

Zur Individualität der osmotischen Koeffizienten bei Alkalihalogeniden.

Von

G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler¹⁾.

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 30.)

Um die von K. FAJANS und A. HOLSTAMM im Falle einiger Alkalihalogenide bemerkte Analogie in der Abstufung von Löslichkeiten und osmotischen Koeffizienten analoger Salze näher zu prüfen, wurden die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von 9 Alkalihalogeniden untersucht. Wegen der Resultate vergleiche die Zusammenfassung.

Abkürzungen.

- ϑ = die gemessene Gefrierpunktserniedrigung,
 m = Molarität (gewichtsmässige Konzentration in Grammol Salz/1000 g Wasser),
 f_0 = osmotischer Koeffizient,
 T.T. = Trommelteile des Interferometerkompensators,
 F = Faktor $m/T.T.$ (in Mol pro 1000 g $H_2O/T.T.$),
 e = Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers in Volt/mm,
 $\frac{\vartheta}{m}$ = molare Gefrierpunktserniedrigung,
 ∇ = Fehler.

A. Einleitung.

Im Zusammenhang mit den theoretischen Fragen, welche in einer demnächst erscheinenden Arbeit von K. FAJANS und G. KARAGUNIS²⁾ besprochen werden, insbesondere zur Prüfung des vermuteten Zusammenhanges zwischen Löslichkeit und Hydratbildung von Salzen einerseits und ihrem Verhalten in Lösungen andererseits, war es von Bedeutung, vergleichbares Material über osmotische Koeffizienten einer grösseren Zahl von einfachen analogen Verbindungen zu besitzen. Es war naheliegend, in erster Linie an die Gruppe der Alkalihalogenide zu denken, in welchen, bei Ionen gleichen Vorzeichens, der Radius die einzige Variable darstellt, so dass die relativ einfachen, innerhalb

¹⁾ Die Aufstellung der Apparatur sowie die Ausarbeitung des Methodischen erfolgte durch den einen von uns (KARAGUNIS); an den Messungen von RbF und CsF ist G. DAMKÖHLER mitbeteiligt, die Messungen der übrigen Salze wurden gemeinsam mit A. HAWKINSON durchgeführt. ²⁾ K. FAJANS und G. KARAGUNIS, Z. physikal. Ch. Vgl. die vorläufige Mitteilung in der Z. angew. Ch. 43, 1046. 1930.

dieser Gruppe auftretenden Regelmässigkeiten den Weg zur Entwirrung bereits mancher Eigenschaft gewiesen haben¹⁾.

Ein einwandfreier Vergleich der osmotischen Koeffizienten einer grösseren Zahl von Alkalihalogeniden war aber bisher kaum möglich, da diese Salze von verschiedenen Autoren unter Benutzung verschiedener Messanordnungen gemessen worden sind und demnach ihre Resultate wegen der systematischen Fehler nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Es genügt, die Fig. 15 und 17 zu betrachten, um zu sehen, dass die Abweichungen zwischen den Werten verschiedener Autoren im Falle von *KCl* z. T. von derselben Grössenordnung sind, wie die Unterschiede zwischen ähnlichen Salzen (*KCl* und *RbCl*), so dass man über die Abstufungen der osmotischen Koeffizienten solcher Salze auf Grund der Messungen verschiedener Autoren, besonders bei kleinen Konzentrationen, kaum etwas Sicheres aussagen kann. Überdies sind die bisher bekannten Daten sehr lückenhaft. Es existieren zwar vergleichbare Messungen von W. BILTZ²⁾ an Lithiumhalogeniden (mit Ausnahme von *LiF*), von A. C. D. RIVETT³⁾ an einigen *Na*- und *K*-Halogeniden, aber gerade die wegen ihrer extremen Löslichkeitsverhältnisse in diesem Zusammenhang am meisten interessierenden Fluoride sind mit keiner der bekannten osmotischen Methoden hinreichend genau gemessen worden⁴⁾. Es erschien daher erwünscht, die osmotischen Koeffizienten einer Reihe von Alkalihalogeniden mit besonderem Hinblick auf ihre individuellen Verschiedenheiten genau zu ermitteln.

B. Wahl der Methode.

Wir waren bestrebt eine Methode anzuwenden, welche die Konzentrationsabhängigkeit der osmotischen Koeffizienten über ein möglichst grosses Gebiet genau zu ermitteln gestattet, um mit ihr sowohl konzentrierte Lösungen, in welchen die uns interessierenden individuellen Verschiedenheiten der Salze besonders ausgeprägt zum Vorschein kommen, als auch verdünnte Lösungen untersuchen zu können und zu erfahren, von welchen Konzentrationen ab die Abweichungen zwischen den einzelnen Salzen merklich zu werden beginnen.

1) Dies gilt z. B. für das Gebiet der Refraktometrie. 2) W. BILTZ, Z. physikal. Ch. 40, 202. 1902. 3) A. C. D. RIVETT, Z. physikal. Ch. 80, 543. 1912. 4) Die für einen engen Konzentrationsbereich bekannten kryoskopischen Daten von *NaF* (R. PETERS, Z. physikal. Ch. 26, 223. 1898), *KF* (W. BILTZ, Z. physikal. Ch. 40, 202. 1902), *RbF* (H. EGGELING und J. MEYER, Z. anorg. Ch. 46, 174. 1905) lassen keine deutlichen Abstufungen innerhalb der Fluoride erkennen, da sie Überschneidungen aufweisen.

Wir entschlossen uns für die kryoskopische Methode, die auch für verdünnte Lösungen alle anderen bekannten indirekten Methoden zur Ermittlung des osmotischen Druckes an Genauigkeit weit übertrifft und stellten in Anlehnung an HAUSRATH¹⁾, FLÜGEL²⁾, ADAMS³⁾, RODEBUSH⁴⁾, RANDALL und VANSELOW⁵⁾ u. a. eine thermoelektrische Apparatur zur Bestimmung von Gefrierpunkten von Lösungen zusammen. Ihr Prinzip besteht darin, dass mit Hilfe einer Thermosäule die Temperaturdifferenz bestimmt wird, welche zwischen dem gefrierenden reinen Lösungsmittel und einer mit Eis im Gleichgewicht stehenden Salzlösung besteht, und dass die Konzentration dieser Salzlösung nachträglich durch eine Probeentnahme aus dem Gleichgewichtsgemisch ermittelt wird.

