

107. Harry C. Jones: Zur Bestimmung des Gefrierpunktes  
sehr verdünnter Salz-Lösungen.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Gegenüber den sehr zahlreichen Experimental-Untersuchungen über den Gefrierpunkt von Lösungen, die in jüngster Zeit in den Berichten veröffentlicht worden sind, erscheint ein kurzer Bericht über eine verbesserte Methode solcher Bestimmungen, sowie einige Angaben über erzielte Resultate an dieser Stelle sehr erwünscht.

Die Untersuchung wurde in erster Linie zu dem Ende unternommen, die Methode der Gefrierpunkts-Bestimmung so zu verbessern, dass sie mit durchaus hinlänglicher Genauigkeit auch auf verdünnte Lösungen Anwendung finden könnte. In diesem Falle würde es sich dann um eine Methode handeln, die sehr geeignet wäre, den Dissoziations-Grad von Salz-Lösungen von wechselnder Concentration zu bestimmen, zugleich aber auch das Fallen der Dissociation mit steigender Concentration, und aus diesen Daten liessen sich wiederum wohlcharakterisirte Curven gewinnen, die das Verhältniss von Lösungs-Concentration und Gefrierpunkts-Erniedrigung zum Ausdruck bringen.

Ein vorläufiger Bericht über den zu diesem Ende zur Verwendung gelangten Apparat und die angewandte Methode ist bereits von mir veröffentlicht<sup>1)</sup>, und eine ausführlichere Beschreibung des Untersuchungsverfahrens mit den vorgenommenen Correcturen soll demnächst erscheinen. Ein Holzschnitt, der die Einzelheiten der Anordnung des Apparates wiedergibt, wird diesem nächsten Aufsatze beigegeben werden.

Die zur Anwendung gelangte Methode war im Princip dieselbe, wie die von Beckmann<sup>2)</sup> benutzte. Gleichwohl war der ganze Apparat in dem Maasse vergrössert, dass das Innengefäss, das die Lösung, deren Gefrierpunkt zu bestimmen war, enthielt, ungefähr 1200 ccm fasste. Bei jeder Bestimmung kam ein Liter Lösung zur Verwendung. »Der Vortheil, der sich aus der Verwendung eines so grossen Volumens Lösung ergab, war der einer besseren Temperatur-Regulirung. Die der kalten Luftschicht zunächst liegende äussere Wandfläche verringert sich im Verhältniss und das grössere Volumen wird durch irgend welche Schwankungen in der umgebenden Temperatur schwächer beeinflusst. Die Abkühlung ging sehr allmählich vor sich: dadurch war die Genauigkeit der Messung in einem gegebenen Zeitpunkte eine sehr viel höhere. Bei Verwendung kleiner Volumina ist die fortgesetzte Ausscheidung des Eises eine verhältnissmässig rasche, und so wird die Lösung beständig concentrirter. Dies beeinflusst, wie sich herausgestellt hat, die Genauigkeit der Bestimmungen sehr ungünstig.«

<sup>1)</sup> Jones, Zeitschr. f. physikal. Chem. 11, 110.

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 638.

Das Thermometer war besonders für diese Untersuchung construirt und in Grad-Tausendstel getheilt. Mit Hilfe eines kleinen Fernrohrs liessen sich Grad-Zehntausendstel mit Sicherheit ablesen. Das Thermometer war sehr sorgfältig calibrirt. Eine Correctur dafür, dass die Ausscheidung des Eises die Lösung mehr concentrirte, wurde bei jeder einzelnen Bestimmung auf der Basis der latenten Wärme des Wassers = 80 cal. vorgenommen.

Diese Methode wurde zuerst auf die Chloride des Natriums, Kaliums und Ammoniums angewandt. Mit Chlornatrium wurden 2 Messungsreihen gemacht. Das in jeder der beiden verwandte Salz wurde von verschiedenen Proben genommen und so beide Lösungen völlig unabhängig von einander hergestellt. Die Resultate der beiden Messungsreihen folgen unten auf Tabelle I und II. Spalte 1 giebt den Betrag in Normallösung, 2 die corrigirte Gefrierpunkts-Erniedrigung, 3 das berechnete Sinken des Gefrierpunkts, erzeugt durch das Gramm-Moleculargewicht, 4 enthält die verschiedenen Werthe für  $i = \frac{\text{g mol. Erndg.}}{1.89}$  und 5 den Dissociations-Grad bei verschiedener Concentration =  $i - 1$ .

