

232. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 25. April.)

III. Theil. Calciumchlorid und Calciumnitrat.

Die Untersuchung von Lösungen dieser beiden Salze, welche genau in der in den früheren Mittheilungen¹⁾ beschriebenen Weise ausgeführt wurde, ist lediglich in der Absicht unternommen worden, um das Vorhandensein von Krümmungswechseln festzustellen. Unglücklicherweise existiren, so weit meine Kenntnisse reichen, keine Bestimmungen über die elektrischen Leitfähigkeiten dieser Lösungen, welche hinreichend ausgedehnt wären, um eine genaue Berechnung der Gefrierpunkte gemäss der Dissociationstheorie zu gestatten, doch sind die drei Beispiele, welche ich bereits erforscht habe, wahrscheinlich hinreichend, um zu zeigen, dass solche berechneten Werthe keineswegs innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten Resultaten übereinstimmen. Obgleich jedoch bei den beiden hier untersuchten Substanzen die berechneten Werthe nicht ermittelt werden können, so lässt sich doch mit einem ziemlich hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass dieselben beim Calciumchlorid sicherlich nicht mit den beobachteten Werthen übereinstimmen würden, denn in dem grössten Theil der Reihe wächst die beobachtete Moleculardepression mit der Stärke der Lösung, während die Dissociation und folglich auch die Werthe für die berechnete Moleculardepression mit wachsender Stärke der Lösung abnehmen müssen.

Calciumchlorid.

Wenn man die Resultate nach der Molecularzusammensetzung aufzeichnet, so bilden dieselben eine in langsam wachsendem Verhältniss nach unten geneigte Curve bis zu einer Depression von ungefähr 0.075° , darauf wird die Krümmung weniger markirt, bis die Depression einen Werth von ungefähr 1.1° erreicht hat, hierauf wird sie wiederum markirter. Wie beim Kupfersulfat kann man auch hier vom Nullpunkt aus eine gerade Linie ziehen, welche die experimentelle Figur an zwei Punkten schneidet, wie man aus den in Columne X von Tabelle I wiedergegebenen Werthen ersieht, obgleich die Intensität der Krümmung beträchtlich geringer ist als beim Kupfersulfat. Es scheint jedoch, dass bei den schwächeren Lösungen eine beträchtliche Zahl von ziemlich grossen Fehlern vorhanden ist, und diese zerstören die Regelmässigkeit der Resultate.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1099, 1314.

Die Moleculardepression für verschiedene Concentrationen ist die folgende:

Moleküle auf 100H ₂ O	Depression	Moleculardepression
0.01	0.0268 ⁰	2.68 ⁰
0.02	0.0573 ⁰	2.87 ⁰
0.03	0.0863 ⁰	2.88 ⁰
0.05	0.1403 ⁰	2.806 ⁰
0.10	0.2727 ⁰	2.727 ⁰
0.25	0.6714 ⁰	2.686 ⁰
0.40	1.0829 ⁰	2.707 ⁰
0.55	1.5102 ⁰	2.746 ⁰

Die Werthe zeigen, dass anfangs ein geringes Anwachsen mit der Stärke der Lösung stattfindet (während nach der Dissociationstheorie das Umgekehrte der Fall sein sollte), darauf folgt eine Verringerung und dann ein abermaliges Anwachsen.

Die Linie, welche durch die Resultate gebildet wird, scheint sich am besten deuten zu lassen durch die Annahme von der Existenz zweier Knicke bei ungefähr 0.4 und 2.4 pCt., und wenn man die Zeichnung in Uebereinstimmung mit dieser Anschauung ausführt (Columnne IX), so fällt der Fehler der Zeichnung genau mit dem Versuchsfehler (1.03 : 1) zusammen, welcher im vorliegenden Falle etwas grösser ist als bei den früher untersuchten Lösungen.

