

Die Versuchsergebnisse entsprechen den thermodynamischen Voraussetzungen. Die Hydrierungsreaktionen, die unter Abspaltung von Wasser verlaufen, sind die begünstigteren; trotzdem gelingt es, durch Anwendung geeigneter Katalysatoren (Kupfer) die zur Bildung von Glycerin führende einfache Kettenspaltung zur Hauptreaktion werden zu lassen. Die Hydrierung primärer Oxygruppen unter Wasserabspaltung ist thermodynamisch begünstigter als die der sekundären. Dem entspricht der tatsächliche Verlauf der Hydrierungsstufen.

Wenn auch ein Katalysator einen bestimmten Reaktionstyp kinetisch begünstigen kann, der vom thermodynamischen Standpunkt aus, gegenüber anderen, weniger wahrscheinlich ist, so haben sich trotzdem unter verschiedenen Reaktionen desselben Typs die thermodynamisch wahrscheinlicheren auch im Versuch als häufiger erwiesen.

100. Leo Cavallaro: Kryoskopische Untersuchungen an konzentrierten Lösungen von Alkalichloraten, -bromaten und -jodaten*).

[Aus d. Chem. Institut Italo Balbo, Kgl. Universität Ferrara.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1942.)

Die modernen, thermodynamisch ausgerichteten Untersuchungen über die Eigenschaften der Lösungen drücken deren verschiedene, durch besondere Gleichgewichtszustände bestimmte Eigenschaften (Kryoskopie, Ebullioskopie, osmotischer Druck, elektrochemische Potentiale usw.) als Funktionen der Aktivitäten der einzelnen, die Gleichgewichtsphasen bildenden Bestandteile aus.

Im Falle eines Gleichgewichts zwischen einer Lösung und dem festen Lösungsmittel (kryoskopisches Gleichgewicht) führt die Thermodynamik zur folgenden angenäherten Beziehung zwischen der kryoskopischen Temperaturerniedrigung $\Delta T = T - T_0$, der Konzentration des Lösungsmittels γ_0 und seinem Aktivitätskoeffizienten f_0 :

$$-\log \gamma_0 f_0 = \frac{1}{RT_0^2} \Delta T + \frac{\Delta T^2}{2} \left[\frac{2l}{RT_0^3} + \frac{C_{p_s} - C_{p_l}}{RT_0^2} \right] \quad (1)$$

wobei T die Erstarrungstemperatur der Lösung, T_0 die des Lösungsmittels, R die Gaskonstante, l die Schmelzwärme des Lösungsmittels, C_{p_s} seine Molekularwärme im festen und C_{p_l} im flüssigen Zustand ist. Die Formel (1) kann für verdünnte Lösungen vereinfacht werden, bis sie in der Formel von Raoult für ideale Lösungen die größte Einfachheit erreicht. Wenn man jedoch nicht die Bedeutung und die Erfordernisse der allgemeinen thermodynamischen Behandlung berücksichtigt und der Raoult'schen Formel eine allgemeine theoretische Bedeutung zuerkennen will, läuft man bekanntlich Gefahr, vielfache Deutungsfehler zu begehen. Im Falle der Lösungen starker Elektrolyte versuchen die modernen Theorien, den Aktivitätskoeffizienten f_0 als Funktion des Aktivitätskoeffizienten der Lösung und der Konstanten der beteiligten Ionen, insbesondere ihrer Dimensionen und ihrer Deformierbar-

*) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. 75, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.

keit auszudrücken (Bonino). Daher haben in der heutigen physikalischen Chemie diejenigen experimentellen Messungen eine große Bedeutung erlangt, die uns eine Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten gestatten. Es ist indessen natürlich, daß z. B. bei kryoskopischen Messungen die strenge thermodynamische Behandlung, die dazu führt, daß die Aktivitätskoeffizienten als Funktionen der kryoskopischen Erniedrigungen ausgedrückt werden, eine hinreichend hohe Meßgenauigkeit erfordert. Es ist daher von Interesse, das Problem der kryoskopischen Messung wieder aufzunehmen, nicht nur unter Berücksichtigung des heutigen Standes der physikalischen Chemie in theoretischer Hinsicht, sondern auch mit Apparaturen, die die genannten Ansprüche an hohe Meßgenauigkeit weitgehend befriedigen.