Tabelle I. NaCl = 58.4.

1.	2.	3.	4.	5.
Normal	Erniedrigung	Gramm-Molecular-Erniedrigung	i	Dissociation pCt.
0.001	0.0038 <sup>0</sup>	3.80	2.010	101.0
0.002	0.0075	3.75	1.984	98.4
0.003	0.0111	3.70	1.958	95.8
0.004	0.0147	3.675	1.945	94.5
0.005	0.0185	3.700	1.957	95.7
0.006	0.0220	3.6666	1.940	94.0
0.007	0.0255	3.6428	1.927	92.7
0.00799	0.0290	3.6295	1.920	92.0
0.009	0.0325	3.6111	1.910	91.0
0.01	0.0361	3.61	1.910	91.0
0.02	0.0717	3.5850	1.897	89.7
0.0298	0.1054	3.537	1.871	87.1
0.0395	0.1397	3.537	1.871	87.1
0.0491	0.1729	3.5214	1.863	86.3
0.06	0.2102	3.5033	1.854	85.4
0.0694	0.2427	3.4971	1.850	85.0
0.0787	0.2748	3.4920	1.847	84.7
0.0879	0.3059	3.4800	1.841	84.1
0.0970	0.3369	3.4730	1.837	83.7
0.1060	0.3673	3.4650	1.833	83.3
0.1500	0.5170	3.4460	1.823	82.3
0.1925	0.658	3.4180	1.808	80.8
0.2329	0.795	3.4135	1.806	80.6
0.300	1.023	3.4100	1.804	80.4
0.335	1.137	3.3940	1.795	79.5
0.400	1.350	3.3750	1.785	78.5
0.430	1.448	3.3670	1.781	78.1
0.4585	1.541	3.3609	1.777	77.7

Tabelle II. NaCl = 58.4.

1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.
Normal	Erniedrigung	Gramm-Molecular- Erniedrigung	i	Disso- ciation pCt.	Das Mittel aus Tabelle I und II	
0.001	0.0037 <sup>0</sup>	3.70	1.958	95.8	0.001	0.00375 <sup>0</sup>
0.002	0.0075	3.75	1.984	98.4	0.002	0.0075
0.002998	0.0110	3.6691	1.941	94.1	0.002999	0.01105
0.004	0.0145	3.6250	1.918	91.8	0.004	0.0146
0.004996	0.0183	3.6629	1.938	93.8	0.004998	0.0184
0.00599	0.0221	3.6894	1.952	95.2	0.005995	0.02205
0.00699	0.0253	3.6194	1.915	91.5	0.006995	0.0254
0.00798	0.0291	3.6466	1.929	92.9	0.007985	0.02905
0.00897	0.0327	3.6454	1.923	92.3	0.008985	0.0326
0.01	0.0360	3.6000	1.905	90.5	0.01	0.03605
0.02	0.0714	3.5700	1.888	88.8	0.02	0.07155
0.0298	0.1058	3.5503	1.878	87.8	0.0298	0.1056
0.0395	0.1398	3.5392	1.872	87.2	0.0395	0.13975
0.05	0.1758	3.5160	1.860	86.0	0.04955	0.17435
0.0595	0.2089	3.5109	1.857	85.7	0.05975	0.20955
0.07	0.2452	3.5028	1.853	85.3	0.0697	0.24395
0.0793	0.2770	3.4931	1.848	84.8	0.0790	0.2759
0.0885	0.3085	3.4859	1.844	84.4	0.0882	0.3072
0.0976	0.3398	3.4815	1.842	84.2	0.0973	0.33335
0.1066	0.3703	3.4737	1.837	83.7	0.1063	0.3688
					0.1500	0.517 <sup>0</sup>
					0.1925	0.658
					0.2329	0.795
					0.3000	1.023
					0.3350	1.137
					0.4000	1.350
					0.4300	1.448
					0.4585	1.541