Die genaue Gestalt der ersten dieser Curven, aus welchen die Figur zusammengesetzt ist, ist etwas unsicher, denn, wie man aus Columnne IX ersieht, liegen fünf von den ersten sechs Punkten entschieden über der Curve, während vier von den folgenden sechs unter derselben liegen; aber die Fehler in dieser Region scheinen zu beträchtlich zu sein, um die Ausführung irgend einer weiteren Analyse zu gestatten. Der zweite Knick — der bei 2.4 pCt. liegt — ist nicht scharf markirt, und die Auslöschung desselben durch Anwendung einer wellenförmigen Curve bewirkt kein sehr beträchtliches Anwachsen des Fehlers der Zeichnung; derselbe wächst in diesem Falle nur auf das 1.22 fache des experimentellen Fehlers (Col. VIII). Das Vorhandensein des ersten Knickes jedoch, welcher bei ungefähr 0.4 pCt. liegt, scheint ziemlich sicher zu sein, denn bei dem Versuch, sowohl diesen als auch den bei 2.4 pCt. liegenden auszulöschen und so die ganze Figur in einer einzigen Curve zu zeichnen, zeigt es sich, dass der Fehler der Zeichnung 7.4 mal grösser wird, als er sein sollte (Columnne VI). Columnne VII zeigt eine andere Auffassung der Eincurvenzeichnung, in welcher die Summen der positiven und negativen Fehler mehr angenähert gleich gemacht sind, dadurch wird aber statt einer Verminderung des Gesamtfehlers der Zeichnung eine Vergrösserung desselben auf das 10.3 fache des experimentellen Fehlers bewirkt.

Tabelle I. Gefrierpunktsdepression
 Mittlerer experimenteller
 $\text{CaCl}_2 =$

I.	II.	III.	IV.	V.
Procente CaCl_2 p	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter m	Specificsches Gewicht	Depression
0.0099	0.0016	0.0010	1.0002	0.0040
0.0199	0.0032	0.0018	1.0003	0.0081
0.0300	0.0049	0.0027	1.0003	0.0138
0.0401	0.0065	0.0036	1.0005	0.0178
0.0598	0.0097	0.0054	1.0007	0.0270
0.0798	0.0130	0.0072	1.0008	0.0335
0.1003	0.0163	0.0091	1.0010	0.0467
0.1485	0.0241	0.0134	1.0015	0.0703
0.1998	0.0325	0.0181	1.0019	0.0929
0.2501	0.0407	0.0227	1.0023	0.1123
0.2992	0.0487	0.0271	1.0027	0.1387
0.3972	0.0647	0.0360	1.0035	0.1777
0.5017	0.0818	0.0455	1.0043	0.2252
0.6010	0.0981	0.0546	1.0051	0.2668
0.7994	0.1308	0.0727	1.0068	0.3578
0.9997	0.1636	0.0910	1.0085	0.4395
1.1999	0.1971	0.1100	1.0103	0.5302
1.4038	0.2311	0.1284	1.0120	0.6203
1.5923	0.2626	0.1459	1.0136	0.7066
1.7910	0.2960	0.1643	1.0152	0.7974
2.0019	0.3316	0.1840	1.0170	0.8934
2.1979	0.3648	0.2023	1.0187	0.9825
2.4000	0.3991	0.2213	1.0204	1.0804
2.7984	0.4337	0.2589	1.0237	1.2731
3.0004	0.4673	0.2780	1.0253	1.3737
3.1972	0.5021	0.2968	1.0270	1.4718
3.4124	0.5361	0.3176	1.0290	1.5789

Summe

e =

 $e_3 =$

E =

Relativer Fehler =

des Wassers durch Calciumchlorid.

Fehler = 0.00106°.