Seit der Einführung der Differentialmethode und des Gebrauchs der thermoelektrischen Säule haben die kryoskopischen Messungen in den letzten Jahren bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Sie wurden erreicht teils in der eigentlichen Messung thermischer Differenzen, teils in den zur Sicherung der Güte und Reproduzierbarkeit der Gleichgewichte erforderlichen Erkenntnissen, teils schließlich in der Bestimmung der Konzentration der Lösung, die mit der festen Phase des Lösungsmittels im Gleichgewicht steht und in der Kontrolle seiner Reinheit. Von den klassischen Messungen von H. Hausrath¹⁾ zu den neueren von G. Damköhler und J. Weinzierl²⁾, von J. Lange³⁾ und Mitarbeitern, von G. Karagunis⁴⁾, M. Randall⁵⁾ und G. Scatchard⁶⁾ hat sich ein großer Fortschritt in der experimentellen Technik dieses Forschungsgebiets vollzogen. Eine aufmerksame Untersuchung der verschiedenen Fehlerquellen hat eine starke Steigerung der Meßgenauigkeit ermöglicht.

Auf Grund dieser Überlegungen habe ich einen kryoskopischen Apparat entworfen und gebaut, dessen charakteristische Eigenschaften ich hier zusammenfasse; er ist im einzelnen an anderer Stelle beschrieben⁷⁾.

Der Apparat arbeitet nach der Differentialmethode mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement von 50 Lötstellen (in zwei Serien zu je 25 teilbar). Damit kann die thermische Differenz zwischen den beiden Gleichgewichten festes Lösungsmittel/Lösung und festes Lösungsmittel/flüssiges Lösungsmittel direkt bestimmt werden. Die Messung der vom Thermoelement infolge dieser Differenz erzeugten EMK wird nicht direkt vorgenommen, sondern mit Hilfe einer Nullmethode unter Verwendung eines Kompensationsstroms, wie ihn Karagunis und Mitarbeiter⁴⁾ benutzt haben. Bei Verwendung eines hochempfindlichen Galvanometers, wie des von mir benutzten (Galvanometer nach Moll von Kipp und Zonen, hohe Ampère-Empfindlichkeit) gelingt es, mit einer 3-m-Skala pro mm Abweichung $0.04 \mu\text{V}$, entsprechend 0.000021° , zu bestimmen, was als die obere Grenze der bei den Messungen erreichbaren Genauigkeit anzusehen ist.

¹⁾ Ann. Physik [4] **9**, 522 [1902].

²⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **177**, 71 [1936].

³⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **168**, 147 [1934]; [A] **177**, 193 [1936].

⁴⁾ G. Karagunis, A. Hawkinson u. G. Damköhler, Ztschr. physik. Chem. [A] **151**, 433 [1930].

⁵⁾ M. Randall u. M. Vanselow, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2418 [1924]; M. Randall u. G. N. Scott, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 609 [1927].

⁶⁾ G. Scatchard, T. P. Jones u. S. S. Prentiss, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2676 [1932].

⁷⁾ L. Cavallaro, R. Accad. Ital., Mem. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **9**, 697 [1940].

Wie die Praxis der Kryoskopie gezeigt hat, wird eine solche durch die thermische Messung bedingte obere Grenze der Meßgenauigkeit mehr oder weniger stark durch die niemals ganz vollkommene Adiabasie der kryoskopischen Gleichgewichte, wie man sie mit der Meßapparatur erhalten kann, herabgesetzt. Außerdem ist der mehr oder weniger merkliche Fehler, den die Konzentrationsmessungen verursachen, zu berücksichtigen.

