

# Präzisions-Gefrierpunktmessungen in HCN als Lösungsmittel.

Von

J. Lange † und J. Bergå<sup>1</sup>.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

I. Zur Aufklärung des Zustandes gelöster starker Elektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln sind außer Leitfähigkeitsmessungen<sup>2</sup> insbesondere *kryoskopische* Messungen notwendig. Die Anforderungen an die Genauigkeit beider Methoden sind allerdings gerade für den besonders interessanten Fall von HCN mit seiner extrem hohen DK außerordentlich hohe<sup>3</sup>. Speziell in HCN liegen bisher kryoskopische Messungen nur mit dem *Beckmann*-Thermometer vor<sup>4</sup>. Es wurde daher unter Verwendung eines Widerstandsthermometers eine Anordnung für kryoskopische Messungen erheblich höherer Präzision in HCN entwickelt und an einigen Beispielen erprobt.

II. Die *besonderen Anforderungen an Gefrierpunktmessungen in HCN* werden am besten durch einen Vergleich mit anderen wichtigen Lösungsmitteln klar, deren Konstanten in Tabelle I zusammengestellt sind. Kryoskopische *Präzisionsmessungen* wurden bisher nur in Wasser und HCOOH ausgeführt<sup>5</sup>. Zur theoretischen Diskussion ist es nötig, den

<sup>1</sup> Bearbeitung der Dissertation *J. Bergå*, Universität Wien, 1944.

<sup>2</sup> In HCN: *J. Lange* †, *J. Bergå* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **80**, 708 (1949). Auch bezüglich der Formeln sei auf diese Arbeit verwiesen. Zitate dieser Formeln tragen hier ebenfalls arabische Ziffern.

<sup>3</sup> Vgl. Anm. 2, S. 710, 716f.

<sup>4</sup> Folgende Werte der kryoskopischen Konstanten  $E_0''$  wurden gefunden: 2,17 von *O. Piloty* und *H. Steinbock*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3116 (1902); 1,95 von *R. Lespieau*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **140**, 855 (1905); 1,79 von *G. Jander* und *G. Scholz*, Z. physik. Chem., Abt. A **192**, 172f. (1943).

<sup>5</sup> H<sub>2</sub>O: *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **168**, 147 (1934); **177**, 193 (1936); **181**, 329 (1938). HCOOH: *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 27 (1940).

Koeffizienten  $b_\pi$  in Gl. (1)<sup>2</sup> auf 10% genau zu ermitteln, das heißt  $\delta b_\pi/b_\pi$  soll  $\leq 0,1$  sein.

Wie verschieden die Ansprüche an die Genauigkeit der Messungen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind, zeigt folgende Fehlerdiskussion. Gl. (1)<sup>2</sup> ergibt für den Fehler  $\delta f_\pi$ :

$$\delta f_\pi = |(a_\pi \cdot \sqrt{c}/2 + b_\pi c) \delta c/c| + |b_\pi c \cdot \delta b_\pi/b_\pi|. \quad (\text{I})$$

$c$  kann man als auf 0,1% sicher annehmen, das heißt:  $\delta c/c = 0,001$ ; wir begrenzen weiterhin  $c$  auf Werte  $< 0,1$  (Mol/Liter), so daß  $c = 0,03$  für die Abschätzung eines mittleren Betrages von  $\delta f_\pi$  als Richtwert gewählt werden kann. In der Theorie von  $f_\pi$  erscheint bekanntlich nur die Volumkonzentration  $c = \text{Mol/Liter}$ ; wenn wir im folgenden — wegen der Definition von  $E_0''$  — die Gewichtskonzentration  $c_g = \text{Mol}/1000 \text{ g Lsm.}$  verwenden, wird sie stets mit  $c_g$  bezeichnet. Für Annäherungsrechnungen kann gelten:

$$\lim_{c_g \rightarrow 0} c_g \simeq c/\rho_{\text{Lsm.}}$$

Die Werte  $a_\pi$  und  $b_\pi$  sind aus den Gl. (1a)<sup>2</sup> zu berechnen; man findet gleiche Größenordnung der Ausdrücke  $a_\pi \sqrt{c}/2$  und  $b_\pi c$ . Hieraus folgt, daß der erste Term von Gl. (I) — weil  $\delta c/c$  nur  $1/100$  von  $\delta b_\pi/b_\pi$  — gegenüber dem zweiten Term vernachlässigt werden kann, so daß sich (I) vereinfacht zu:

$$\delta f_\pi \simeq b_\pi c \delta b_\pi/b_\pi; \quad (\text{Ia})$$

das heißt es gilt für den Richtwert  $c = 0,03$  und für  $\delta b_\pi/b_\pi = 0,1$ :

$$10^2 (\delta f_\pi)_R \simeq 0,3 b_\pi. \quad (\text{Ib})$$

Insoweit  $f_\pi$  in unseren verdünnten Lösungen stets nur wenig von 1 verschieden ist, gibt (Ib) sehr nahe den prozentischen Fehler von  $f_\pi$  und damit auch den der Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_{\text{exp}}$ , der nicht überschritten werden darf, um  $b_\pi$  auf 10% sicher zu erhalten. In Spalte 9 von Tabelle 1 sind diese Fehlergrenzen tabelliert. Sie entsprechen bei  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  noch der Leistung der normalen Kryoskopie mit dem Beckmann-Thermometer, fallen aber nach unten scharf ab und erfordern schließlich bei  $\text{HCN}$  die volle Ausschöpfung aller meßtechnischen Möglichkeiten.

Den zulässigen Fehler in  $T$  erhält man aus der Beziehung:

$$f_\pi = \Delta T_{\text{exp}}/\Delta T_{\text{theor}} = \Delta T_{\text{exp}}/c_g \cdot E_0'' \quad (\text{II})$$

zu:

$$\delta f_\pi/f_\pi = |\delta \Delta T_{\text{exp}}/\Delta T_{\text{exp}}| + |\delta c_g/c_g| = |\delta \Delta T_{\text{exp}}/\Delta T_{\text{exp}}| + |\delta c/c|. \quad (\text{IIa})$$

Soll  $\delta f_\pi/f_\pi$  die in Tabelle 1 für  $\delta f_\pi$  festgelegte Grenze nicht übersteigen, so müssen beide Terme von (IIa) einzeln unter ihr bleiben. Das heißt in  $\text{HCN}$  wird sowohl für  $\Delta T_{\text{exp}}$  als für  $c$  bzw.  $c_g$  eine relative Genauigkeit von 0,04% verlangt; für  $c \simeq 0,03$  (das heißt  $c_g \sim 0,041$ ) oder das zugehörige  $\Delta T \simeq 0,041 \cdot 1,81 \cdot 0,98 \simeq 0,073$  bedeutet dies folgende obere Fehlergrenzen:

$$(\delta c_g)_{\text{max}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

und

$$(\delta \Delta T)_{\text{max}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ \text{C.}$$

Tabelle 1. Kryoskopische Konstanten  $E_0''$  und Proportionalitätsfaktoren der elektrostatischen Theorie des osmotischen Koeffizienten  $f_\pi$  für einige wasserähnliche Lösungsmittel.