110.65.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:				Depression — 0.45 p
Eine Curve	Eine Curve	Zwei Curven	Drei Curven	
— 0.0008	— 0.0008	— 0.0010	— 0.0010	— 0.0005
— 0.0011	— 0.0011	— 0.0014	— 0.0014	— 0.0011
+ 0.0001	+ 0.0002	0	0	+ 0.0003
— 0.0005	— 0.0005	— 0.0012	— 0.0012	— 0.0003
— 0.0002	— 0.0001	— 0.0008	— 0.0008	+ 0.0001
— 0.0027	— 0.0028	— 0.0032	— 0.0032	— 0.0024
+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0015
+ 0.0028	+ 0.0030	+ 0.0019	+ 0.0019	+ 0.0034
+ 0.0024	+ 0.0026	+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0030
— 0.0008	— 0.0008	— 0.0020	— 0.0020	— 0.0003
+ 0.0036	— 0.0036	+ 0.0022	+ 0.0022	+ 0.0041
— 0.0011	— 0.0010	— 0.0022	— 0.0022	— 0.0009
— 0.0003	0	— 0.0003	0	— 0.0006
— 0.0026	— 0.0022	— 0.0013	— 0.0013	— 0.0036
+ 0.0003	+ 0.0010	+ 0.0037	+ 0.0035	— 0.0022
— 0.0054	— 0.0045	— 0.0012	— 0.0018	— 0.0096
— 0.0043	— 0.0026	+ 0.0002	— 0.0002	— 0.0098
— 0.0046	— 0.0024	— 0.0009	— 0.0012	— 0.0114
— 0.0023	+ 0.0009	+ 0.0005	+ 0.0003	— 0.0100
— 0.0007	+ 0.0030	+ 0.0010	+ 0.0008	— 0.0085
— 0.0006	+ 0.0036	— 0.0004	— 0.0004	— 0.0075
— 0.0017	+ 0.0026	— 0.0026	— 0.0025	— 0.0066
+ 0.0014	+ 0.0060	— 0.0007	0	+ 0.0004
+ 0.0020	+ 0.0060	+ 0.0002	— 0.0003	+ 0.0138
— 0.0008	+ 0.0042	+ 0.0002	+ 0.0001	+ 0.0235
— 0.0048	+ 0.0005	— 0.0005	+ 0.0006	+ 0.0332
— 0.0120	— 0.0062	— 0.0024	— 0.0003	+ 0.0433
{ — 0.0473	— 0.0279	— 0.0221	— 0.0192	
{ + 0.0138	+ 0.0348	+ 0.0114	+ 0.0102	
0.00226	0.00232	0.00124	0.00109	
3.46	4.65	1.04	1	
0.00780	0.01083	0.00129	0.00109	
7.4	10.3	1.22	1.03	

Calciumnitrat.

Der allgemeine Charakter der bei diesem Salz erhaltenen Resultate ist in den meisten Beziehungen das Gegentheil von dem, was beim Calciumchlorid gefunden wurde. Wenn man die Werthe entweder nach der molecularen oder nach der Volumzusammensetzung aufzeichnet, so bilden sie eine gekrümmte Linie, welche schwach aufwärts geneigt ist, während beim Chlorid die allgemeine Neigung eine nach unten gerichtete war. Die Aufzeichnung nach der Volumzusammensetzung illustriert diese Thatsache am besten. Die Aufzeichnung nach der procentischen Zusammensetzung liefert eine Linie, welche sich zuerst langsam nach oben neigt, dann auf eine beträchtliche Strecke hin nur wenig von einer geraden Linie abweicht und darauf plötzlich sich schwach nach unten neigt.

Im Folgenden sind einige von den Werthen für die Moleculardepression angeführt. Es zeigt sich hier ein geringes Anwachsen mit der Stärke der Lösung, so lange dieselbe sehr schwach ist; doch möchte ich in dem vorliegenden Falle nicht soviel Gewicht auf dieses Anwachsen legen, da es sich nur bis zu einer Totaldepression von 0.06° erstreckt; die 6 oder 7 Punkte, welche diesen Theil der Figur bilden, befinden sich jedoch in betreff dieses Anzeichens in voller Uebereinstimmung.

Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression	Moleculardepression
0.005	0.0124 ⁰	2.48 ⁰
0.01	0.0270 ⁰	2.70 ⁰
0.02	0.0551 ⁰	2.76 ⁰
0.03	0.0811 ⁰	2.70 ⁰
0.05	0.1333 ⁰	2.666 ⁰
0.10	0.2623 ⁰	2.623 ⁰
0.25	0.6269 ⁰	2.508 ⁰
0.45	0.9897 ⁰	2.474 ⁰
0.55	1.3495 ⁰	2.454 ⁰

Bei der Prüfung mit einem biegsamen Draht zeigt es sich, dass zwei ziemlich gut markirte Knicke bei 1.4 und 3.8 pCt. vorhanden zu sein scheinen, obgleich über diesen Punkt hinaus die Bestimmungen zu spärlich sind, um die Lage des letzterwähnten Knickes mit zufriedenstellender Sicherheit bestimmen zu können.

Im Gegensatz zum Calciumchlorid scheint bei dem vorliegenden Beispiel der experimentelle Fehler aussergewöhnlich gering zu sein, nämlich 0.00063° , und die Dreicurvenzeichnung liefert einen mittleren scheinbaren Fehler, welcher noch etwas geringer ist als dieser, nämlich 0.00055° (Columnne VI), obgleich die Differenz nicht gross genug ist, als dass man berechtigt wäre, die Uebereinstimmung anders denn

als eine sehr zufriedenstellende zu bezeichnen. Wie ich oben erwähnte, zeigen die wenigen ersten Punkte in der Reihe eine aussergewöhnlich geringe Depression, und es ist vielleicht noch ein anderer Knick in dieser Region vorhanden, derselbe würde sich aber an der Stelle eines sehr niedrigen Procentgehaltes — etwa 0.1 — befinden, und über diesen Punkt hinaus sind zu wenige Bestimmungen vorhanden, als dass man mit Sicherheit eine Bestimmung betreffs dieses Knickes machen könnte. Der scheinbare Fehler der Zeichnung wird durch die Darstellung eines Knickes an dieser Stelle nicht merklich beeinflusst in Folge der geringen Zahl der jenseits derselben vorhandenen Punkte.

Wenn man eine Zeichnung ausführt, welche den Knick bei 3.8 pCt. überbrückt — und zwar muss man zu diesem Zwecke eine wellenförmige Curve anwenden — so wächst der scheinbare Fehler beträchtlich, nämlich auf das 2.33 fache des experimentellen Fehlers (Columnne VIII); und noch weniger möglich erscheint es, den Knick bei 1.4 pCt. zu überbrücken, denn der Fehler der wellenförmigen Curve, welche zu diesem Zweck angewandt werden muss, ist sogar 13 Mal so gross wie der experimentelle Fehler (Columnne IX), während ein Versuch beide Knicke zu überbrücken und die ganze Figur als eine Curve darzustellen, eine Zeichnung ergibt, deren Fehler 25 Mal so gross ist, als er sein sollte. Solche Zeichnungen sind daher unzulässig und das Vorhandensein von zwei Knicken lässt sich nicht übersehen.

(Tabelle II siehe Seite 1596 und 1597.)

Bei dieser Gelegenheit will ich die Methode beschreiben, nach welcher ich in meiner neulichen Arbeit jenen constanten Fehler bei den beobachteten Gefrierpunkten abgeschätzt habe, welcher eine Folge davon ist, dass in dem Moment, wo die Beobachtung angestellt wird, nothwendiger Weise sich schon eine gewisse Menge Eis aus der Lösung abgeschieden haben muss, wodurch dieselbe stärker wird als sie sein sollte. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass das Vorhandensein oder die Grösse dieses Fehlers die obigen Schlüsse nicht im geringsten verändern kann.