Wir wollen diese beiden Probleme kurz betrachten. Die Vollkommenheit der Adiabasie der kryoskopischen Gleichgewichte wird vor allem durch den Wärmetransport gestört, der durch das Thermoelement vor sich gehen kann, in zweiter Linie durch die Reibungswärme, die die Rührer in den beiden Medien erzeugen, in denen die Gleichgewichte sich einstellen. Andererseits kann man das Röhren auch nicht entbehren, da man nicht nur einen möglichst vollständigen Kontakt zwischen den Phasen sichern, sondern auch die — wenn auch sehr geringe — Wirkung des hydrostatischen Drucks auf die Erstarrungstemperatur ausschalten muß. Die Gasrührung, die von einigen Autoren^{4) 8)} angewendet wurde, ist bisweilen unzureichend und kann überdies durch unvollkommene Abkühlung des Gases das Gleichgewicht kontinuierlich ändern und so Störungen verursachen. Mechanisches Rühren muß von Zeit zu Zeit durch zusätzliches Rühren mit der Hand vervollständigt werden, um die Entstehung toter Räume im System mit anschließender Ausbildung der „Kanäle“ zu vermeiden, bestimmter Bahnen, die die Flüssigkeit gewöhnlich im Verlauf ihrer Bewegung über der festen Phase anzunehmen strebt.

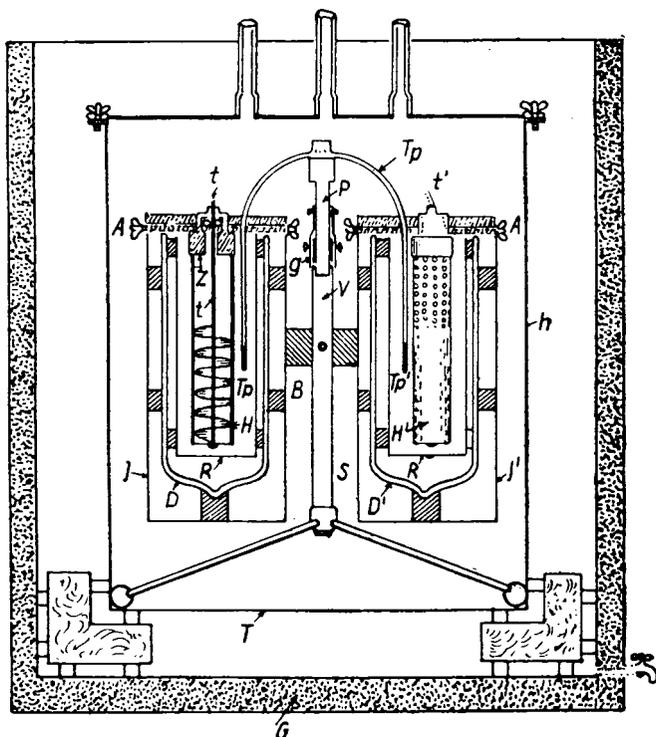
Als Gefäße für die zu untersuchenden Gleichgewichte wurden zwei Zylinder R, R' (vergl. Abbild. 1) mit flachem Boden aus Jenaer Glas gewählt, die sich in zwei Dewar-Gefäßen D, D' befinden. Diese sitzen ihrerseits in zwei Gefäßen J, J' aus verchromtem Metall, die mittels eines Ebonitblocks B an einem zentralen Gestell S befestigt sind. Das Gestell steht in einem Zinkgefäß T von elliptischem Querschnitt und entsprechender Höhe, dessen obere Öffnung mit einem wasserdichten Deckel verschlossen werden kann. Das Ganze wird in einem noch größeren Gefäß G in Eis gesetzt. Seine Wandungen sind mit Suberit gefüllt. Die Thermosäule T_p besitzt in der Mitte einen Stiel P aus Ebonit, der in der gewünschten Höhe in dem hohlen Gestell V, das die zylindrischen Dewar-Gefäße und die Gefäße aus Jenaer Glas trägt, festgeklemmt wird.