Die Konzentrationsbestimmung geschah mit Hilfe eines entsprechend geeichten Flüssigkeitsinterferometers nach HABER-LÖWE (vgl. Abschn. E).

C. Beschreibung der Apparatur.

1. Die Thermosäule.

Bei der Konstruktion der Thermosäule wurde möglichst kleine Trägheit angestrebt. Dies ist, wie aus dem Weiteren hervorgehen wird (siehe S. 455), eine notwendige Vorbedingung für die Messung von Gefrierpunkten konzentrierter Salzlösungen. Die Säule bestand aus 100 Kupfer-Konstantan-Thermoelementen. Es kamen emaillierte Kupfer- und mit Seide umspinnene Konstantandrähte zur Anwendung; beide wurden ausserdem sorgfältig mit Celluloid isoliert. Letzteres geschah in der Weise, dass Celluloid in Essigester zu einer dicken Viscose aufgelöst wurde, und damit die Drähte und Lötstellen wiederholt, nach jeweiligem Trocknen, bestrichen wurden. Eine vollkommen zuverlässige Isolation der einzelnen Lötstellen und Drähte war notwendig, da sämtliche zu je einer Seite gehörenden Lötstellen, zwecks eines möglichst raschen Temperatureaustausches zwischen dem Bad und den Lötstellen bzw. zwischen den einzelnen Lötstellen untereinander, in ein bei 40° schmelzendes Blei-Zinnamalgameintauchten.

¹⁾ H. HAUSRATH, Ann. Physik (4) **9**, 522. 1902. ²⁾ F. FLÜGEL, Z. physikal. Ch. **79**, 577. 1912. ³⁾ L. H. ADAMS, J. Am. chem. Soc. **37**, 481. 1915. ⁴⁾ W. H. RODEBUSH, J. Am. chem. Soc. **40**, 1204. 1918. ⁵⁾ M. RANDALL und H. VANSELOW, J. Am. chem. Soc. **46**, 2418. 1924. Neuerdings auch E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. **132**, 189. 1928. Vgl. auch die während der Drucklegung dieser Mitteilung erschienene Arbeit von L. EBERT und J. LANGE, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 389. 1930.

Vor dem Einbau in die Metallmasse wurde jede einzelne Lötstelle besonders auf Isolation geprüft, und falls der Isolationswiderstand unterhalb $2 \cdot 10^5 \Omega$ lag, erneut mit Celluloidlack überzogen. Dann wurden die Thermoelemente in das in zwei Glasbehältern befindliche Amalgam, das vorher durch gelindes Erwärmen flüssig gemacht worden war, bis etwa 1 cm oberhalb der Lötstellen eingetaucht (vgl. Fig. 1). Nach dem Erstarren der Metallmasse war die Lage einer jeden Lötstelle festgelegt, so dass Brüche durch Erschütterung nicht vorkommen konnten. Um aber auch nach dem Einbau die Isolation der Lötstellen dauernd kontrollieren zu können, wurde in das Amalgam ein Kupferdraht (J) eingeführt. Durch Anlegen einer Spannung (2 Volt) zwischen diesem Kupferdraht (J) und einem Ableitungsdraht der Thermosäule (A^+ , B^+ oder A^- , B^-) konnte mit Hilfe eines empfindlichen Strommessers die Isolation der Celluloidlackschicht jederzeit nachgeprüft werden.

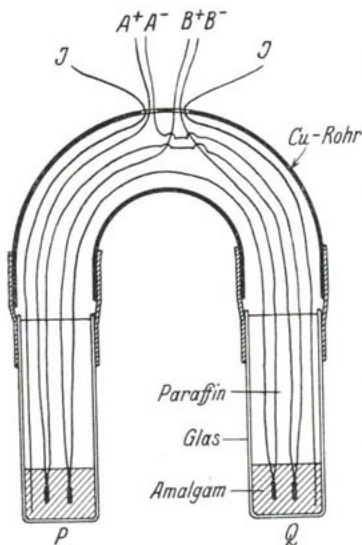


Fig. 1. Schema der Thermosäule. J = Drähte zur Isolationsprüfung. Die Isolation der Lötstellen ist aus der Figur nicht zu ersehen.

Die 100 Thermoelemente waren zu je 50 hintereinander geschaltet, so dass die ganze Thermosäule aus zwei Teilthermosäulen A^+ , A^- und B^+ , B^- bestand¹⁾, deren Lötstellen in der Metallmasse regellos verteilt waren. Die zwei Säulen konnten hintereinander oder gegeneinander geschaltet werden. Dadurch waren folgende zwei Prüfungsmöglichkeiten gegeben: Tauchen die beiden Seiten P und Q in zwei verschiedenen temperierte Bäder ein, wie es z. B. bei der Messung der Gefrierpunkte der

Fall ist, und schaltet man die beiden Thermosäulen gegeneinander, so muss die abgelesene Gesamtthermokräfte gleich Null sein, wenn beide Thermosäulen dieselbe Thermokräfte (gleiches $\frac{dE}{dT}$) haben und alle Lötstellen von je einer Seite auf derselben Temperatur sich befinden. Wir konnten dadurch während der Messung durch Einschalten eines Spiegelgalvanometers (Empfindlichkeit $1 \cdot 23 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm) prüfen:

¹⁾ L. H. ADAMS, loc. cit.

1. ob irgendwo ein Bruch vorliegt,
2. ob sich die Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Lötstellen auf jeder Seite *P* oder *Q* ausgeglichen haben.