Der Gefrierpunkt einer ausgewählten Lösung wurde zuerst nach der »Krystallisationsmethode« (derjenigen, welche bei den oben beschriebenen Bestimmungen angewandt wurde) bestimmt und darauf nochmals nach der »Auflösungsmethode« ermittelt, eine Methode, welche darin besteht, dass man die Temperatur bestimmt, bei welcher das Eis in der theilweise gefrorenen Lösung geschmolzen ist, wenn man dieselbe allmählich erhitzt, wobei die Schnelligkeit des Steigens der Temperatur vor und nach dem Schmelzen gemessen wird¹⁾. Diese letztere

¹⁾ Chem. Soc. Trans. 1890, 335.

Tabelle II. Gefrierpunktsdepression

Experimenteller Fehler

 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

I.	II.	III.	IV.	V.
Procente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ p.	Moleküle auf 100 H_2O	Moleküle im Liter m	Depression Grad	Specifiches Gewicht
0.0090	0.0011	0.0006	0.0023	1.0001
0.0199	0.0022	0.0012	0.0050	1.0001
0.0399	0.0044	0.0024	0.0112	1.0004
0.0597	0.0066	0.0030	0.0172	1.0006
0.0799	0.0088	0.0049	0.0241	1.0008
0.0998	0.0110	0.0061	0.0303	1.0009
0.1484	0.0156	0.0091	0.0449	1.0013
0.1974	0.0217	0.0121	0.0583	1.0017
0.2496	0.0257	0.0153	0.0745	1.0020
0.2980	0.0328	0.0182	0.0883	1.0024
0.3460	0.0381	0.0212	0.1034	1.0028
0.3969	0.0437	0.0243	0.1179	1.0031
0.4488	0.0495	0.0275	0.1320	1.0035
0.4968	0.0548	0.0305	0.1465	1.0038
0.5976	0.0660	0.0367	0.1744	1.0047
0.6942	0.0767	0.0426	0.2036	1.0053
0.7954	0.0880	0.0489	0.2324	1.0062
0.8989	0.0995	0.0553	0.2613	1.0070
0.9973	0.1105	0.0614	0.2890	1.0077
1.1901	0.1321	0.0734	0.3418	1.0091
1.3844	0.1540	0.0855	0.3954	1.0106
1.5873	0.1770	0.0982	0.4494	1.0122
1.7841	0.1993	0.1105	0.5050	1.0137
1.9985	0.2237	0.1240	0.5638	1.0153
2.1923	0.2459	0.1362	0.6180	1.0167
2.3915	0.2688	0.1488	0.6764	1.0182
2.5935	0.2921	0.1615	0.7299	1.0198
2.7870	0.3146	0.1739	0.7848	1.0213
2.9795	0.3369	0.1862	0.8359	1.0228
3.1851	0.3610	0.1993	0.8944	1.0243
3.3848	0.3844	0.2121	0.9512	1.0258
3.5865	0.4080	0.2251	1.0064	1.0274
3.7977	0.4331	0.2395	1.0648	1.0291
4.1469	0.4789	0.2637	1.1663	1.0320
4.4017	0.5052	0.2779	1.2394	1.0336
4.5952	0.5285	0.2906	1.2965	1.0352
4.7931	0.5524	1.3036	1.3500	1.0367
4.9901	0.5763	0.3165	1.4044	1.0383

Summe

 $e_1 =$ $e_3 =$ $E =$

Relativer Fehler =

des Wassers durch Calciumnitrat.

= 0.00063°.