Stoff	$T_F$	$L_F$	$W''_0$	$\epsilon_F$	$\epsilon_F^{IV} \cdot 10^{-3}$	$a_\pi$	$-b_\pi$	$\delta f_\pi \cdot 10^{+2}$	$e_F$	$\delta AT \cdot 10^{+3}$
SO <sub>2</sub> .....	197,5	1,76	2,82	(21,5)	4,25	5,06	17,6	5	(1,62)	2
NH <sub>3</sub> .....	195,5	1,351	0,96	25,0	4,89	4,10	13,3	4	0,73	1
HCOOH..	281,6*	3,04	2,38	(61,0)	17,18	0,62	1,07	0,3	1,24*	0,2
H <sub>2</sub> O.....	273,2	1,437	1,86	88,0	24,04	0,38	0,55	0,2	1,00	0,1
HCN.....	259,9	2,009	1,81	194+	50,42	0,12	0,13	0,04	0,735**	0,03

Erläuterungen:  $T_F$  Schmelztemperatur in °K;  $L_F$  Schmelzenthalpie in kcal/Mol;  $E_0''$  kryoskopische Konstante;  $\epsilon_F$  Dielektrizitätskonstante bei  $T_F$ ;  $a_\pi$  und  $b_\pi$  Konstanten der Formeln (1a)<sup>2</sup> für  $f_\pi$ , berechnet mit  $r = 3 \text{ \AA}$ .  $\delta f_\pi \cdot 10^{+2}$  der nach (1b) berechnete zulässige Maximalfehler in  $f_\pi$ ;  $\delta AT \cdot 10^{+3}$  der für  $c \simeq 0,03$  (Mol/Liter) ermittelte höchste zulässige Fehler in  $T$ , wenn  $b_\pi$  auf 10% sicher sein soll. —

Die Zahlenwerte — geklammerte sind näherungsweise berechnet — stammen aus: *Int. Crit. Tab.*, 1. Aufl. New York, 1933. *Landolt-Börnstein*, Erg.-Bd. IIIc, Berlin, 1936, und *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.

Ausnahmen: \* Eigene Messung<sup>5</sup>.

\*\* Nach kritischer Durchsicht der zahlreichen, bei anderen Temperaturen vorliegenden Werte für den Tripelpunkt extrapoliert.

+ Für  $\epsilon_F$  stehen zwei Werte zur Verfügung: 194 [*K. Fredenhagen* und *J. Dahmlos*, *Z. anorg. allg. Chem.* **179**, 77 (1929)] und 226 [*G. Bredig*, *Z. angew. Chem.* **36**, 456 (1923)], die um etwa 15% differieren. Wir benützten stets den Wert von *Fredenhagen*.

Für  $\delta c$  wurden diese Ansprüche voll erfüllt. Was  $\delta \Delta T$  betrifft, so war die Reproduzierbarkeit der einzelnen  $T$ -Messungen (vgl. Abb. 7) besser als  $10^{-4}$  Grad. Testmessungen an Harnstofflösungen liefern als mittleren Fehler für  $f_x$  den Betrag 0,06%. Die Anforderung wurde hier also nicht voll, aber doch sehr nahe erfüllt.

III. Die *Meßmethodik* wurde im Anschluß an die früheren Messungen in  $\text{HCOOH}^5$  entwickelt. Die nach Tabelle I um eine ganze Größenordnung höheren Ansprüche an die  $\Delta T$ -Messung zwangen aber zu tiefgreifenden Änderungen bei der Anwendung des *Beckmannschen* Meßprinzips des Gefrierenlassens durch Unterkühlung.

Bei kryoskopischen Messungen nach diesem Prinzip herrscht die wahre *Gleichgewichtstemperatur*  $T^*$  nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Phasengrenzen Kristall/Lösung, während sich in den übrigen Gebieten des Apparates ein annähernd stationäres Temperaturfeld ausbildet, das wesentlich von der Außentemperatur  $T_0$  abhängt, in deren Bereich das Thermometer bzw. seine Zuführungen sich erstrecken. Ist  $T$  die mittlere stationäre Temperatur des Thermometers,  $\kappa_i$  die integrale Wärmeleitfähigkeit zwischen Gleichgewichtszone und Thermometer,  $\kappa_a$  diejenige zwischen Thermometer und Außenwelt, so muß (wenn das Thermometer selbst keine Wärmequelle ist) der totale Wärmefluß zum Thermometer Null sein:

$$\kappa_i (T^* - T) + \kappa_a (T_0 - T) = 0, \quad (\text{III})$$

also

$$T - T^* = (T_0 - T) \kappa_a / \kappa_i. \quad (\text{IIIa})$$

Um diese Differenz unter die Fehlergrenze zu drücken, muß man einerseits  $(T_0 - T)$  oder — was praktisch gleichbedeutend ist —  $(T_0 - T^*)$  und  $\kappa_a$  möglichst klein, andererseits  $\kappa_i$  möglichst groß machen. Hierzu versenkt man das System so tief wie möglich in einen Thermostaten von einer Temperatur nahe  $T^*$ ; wählt die metallischen Zuleitungen zum Thermometerkörper möglichst dünn und schlecht wärmeleitend und umgibt das gesamte Meßsystem mit einem Dewarmantel. Dabei muß man aber vor der Messung planmäßig dem System die Kristallisationswärme entziehen können.  $\kappa_i$  kann durch erhöhte Kornfeinheit und Menge der Kristallphase, durch Rühren und durch die Gestaltung des Thermometers vergrößert werden. Da sich aber ein zuerst feinkörniges Kristallinat rasch spontan vergrößert, muß innerhalb von höchstens 10 Min. gemessen werden. Deswegen muß für rasche Einstellung des stationären Temperaturfeldes gesorgt werden, was durch *kleine Wärmekapazitäten* von Gefäß, Thermometer und Rührer begünstigt wird.

Dieser letzte Gesichtspunkt war für die Wahl eines *Platin-Widerstand-Thermometers* ( $PT$ ) entscheidend, das gegenüber Thermosäulen gleicher Empfindlichkeit viel masseärmer ist. Ein solches  $PT$  ist aber stets eine

Wärmequelle: Gl. (III) muß also ein weiteres Glied, das dem Produkt  $I^2 W$  ( $I$  = Stromstärke,  $W$  = Widerstand) proportional ist, erhalten; dieses Störungsglied begrenzt praktisch recht scharf die — sonst zur Steigerung der Empfindlichkeit vorteilhafte — Anwendung höherer Stromstärken. Die Überschreitung der Grenze führt nämlich zu deutlicher Unruhe des Galvanometers, wodurch eine Überlastung spontan angezeigt wird.  $\alpha_i$  ist bei guten  $PT$  sehr groß (äußerst dünne Glasschicht); bestens bewährte sich der 100-Ohm-Typ der Degussa (mit Zuleitungen 30 cm lang; 3 mm Durchmesser). —

Über die Meßschaltung des  $PT$  wurde bereits gesondert berichtet<sup>6</sup>. Das  $PT$  mit dem Widerstand  $X$  bildet einen Zweig einer *Wheatstone*-Brücke, deren andere drei Widerstände  $R_0, R_1, R_2$  fest sind; zur Feinabgleichung dient ein Regulierwiderstand  $N$  im Nebenschluß zum Festwiderstand  $R_0$ . Abb. 1 zeigt die Schaltung.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet allgemein:

$$X (1/N + 1/R_0) = R_1/R_2. \quad (IV)$$

Hier ist  $R_1 = R_2$ , daher:

$$X = R_0 N / (R_0 + N); \quad (IV a)$$

also gilt für eine Differenz:

$$X_1 - X_2 = R_0^2 (N_1 - N_2) / ((N_1 + R_0)(N_2 + R_0)). \quad (IV b)$$

Für kleine Intervalle ist  $\Delta X$  proportional  $\Delta T$ :

$$X_1 - X_2 = a (T_1 - T_2). \quad (V)$$

Dies ergibt mit (IVb) die Formel:

$$T_1 - T_2 = R_0^2 (N_1 - N_2) / (a (N_1 + R_0)(N_2 + R_0)), \quad (V a)$$

die zur Berechnung der  $\Delta T$ -Werte diente. Der Wert  $a$  für ein längere Zeit benütztes Thermometer wurde beispielsweise durch Vergleich mit einem amtlich von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (PTR) geeichten *Beckmann*-Thermometer zwischen  $-13$  und  $-17^\circ$  zu  $a = 0,3992 \Omega/\text{Grad}$  gemessen; andere Thermometer zeigten ähnliche Werte. Bei kleinen Verschiedenheiten von  $a$  kann für einzelne unserer Problemstellungen eine Neueichung entbehrt werden (vgl. Anm. zur Tabelle 4).

