



schiedenheiten verdanken diesen Unsicherheiten ihren Ursprung. Zur Beseitigung derselben regte ein genaueres Studium der Fehlerquellen bei den benutzten Methoden an; dasselbe führte zur Ausarbeitung eines erheblich exacteren Verfahrens, welches im Folgenden beschrieben werden soll.

Eine Hauptunsicherheit beruht auf der Beeinflussung der Temperatur eines Gemisches von Eis und Wasser durch die Temperatur der Umgebung. Sinkt letztere, so thut es auch die erstere, und zwar so lange, bis die äussere Temperatur tief genug geworden ist, um die Bildung eines Eisbelags auf den Wänden des Gefriergefässes zu bewirken. Dieser schützt dann mit wachsender Dicke mehr und mehr die innere Temperatur gegen den Einfluss der äusseren, so dass z. B. die innere Temperatur bei  $-0,3^{\circ}$  oder  $-15^{\circ}$  aussen ungefähr die gleiche ist, während sie bei etwa  $-7^{\circ}$  aussen ihr Minimum erreichte.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass der Einfluss des Wärmeaustausches mit der Umgebung, sowie die Wärmeentwicklung durch das Umrühren durchaus abhängig ist von der Menge und der Feinheit des im Gefriergefäss enthaltenen Eises.

Um die Temperatur eines Gemisches von Eis und Wasser dem Gefrierpunkt desselben, d. h. der Temperatur, bei welcher keine Umwandlung zwischen Eis und Wasser eintritt, möglichst gleich zu machen, muss daher der Einfluss der Umgebungstemperatur herabgedrückt und für die Menge und Feinheit des herzustellen Eises die richtige Norm, sowie ein Verfahren zu deren Einhaltung angegeben werden.

#### Versuchsordnung.

Zwei in einander gesteckte, möglichst dünnwandige Reagenzröhren, welche am oberen Ende durch ein Stück Gummischlauch verbunden sind, so dass die etwa 1 mm dicke Luftschicht zwischen ihnen gegen aussen abgeschlossen ist, dienen als Gefriergefäss. Das innere Reagenzrohr hat eine Länge von etwa 28, einen Durchmesser von etwa 3 cm und ist mit eingezogenem Boden versehen, wodurch die Bildung von compacten Eisstücken am Boden verhindert wird. Ein aussen umgelegter Gummistreifen verhindert die Berührung mit dem äussern Reagensglas. Im Innern steckt, durch Korke geführt, ein Thermometer, dessen Scalentheile ( $0,01^{\circ}$ ) etwa 0,4 mm lang sind, sowie ein aus Glasstab und Platinring bestehender Rührer. An die äussere Seite des Ringes legt sich, durch Platindraht gehalten, ein Streifchen einer Federfahne so an, dass das Ende des Federsaumes die Gefässwandungen leicht berührt, wodurch die Bildung einer Eisschicht an der Glaswand verhindert wird. Auch trat eine Ansammlung von Eis an der Oberfläche bei der besprochenen Beobachtungsweise niemals ein.

Das Gefriergefäss steht nun bei der Ablesung des Gefrierpunktes in dem »Hauptbad«, einem mit Filz dicht umhüllten Kupfercylinder von 35 cm Höhe und 6 cm Durchmesser, welcher eine Kältemischung enthält von  $0,30^{\circ}$  unter dem zu bestimmenden Gefrierpunkt. Das Thermometer wird dabei von einer Klemme am Stativ gehalten, mit Mikroskop und Okularmikrometer, von dessen Theilen gerade zehn auf  $0,01^{\circ}$  kommen, abgelesen und während dessen an seinem oberen Ende fortwährend durch eine kleine elektromagnetische Vorrichtung geklopft, was zur Vermeidung des Haftens des Quecksilbers unbedingt nothwendig ist.

Zur Vermeidung des Einflusses thermischer Nachwirkung wurde das Thermometer während der ganzen Untersuchung auf Temperaturen in der Nähe von Null gehalten.

Ausser diesen Vorrichtungen wurde noch ein Bad von  $-10^{\circ}$  als »Gefrierbad« und ein anderes von  $0^{\circ}$  als »Schmelzbad« benutzt.