= 163.76.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:				Depression — 0.29 p
Drei Curven	Zwei Curven	Eine Curve	Eine Curve bis 3.8 pCt.	
— 0.0007	— 0.0007	— 0.0007	— 0.0007	— 0.0006
— 0.0012	— 0.0012	— 0.0013	— 0.0012	— 0.0012
— 0.0008	— 0.0008	— 0.0011	— 0.0008	— 0.0004
— 0.0006	— 0.0006	— 0.0008	— 0.0006	— 0.0001
+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0011
+ 0.0002	+ 0.0002	+ 0.0002	+ 0.0001	+ 0.0014
+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0002	+ 0.0019
— 0.0009	— 0.0009	— 0.0009	— 0.0006	+ 0.0011
0	0	0	+ 0.0003	+ 0.0021
— 0.0002	— 0.0002	— 0.0002	0	+ 0.0019
— 0.0001	— 0.0001	0	+ 0.0003	+ 0.0023
— 0.0005	— 0.0005	— 0.0006	— 0.0001	+ 0.0018
— 0.0004	— 0.0004	— 0.0005	0	+ 0.0019
0	0	0	+ 0.0006	+ 0.0024
— 0.0010	— 0.0010	— 0.0012	— 0.0003	+ 0.0011
+ 0.0006	+ 0.0006	+ 0.0004	+ 0.0012	+ 0.0023
+ 0.0007	+ 0.0007	+ 0.0003	+ 0.0012	+ 0.0017
— 0.0003	— 0.0003	— 0.0008	+ 0.0001	— 0.0004
+ 0.0009	+ 0.0009	+ 0.0002	+ 0.0011	— 0.0002
— 0.0009	— 0.0009	— 0.0017	— 0.0011	— 0.0043
+ 0.0001	+ 0.0001	— 0.0011	— 0.0004	— 0.0061
— 0.0003	+ 0.0016	— 0.0032	— 0.0025	— 0.0109
+ 0.0007	+ 0.0003	— 0.0016	— 0.0012	— 0.0124
— 0.0007	— 0.0003	— 0.0017	— 0.0014	— 0.0158
— 0.0003	+ 0.0002	— 0.0006	— 0.0003	— 0.0178
+ 0.0026	+ 0.0036	+ 0.0031	+ 0.0038	— 0.0171
— 0.0001	+ 0.0004	+ 0.0013	+ 0.0014	— 0.0222
— 0.0008	+ 0.0013	+ 0.0030	+ 0.0024	— 0.0234
+ 0.0017	+ 0.0002	+ 0.0044	+ 0.0033	— 0.0252
— 0.0003	— 0.0003	+ 0.0030	+ 0.0009	— 0.0293
+ 0.0003	+ 0.0001	+ 0.0040	+ 0.0007	— 0.0304
— 0.0002	— 0.0012	+ 0.0030	— 0.0015	— 0.0334
— 0.0010				
+ 0.0002	— 0.0008	+ 0.0015	— 0.0043	— 0.0365
— 0.0002	— 0.0002	+ 0.0031		— 0.0363
— 0.0004	+ 0.0004	+ 0.0017		— 0.0371
+ 0.0017	+ 0.0024	+ 0.0016		— 0.0361
0	— 0.0006	— 0.0040		— 0.0400
— 0.0003	— 0.0023	— 0.0091		— 0.0427
— 0.0112	— 0.0153	— 0.0303	— 0.0176	
+ 0.0103	+ 0.0136	+ 0.0314	+ 0.0179	
0.00055	0.00076	0.00163	0.00176	
1	1.94	9.8	4.6	
0.00055	0.00147	0.01597	0.00810	
0.87	2.33	25.3	12.9	

Methode ergibt den wahren Schmelz- oder Gefrierpunkt, und sie liefert daher ein Mittel, um die durch die Krystallisationsmethode erhaltenen Resultate zu corrigiren. Es ist jedoch schwierig, diese Methode bei schwachen Lösungen anzuwenden, in Fällen, wo man Thermometer mit einer Gesamtskala von nur 3° oder 4° benutzen muss und wo die Differenzen zwischen wiederholten Beobachtungen bis zu 0.01° betragen können, ein grosser Werth, wenn die Differenzen der nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate, welche man zu messen hat, nur höchstens 0.05° betragen. In solchen Fällen sollte das grosse Wasserbad, in welches die theilweise gefrorene Lösung eingetaucht wird, nicht mehr als etwa 3° wärmer sein als die Lösung.