Das Röhren wird statt durch ein Ventilsystem, wie es Scatchard⁶⁾ vorgezogen hat, durch einen rotierenden Schneckenrührer t, t' bewerkstelligt, der sich in einem zylindrischen Gefäß H, H' mit durchlöcherter Boden dreht. Dieses trägt von einer gewissen Höhe an Löcher, die als Überlauf dienen. Auf diese Weise bewirkt die Drehung der Rührer einen gleichmäßigen Anstieg der Flüssigkeit, die durch die oberen Löcher austritt und sich über das Eis ergießt, mit dem der ganze ringförmige Raum außerhalb des Zylinders angefüllt ist. Die Zylinder werden innerhalb der Gefäße durch Befestigungen von dreieckigem Querschnitt in ihrer Lage gehalten, die nach Bedarf am oberen Rand der äußeren Metallgefäße festgestellt werden können (A, A'). Im Innern dieser dreieckigen, ein wenig herausragenden Befestigungen sind die Kugellager für die Schneckenrührer untergebracht. Die Verbindung zwischen den Lagern und den Zylindern wird, um den Übergang der unvermeidlichen, wenn auch geringen Reibungswärme zu verhindern, durch Ebonitzylinder Z, Z' hergestellt, an deren unterem Teil H, H' befestigt sind. Die Drehbewegung wird durch zwei flexible Transmissionen übertragen, die ihrerseits durch Zahnradgetriebe von einer dritten flexiblen Transmission in Bewegung gesetzt werden, die die Verbindung mit dem außerhalb des Thermostatenraums aufgestellten Motor herstellt.

⁶⁾ E. Abel, O. Redlich u. B. v. Lengyel, Ztschr. physik. Chem. [A] **132**, 189 [1928].

Man hat so den Vorteil, die Anzahl der Transmissionen, die ins Freie führen müssen auf die Hälfte zu verringern. Das Getriebe arbeitet in einem Gehäuse, das sich im Innern des Gefäßes befindet und ein besonders für tiefe Temperaturen geeignetes Schmieröl enthält.

Bei dieser Anordnung der Schneckenrührer und der Zylinder im Innern der Kryoskopier-Gefäße bleibt das ganze System leicht auseinandernehmbar und leicht kontrollierbar.



Abbild. 1. Apparatur für kryoskopische Messungen.

Die Konzentrationsbestimmungen habe ich im allgemeinen nach der konduktometrischen Methode so ausgeführt, daß in der üblichen Weise eine gewisse Menge der Lösung durch Abpipettieren entfernt wurde, oder besser „in situ“ mit eigens konstruierten Spezialpipetten vorgenommen, die eine sehr schnelle konduktometrische Bestimmung in demselben Medium und bei derselben Temperatur gestatten, wie sie bei der Einstellung des Gleichgewichts vorliegen. Im ganzen beträgt die bei diesen Konzentrationsmessungen erreichte Genauigkeit gegen 0,3%. Besondere Sorgfalt wurde auf die Bereitung des Eises verwendet; es wurde durch ein besonderes Verfahren aus dem geprüften Leitfähigkeitswasser gewonnen, das auch zur Herstellung der Lösungen diente.

Nachdem durch genaue Eichmessungen an einfachen starken Elektrolyten, wie KCl, die gute Arbeitsweise der beschriebenen Apparatur geprüft war, wurde eine Reihe von kryoskopischen Messungen an Alkalihaloge-

naten⁹⁾ 10): NaClO₃, KClO₃, RbClO₃, CsClO₃; NaBrO₃, KBrO₃; NaJO₃, KJO₃ vorgenommen.

Diese Untersuchungen hatten ein zweifaches Ziel, erstens ein rein experimentelles, da in der Literatur die kryoskopischen Daten für einige dieser Substanzen fehlen, während man für andere nur Angaben besitzt, die sich auf bedeutend niedrigere Konzentrationen beziehen. Dann schien es interessant, die erhaltenen Versuchsergebnisse mit den auf Grund der heutigen Theorien der starken Elektrolyte errechneten Werten zu vergleichen. Insbesondere wollte ich die Gültigkeit der Formel, die G. B. Bonino¹¹⁾ für den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels aufstellen konnte, untersuchen. Dieser Autor beschreibt in Analogie zu dem Verfahren Hückels diese Größe als Summe zweier Ausdrücke

$$\log_{10} f_0 = \log_{10} f_0^0 + \log_{10} f_0^* \quad (2)$$

deren erster dem aus der allgemeinen Debyeschen Theorie hervorgehenden Ausdruck entspricht, während der zweite von Bonino als Korrektionsglied berechnet wird. Wenn man für die in ihnen auftretenden Konstanten die numerischen Werte für 0⁰ einführt, werden diese Ausdrücke durch folgende Beziehungen dargestellt:

$$\begin{aligned} \log_{10} f_0^0 &= 0.002059 \sqrt{\Gamma} \sum_{j=1}^s \Gamma_j \sigma(x_j^0) \\ \log_{10} f_0^* &= -0.0004585 \times 10^{-8} \lambda \left(\sum_{j=1}^s x_j^{0,3} \right) \sum_{j=1}^s \frac{\Gamma_j}{a_j} \frac{1}{1 + x_j^0} \\ &+ 0.000035 \sqrt{\Gamma} \lambda \left(\sum_{j=1}^s x_j^{0,3} \right) \sum_{j=1}^s \Gamma_j \frac{1}{(1 + x_j^0)^2} \\ &- 0.000002599 \times 10^{-8} \lambda^2 \left(\sum_{j=1}^s x_j^{0,3} \right)^2 \sum_{j=1}^s \frac{\Gamma_j}{a_j} \left[\frac{3}{1 + x_j^0} + \frac{1}{(1 + x_j^0)^2} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Auf diese Weise sind die beiden Ausdrücke als Funktionen folgender Größen dargestellt:

1) Der Ionenstärke Γ , die durch folgende Gleichung bestimmt ist:

$$\Gamma = \sum_{j=1}^s \Gamma_j = \sum_{j=1}^s z_j^2 c_j \quad (4)$$

worin z_j die Valenz des fraglichen Ions und c_j seine Konzentration in Mol/l ist.

2) Der Parameter a_j (von denen sich die x_j und $\sigma(x_j)$ ableiten¹¹⁾); sie werden für alle Ionen j als lineare Funktionen ihrer Deformierbarkeit α_j berechnet, wie sie Fajans definiert hat, sowie als Funktion des Radius r_j , wie ihn Grimm definiert hat.

⁹⁾ L. Cavallaro, Gazz. chim. Ital. **71**, 63 [1941].

¹⁰⁾ L. Cavallaro, Gazz. chim. Ital. **72**, 215 [1942].

¹¹⁾ R. Accad. Ital., Mem. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **4**, 415 [1933]; G. B. Bonino u. G. Centola, R. Accad. Ital., Mem. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **4**, 445 [1933]; G. B. Bonino u. M. Rolla, R. Accad. Ital., Mem. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **4**, 465 [1933].

Bonino und Mitarbeiter haben gezeigt, daß für Kationen die lineare Gleichung gilt:

$$\frac{r_j}{z_j} \times 10^{-8} = 0.9 \frac{r_j}{\alpha_j} \times 10^{-16} + 2 \tag{5}$$

während für Halogen-Anionen und CO₃'' die Gleichung

$$\frac{a_j}{z_j} \times 10^{-8} = \dots 22.22 \frac{r_j}{\alpha_j} \times 10^{-16} + 9.88 \tag{6}$$

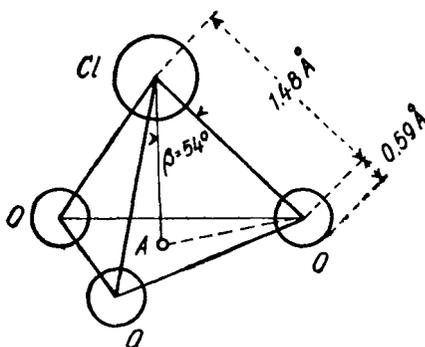
für gültig befunden wurde¹²⁾.

3) Der Größe λ, die nur in dem Ausdruck für log₁₀ f₀* vorkommt und durch folgende Beziehung¹³⁾

$$\lambda_{1,2} = \frac{5.2 \times 10^6}{\sqrt{\kappa_0}} \sqrt{\frac{\beta_{1,2}}{g}} \tag{7}$$

als Funktion von β_{1,2} dargestellt wird, das, wie die Auswertung¹¹⁾ gezeigt hat, der Kompressibilität des Elektrolyten im festen Zustand entspricht. Auf diese Weise kann man experimentelle und theoretisch abgeleitete Daten miteinander vergleichen, indem man die gemessenen kryoskopischen Erniedrigungen den auf Grund der Gleichung (1) aus den nach Gleichung (2) berechneten Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels gewonnenen Werten gegenüberstellt. Um die Rechnung durchführen zu können, muß man Werte für a_j und β_{1,2} einführen. Aus den a_j-Werten waren schon von Bonino und Centola Kationen-Werte berechnet worden (s. Tafel 1). Es fehlten dagegen die entsprechenden Werte für die Anionen ClO₃' , BrO₃' und JO₃' . In dieser Hinsicht ist es nach Gleichung (6) vor allem erforderlich, die wahren Ionenradien r_j für diese Anionen abzuleiten.