Der Gang der täglich ausgeführten Nullpunktsbestimmungen des Thermometers ist der folgende: In dem Gefriergefäss wird reines destillirtes Wasser (70 ccm, 10 cm hoch) bis nahe an  $0^{\circ}$  abgekühlt und dann das Thermometer eingeführt. Dann wird das Gefäss in das Hauptbad gestellt, in welchem man es 20 Minuten stehen lässt, um sicher zu sein, dass das ganze System auf die Nähe von  $0^{\circ}$  C. abgekühlt ist. Hierauf wandert es zunächst in das Gefrierbad, woselbst es so lange bleibt bis unter beständigem Umrühren das Wasser theilweise gefroren ist, und dann in das Schmelzbad, wo, bei kräftigem Rühren das gebildete Eis beinahe vollständig zum Verschwinden gebracht wird.

Das Gefriergefäss wird nun in das Gefrierbad zurückgebracht, wo die Temperatur schnell sinkt und das Wasser bald, nach einer anfänglichen Ueberkühlung von  $0,10$  bis  $0,20^{\circ}$  C., wieder zu gefrieren beginnt. In diesem Augenblick wird das Gefriergefäss rasch in das Hauptbad gestellt, der elektrische Hammer in Bewegung gesetzt und nach Verlauf von 2 Minuten, unter beständigem Umrühren, das Thermometer abgelesen. Während dieser Zeit hat das Quecksilber rasch den höchsten Punkt erreicht und bleibt auf diesem Punkte stehen, so lange das Rühren und Hämmern fortgesetzt wird. Das Gefriergefäss wird jetzt wieder in das Schmelzbad gestellt, wo das Eis wieder nahezu zum Verschwinden gebracht wird, dann, wie vorher, in das Gefrierbad und schliesslich wieder in das Hauptbad gesetzt, worauf zum zweiten Male abgelesen wird. Dieses Verfahren wird 6—10mal wiederholt und dann der Gefrierpunkt als Mittel aus allen Ablesungen gefunden. Die Differenzen steigen selten auf  $0,001^{\circ}$ .

Das Verfahren ist in jeder Beziehung dasselbe, wenn statt Wasser eine Lösung zu untersuchen ist, nur muss man, wie schon bemerkt, darauf achten, dass die Temperatur des Hauptbades immer  $0,30^{\circ}$  C.

niedriger ist, als der Gefrierpunkt der Lösung. Sollte die Ueberkühlung, welche stets der Eisbildung vorausgeht  $0,20^{\circ}$  übersteigen, so ist das ein Zeichen, dass die Ueberwärmung im Schmelzbad zu weit gegangen ist; ist dagegen die Ueberkühlung geringer als  $0,10^{\circ}$  C., so ist vorher auch die Ueberwärmung zu gering gewesen. Bei Wasser ist es nicht leicht, genau die Temperatur ausfindig zu machen, bis zu welcher die Ueberwärmung gehen muss, damit die nachfolgende Ueberkühlung zwischen  $0,10$  und  $0,20^{\circ}$  C. liegt; bei Lösungen dagegen stösst man in dieser Hinsicht auf keinerlei Schwierigkeiten.

Ich habe bis jetzt in der Reihenfolge, wie sie aufgeführt sind, wässrige Lösungen von folgenden Substanzen untersucht: Kochsalz, Bittersalz, Alkohol, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zucker, Harnstoff. Ich gebe die Resultate, wie ich sie erhalten habe, indem ich nur die Correctionen wegen der Theilfehler und wegen des schwankenden Luftdrucks in Rechnung gebracht habe. Die Fehler, welche durch die, infolge der geringen Eis-Ausscheidung entstandenen Aenderungen in der Concentration bedingt werden, sind bei meiner Versuchsanordnung so verschwindend, dass sie das Resultat kaum merklich beeinflussen, und sind hier ausser Frage gelassen. In den Tafeln giebt  $m$  in gewöhnlicher Weise den Gehalt eines Liters der Lösung an Grammmolekülen des gelösten Körpers. Zu den Angaben über die Lösungen von Alkohol muss bemerkt werden, dass die Gefrierpunkts-Erniedrigung grösser sein sollte, als ich sie beobachtet habe, da die Lösungen sehr rasch Alkohol abgaben, und dass der Gefrierpunkt zuweilen während der Dauer von 7 Beobachtungen um  $0.005^{\circ}$  stieg; bei den stärker verdünnten Lösungen ( $m \leq 0.10$ ) dagegen ist die Verdunstung des Alkohols kaum von Belang.