Ein Blick auf die Tabellen wird lehren, dass jeder Versuchsfehler in der Temperatur-Bestimmung bei verdünnten Lösungen sehr viel mehr ins Gewicht fällt, als bei concentrirten. Während ein Fehler von 0.0001<sup>0</sup> im Falle einer Zehntel-Normallösung sich praktisch der Schätzung entzieht, macht er sich im Falle einer Tausendstel-Normallösung sehr bemerklich. Bei den beiden Messungen von 0.001 Normal-Chlornatrium z. B. bringt eine Differenz von 0.0001<sup>0</sup> im Sinken des Gefrierpunktes in der berechneten Dissociation einen Unterschied von ein wenig über 5 pCt. hervor. Gleichwohl nimmt die Grösse dieses Fehlers rasch mit der steigenden Concentration der Lösung ab. Dies erklärt, weshalb die Messung des Chlornatriums und die entsprechenden Messungen des Chlorkaliums und Chlorammoniums eine Dissociation von 101 pCt. zeigen. Bei dieser Tausendstel-Normalverdünnung sollten mindestens 2 Ablesungen gemacht und das Mittel aus beiden als der gesuchte Werth angenommen werden. Ja, wo grosse Genauigkeit erforderlich ist, sollte aus zwei vollständigen Messungsreihen das

Mittel genommen werden, wie es im Falle des Zehntel-Normal-Chlornatriums geschah. Die acht Bestimmungen des Gefrierpunkts von Chlornatrium-Lösung, die concentrirter war als 0,1063 normal, wurden mittels eines Beckmann'schen Thermometers, das in Hundertstelgrade getheilt war, gemacht. Hier würde ein geringer Ablesungs-Fehler verhältnissmässig wenig Einfluss auf die Berechnung des Dissociations-Grades haben, weil die Erniedrigung des Gefrierpunktes eine beträchtliche ist. Prüfung der Spalte 5 wird zeigen, dass der Betrag an dissociirtem Salz mit steigender Concentration abnimmt und dies von den allerverdünntesten bis zu den allerconcentrirtesten der verwandten Lösungen. Es werden gewisse kleine Unregelmässigkeiten zu beobachten sein, wie in Tab. I, wo zwischen  $0.004^n$  und  $0.005^n$ , und in Tab. II, wo zwischen  $0.001^n$  und  $0.002^n$ ;  $0.004^n$  und  $0.004996^n$ ;  $0.004996^n$  und  $0.00599^n$  und zwischen  $0.00699^n$  und  $0.00798^n$  eine scheinbare Zunahme in der Dissociation bemerklich wird. Aber alle diese geringen Plus von Dissociation bei Plus von Concentration liegen innerhalb der Fehlergrenzen der betreffenden Verdünnungen. Der Dissociations-Betrag der drei Chloride stimmt bei verschiedenen Verdünnungen bis auf 3—4 pCt. mit den aus Kohlrausch's Abhandlung<sup>1)</sup> (Leitfähigkeits-Methode) berechneten Werthen. Die Dissociation ward aus Kohlrausch's Resultaten nach der Formel  $x = \frac{\mu}{\mu \infty}$ ,  $x$  = Dissociations-Grad,  $\mu$  = Molecular-Leitfähigkeit bei gegebenen Verdünnungen und  $\mu \infty$  = der Molecular-Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Meine Resultate sind bereits von mir mit denen von Kohlrausch verglichen worden<sup>2)</sup>. Eine vollständige Uebereinstimmung in den gefundenen Dissociations-Beträgen war zwischen den beiden Resultat-Reihen nicht zu erwarten, da Kohlrausch's Messungen bei 18° C. und die Gefrierpunkts-Messungen bei 0° C. vorgenommen wurden. Immerhin differiren meine Resultate, was die stark verdünnten Lösungen betrifft, sehr erheblich von denen von S. U. Pickering<sup>3)</sup>. Er hat den Gefrierpunkt von 38 Lösungen von Chlornatrium mit einem Gehalt von 0.001 bis 0.4866 Mol. pro Liter bestimmt. — Da die zwei Resultat-Reihen für irgend welche verdünnte Lösungen von 0.001 bis 0.0106 Mol. pro Liter sich leichter vergleichen lassen, gebe ich nachstehend die Pickering'schen Werthe. Spalte 1 giebt das Moleküle im Liter, 2 die gefundene Erniedrigung, 3 die Gramm-Molecular-Erniedrigung (aus 1 und 2 berechnet), 4 enthält die verschiedenen Werthe für  $i = \frac{\text{g mol. Erndg.}}{1.89}$  und 5 den Dissociations-Betrag =  $i - 1$ .

1) Kohlrausch, Wiedem. Ann. 26, 160.

2) Jones, Zeitschr. f. physikal. Chem. 11, 116.

3) Pickering, diese Berichte 25, 1318.