Der übrige Teil der beiden Glasbehälter war mit Paraffin ausgegossen, um eine Kondensation von Wasserdampf an den kalten Drähten während der Messung zu verhüten¹⁾. Die beiden Glasröhren wurden von einem stark gebogenen Kupferrohr getragen, wodurch die hufeisenförmige Säule die nötige Steifheit erhielt.

Die Thermosäule wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für das Temperaturgebiet von 0° bis -20° geeicht. Wir haben auf Grund dreier Wertepaare²⁾ die dreigliedrige Interpolationsformel:

$$\vartheta = 2.812 \cdot 10^{-4} E - 2.696 \cdot 10^{-10} E^2 + 2.80 \cdot 10^{-15} E^3 \quad (1)$$

abgeleitet, worin ϑ die gesuchte Temperaturdifferenz und *E* die gemessene Thermokraft, in Mikrovolt (10⁻⁶ Volt) ausgedrückt, bedeuten. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, vermag die Formel (1) den Verlauf der Temperaturdifferenz—Thermokraftkurve genügend genau wiederzugeben.

Tabelle 1.

ϑ	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$	Differenz in Promille	Bemerkungen
3.00	10.767 · 10 ³	—	—	zur Ableitung der Formel benutzt
6.00	21.688 · 10 ³	21.690 · 10 ³	+ 0.1	
12.00	43.672 · 10 ³	—	—	" " " " "
15.00	54.526 · 10 ³	54.493 · 10 ³	- 0.6	
18.00	65.241 · 10 ³	65.176 · 10 ³	- 1.0	" " " " "
20.00	72.368 · 10 ³	—	—	

2. Die Messung der Thermokraft.

Die durch die Temperaturdifferenz erzeugte Thermokraft wurde mit Hilfe einer in Fig. 2 schematisch dargestellten Kompensationschaltung gemessen³⁾.

In Fig. 2 sind *W*, *R* und *F* die vorgelegten Widerstandskästen. Der Widerstand *W* ist zwischen 10000 und 100000, *R* zwischen 1 und 1110 Ω variabel. *F* beträgt unveränderlich 420 Ω. *r* ist ein konstanter

¹⁾ Der im Kupferrohr sich befindende Teil der Thermosäule hat während der Messung eine Temperatur von 0°. ²⁾ Es wäre natürlich exakter gewesen die Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung aller Beobachtungen abzuleiten. Tabelle 1 zeigt jedoch, dass die Abweichungen der beobachteten Werte von den nach Formel (1) berechneten innerhalb der hier gesteckten Fehlergrenzen liegen (vgl. Abschn. F). ³⁾ Vgl. H. HAUSRATH, loc. cit. und W. H. RODEBUSH, loc. cit.

Manganinwiderstand, an den messbare Spannungen, die zur Kompensation dienen, angelegt werden können. Dies geschieht durch Stöpselung in den Widerständen W und R , wodurch die Stärke des durch r fließenden Stromes, und damit die an seinen Enden abgenommene Spannung in definierter Weise variiert werden. r ist wiederholt durch Vergleichen mit einem Standardwiderstand geeicht worden und beträgt 3.495Ω . Er wird in einem mit Watte gefüllten Kasten aufbewahrt, um die an den Berührungsstellen mit den Kupferdrähten auftretenden Thermokräfte möglichst klein zu halten. Diese Schaltungsart vermag bei der vorgeschriebenen Beanspruchung der Normalbatterie (vgl. weiter unten) Thermokräfte bis zu etwa 325 Mikrovolt zu kompensieren. Für grössere Thermokräfte wurde eine einfachere

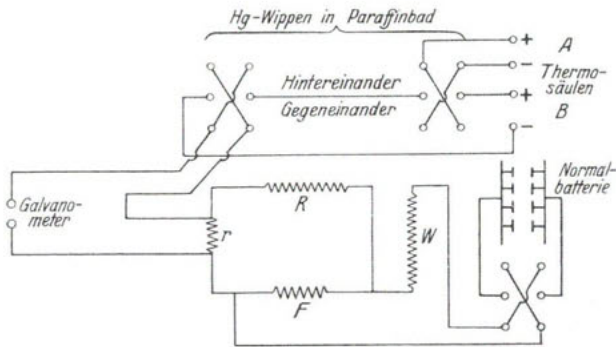


Fig. 2. Schaltungsschema zur Messung der Thermokraft.

Schaltung angewandt, deren Beschreibung hier übergangen werden kann.

Es wurden Präzisionswiderstände von Edelmann, München, angewandt, die auf $0.10/100$ genau geeicht waren. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Hartmann-Braun-Spiegelgalvanometer mit Skala und Fernrohrablesung. Bei unserer Anordnung entsprach 1 mm der Skala $0.287_8 \cdot 10^{-6}$ Volt (bzw. $1.23 \cdot 10^{-9}$ Amp.). Zur Vermeidung fremder Thermokräfte war im Galvanometerstromkreis nach Möglichkeit nur Kupfer verwandt. Die Klemmen des Galvanometers waren ebenfalls aus Kupfer. Überdies konnten wir etwaige störende Thermokräfte, die an den Berührungsstellen der Kupferdrähte mit den Messingklemmen der Widerstände auftraten, wie üblich durch Kommutierung der Galvanometerausschläge eliminieren. Die Wippen bestanden aus verkupferten Doppelschaltern, die zur Vermeidung von

grossen Temperaturdifferenzen in einem Paraffinbad standen¹⁾. Um Störungen durch Kriechströme zu umgehen, ruhte die ganze Kompensationsschaltung mitsamt Wippenschaltern sowie das Galvanometer auf einem geerdeten Metallblock. Als Drähte kamen durchweg Bleikabel zur Anwendung, deren Bleimantel ebenfalls geerdet war.