NaCl, Kochsalz			$C_{12}H_{22}O_{11}$ , Rohrzucker		
Gramm-Mol. im Liter ( $m$ )	Gefrier- punkts- Erniedrigung ( $\Delta$ )	$\frac{\Delta}{m}$	Gramm-Mol. im Liter ( $m$ )	Gefrier- punkts- Erniedrigung ( $\Delta$ )	$\frac{\Delta}{m}$
0.01	0.0367 <sup>o</sup>	3.67 <sup>o</sup>	0.01	0.0171 <sup>o</sup>	1.71 <sup>o</sup>
0.02	0.0719	3.60	0.02	0.0355	1.77
0.03	0.1068	3.56	0.03	0.0545	1.82
0.04	0.1417	3.54	0.04	0.0729	1.82
0.05	0.1765	3.53	0.05	0.0921	1.84
0.06	0.2117	3.53	0.06	0.1115	1.86
0.07	0.2457	3.51	0.07	0.1306	1.87
0.08	0.2801	3.50	0.10	0.1897	1.90
0.09	0.3145	3.49	0.15	0.2885	1.92
0.10	0.3484	3.48	0.20	0.3917	1.96
0.20	0.6878	3.44			

Mg SO <sub>4</sub> , Bittersalz			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) HO, Alkohol		
(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$	(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$
0.01	0.0266°	2.65°	0.01	0.0172°	1.72°
0.02	0.0511	2.56	0.02	0.0351	1.76
0.03	0.0742	2.47	0.03	0.0531	1.77
0.04	0.0977	2.44	0.04	0.0729	1.82
0.05	0.1199	2.40	0.05	0.0894	1.79
0.06	0.1417	2.36	0.06	0.1079	1.80
0.07	0.1623	2.32	0.08	0.1452	1.82
0.08	0.1833	2.29	0.10	0.1825	1.83
0.09	0.2035	2.26	0.12	0.2192	1.83
0.10	0.2231	2.23	0.14	0.2565	1.83
0.20	0.4158	2.08	0.16	0.2927	1.83

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			CO (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Harnstoff		
(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$	(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$	(m)	(Δ)	$\frac{\Delta}{m}$
0.01	0.0449°	4.49°	0.01	0.0231°	2.31°	0.01	0.0172°	1.72°
0.02	0.0862	4.30	0.02	0.0434	2.17	0.03	0.0528	1.76
0.05	0.2065	4.13	0.05	0.1003	2.01	0.05	0.0907	1.81
0.10	0.3968	3.97	0.10	0.1886	1.89	0.10	0.1823	1.82
0.20	0.7700	3.85	0.20	0.3583	1.79	0.20	0.3669	1.83

Ich beabsichtige demnächst diese Beobachtungen fortzusetzen.  
Strassburg, Physikalisches Institut.

### 152. G. Nothnagel: Ueber das Muscarin.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt von Hrn. Ernst Schmidt.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hrn. Emil Fischer über das durch Methylierung des Acetalamins gewonnene Acetaltrimethylammoniumchlorid, sowie über dessen Spaltungsproduct: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCl. CH<sub>2</sub>. COH. Hr. E. Fischer lässt es, ebenso wie Berlinerblau, der letztere Base auf etwas anderem Wege darstellte, dahingestellt, ob dieselbe mit dem Muscarin identisch ist, hofft jedoch diese Frage bald entscheiden zu können.

In den letzten beiden Jahren hat Hr. G. Nothnagel, gelegentlich der Untersuchung der Muscarine verschiedenen Ursprungs, sich auch mit dieser Frage auf meine Veranlassung beschäftigt. Ich erlaube mir daher, im Nachstehenden einige kurze Mittheilungen aus der