Über die Konstitution der ClO₃'-Ionen sind neuerdings Untersuchungen angestellt worden^{14) 15)}, die zeigen, daß die Ionen ClO₃' , BrO₃' und JO₃' eine pyramidale Struktur entsprechend der Symmetriegruppe C_{3v} mit homöopolaren Halogen-Sauerstoff-Bindungen besitzen. Da wir es mit homöopolaren Bindungen zu tun haben, ist es gerechtfertigt, die Paulingschen Radien¹⁶⁾ zu verwenden und in Analogie zu dem Verfahren für CO₃-Ionen die Berechnung des Ionenradius auf Grund der Entfernung AO durchzuführen, wobei A der Mittelpunkt des von den drei Sauerstoffatomen gebildeten Dreiecks ist (Abbild. 2). Zu dieser Entfernung ist dann der Wirkungsradius des



Abbild. 2. Strukturmodell von ClO₃'.

12) M. Rolla Atti X Congr. int. Chim. Roma II, 459 [1938].
 13) Über die Bedeutung von g und κ₀ vergl. Fußn. 11.
 14) G. B. Bonino, Gazz. chim. Ital. 69, 753 [1939]; 70, 217 [1940].
 15) M. Rolla, Gazz. chim. Ital. 69, 779 [1939].

Sauerstoffatoms (0.59 \AA nach Pauling¹⁶⁾) zuzufügen. Zur Berechnung des Abstands A-O verfügt man über folgende Daten:

1) Die wahre Entfernung ClO [vom Mittelpunkt des Basisdreiecks zum Scheitel der Pyramide], nach Dickinson und Goodhue¹⁷⁾ 1.48 \AA ,

2) den Winkel AClO , der von Shen, Tao, Ta-You-Wu¹⁸⁾ auf Grund der Raman-Spektren mit 54° angenommen wird.

Mit diesen Werten erhält man $r_{\text{ClO}_3'} = 1.787 \times 10^{-8}$.

Nach einem ganz analogen Verfahren ergab sich

$$r_{\text{BrO}_3'} = 1.972 \times 10^{-8}; r_{\text{JO}_3'} = 2.130 \times 10^{-8}.$$

Was die Bestimmung der Ionen-Deformierbarkeit angeht, so wurde nach der Methode von Born und Heisenberg¹⁹⁾ gefunden:

$$\alpha_{\text{ClO}_3'} = 4.597 \times 10^{-24}; \alpha_{\text{BrO}_3'} = 5.965 \times 10^{-24}; \alpha_{\text{JO}_3'} = 7.467 \times 10^{-24}.$$

Aus diesen drei Wertepaaren folgen die a_j -Werte:

$$a_{\text{ClO}_3'} = 1.2422 \times 10^{-8}; a_{\text{BrO}_3'} = 2.5274 \times 10^{-8}; a_{\text{JO}_3'} = 3.5473 \times 10^{-8}.$$

Als Werte für die Kompressibilität der Elektrolyte im festen Zustand wurden die in der Tafel 2 angegebenen eingesetzt.

Tafel 1.		Tafel 2.	
Ion	a_j	Elektrolyt	$\beta_{1,2}$
Na ⁺	4.27×10^{-8}	NaClO ₃	4.85×10^{-6}
K ⁺	2.90×10^{-8}	KClO ₃	6.25×10^{-6}
Rb ⁺	2.10×10^{-8}	RbClO ₃	8.0×10^{-6}
Cs ⁺	2.34×10^{-8}	CsClO ₃	6.5×10^{-6}
ClO ₃ '	1.242×10^{-8}	NaBrO ₃	4.70×10^{-6}
BrO ₃ '	2.527×10^{-8}	NaJO ₃	4.50×10^{-6}
JO ₃ '	3.547×10^{-8}	KBrO ₃	6.20×10^{-6}
		KJO ₃	6.10×10^{-6}