Die zur Kompensation der Thermokraft nötige konstante Gegenspannung wurde einer Batterie von vier parallel geschalteten Cadmiumnormalelementen direkt entnommen. Dies war, wie wir uns durch Vergleich vor und nach der Messung mit einem temperaturunabhängigen reichsanstaltlich geeichten WESTON-Normalelement überzeugten, ohne eine die Messungsfehler (vgl. Abschn. F) übersteigende Änderung der EMK ($0.1^0/_{00}$) der Batterie möglich; die angewandte Stromstärke war ja stets kleiner als die maximal zulässige²⁾ von 0.1 Milliamp., und die Batterie wurde nur während der zur Ablesung nötigen Zeit von etwa 1 Minute beansprucht. Selbst bei wesentlich länger dauernder Entnahme der bei den Versuchen durchschnittlich angewandten Stromstärke von 0.01 Milliamp. war, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, eine systematische Veränderung der EMK der Normalbatterie nicht nachweisbar. Diese Kontrolle geschah durch Messung der Stromstärke im Nebenkreis mit Hilfe unseres empfindlichen Galvanometers (Empfindlichkeit $1.23 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm).

Tabelle 2. Verhalten der Batterie bei dauernder Entnahme von 0.01 Milliamp.

Zeit	Kommutierte Galvanometeraussschläge in Millimeter
9 Uhr 42 Min.	214.8
9 " 55 "	214.8
10 " 10 "	214.5
10 " 25 "	215.0
10 " 40 "	214.4
11 " 10 "	215.1

Die Batterie wurde immer in einem lichtdichten Kasten aufbewahrt.

¹⁾ Ursprünglich verwandten wir in Anlehnung an HAUSRATH (loc. cit.) Hg-Wippen, die in ein Ölbad eintauchten. Bezüglich der Kupferschalter vgl. E. LANGE und J. MONHEIM (Z. physikal. Ch. (A) 149, 64. 1930). ²⁾ Vgl. OSTWALD-LUTHER, Messungen, 4. Aufl., S. 454. 1925.

Wir konnten unter diesen Umständen die durch eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Bädern erzeugte Thermokraft auf 0.1 Mikrovolt genau messen.

3. Die Gefrierapparatur.

Die Gefrierapparatur (Fig. 3) besteht aus einem ovalförmigen Kupfergefäß *F* mit Deckel *D*, der unter Verwendung eines Gummi-

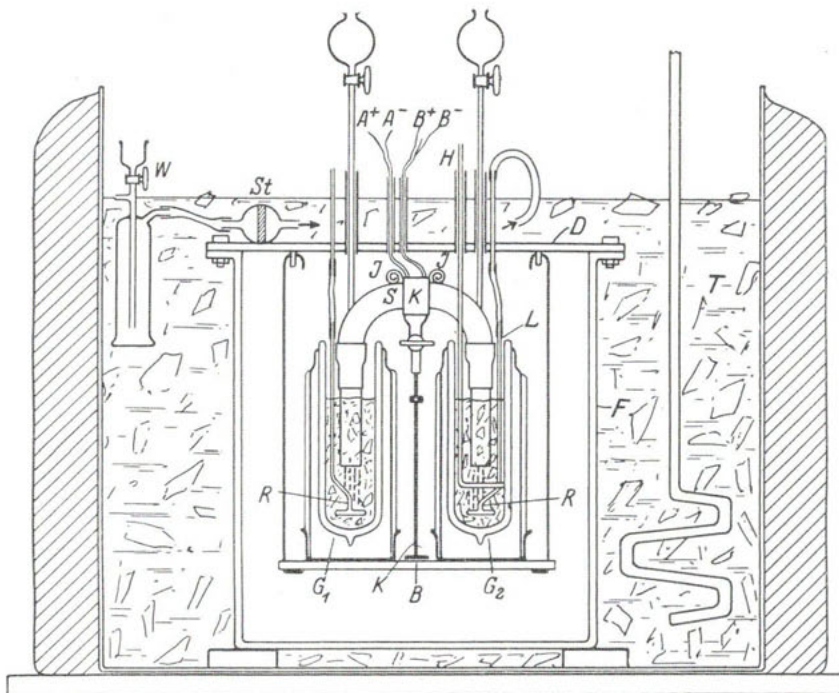


Fig. 3. Schema der Gefrierapparatur.

S Thermosäule. $G_1 G_2$ Gefriergefäße. *KK* Klammer. *J* Drähte zur Isolationsprüfung. $A^+ A^- B^+ B^-$ Ableitungsdrähte. *H* Handrührer. *W* Waschflasche. *D* Kupferdeckel. *R* Luftrührer. *F* Kupfergefäß.

ringes wasserdicht festgeschraubt werden kann. Vom Deckel *D* hängt an vier Haken ein einfaches Brett *B*, auf welches die zwei DEWAR-Gefäße G_1 und G_2 — die eigentlichen Gefriergefäße¹⁾ — festmontiert sind. Eine ebenfalls auf diesem Brett befestigte Klammer *KK* erlaubt, die Thermosäule *S* in verschiedenen Höhen zu halten. Am Deckel des

¹⁾ Der Kürze halber soll hier das die gefrierende Lösung enthaltende DEWAR-Gefäß Lösungsgefäß, das Eis-Wassergefäß Vergleichsgefäß genannt werden.

Kupfergefässes sind mehrere 15 cm lange Kupferröhren angelötet, durch welche während der Messung alle nötigen Operationen (Rühren der Gefrierlösung, Lösungsentnahme bzw. -zugabe usw.) vorgenommen werden. Das Kupfergefäss befindet sich in einem grossen, nach aussen thermisch isolierten Eisthermostaten T und ist bis wenige Zentimeter unterhalb der freien Enden der Kupferröhren mit Eis-Wassergemisch bedeckt. Ein starker Rührer sorgt für gleichmässige Temperierung des Eisthermostaten. Durch eine Hebevorrichtung kann dieser leicht mit Wasser gefüllt bzw. entleert werden.