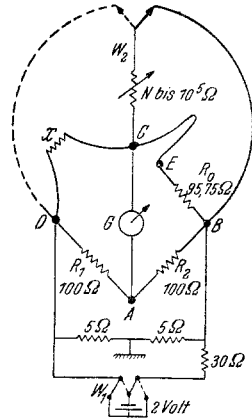


Abb. 1. Meßschaltung der *Wheatstone*-Brücke für das Widerstandsthermometer.

Erläuterungen:  $X$  Thermometer;  $R_1, R_2, R_0$  feste Widerstände, die zusammen mit den Klemmen  $A, B, C, D, E$  in einem Thermostaten untergebracht sind;  $N$  10000  $\Omega$ -Kurbelrheostat mit 6 Dekaden;  $G$  *Zernike*-Galvanometer, Type *Zb*;  $W_1, W_2$  Wechselschalter. Für die Messungen mit HCN liegt  $N$  parallel zu  $R_0$ ; um auch mit höherschmelzenden Lösungsmitteln, z. B. mit  $H_2O$ , ohne Ausbau von Widerständen arbeiten zu können, ist der Wechselschalter  $W_2$  vorgesehen, der hierfür in die linke Stellung ( $N$  parallel  $X$ ) zu bringen wäre.

<sup>6</sup> H. Diesselhorst und J. Lange, Z. techn. Physik 24, 163 (1943).

Für die Wahl der Widerstandsbeträge von  $R_0$  und  $N$  ist maßgebend, daß stets  $X < R_0$  ist und daß  $N$  um so mehr wächst, je mehr sich  $X$  dem Wert  $R_0$  nähert. Der Widerstand von  $PT$  erreicht am Schmelzpunkt  $T_F$  seinen Höchstwert  $X_F$ ; hierfür wird:

$$N_F = R_0 X_F / (R_0 - X_F). \quad (\text{VI})$$

Er wurde mit  $10000 \Omega$  so hoch wie möglich gewählt, weil alle Fehler (Übergangswiderstände, parasitäre EMK usw.) mit der Größe von  $N$

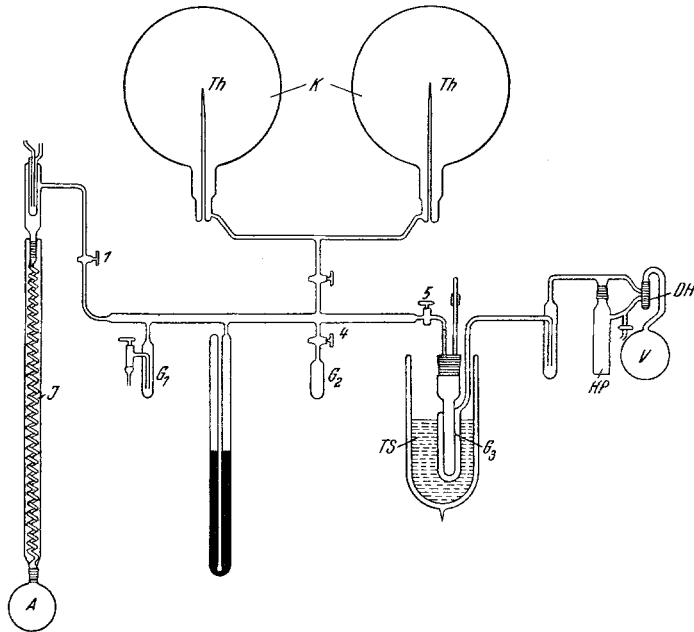


Abb. 2. Überblick über die Meßanordnung.

Erläuterungen:  $A$  Destillationsblase;  $J$  Jantzen-Kolonne;  $K$  Vorratskolben je 10 Liter;  $Th$  Thermoelemente;  $G_1$ ,  $G_2$  Ausfriergefäße;  $G_3$  Meßgefäß;  $HP$  Hochvakuumpumpe;  $V$  Vorvakuum;  $DH$  Dreiweghahn;  $TS$  Thermostat.

abnehmen. Bei  $-13,32^\circ \text{C}$ , dem Tripelpunkt von  $\text{HCN}$ , zeigte das  $PT$  den Widerstand  $X_F = 94,80 \Omega$ ; gemäß (VI) wurde  $R_0$  zu  $95,75 \Omega$  gewählt. Die Konstanz von  $R_0$ ,  $R_1$  und  $R_2$  muß auf Schwankungen  $< 1,6 \cdot 10^{-6} \Omega$  gewahrt sein. Die Widerstände wurden daher nach den Vorschriften der PTR<sup>7</sup> mit aller Sorgfalt hergestellt und gealtert; zusammen mit den Klemmen  $A$  bis  $E$  wurden sie innerhalb eines Metallkastens in einem auf  $20 \pm 0,01^\circ \text{C}$  konstanten Thermostaten untergebracht.

Die Kupferzuleitungen zum Thermometer sind Temperaturschwankungen ausgesetzt und bedürfen daher einer durch die gleichen Temperatur-

<sup>7</sup> H. Steinwehr, Handbuch der Physik, Bd. XVI, S. 426ff. Berlin. 1927.

felder geführten Ausgleichsleitung in dem Zweig von  $R_0$  (Abb. 1, zwischen  $C$  und  $E$ ), die bis unmittelbar an den Thermometerkopf herangeführt werden muß ( $L$ , Abb. 5). Die Lötstellen der Kupferdrähte und der Platindrähte des Thermometers liegen so nahe wie möglich beisammen (vgl. S. 933).

IV. Die *Reinigung und Reinheitskontrolle von HCN* mußte weiter getrieben werden als für die Leitfähigkeitsmessungen (l. c.<sup>2</sup> besonders S. 718f.), weil bei Gefrierpunktmessungen auch nichtleitende Verunreinigungen, besonders gelöste Luft, sehr stören. Daher mußte HCN in der gleichen geschlossenen Apparatur (Abb. 2), die das eigentliche Meßgefäß enthielt, gereinigt, als Gas aufbewahrt und durch Kondensation eingefüllt werden.

Hierzu wurden 1 bis 2 Liter des aus „Cyklon“ (vgl. Anm. 2, l. c.) abdestillierten Rohproduktes, das hauptsächlich noch Wasser und Luft enthält, in die Blase  $A$  gefüllt. Durch die *Jantzen-Kolonne J* (6-m-Spiralrohr) und den mit Leitungswasser von höchstens 12° C gekühlten Kolonnenkopf wird ein starker Vorlauf über  $G_1$  abgepumpt (Ölpumpe), wobei der Blaseninhalt erstarret. Nach Auftauen wird dieses Verfahren mehrfach wiederholt, dann Hahn  $1$  geschlossen. Bei Zimmertemperatur findet in diesem geschlossenen System eine dauernde langsame Rücklaufdestillation statt; durch  $1$  kann jederzeit HCN-Dampf in den Apparat entnommen werden. Im Kolonnenkopf waren Elektroden zur Leitfähigkeitsmessung des flüssigen Kondensates eingebaut; man erhielt leicht Werte unter  $10^{-8} [\Omega \cdot \text{cm}]^{-1}$ . Der Druck im Kopf ist durch die Kühlwassertemperatur bestimmt; nachträgliche Gasentbindung war nicht zu beobachten, ebenso niemals eine Explosion. Nach längerer Zeit scheiden sich in der Blase farblose Kristalle ab, deren Menge konstant bleibt, wahrscheinlich ein mit Resten von gelöstem  $O_2$  gebildetes Oxydationsprodukt von HCN (Destillate zeigen dies nicht, außer nach erneuter Luftaufnahme). Reiner, das heißt völlig *luftfreier* HCN-Dampf ist gegen Apiezonfett und Quecksilber ganz indifferent. —

HCN-Dampf wird über Hahn  $1$  in die Apparatur und durch langsame Kondensation in das passend gekühlte Gefäß  $G_2$  gebracht; dabei werden die Temperatur von  $G_2$  und die Hähne  $1$  und  $4$  so eingestellt, daß höchstens 5% des Kolonnenrücklaufs nach  $G_2$  übergehen.