Tabelle III enthält die Resultate, welche mit verschiedenen Lösungen mehrerer Substanzen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhalten worden sind. Die Bestimmungen mit schwachen Lösungen werden ergänzt durch andere mit stärkeren Lösungen, für welche weniger empfindliche Thermometer angewendet werden mussten. Bei Benzol- und Essigsäurelösungen sind die Resultate für die beiden Lösungsmittel und auch für alle Concentrationen der Lösungen innerhalb der Grenzen des Versuchsfehlers constant, bei wässrigen Lösungen dagegen erhalten wir nur bei verhältnissmässig hohen Concentrationen gleiche und constante Werthe; bei schwächeren wässrigen Lösungen sind die Differenzen grösser, und sie wachsen mit der Verdünnung. Ich glaube, dass dies von Fehlern herrührt, welche der Krystallisationsmethode anhaften, wenn man dieselbe bei verdünnten wässrigen Lösungen anwendet. Das Wasser krystallisirt aus solchen Lösungen in verhältnissmässig grossen Krystallen oder Massen und wird in Folge dessen nicht genügend durch die Flüssigkeit hin vertheilt, um diese zu verhindern, bei steigender Temperatur stets etwas überhitzt zu sein. Die Folge davon ist, dass man einen zu hohen Werth für den beobachteten Gefrierpunkt oder richtiger Schmelzpunkt erhält. Die Thatsache, dass die Correction bei Lösungen mit niedrigeren Gefrierpunkten (-4° bis -9°), aus welchen sich das Eis in kleinen Krystallen abscheidet, constant wird, unterstützt diese Anschauung; und wirklich lässt sich die Thatsache, dass man Wasser auf eine Temperatur erhitzen kann, welche höher ist als die des damit in Berührung befindlichen Eises, wenn dieses Eis nicht in sehr kleinen Partikelchen krystallisirt ist, durch die einfachsten Versuche beweisen. Die hohe specifische Wärme des Wassers und die grosse latente Wärme des Eises macht diese Substanz besonders dazu geeignet, eine solche Erscheinung anschaulich zu machen. Ich habe daher das allgemeine Mittel derjenigen Werthe genommen, welche mit einem Stern bezeichnet sind; dasselbe ergibt sich zu 3.4 pCt. von der Gesamtpression, und es ist das derjenige Werth, welchen ich von allen nach der »Krystallisationsmethode« erhaltenen Werthen abgezogen habe.

Tabelle III.

Bestimmung des Fehlers der Gefrierpunktserniedrigung,
gemessen durch die Krystallisationsmethode.

Untersuchte Lösung	Depression gemessen durch die		Differenz			
	Auflösungs- methode	Krystalli- sations- methode	Wirkliche	in Procenten der durch die Krystalli- sationsmethode er- haltenen Werthe.		
Zuckerhaltiges Wasser	0.2600 ^o 0.2681	0.2641 ^o	0.3121 ^o	0.0450 ^o	14.4	
	0.5419 0.5407					0.5413
	0.8258 0.8386 0.8371	0.8338	0.9055	0.0717	7.92	
	1.1868 1.1865					1.1866
	Chlornatrium- haltiges Wasser	0.4965 0.4854	0.4910	0.5482	0.0572	10.4
0.8797		0.9510				
1.2429 1.2435		1.2432	1.3048	0.0616	4.7	
4.455 4.455						4.638
9.303 9.278		9.291	9.672	0.319	3.93	
Phenolhaltiges Benzol	0.6203	0.6416	0.0213'	3.3	3.16	
	1.1559	1.1903	0.0344	2.9		
	1.7275	1.7863	0.0588	3.3		
Naphtalin- haltiges Benzol	0.6748 0.6756	0.6752	0.6939	0.0187	2.7	
	0.6399 0.6180					0.6439
	1.1416 1.1422 1.1468	1.1435	1.2010	0.0575	4.8	
	1.7434 1.7323					1.7379
						4.06
Wasserhaltige Essigsäure	0.0990	0.1018	0.0028	2.70	2.98*	
	0.9732 0.9844	0.9788	1.0218	0.0430		4.21
	5.211					
	9.684 9.734	9.709	9.963	0.254		2.55

Allgemeines Mittel 3.44