4. Die Rührung der Gefrierlösungen

erfolgte mittels Druckluft. Dazu wandten wir Glasröhren R an, die am unteren sternförmigen Teil sehr feine Öffnungen tragen, durch welche Druckluft geblasen wird. Dadurch wird erreicht, dass verhältnismässig kleine Luftmengen eine starke Aufwallung der Gefrierflüssigkeit verursachen. Die Druckluft wird durch eine starke Gebläse-Wasserstrahlpumpe erzeugt, passiert zur Reinigung etwa sechs Waschflaschen, die mit Permanganat, Natronlauge und Schwefelsäure beschickt sind, wird dann in zwei Leitungen geleitet, in denen ein System von Hähnen, je ein Blasenähler und ein Schwefelsäuremanometer eingeschaltet sind. Anschliessend wird die Luft, um sie auf 0° abzukühlen, durch zwei getrennte lange Bleischlangen, die sich im Eisthermostaten T befinden, geschickt. Damit beim Durchleiten der Rührluft keine Verdampfung bzw. Kondensation von Wasser in den Gefriergefässen stattfindet, wodurch störende thermische Effekte (Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme) auftreten würden, muss die zur Rührung verwandte Luft einen dem Dampfdruck der betreffenden Gefrierlösung entsprechenden Gehalt an Wasserdampf besitzen. Zu diesem Zweck wird die Luft, welche für das dauernd auf 0° gehaltene Vergleichsgefäss bestimmt ist, nachdem sie durch das Passieren von Schwefelsäure getrocknet wird, unmittelbar vor dem Rührer durch zwei im Eisthermostaten gehaltene, mit Wasser beschickte Waschflaschen geleitet. Die in den Gefrierlösungen einzuleitende Luft passiert entsprechend zwei Waschflaschen (W), die mit Kochsalzlösung beschickt sind, welche bei 0° ungefähr den gleichen Wasserdampfdruck hat wie die untersuchte Salzlösung bei ihrem Gefrierpunkt (die Auflösung der Luft bedingt keinen Fehler, vgl. Abschn. 5). Da in einer Messreihe erneute Portionen konzentrierter Lösung zu der Gefrierlösung zugegeben werden, war es notwendig, auch die Konzentration der vorgeschalteten Lösung und damit ihren Wasserdampfdruck zu

verändern. Dieses konnte durch trichterförmig erweiterte Hähne am oberen Teil der Waschflaschen *W* bequem während der Messung bewerkstelligt werden. Unmittelbar vor dem Einleiten in die Rührer passierte schliesslich die Druckluft zwei Staubfänger *St*. Durch die verschiedenen Hähne und mit Hilfe der Blasenähler sowie vor allem der vorgeschalteten Schwefelsäuremanometer ist es möglich, die Menge und den Druck der durch die Rühreröffnungen hindurchgeleiteten Luft bei beiden Gefässen gleich gross zu machen und damit auch in beiden Gefässen die gleiche Aufwallung und gleiche Rührung zu erzielen. Verstärkungen oder Verminderungen der Rührung während des Versuchs werden an der Hauptleitung vor der Verzweigung vorgenommen, was auf das Rührverhältnis und damit auch auf den Temperaturunterschied der beiden Bäder keinen Einfluss hat. Wie aus der Reproduzierbarkeit der Messungen gefolgert werden kann, ist diese Art der Rührung, die an Einfachheit und Handlichkeit die bisher bei derartigen Messungen verwendeten übertrifft, auch für konzentrierte Lösungen vollkommen ausreichend.

Da eine Messreihe sich über mehrere Tage erstreckt, kommt es in den Gefriergefässen oft zu einem Zusammenbacken des Eises, das in grösserer Menge vorhanden ist als die Lösung, wodurch sehr fehlerhafte Temperaturmessungen resultieren können, da dann ein guter Kontakt der Lösung mit dem Eis bzw. eine gute Rührwirkung nicht gewährleistet ist. Dieser Missstand kann durch Auflockerung des Eises mit Hilfe eines einfachen Glashandrührers *H* vermieden werden. Bei eingeschaltetem Galvanometer kann man durch Betätigung des Handrührers die Beschaffenheit des Eises kontrollieren. Bei guter Konsistenz des Eises ändern sich die Galvanometerausschläge und damit die Gefrieremperaturen nicht.

Tabelle 3.

		Versuchsdatum			
		17. XI. 1929		15. I. 1930	
		Zeit in Min.	ϑ	Zeit in Min.	ϑ
Betätigung des Handrührers →	5	0.1915	5	0.1479	
	10	0.1913	10	0.1478	
	15	0.1914	15	0.1479	
	20	0.1912	→ 20	0.1460	
	30	0.1913 ₅	30	0.1450	
	35	0.1913 ₉	35	0.1400	
	40	0.1913 ₀	Der Versuch wurde unterbrochen		
	45	0.1913 ₂			

Damit die Thermosäule stets gleich tief in die Flüssigkeit eintaucht, ist es schliesslich notwendig, in dem Gefriergefäss das Flüssigkeitsniveau, das wegen der Entnahme bzw. Zugabe von Lösung und der dadurch verursachten Schmelzung des Eises sich stark verändern kann, zu kontrollieren und auf ungefähr gleicher Höhe zu halten. Die Kontrolle geschieht mit Hilfe zweier ihrer Längsachse nach aneinander gekitteter graduierter Glasröhren, an deren unteren Enden zwei feine Platindrähte eingeschmolzen sind. Die Glasröhren werden, um den Stand des Flüssigkeitsniveaus in den Gefässen zu prüfen, durch eine der Kupferröhren in das DEWAR-Gefäss langsam eingeführt. Bei Berührung der leitenden Flüssigkeitsoberfläche mit den Platindrähten, an welche eine Spannungsdifferenz von 2 bis 110 Volt angelegt werden kann, wird der Strom geschlossen, was durch ein im Stromkreis eingeschaltetes Milliampereometer mit verstellbarer Empfindlichkeit angezeigt wird. Die richtige Höhe des Flüssigkeitsniveaus in den DEWAR-Gefässen ist auf dem graduierten Glasrohr durch eine feste Marke gekennzeichnet und kann durch entsprechende Zugabe bzw. Entnahme von Flüssigkeit eingehalten werden.