Auf diese Weise wurde unter Verwendung der Werte aus den Tafeln 1 und 2 die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten durchgeführt und von dieser Größe die nach der Formel von Bonino zu erwartenden kryoskopischen Depressionen (ΔT_{Bo}) abgeleitet. Der Vergleich zwischen diesen Größen und den Versuchsergebnissen ($\Delta T_{\text{exp.}}$) wird in den Tafeln 3 bis 10 vorgenommen. In der ersten Spalte ist die Molarität m (in Mol gelöster Substanz pro 1000 g Lösungsmittel) angegeben, während in der zweiten und dritten die experimentellen bzw. die theoretischen Daten angegeben sind. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen, die auch bei hohen Konzentrationen (vergl. Tafel 3) erhalten bleibt, läßt eine interessante Schlußfolgerung zu: Sie beweist den hohen Wert dieser Formel, die in sehr bemerkenswerter

¹⁶⁾ Pauling, Physic. Rev. **38**, 325 [1931]; Proceed. nat. Acad. Sci. **18**, 293 [1932].

¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2045 [1921].

¹⁸⁾ Physic. Rev. **51**, 235 [1937].

¹⁹⁾ Ztschr. Physik **23**, 6, 401 [1924].

Weise die Berechnung kryoskopischer Ergebnisse aus charakteristischen Elementen der Molekülstruktur ermöglicht, bringt in dieses Arbeitsgebiet einen Zug, der unseren chemischen Sinn in hohem Maße befriedigt und wird vielleicht ein neues Forschungsmittel auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Strukturermittlung liefern.

Tafel 3. NaClO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.05017	0.1752 ₉	0.1753 ₇
0.09996	0.3432 ₆	0.3439 ₁
0.20119	0.6764 ₀	0.6767
0.30302	1.0057	1.0070
0.50729	1.6464	1.6809
0.75792	2.432 ₂	2.528 ₂
1.03488	3.351 ₉	3.422 ₇
1.5753	5.403	5.505
2.1558	7.590	7.814

Tafel 4. KClO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.019521	0.06970	0.07093
0.040307	0.14045	0.14133
0.063280	0.21714	0.21718
0.094279	0.31777	0.31789
0.11734	0.3917 ₄	0.3917 ₅
0.18634	0.6069 ₀	0.6071 ₇
0.24598	0.7921 ₇	0.7923 ₂

Tafel 5. RbClO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.014470	0.05169	0.05314
0.026487	0.09323	0.09474
0.040825	0.14168	0.14232
0.058864	0.20155	0.20198
0.080700	0.27248	0.27273
0.094585	0.31686	0.31643
0.109206	0.36311	0.36319

Tafel 6. CsClO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.012516	0.04486	0.04561
0.021122	0.07479	0.07497
0.034152	0.11905	0.11913
0.051694	0.17754	0.17769
0.069195	0.20508	0.20517
0.085040	0.28544	0.28548
0.10727	0.35592	0.35601

Tafel 7. NaBrO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.005007	0.0182 ₂	0.0182 ₁
0.009995	0.0362 ₅	0.0362 ₅
0.04994	0.1721 ₀	0.1721 ₃
0.09993	0.3351 ₃	0.3351 ₅
0.23013	0.6464 ₈	0.6465 ₀

Tafel 8. KBrO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.006191	0.0224 ₁	0.0224 ₂
0.04024	0.1385 ₁	0.1385 ₀
0.09387	0.3094 ₈	0.3095 ₁
0.18515	0.5810 ₃	0.5811 ₀
0.24675	0.7494 ₀	0.7949 ₈

Tafel 9. NaJO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.005005	0.01818	0.0181 ₈
0.009993	0.0358 ₅	0.0358 ₈
0.04992	0.1697 ₅	0.1697 ₅
0.09995	0.3286 ₃	0.3286 ₄
0.20010	0.6275 ₇	0.6275 ₄

Tafel 10. KJO₃.

<i>m</i>	$\Delta T_{\text{exp.}}$	ΔT_{Bo}
0.006190	0.0223 ₄	0.0223 ₄
0.04028	0.1374 ₈	0.1374 ₈
0.09391	0.3045 ₈	0.3046 ₁
0.18518	0.5666 ₇	0.5667 ₄
0.24677	0.7267 ₂	0.7268 ₄