Auch die besten so erhaltenen Kondensate enthalten, wie die genaue thermische Analyse beweist, noch kleine Mengen Fremdstoffe, die aber durch scharfes Abpumpen entfernbar sind (wahrscheinlich  $N_2$ -Reste der ursprünglich gelösten Luft). Nach diesem Abpumpen ging das HCN-Gas in die Kolben  $K$ , wo es unter 450 Torr bereitstand.

Bei der erwähnten *thermischen Analyse* wurde das doppelwandige Meßgefäß  $G_3$  bis zur ersten Kristallbildung und Gleichgewichtseinstellung thermisch isoliert, dann wurde eine definierte Wärmeleitung zu dem um etwa 2° kälteren Thermostaten  $TS$  hergestellt (siehe unten). Gerührt wurde nur bis zur ersten Kristallbildung. Abb. 3, Kurve  $a$ , gilt für ein reines Präparat;  $T_p$  bleibt hier 20 Min. lang, das heißt bis 40% *Kristallisation* innerhalb von 0,001° konstant, was das wesentliche Reinheits-

kriterium darstellt. Dann bilden sich zusammenhängende Brücken fester Substanz, nach 60 Min. ist alles erstarrt. Kurve *b* gilt für 0,005 n-KJ-

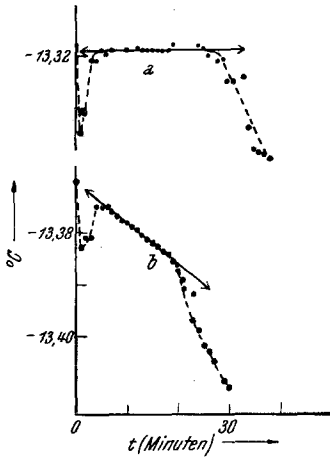


Abb. 3. Erstarrungskurven reiner Blausäure (a) und einer 0,005 n-KJ-Lösung (b).

Lösung unter sonst gleichen Bedingungen. Hier ist  $x_2$  (da KJ völlig dissoziiert!)  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ . Hieraus ist die Empfindlichkeit der kryoskopischen Reinheitskontrolle leicht abzuschätzen: Noch  $1/20$  des Temperaturabfalles von Kurve *b* wäre feststellbar, daher kann die Molenbruchsumme der Verunreinigungen in Präparat *a* höchstens  $x = 2 \cdot 10^{-5}$  sein. —

Von den wichtigsten *physikalischen Eigenschaften* dieses höchst gereinigten HCN wurde zunächst die Temperatur des *Tripelpunktes* bestimmt zu:  $-13,317 \pm 0,002^\circ \text{C}$ .

Außerdem wurden die *Dampf- und Sublimationsdrucke* zwischen  $-26$  und  $0^\circ \text{C}$  sorgfältig gemessen; sie sind in Tabelle 2 und Abb. 4 wiedergegeben, zusammen mit den von *Giauque* und *Rührwein*<sup>8</sup> an flüssigem

HCN erhaltenen Werten, mit denen unsere Messungen gut stimmen. Als *Tripelpunkt* erhielten wir  $139,7 \text{ Torr}$  (gegen  $140,4$  der amerikanischen

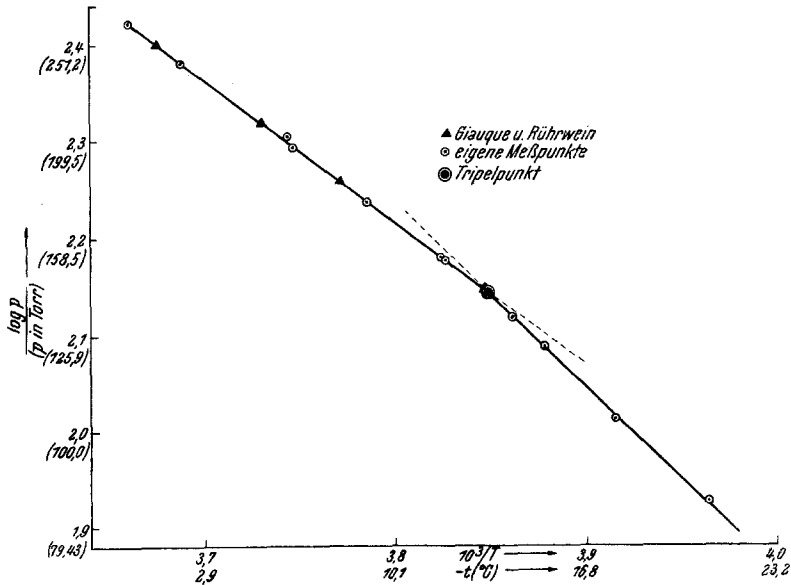


Abb. 4. Sättigungsdrucke flüssiger und fester Blausäure nahe dem Tripelpunkt,  $\log p$  gegen  $1/T p$  in Torr.



Autoren). Aus den Neigungen beider Kurven ermittelt man für die *Verdampfungswärme* am Tripelpunkt: 6,74 kcal/Mol, für die *Sublimationswärme* am Tripelpunkt: 8,73 kcal/Mol; hieraus folgt für die *Schmelzwärme*: 1,99 kcal/Mol. Kalorimetrisch wurde gemessen<sup>8</sup>: 2,01 kcal/Mol.

Für die molare Gefrierpunktsdepression  $E_0''$  folgt aus unserer Schmelzwärme der Wert 1,82, aus der kalorimetrisch ermittelten: 1,81.

V. Die *Herstellung der Meßlösungen* im Gefäß  $G_3$  (Abb. 2 und 5) begann mit der Kondensation von etwa 13 ml HCN beim Tripelpunkt in  $G_3$ . Die genaue Menge wurde durch Messung von  $p$  und  $T$  in den Kolben  $K$  vor und nach der Entnahme festgelegt. Bedeuten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Werte des zweiten Virialkoeffizienten von

HCN bei den Drucken  $p_1$  und  $p_2$  ( $T$  schwankte nur in sehr engen Grenzen, siehe unten), so gilt für die entnommene Molzahl  $n$ :

$$n = p_1 v_1 (1 + \alpha_1 p_1) / R T_1 - p_2 v_2 (1 + \alpha_2 p_2) / R T_2. \quad (\text{VII})$$

$\alpha$  wurde als  $f(p)$  bei 24° C in der Apparatur selbst bestimmt (Tabelle 3), dadurch, daß der Kolbeninhalt bei verschiedenen Drucken quantitativ mit flüssiger Luft in  $G_2$  kondensiert, abgeschmolzen und gewogen wurde.

Tabelle 3. Virialkoeffizienten  $\alpha$  in Gl. (VII) für HCN bei 24° C.