5. Einfluss der Luft auf die Gefriertemperatur.

Die Auflösung der Luft im Wasser und in den Salzlösungen könnte, da es sich um ein Differentialverfahren handelt, nur insofern einen Fehler bedingen, als die Salze auf die in Wasser gelöste Luft aus Salzend wirken. Doch lässt sich an Hand der bekannten Daten über die Löslichkeit von Luft in Salzlösungen zeigen, dass die dadurch verursachte Verschiedenheit in der Konzentration der gelösten Luft in den beiden Gefässen bei allen untersuchten Konzentrationen einen Fehler in den Gefrierpunktsdifferenzen verursacht, der ganz innerhalb der Messgenauigkeit der Methode liegt. Dies ergibt sich aus folgender Rechnung. Aus der bekannten Löslichkeit von Sauerstoff in *NaCl*-Lösungen bis zu $m = 5$ bei den Temperaturen 0° , $+5^\circ$ und $+10^\circ$ ¹⁾ wurde durch Extrapolation die Löslichkeit des Sauerstoffs in Kochsalzlösungen bei den Gefriertemperaturen dieser Lösungen berechnet.

Nimmt man an, dass die molare Löslichkeit des Stickstoffs, wie es in reinem Wasser der Fall ist, auch in Salzlösungen halb so gross ist wie die des Sauerstoffs, und berücksichtigt das Verhältnis 1:4 der Partialdrucke von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft, so gelangt man zu der Löslichkeit der Luft, wenn man die des Sauerstoffs mit $\frac{3}{8}$

¹⁾ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen 1923, S. 771.

multipliziert. Das Ergebnis ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die berechnete molare Löslichkeit der Luft in NaCl-Lösungen ist als Funktion deren Konzentration wiedergegeben. Aus dem Verlauf der Kurve ersieht man, dass die Löslichkeit mit steigender Konzentration

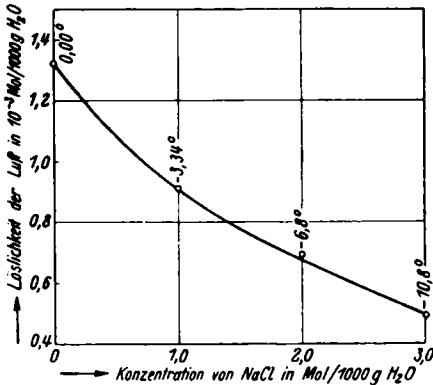


Fig. 4. Löslichkeit der Luft in NaCl-Lösungen bei deren Gefrierpunkten.

der Salzlösung fällt, dass somit der Aussalzeffekt den Temperatureinfluss (Erhöhung der Löslichkeit mit fallender Temperatur) überkompensiert. Es ist demnach in der gefrierenden Lösung die Luftkonzentration und die durch sie bedingte Gefrierpunktniedrigung kleiner als im Vergleichsgefäß; folglich fallen die gemessenen Temperaturdifferenzen ϑ zu klein aus. Der dadurch bedingte absolute

bzw. relative Fehler $\frac{\nabla \vartheta}{\vartheta}$ bzw. $\frac{\nabla \vartheta}{\vartheta}$ ist aus der Tabelle 4 zu ersehen, in der die Differenz ΔL der Konzentration der Luft in beiden Gefässen aus Fig. 4 abgelesen wurde. Wie ersichtlich, beträgt $\frac{\nabla \vartheta}{\vartheta}$ bei allen Konzentrationen weniger als 0.3% der gemessenen Gefrierpunktniedrigung, liegt also innerhalb der Fehlergrenzen der übrigen Bestimmungen (vgl. Abschn. F).

Tabelle 4. Einfluss der Luft auf die Gefriertemperaturen.

m_{NaCl}	ϑ	ΔL in Mol/Liter	$-\nabla \vartheta$	$-\frac{\nabla \vartheta}{\vartheta} \cdot 1000$
0.01	0.036	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	0.25
0.1	0.347	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$	0.25
0.5	1.68	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	0.25
1.0	3.34	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	0.22
2.0	6.8	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.18
3.0	10.8	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.14

Die aussalzende Wirkung der Alkalihalogenide ist zwar von Salz zu Salz verschieden gross, jedoch bei allen von derselben Grössenordnung, so dass die für NaCl hier durchgeführte Rechnung auch für die anderen Salze gilt.

D. Handhabung der kryoskopischen Apparatur.

Die Arbeitsweise ist folgende: Aus frisch hergestelltem Leitfähigkeitswasser wird in fest verschliessbaren Aluminiumgefässen Eis ausgefren und fein zerstoßen. Das Eis wird in die zwei DEWAR-Gefässe hineingebracht und mit vorgekühltem Leitfähigkeitswasser fünf- bis sechsmal gründlich ausgewaschen. Dann werden die das Eis-Wassergemisch enthaltenden DEWAR-Gefässe auf das am Kupferdeckel des Kupfergefässes hängende Brett montiert, Rührer und Thermosäule eingesetzt, die Gefässe zum Schutz von Hineinfallen von Verunreinigungen mit Filtrierpapier bedeckt und schliesslich wird der Kupferdeckel auf das Kupfergefäss aufgesetzt und festgeschraubt. Nun wird letzteres in den Eisthermostaten eingebaut, der Thermostat mit Eis-Wasser gefüllt; es wird etwa 3 Stunden gewartet, bis alle Teile der Apparatur auf 0° abgekühlt sind. Dann wird mit der Druckluftührung begonnen, während die Thermosäule ohne Zwischenschaltung eines Widerstands direkt an das empfindliche Galvanometer geschaltet wird. Das Galvanometer zeigt anfangs einen mehr oder minder grossen Ausschlag, der jedoch ständig abnimmt und schliesslich auf einen recht kleinen, über längere Zeit konstant bleibenden Betrag hinuntersinkt, der einer Temperaturdifferenz von durchschnittlich 0.0002° bis 0.0005° entspricht. Dieser „Nullausschlag“, dessen Vorzeichen von Fall zu Fall verschieden ist, ist wohl sicher auf geringe, schwer zu vermeidende Verunreinigungen zurückzuführen, die während des Einbaues der DEWAR-Gefässe oder durch Herauslösen von Alkali aus der Gefässwand in das linke und rechte Gefäss in ungleicher Menge hineingelangen. Doch entspricht diese Temperaturdifferenz einem Unterschied in den Molaritäten von maximal 0.00006 eines ein-einwertigen Elektrolyten¹⁾. Dieser Nullausschlag bleibt über mehrere Stunden konstant und wird von allen späteren Ablesungen mit dem richtigen Vorzeichen abgezogen. Dann wird aus beiden Gefässen eine kleine Menge Wasser abpipettiert, um es vor Beginn der Messung durch interferometrischen Vergleich mit frisch destilliertem Leitfähigkeitswasser auf Reinheit zu prüfen. Bei sorgfältigem Präparieren des Eises