## Pickering's Resultate.

1.	2.	3.	4.	5.
Molekül im Liter	Gefundene Erniedrigung	Gramm-Molecular-Erniedrigung	i	Dissociation pCt.
0.0010	0.0015 <sup>0</sup>	1.5000	0.793	— 20.7
0.0020	0.0062	3.1000	1.640	64.0
0.0027	0.0077	2.8518	1.508	50.8
0.0036	0.0118	3.2777	1.734	73.4
0.0045	0.0147	3.2666	1.728	72.8
0.0054	0.0170	3.1481	1.665	66.5
0.0063	0.0213	3.3809	1.789	78.9
0.0073	0.0255	3.4931	1.848	84.8
0.0089	0.0295	3.3146	1.753	75.3
0.0106	0.0366	3.4529	1.827	82.7

In den folgenden Vergleichen sei mein Versuchs-Fehler mit 0.0005<sup>0</sup> angesetzt, was mehr ist, als sich bei so hohen Verdünnungen behaupten lässt, und zu Gunsten Pickering's sei angenommen, dass dieser Irrthum stets nach der Seite hin liegt, dass sich die Differenz zwischen beiden Resultat-Reihen verringert; dann finde ich bei 0.01 normal die Gefrierpunkts-Erniedrigung = 0.0360<sup>0</sup>, Pickering (aus dem nächst-höheren und nächst-niedrigeren Resultat berechnet) = 0.00341<sup>0</sup>. Diese Berechnung ist fast ganz genau, da der Wechsel im Dissociations-Betrage zwischen diesen Verdünnungen sehr gering ist. Pickering's Versuchsfehler beträgt bei dieser Verdünnung nicht weniger als 4 pCt. Indem wir diesen Vergleich in entsprechender Weise auf verdünntere Lösungen ausdehnen, erhalten wir die folgenden Resultate:

## Pickering's Minimal-Fehler.

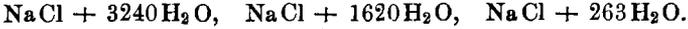
Molekül im Liter	Fehler
0.01	4.0 pCt.
0.005	10.7 »
0.002	11.4 »
0.001	53.8 »

D. h. wir werden zu dem überraschenden Schlusse geführt, dass im Bereiche von 0.01—0.001 Mol. im Liter der mögliche Minimal-Fehler von Pickering's Resultaten zwischen 4 und 11 pCt. beträgt und in einem Falle (0.001 Mol.) thatsächlich 50 pCt. übersteigt. Und doch sind dies dieselben Resultate, aus denen der Experimentator schliesst<sup>1)</sup>, die Molecular-Depression für die schwächsten Lösungen ist abnorm gering; sie verringert sich mit zunehmender Verdünnung von etwa

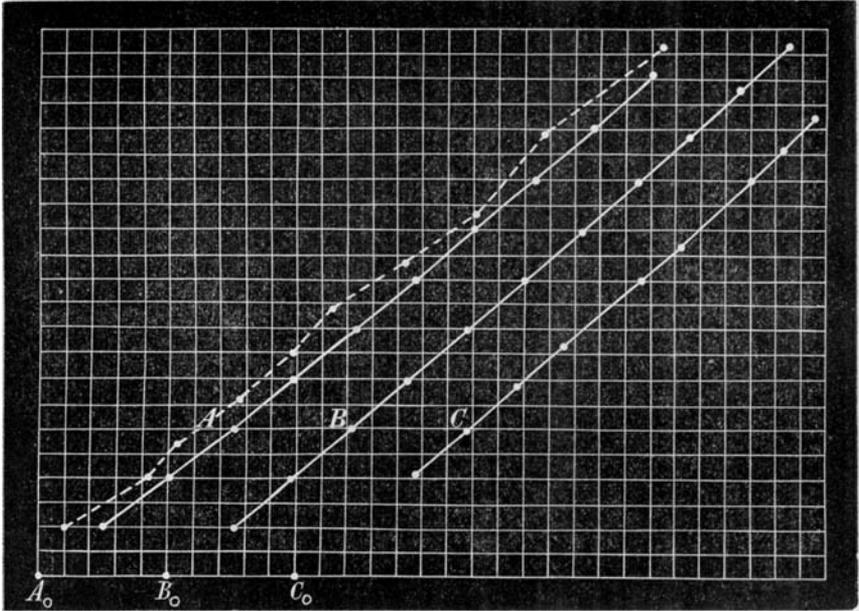
<sup>1)</sup> Pickering, diese Berichte 25, 1315.