$p$ (Torr) . . . . .	458	403	237	171
$\alpha \cdot 10^4$ . . . . .	1,296	1,273	1,203	1,169

$p_1$ , rund 450 Torr, konnte kathetometrisch auf 0,1 Torr gemessen werden.  $p_2$  lag meist bei 220 Torr, also nur rund 80 Torr über dem Tripeldruck. Die durch Wägung der wassergefüllten Kolben, einschließlich Rohrleitung und Manometer, bestimmten Volumina betragen:

$$v_1 = 23643 \quad \text{und} \quad v_2 = 23630 \text{ [ml].}$$

Tabelle 2. Sättigungsdrucke der flüssigen und festen Blausäure (von — 26° bis 0° C) (die Messungen von *Giauque* und *Rührwein*<sup>8</sup> sind kursiv gedruckt).

$T$	$10^3/T$	$p$	$\log p$
273,2	3,660	263,8	2,4213
272,1	3,675	251,8	2,4011
271,1	3,688	240,2	2,3806
268,1	3,730	209,2	2,3205
267,2	3,743	201,7	2,3047
266,9	3,746	196,7	2,2939
265,2	3,771	181,7	2,2593
264,2	3,785	173,4	2,2390
261,6	3,823	151,8	2,1812
261,4	3,825	150,6	2,1778
260,0	3,846	140,4	2,1473
259,9	3,848	139,7	2,1453
259,0	3,861	131,6	2,1192
257,9	3,878	122,8	2,0892
255,4	3,915	103,3	2,0140
252,3	3,964	84,3	1,9258
248,9	4,017	66,0	1,8195

} Tripelpunkt

<sup>8</sup> W. F. *Giauque* und R. A. *Rührwein*, J. Amer. chem. Soc. 61, 2626 (1939).

Die Differenz stammt vom verschiedenen Manometerstand.  $T$  innerhalb der Kolben schwankte nur zwischen 22 und 24° C und wurde mit dem Thermolement  $Th$  auf 0,1° C gemessen. —

Der *Pastillengeber*  $Pa$  (Abb. 5) ist ein schräg am Gasleitungsrohr  $GL$  mit Schliff angesetztes geschlossenes Rohr mit sechs seitlichen Ansätzen für die Aufnahme der gewogenen Pastillen; schrittweise Drehung des

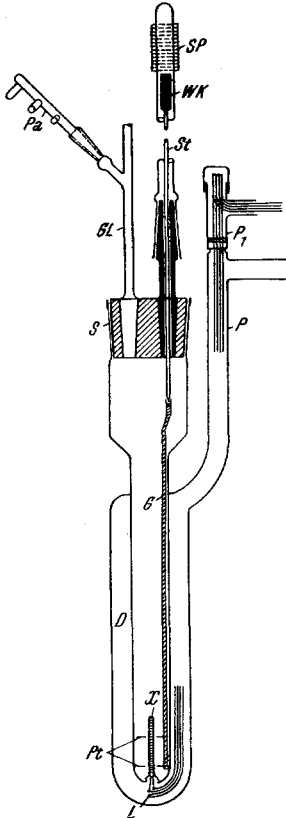


Abb. 5. Das Gefriergefäß ( $G_3$  in Abb. 2).  
Erläuterungen im Text.

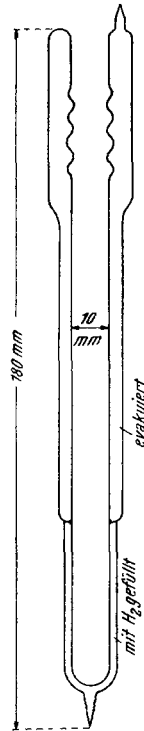


Abb. 6. Kühlelement des Thermostaten.

Schliffes befördert die einzelnen Pastillen sauber in die Lösung, wodurch bis zu 6 Meßpunkte ohne Öffnen des Apparates erhalten werden können.

VI. Der *eigentliche Gefrierpunktsapparat* besteht aus  $G_3$  (Abb. 5) und dem Thermostaten  $TS$  (Abb. 2). In den Boden von  $G_3$  ist das Widerstandsthermometer  $X$  von unten her eingeschmolzen; die Gründe hierfür werden weiter unten besprochen. Der äußere Mantel  $D$  dient, je nachdem, ob evakuiert oder ob mit  $H_2$  gefüllt, entweder zur Isolation oder zur Einstellung der gewünschten Wärmeleitung zum Thermostaten; von  $D$  führt das Rohr  $P$  zur dreistufigen Hg-Diffusionspumpe  $HP$  (Abb. 2). Das Vorkuum  $V$  enthält  $H_2$  von 1 Torr.  $DH$  erlaubt die Verbindung von  $D$  mit  $V$  oder  $HP$ . Dieser genau und rasch — innerhalb von 2 Sekunden — *willkürlich einstell-*

bare Wärmeausgleich durch  $D$  ist eine für die Funktion der Apparatur ganz wesentliche Vorbedingung.

Rohr  $P$  enthält die Zuleitung zum Thermometer sowie die genau gleich lange und durch das gleiche Temperaturfeld geführte Ausgleichsleitung  $L$  des Brückenweiges ( $R_0 + N$ ).  $P_1$  ist eine vakuumdichte Kittstelle. Im Glasschliff  $S$  sitzt der Edelstahlkonus mit der Gaszuleitung  $GL$  und dem Durchlaß für die Rührerstange  $St$ . Der eigentliche Rührer besteht aus zwei zentral durchbohrten Platinblechen  $Pt$ , die an den Glasstab  $G$  angeschmolzen sind;  $G$  ist an die Stange  $St$  angekittet, die oben den Weicheisenkern  $WK$  trägt, der von der Spule  $SP$  bewegt wird.

Der Thermostat ist ein Dewarbecher, 10 cm lichter Weite, 20 cm Tiefe, gefüllt mit  $CCl_4 + CCl_3H$  (1 : 1). Gekühlt wird diese Füllung durch ein besonderes Kühlelement (Abb. 6), das selbst ein Dewarrohr darstellt, aber mit zwei getrennten Mantelräumen. Der obere ist evakuiert, der untere enthält  $H_2$ , ist also gut wärmedurchlässig. Gefüllt wird das Kühlelement ebenfalls mit einer Mischung  $CCl_4 + CCl_3H$  (1 : 1), der festes  $CO_2$  zugegeben wird. Die Heizung des Thermostaten geschah in üblicher Weise, gesteuert durch ein Widerstandsthermometer über einen Fallbügelregler von *Hartmann* und *Braun*. Mit dem Meßwerk ohne Vorschaltwiderstand beträgt die Regelbreite  $0,05^\circ C$ .

VII. Der Verlauf einer Messung beginnt mit der Beschickung des Pastillen-gebers und dem Evakuieren von  $G_3$ . Dann wird  $G_3$  gefüllt, wobei es bis nahe an den Schliff  $S$  in die Thermostatenflüssigkeit taucht, die  $2^\circ$  unter dem Tripelpunkt gehalten wird. Nach vollendeter Kondensation wird Hahn 5 (Abb. 2) geschlossen, der Rührer eingeschaltet und der Thermostat auf die Stellung in Abb. 2 gesenkt. Der Mantel  $D$  bleibt zunächst wärmedurchlässig (das heißt mit  $H_2$  gefüllt), damit Abkühlung und nach Unterkühlung die erste Kristallbildung erfolgt; solange genügt eine rohe Verfolgung der Temperatur. Sofort nach Beginn der Kristallisation, kenntlich am plötzlichen Temperaturanstieg, wird  $D$  evakuiert (damit der Wärmeentzug gebremst) und die Temperatur mit voller Empfindlichkeit gemessen.