¹⁾ Dieser Unterschied in den Konzentrationen ist von derselben Grössenordnung wie die absoluten Konzentrationen an Fremdstoffen, ausser Luft, in jedem der DEWAR-Gefässe. Denn selbst wenn die gesamte interferometrische Differenz gegen frisch destilliertes Wasser durch solche Fremdstoffe bedingt wäre, ergäbe sich: $5 \text{ T.T.} \cdot F_m$ (F_m = Faktor einer Substanz von mittlerem Brechungsindex der Alkalihalogenide) = $5 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 0.0001 \text{ Mol/1000 g H}_2\text{O}$.

beträgt der Ausschlag nicht mehr als 4 bis 5 T.T. (bei Anwendung einer 8-cm-Kammer) im Sinne eines grösseren Brechungsindex des abpipettierten Wassers. Die „Konzentrationsverschiedenheit“¹⁾ zwischen dem aus den DEWAR-Gefässen abpipettierten Wasser gegenüber frisch destilliertem ist zum Teil natürlich darauf zurückzuführen, dass ersteres durch die erwähnte Rührung an Luft gesättigt ist²⁾. Diese zu Beginn des Versuchs gemessenen 4 bis 5 T.T. werden von den späteren, den abpipettierten Gefrierlösungen zukommenden, abgezogen, da, wie ersichtlich wird, die Eichkurve des Interferometers sich auf luftfreie Lösungen bezieht.

Dann werden in das Lösungsgefäss 20 cm³ einer vorgekühlten Lösung geeigneter Konzentration des zu untersuchenden Salzes zugegeben, wodurch Eis zum Schmelzen kommt und der Gefrierpunkt sinkt. Gleich darauf wird eine trockene Pipette in das Lösungsgefäss eingeführt, durch welche die Lösung nach Einstellen des Gleichgewichts abpipettiert wird. Sie ist am unteren Ende kapillar verengt, um beim Abpipettieren ein Mitnehmen von Eisstücken zu verhindern³⁾. Bis zur Einstellung des Gleichgewichts wird unter dauernder Kompensation die Thermokraft alle 5 Minuten abgelesen. Sind die Galvanometerausschläge und damit auch der Gefrierpunkt konstant geworden, so werden die Vorbereitungen zur endgültigen Messung der Thermokraft und Probeentnahme aus der mit dem Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösung getroffen. Erst wird die Schaltung (Fig. 2) auf Lockerkontakte geprüft, dann wird die Rührung verstärkt; dadurch darf, wenn die bisher angewandte Rührstärke ausreichend war, die abgelesene Temperaturdifferenz sich nicht ändern. Dann wird der Handrührer betätigt, um die Beschaffenheit des Eises zu kontrollieren. Zeigen diese Prüfungen, dass alles in Ordnung ist, so werden die Ausschläge möglichst auf Null kompensiert und 25 bis 30 cm³ der Lösung abpipettiert. Auch das Abpipettieren darf auf die abgelesene Temperatur keinen Einfluss haben. Gleich darauf wird die Empfindlichkeit des Galvanometers bei der betreffenden Schaltungsart bestimmt, um den nicht-kompensierten Teil der Thermokraft zu berechnen.

Durch erneute Zugabe von ungefähr der gleichen Menge einer konzentrierteren Lösung des Salzes wird zu grösseren Konzentrationen

1) Siehe Anmerkung 1, S. 445. 2) Luftgesättigtes Leitfähigkeitswasser gibt, verglichen mit frisch destilliertem, einen interferometrischen Ausschlag von 4 bis 5 T.T. (8-cm-Kammer). 3) Ein Aufsteigen von Flüssigkeit in das eintauchende Pipettenrohr wird durch Einleiten von Luft vermieden.

und damit zu grösseren Gefrierpunktserniedrigungen übergegangen. Der Verlauf einer Messung wird durch Fig. 11 veranschaulicht. Falls in einer Messreihe durch einen unvorhergesehenen Umstand Verunreinigungen in die DEWAR-Gefässe hineingelangten und der Nullausschlag grösser als 1 bis 2 mm war, so wurde gleich mit so grossen Gefrierpunktserniedrigungen begonnen, dass selbst eine vollkommene Nichtberücksichtigung dieses Nullausschlags das Resultat um weniger als $1^{\circ}/_{\infty}$ beeinflusst hätte.

Während der Messung wird die Reinheit des Eiswassers im Vergleichsgefäss durch Probeentnahme und interferometrische Prüfung gegen frisch destilliertes Wasser kontrolliert, was ja zugleich eine Kontrolle der 0° -Vergleichstemperatur bedeutet.