0.06 Mol. an bis zur unendlichen Verdünnung. Diese Thatsache erscheint unvereinbar mit der Dissociations-Hypothese, nach welcher die Verdünnung — und bei den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werthen trifft das in diesem Falle auch zu — die Dissociation erhöhen und mithin die Molecular-Depression gleichfalls vergrößern sollte«.

Die gesammten Resultate mit Chlornatrium haben ihn ebenfalls dahin geführt, die Existenz von Molekülen in Lösung, wie folgt, anzunehmen <sup>1)</sup>:



Solche Annahmen könnten nur Werth besitzen, wenn sie auf strenge Versuchs-Daten gegründet wären, solche, die viel freier von Fehlern wären, als die vorstehenden sich für sehr verdünnte Lösungen erwiesen haben.



Zu weiterer Erleichterung des Vergleichs im Falle verdünnter Lösungen habe ich aus den Concentrations- und Gefrierpunkts-Resultaten die drei Curven A, B, C und aus Pickering's Resultaten für verdünnte Lösungen die gebrochene Linie nebenan gebildet. Curve A drückt die Resultate zwischen 0.001 und 0.01 normal, B zwischen 0.01 und 0.1 normal und C zwischen 0.1 und 0.4585 normal aus. Die Ordinaten drücken die Concentrationen, die Abscissen die Gefrierpunkts-Erniedrigung aus. In Curve A ist ein Ordinaten-Feld

<sup>1)</sup> Pickering, diese Berichte 25, 3439.

= 0.0005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.0015°. In Curve B ist ein Ordinaten-Feld = 0.005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.015°. In Curve C ist ein Ordinaten-Feld = 0.025 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.075°.

Die Nullpunkte für die drei Curven sind mit  $A_0$ ,  $B_0$  und  $C_0$  bezeichnet. Diese Curven enthalten keine Spur von den »Knicken«, die Pickering beschrieben hat und sind fast nahezu gerade Linien. Die geringe, aber sehr allmähliche Abbiegung von den Abscissen drückt die Thatsache aus, dass bei diesen Lösungen von Chlornatrium die Dissociation etwas rascher abnimmt, als die Concentration wächst. Die gebrochene Linie stellt die Resultate Pickering's zwischen 0.001 und 0.0106 dar. Sie geht von dem gleichen Nullpunkte aus und giebt die gleichen Ordinaten und Abscissen-Werthe wie die in Curve A verwandten. Ein Vergleich mit Curve A wird auf den ersten Blick die qualitative und quantitative Verschiedenheit zwischen den beiderseitigen Resultaten erkennen lassen. Die Abweichung dieser gebrochenen Curve von Curve A und ihre Zickzack-Natur geben von der Nicht-Uebereinstimmung zwischen meinen und Pickering's Resultaten eine klare Darstellung. Ziehen wir aber die Grösse des möglichen Minimal-Fehlers bei den Resultaten des Letzteren in Betracht, so überrascht uns die Gestalt von Pickering's Curve nicht länger.

Ausser auf die drei erwähnten Chloride hat sich meine Untersuchung auf die folgenden Salze erstreckt: Kaliumsulfat, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Chlorzink, Chlorcadmium und Cadmiumnitrat, und noch weitere Salze sollen herangezogen werden. Die Resultate aus den gesammten Salzen sollen in Kürze veröffentlicht werden, doch kann schon hier im Voraus gesagt werden, dass keine der bisher erlangten Daten sich zu Ungunsten der Theorie der Lösungs-Dissociation interpretiren lassen. Im Gegentheil bietet ihre allgemeine Uebereinstimmung mit den nach der Leitfähigkeits-Methode erlangten Resultaten eine schöne Bestätigung dieser Theorie.

Wie etwas später ausführlicher gezeigt werden wird, giebt Magnesiumsulfat eine geringere Erniedrigung des Gefrierpunktes in concentrirteren Lösungen, als die Resultate aus den Leitfähigkeits-Messungen erwarten lassen würden. Diese Thatsache hat Van' t Hoff <sup>1)</sup> dahin erklärt, dass »vielleicht beim Magnesiumsulfat auch in ziemlich verdünnten Lösungen noch einige Doppelmoleküle bestehen, wie dies bei anderen Sulfaten der Fall ist«.

Hrn. Prof. Ostwald spreche ich hiermit meinen Dank für das Interesse aus, mit dem er meine Arbeiten unterstützt hat.

Leipzig, Physikal.-chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> Van' t Hoff, Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, 202.