Von großer, erst im Laufe der Arbeit erkannter Bedeutung ist die Menge und Beschaffenheit der Kristallphase. In Molzahlen berechnet sich ihre Menge zu:

$$n'' = q_u/L_F = c \vartheta_u t_u/L_F, \quad (\text{VIII})$$

worin bedeuten:  $q_u$  die während der Unterkühlung (also nach dem Durchschreiten des Tripelpunktes) entzogene Wärme;  $L_F$  die Schmelzenthalpie;  $c$  die Wärmekapazität des Systems;  $\vartheta_u$  die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit während der Unterkühlung;  $t_u$  deren Dauer. Für  $c$  ergab ein Versuch (elektrische Heizung) 13 cal/Grad.  $\vartheta_u$  und  $t_u$  wurden in jedem Versuch gemessen,  $\vartheta_u$  im Mittel zu  $4 \cdot 10^{-3}$  Grad  $\cdot$  sec $^{-1}$ ,  $t_u$  lag zwischen 30 und 60 Sek. Die Werte  $n''$  schwankten daher zwischen 0,6 und  $1,6 \cdot 10^{-3}$  Mole HCN, was nur 0,2 bis 0,5% der Gesamtmenge bedeutet.

Diese geringe Menge bzw. deren Oberfläche ist der alleinige Ort der wahren Gleichgewichtstemperatur und erscheint hierfür reichlich klein. Doch gelang es nicht, sie ohne andere schwerwiegende Nachteile zu vergrößern. Steigert man z. B. einerseits  $\vartheta_u$ , so fallen zwar größere Mengen Kristallphase an, aber  $t_u$  ist wegen der thermischen Trägheit

des ganzen Systems nicht mehr genügend definiert. Versucht man andererseits nach der spontanen ersten Kristallisation nachträglich etwas auszufrieren — wartet man also mit dem Evakuieren von  $D$  —, so wachsen nur die vorhandenen Einzelkristalle, was für die maßgebliche Oberflächenvergrößerung praktisch wenig bedeutet. Sehr viele besondere Maßnahmen der Anordnung sind in der Notwendigkeit begründet, mit der spontan durch Unterkühlung entstehenden kleinen Kristallmenge innerhalb von weniger als 10 Min. die Messung auszuführen.

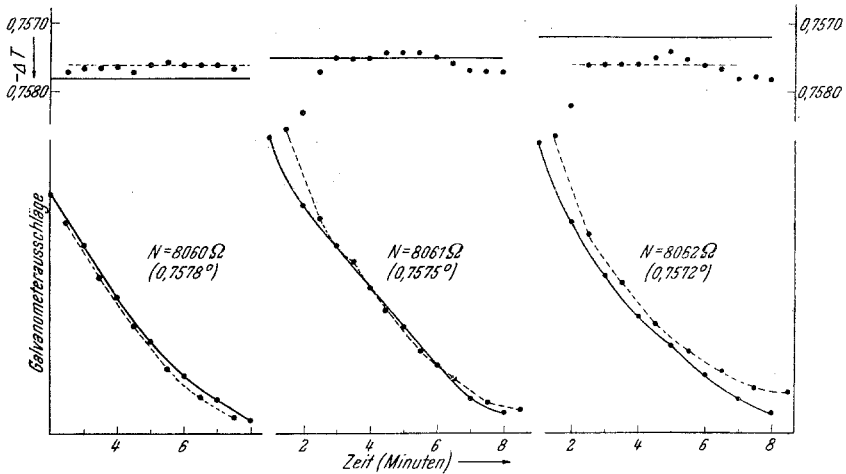


Abb. 7. Oben: Temperaturgang von drei unabhängigen Messungen des Gefrierpunktes einer 0,15 n-KJ-Lösung. Jede Messung erfolgte mit einem anderen Wert für  $N$ ; von links nach rechts mit 8060, 8061, 8062  $\Omega$ . Bei  $N = 8061$  war die Brücke während der Temperaturkonstanz (ab  $t = 3$  Min.) kompensiert.

Unten: Die drei zugehörigen Galvanometerkurvenpaare. Die ausgezogene Kurve stellt den Galvanometerausschlag bei der einen Stromrichtung, die strichlierte Kurve den bei der entgegengesetzten Stromrichtung dar.

Ein Meßbeispiel zeigt Abb. 7 oben. Die Zeit ist von dem Ende der Unterkühlung an gerechnet; die tiefste Unterkühlungstemperatur liegt in diesem Maßstab etwa 100 bis 200 cm unterhalb der Abbildung. Die drei Kurven bedeuten die dreimalige Messung einer 0,15 n-KJ-Lösung (diese Konzentration liegt an der oberen Meßgrenze!) mit jeweils frisch bereiteter Kristallphase und etwas verschiedenen Nebenwiderständen  $N$ .  $T$  bleibt rund 5 Min. lang auf  $10^{-4}$  Grad konstant. Die drei Werte für  $\Delta T$ : 0,7576; 0,7575; 0,7576 bestätigen die Reproduzierbarkeit innerhalb dieser Grenze.

Die Hauptstörung bei der Widerstandsmessung sind die im ganzen System unvermeidlichen parasitären Spannungen, im wesentlichen Thermokräfte. Auch in der kompensierten Brücke zeigt daher im allgemeinen das Galvanometer einen Gang und die Kompensation kann nur durch ständige Umkehrung der Brücken-Gleichspannung mit Hilfe

des Wechselschalters  $W_1$  (Abb. 1) erkannt werden. Selbst bei rasch veränderlichen Störspannungen, die unter gewissen Versuchsbedingungen auftreten, kann aber hohe Genauigkeit erreicht werden. Dies zeigen die Galvanometerkurven (Abb. 7 unten) für die drei Versuche von Abb. 7 oben. Jede ausgezogene Kurve entspricht dem einen Spannungssinn, jede punktierte dem anderen. Man erkennt, daß für  $N = 8060$  die punktierte Kurve stets unterhalb, für  $N = 8062$  stets oberhalb der ausgezogenen verläuft. Aus Richtung und Größe dieses Abstandes folgt für jeden Kurvenpunkt der Abstand der Brücke von der Kompensation und damit der Abstand der Temperatur des Thermometers von dem zum gewählten Wert  $N$  gehörigen Temperaturwert. Die Galvanometerkurven Abb. 7 unten gehören zu den steilsten von mehreren hundert Messungen; von der Wiedergabe anderer kann daher abgesehen werden.

Eingehende Versuche lehrten, daß die Hauptursache für die Störspannungen in dem raschen Temperaturanstieg von der tiefsten Unterkühlungstemperatur bis zur Gefriertemperatur besteht. Die gut isolierten Teile der Apparatur, besonders die innerhalb der Hochvakuumgefäße, können diesen Temperatursausgleich nur langsam vollziehen. In erster Linie gilt dies für die Platin-Kupfer-Lötstellen des Thermometers und der Ausgleichsleitung ( $CE$  in Abb. 1,  $L$  in Abb. 5), die zwar bis auf 1 mm einander genähert wurden, aber sich doch nicht genau gleichmäßig erwärmen. Entfernt man sie nur ein wenig weiter voneinander, so verhindert die wachsende Steilheit der Galvanometerkurven eine genügend genaue Messung.

Den starken Gang der Störspannung kann man, wie eigens angestellte Versuche zeigten, fast ganz beseitigen, wenn man das Thermometer von *oben* durch den Stahlkonus in das Meßgefäß einführt, so daß sich die Lötstellen im Thermometerrohr bei *gewöhnlichem Druck* befinden. In diesem Fall geht der Temperatursausgleich so schnell vor sich, daß bei der Messung nichts mehr davon zu bemerken ist.

