, dass auch nach dieser Richtung keine scharfe Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtleitern besteht.

Berlin. Technische Hochschule.