Leider kann man diesen Vorteil nicht ausnützen; denn die Wärmeleitung hat in dieser Anordnung eine andere sehr lästige Nebenwirkung, indem dann viele Stoffe am Thermometerrohr kurz oberhalb der Eintauchstelle auskristallisieren, so daß während der Messung die Konzentration der Lösung gefälscht wird; auch dann, wenn sie noch weit unter der Sättigung liegt. Es handelt sich hierbei um alle Substanzen, die sich in Blausäure nur *langsam* lösen, wie z. B. KJ. Bei Harnstoff oder Tetramethylammoniumpikrat, die sich sehr schnell auflösen, wurde diese Störung nicht beobachtet. Da die Erscheinung stets nur am *Thermometerrohr*, niemals aber am Rührerstiel oder an der Gefäßwand auftritt, ist es offenbar, daß sie mit den Zuführungsdrähten des Thermometers zusammenhängen muß. Diese Metalldrähte bewirken von der Zimmertemperatur her einen Wärmefluß und daher an der Eintauchstelle

ein Verdampfen des Lösungsmittels. Bei dem hohen Tripeldruck der Blausäure (139,7 Torr) führt das oft zu einem lokalen Auskristallisieren von gelöster Substanz. Während eine schnell lösliche Substanz bei der nächsten Umspülung durch die Flüssigkeit wieder gelöst werden kann, bleibt bei einer langsam löslichen der Niederschlag mindestens teilweise bestehen, was unübersehbare Fehler verursacht.

Aus diesem Grunde mußte das Thermometer in der endgültigen Anordnung von unten eingeführt werden, wobei aus den ausführlich besprochenen Gründen die Zuleitungen im Dewarmantel  $D$  des Meßgefäßes besonders sorgfältig verlegt werden mußten.

Damit die Einschmelzung des Thermometers spannungsfrei bleibt, mußte ferner das ganze Meßgefäß  $G_3$  aus demselben Glas<sup>9</sup> wie das Thermometer hergestellt werden. Obwohl das speziell für Widerstandsthermometer geeignete und verwendete Glas chemisch nicht sehr resistent ist, bestehen gegen seine Verwendung bei HCN doch keine Bedenken, da sich bei der Destillation auch das Thüringer Glas als vollkommen resistent erwiesen hatte. Bei anderen Lösungsmitteln könnte dieser Umstand eventuell bedenklich sein.

VIII. *Probemessungen an Harnstofflösungen.* Zur Prüfung der Methode wurden zunächst Lösungen von Harnstoff (Präparat p. a.) als typischem Nichtelektrolyten untersucht. Die Messungen (Tabelle 4), die aus zwei unabhängigen Meßreihen stammen, ergeben für die molare Gefrierpunktsdepression den Grenzwert

$$\lim_{c_g \rightarrow 0} E_0'' = 1,845,$$

der sich von dem aus unserem Wert der Schmelzwärme berechneten um etwa 1,3% unterscheidet, was durchaus noch als im Bereich der Fehlergrenzen liegend angesehen werden kann.

Um aus diesen Messungen den — auf *Volum*konzentrationen bezogenen — osmotischen Koeffizienten  $f_\pi$  bzw.  $1 - f_\pi$  zu berechnen, benötigt man genaue Werte der Dichten der gemessenen Lösungen. Die exakte Beziehung zwischen  $x_2$  und  $c$  lautet:

$$c = 1000 \rho_{\text{Lsg}} / [M_1 \cdot (1 - x_2) / x_2 + M_2]. \quad (\text{IX})$$

Da Dichten aus äußeren Gründen nicht gemessen werden konnten, wurde eine näherungsweise Berechnung durchgeführt. Aus den zahlreichen, an reinem flüssigen HCN gemessenen Dichtewerten konnte die Dichte für den Tripelpunkt mit genügender Sicherheit zu 0,735 extrapoliert werden. Die Dichten der verwendeten sehr verdünnten Lösungen werden sich — wie der Vergleich mit den Dichten wäßriger Lösungen zeigt —

<sup>9</sup> Das Glas wurde durch freundliche Vermittlung der *Degussa* zur Verfügung gestellt.

nicht wesentlich von 0,735 unterscheiden, so daß durchgehend dieser Wert zur Berechnung der Volumkonzentrationen aus den Molenbrüchen mit Hilfe von (IX) verwendet wurde. Die Werte  $1 - f_\pi$  wurden nach

$$(E_0'' - E_{c_g}'')/E_0'' = [(\Delta T/x_2)_{x_2=0} - \Delta T/x_2]/(\Delta T/x_2)_{x_2=0} = 1 - f_\pi \quad (\text{X})$$

ermittelt. In Abb. 8a sind die gefundenen Werte von  $1 - f_\pi$  gegen die Volumkonzentration aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer ansteigenden Geraden. Der osmotische Koeffizient  $f_\pi$  des Harnstoffes nimmt also linear mit der Konzentration ab, was entweder allgemein auf Überanziehung oder speziell auf binäre Assoziation zwischen den gelösten Molekülen zurückgehen kann. Für den osmotischen Koeffizienten eines Neutramoleküls gilt im Falle binärer Assoziation mit dem Assoziationsgrad  $\beta$ :  $f_\pi = 1 - \beta/2$  oder  $\beta = 2 \cdot (1 - f_\pi)$ . Aus Tabelle 4 und Abb. 8a ergibt sich als experimentelles Resultat:  $(1 - f_\pi) = 0,28 c$ ; daraus folgt  $\beta = 0,56 c$ . Die höchste von uns gemessene Konzentration liegt bei  $c = 13 \cdot 10^{-2}$ ; dieser entspricht also  $\beta = 7,3 \cdot 10^{-2}$  oder 7,3% Assoziation.

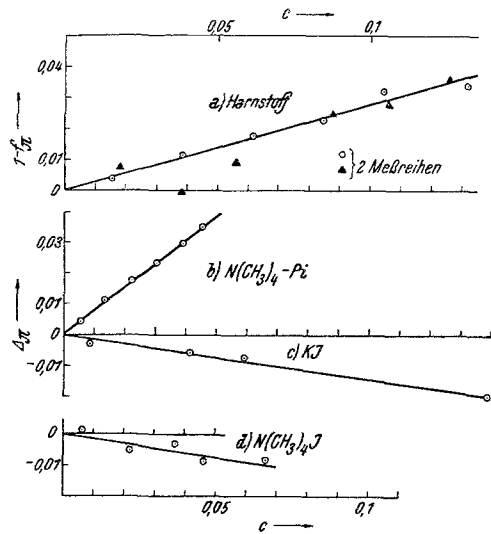


Abb. 8. Gefrierpunktmessungen an Lösungen von  
 a) Harnstoff  $1 - f_\pi$  gegen  $c$  (Mol/Liter),  
 b)  $N(\text{CH}_3)_4$ -Pikrat }  $\Delta_\pi$  gegen  $c$  (Mol/Liter).  
 c) KJ }  
 d)  $N(\text{CH}_3)_4\text{J}$  }

Die Streuung der Meßpunkte ergibt, wenn man von den beiden stark herausfallenden Punkten absieht, einen mittleren Fehler von 0,06% in  $f_\pi$ . Die laut Tabelle 1, Spalte 9, für Blausäure geltende Fehlergrenze von 0,04% konnte also tatsächlich fast erreicht werden, und zwar gleichmäßig über den ganzen Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,1 Mol/Liter und nicht nur innerhalb einer einzelnen Meßreihe.

Hiermit erscheint die methodische Aufgabe der vorliegenden Arbeit als im wesentlichen gelöst.

IX. *Meßergebnisse an Elektrolyten.* Für die Auswertung der Gefrierpunktmessungen an Elektrolyten wurde analog wie bei den Leitfähigkeitsmessungen<sup>2</sup> die Größe

$$\Delta_\pi = 1 - f_\pi - a_\pi \cdot \sqrt{c} = b_\pi \cdot c \quad (\text{XI})$$

Tabelle 4.

*Harnstoff.*

Protokoll Nr.	$x_2 \cdot 10^4$	$\Delta T \cdot 10^4$	$\Delta T/x_2$	$c \cdot 10^2$	$(1 - f_\pi) \cdot 10^2$
156	0	0	68,25 <sup>10</sup>	0	0
	6,717	455,1	67,74	1,825	0,75
	14,03	957,8	68,28	3,807	— 0,04
	20,64	1396	67,64	5,600	0,89
	32,29	2150	66,58	8,746	2,45
	39,11	2596	66,37	10,58	2,76
159	46,69	3072	65,79	12,63	3,60
	0	0	68,25 <sup>10</sup>	0	0
	5,582	379,6	67,99	1,517	0,38
	14,09	950,7	67,47	3,823	1,14
	22,85	1532	67,04	6,193	1,77
	31,30	2087	66,70	8,472	2,27
	38,99	2575	66,05	10,54	3,22
	48,82	3230	65,96	13,20	3,36

*Kaliumjodid.*

Protokoll Nr.	$x_2 \cdot 10^4$	$\Delta T \cdot 10^4$	$\Delta T/2 x_2$	$c \cdot 10^2$	$\Delta_\pi \cdot 10^2$
166	0	0	68,5 <sup>10</sup>	0	0
	6,765	914,7	67,6	1,837	— 0,31
	15,19	2041	67,2	4,116	— 0,54
	21,79	2920	67,0	5,898	— 0,73
	51,45	6876	66,8	13,85	— 1,98

*N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Jodid.*

168	0	0	67,65 <sup>10</sup>	0	0
	2,373	317,5	66,9	0,6448	+ 0,14
	8,105	1083	66,8	2,199	— 0,52
	13,46	1784	66,3	3,645	— 0,30
	16,74	2225	66,5	4,531	— 0,85
	24,59	3250	66,1	6,640	— 0,80

*N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Pikrat.*

72	0	0	67,7 <sup>10</sup>	0	0
	2,07	275,9	66,8	0,5623	0,43
	4,95	653,1	66,0	1,343	1,12
	8,14	1059	65,3	2,204	1,76
	11,22	1451	64,7	3,033	2,34
	14,54	1864	64,1	3,924	2,94
	16,78	2134	63,6	4,526	3,50

<sup>10</sup> Die Abweichungen dieser Zahlen untereinander rühren daher, daß für die Meßreihen an KJ, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>J und N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Pikrat andere Thermometer ohne Neubestimmung der Eichkonstanten verwendet wurden (vgl. S. 925). Die  $\Delta_\pi$ -Werte bleiben dadurch jedoch unberührt, denn die Einführung der richtigen Eichkonstanten würde nur bedeuten, daß alle Zahlen der Kolonnen 2 und 3 mit einem konstanten Faktor nahe 1 zu multiplizieren sind.



berechnet und gegen die Volumkonzentration  $c$  aufgetragen; aus der Neigung der Geraden erhält man die Größe  $b_\pi$ .

Untersucht wurden die Salze KJ,  $N(CH_3)_4J$  und  $N(CH_3)_4$ -Pikrat (über Darstellung und Reinigung siehe Anm. 2, S. 719). Die Ergebnisse je einer Meßreihe sind in Tabelle 4 und Abb. 8b, c und d dargestellt. KJ und  $N(CH_3)_4J$  entsprechen mit einer experimentellen Neigung von  $(b_\pi)_{\text{exp}} \sim -0,14$  durchaus der Theorie für einen idealen Elektrolyten:  $(b_\pi)_{\text{th}} = -0,13$  (siehe Tabelle 1, Spalte 8).

Für  $N(CH_3)_4$ -Pikrat dagegen erhält man  $(b_\pi)_{\text{exp}} = +0,76$ , einen um 0,9 Einheiten positiveren Wert, was auf erhebliche *van der Waalssche* Anziehungskräfte schließen läßt. Da sich bei den Leitfähigkeitsmessungen für  $b_\lambda$  von  $N(CH_3)_4$ -Pikrat<sup>2</sup> eine ähnlich starke Abweichung nach der *negativen* Seite ergeben hatte, ist damit qualitativ eindeutig bewiesen, daß das Pikration auch in HCN assoziiert vorliegt. Für wäßrige Lösungen des gleichen Salzes konnte dies bei 0° quantitativ diskutiert werden<sup>11</sup>; die Assoziation des Anions ist dort sehr stark. Nachdem aber in HCN eine immerhin erhebliche Differenz zwischen den Meßtemperaturen von  $b_\lambda$  und  $b_\pi$  besteht und Assoziationsgleichgewichte erfahrungsgemäß von der Temperatur meist stark abhängen, erscheint eine quantitative Auswertung hier nicht angängig; eine Schätzung führt zu deutlicher, aber merklich schwächerer Assoziation als in Wasser.

X. *Zusammenfassend* kann festgestellt werden, daß die Ausarbeitung eines genügend präzisen kryoskopischen Verfahrens für Lösungen in HCN gelungen ist, um das Grenzesetz des osmotischen Koeffizienten von *Debye* und *Hückel* auch in diesem Lösungsmittel höchster Dielektrizitätskonstante zu bestätigen und darüber hinaus festzustellen, daß sich die aus einfachen bzw. koordinativ abgesättigten Ionen bestehenden Salze KJ und  $N(CH_3)_4J$  in dem ganzen untersuchten Konzentrationsbereich als ideale Elektrolyte verhalten.  $N(CH_3)_4$ -Pikrat mit seinem großen, stark zur Assoziation neigenden Anion verhält sich ähnlich wie in Wasser.

Das Hauptgewicht der Arbeit soll aber nicht in diesen Meßergebnissen, sondern in der Lösung der vorliegenden *meßmethodischen Aufgabe* gesucht werden. Wie Tabelle 1 zeigt, stellt HCN an eine Prüfung der elektrischen Iontheorien von allen Lösungsmitteln — und zwar wegen seiner singular hohem Dielektrizitätskonstanten — weitaus die höchsten Anforderungen. Die hier gewonnenen Erfahrungen sollten also für die Bewältigung ähnlicher Aufgaben in anderen Lösungsmitteln erst recht ausreichen. —

Sämtliche in der Dissertation *J. Bergå* enthaltenen Angaben wurden — soweit noch möglich durch den Vergleich mit den Original-Versuchs-

<sup>11</sup> *J. Lange* und *E. Herre*, Z. physik. Chem., Abt. A 181, 329 (1938).

protokollen — mit aller Sorgfalt nachgeprüft und vollständig neu berechnet. Die gegenüber dem Text der Dissertation vorhandenen Differenzen in einzelnen Zahlen und in den Diskussionen sind durch die im Laufe dieser Revision nötig gewordenen Korrekturen begründet. Bemerkenswerterweise laufen praktisch alle diese Korrekturen auf eine bessere Übereinstimmung der Meßergebnisse mit anderen Autoren (Dampfdrucke, Schmelzwärme) oder auf ein einfacheres Verhalten zur Theorie hinaus, als es in der Dissertation dargestellt werden konnte. In diesem Sinne sind die aus der Dissertation in die Leitfähigkeitsarbeit<sup>12</sup> zum Vergleich übernommenen Ergebnisse für  $(b_{\pi})_{\text{exp}}$  auf die in dieser zweiten Arbeit angegebenen endgültigen Werte (vgl. S. 937) zu *korrigieren*. Die große Veränderung des in der Leitfähigkeitsarbeit<sup>2</sup> angeführten Wertes von  $(b_{\pi})_{\text{th}} = -0,09$  auf  $-0,13$  rührt daher, daß der Neuberechnung die von *Fredenhagen* ermittelte Dielektrizitätskonstante für den Tripelpunkt zugrunde gelegt wurde (siehe Tabelle 1)<sup>13</sup>.

Die Neuberechnung und Diskussion des Materials hat Frau Dr. *N. Konopik* durchgeführt.

<sup>12</sup> L. c. S. 716/17.

<sup>13</sup> Vgl. auch l. c. S. 718.