Bei den ersten Messungen wurden die Salze zur Kontrolle in bestimmten Konzentrationsgebieten in unabhängigen Messreihen wiederholt gemessen. Später, als wir uns von der Reproduzierbarkeit der Messungen überzeugt hatten, wurde die Kontrolle im allgemeinen darauf beschränkt, dass die in verschiedenen Messreihen untersuchten verschiedenen Konzentrationsgebiete ineinander übergriffen. Auf Grund der Reproduzierbarkeit überzeugten wir uns auch davon, dass sich für eine Lösung bestimmter Konzentration derselbe Gleichgewichtszustand einstellte, gleichgültig, ob die Lösung durch Zugabe von konzentrierter Lösung zu Eis oder umgekehrt durch Verdünnen einer mit Eis im Gleichgewicht sich befindenden konzentrierteren Lösung hergestellt war. Die abpipettierte Gefrierlösungen wurden in gut verschlossenen ERLLENMEYER-Kolben aufbewahrt und ihre Konzentrationen direkt oder bei konzentrierten Lösungen nach entsprechender gewichtsmässiger Verdünnung interferometrisch bestimmt.

E. Die interferometrische Konzentrationsbestimmung.

Zur Konzentrationsbestimmung der abpipettierte Gefrierlösungen benutzten wir ein tragbares Zeissches Wasserinterferometer nach HABER-LÖWE¹⁾. Es sei hier mit Rücksicht auf das weiter unten geschilderte Eichungsverfahren bei Lösungen, deren Dispersion von der des Wassers verschieden ist, an das Prinzip des HABER-LÖWESCHEN Interferometers erinnert. Es wird der Brechungsindexunterschied zwischen reinem Wasser und einer verdünnten Salzlösung dadurch ermittelt, dass die durch diesen Unterschied verursachte Verschiebung von Interferenzstreifen gegenüber einem festen Interferenzstreifen-

¹⁾ Vgl. F. WEIGERT, Optische Methoden, S. 461. 1927.

system mit Hilfe eines Glaskompensators messbar rückgängig gemacht wird. Die Eichung der Drehtrommel des Kompensators geschieht mit Hilfe von Lösungen bekannter Konzentration.

Wir möchten etwas ausführlicher auf eine Schwierigkeit bei der interferometrischen Konzentrationsbestimmung eingehen, da sie, obwohl schon früher bemerkt¹⁾, soviel uns bekannt, nicht behoben wurde²⁾.

Eine einfache Konzentrationsbestimmung von Lösungen mit Hilfe des Interferometers nach dem oben kurz skizzierten Verfahren ist nur an solchen wässrigen Lösungen möglich, bei welchen die Dispersion des Gangunterschiedes Lösung—Wasser gleich ist der der Kompensationsvorrichtung; andernfalls findet mit steigender Konzentration eine Wanderung des Nullstreifens statt. Dieser Vorgang kann durch folgende vereinfachte Darstellung plausibel gemacht werden. In Fig. 5 sind Streifensysteme dargestellt, die durch Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen nach ihrem Durchgang durch zwei Medien von gleichem Brechungsindex zustande kommen, und zwar *a* für rotes, *b* für blaues Licht³⁾. Die dunklen Streifen *A, B, C, D* . . . liegen um so weiter auseinander, je grösser die Wellenlänge des Lichtes ist. Bei Anwendung von weissem Licht findet eine Überlagerung dieser Streifensysteme derart statt, dass das Mittelfeld *AB* von zwei schwarzen Streifen *A* und *B* begrenzt erscheint, während die schwarzen Streifen *C, D, E, F* wegen ihrer verschiedenen Abstände bei ver-

1) Die gleich zu beschreibende Wanderung des Nullstreifens des Interferometers wurde von R. MARC an kolloiden Lösungen beobachtet (Ch. Ztg. **36**, 539. 1912). Vgl. auch F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 14. Aufl., S. 305. R. GANS und M. BOSE, Z. Instr. **36**, 137. 1916. G. HANSEN, Z. Instr. **50**, 460. 1930.

2) Vgl. aber L. H. ADAMS, J. Am. chem. Soc. **37**, 1181. 1915. Zur Konzentrationsbestimmung von stärker als Wasser dispergierenden Lösungen empfiehlt er das Verdünnen derselben auf eine Konzentration, welche zwischen zwei möglichst eng benachbarten Eichkonzentrationen liegt; zwischen diesen wird linear interpoliert. Eine lineare Interpolation aber ist nur dann zulässig (vgl. weiter unten), wenn zwischen diesen zwei Eichkonzentrationen keine Wanderung des Nullstreifens stattfindet. Im Falle der *NaJ*-Lösungen (Fig. 9) erfolgen jedoch diese Verschiebungen in Abständen von 100 T.T. Das Verdünnen einer konzentrierten (z. B. 3 mol.) *NaJ*-Lösung, deren Salzgehalt nicht genau bekannt ist, auf eine Konzentration, die sich nur um $0.0012 \text{ Mol}/1000 \text{ g } H_2O$ ($50 \text{ T.T.} \cdot 2.45 \cdot 10^{-5} \frac{m}{\text{T.T.}}$) von einer bekannten Eichlösung unterscheiden darf, kann aber nur nach vorherigem langwierigem Probieren erreicht werden. 3) Die rote Farbe ist durch horizontale, die blaue durch schräge Schraffierung angedeutet.

schiedenen Wellenlängen mit zunehmender Ordnung in steigendem Mass blau und rot umrändert sind (Streifensystem *c*). Lässt man nun den einen Strahl (z. B. den rechten) durch eine wässrige Lösung von grösserem Brechungsvermögen, als das des Wassers passieren, jedoch der Art, dass die Gesamtdispersion (Flüssigkeit + Kompensatorplatte) auf der Wasserseite gleich der auf der Lösungsseite ist, so findet eine Verschiebung des ganzen Streifensystems *c* nach rechts statt. Die gegenseitige Lage der Streifensysteme *a* und *b* und somit die Schwärzung bzw. Farbigkeit der Streifen *A*, *B*, *C* und *D* im System *c* bleibt dagegen unverändert, da die Verlängerung des optischen Weges für alle Strahlen im gleichen Mass stattfindet. Ist jedoch die Gesamtdispersion auf der Lösungsseite verschieden von der auf der Wasserseite, so findet auch eine gegenseitige Verschiebung der

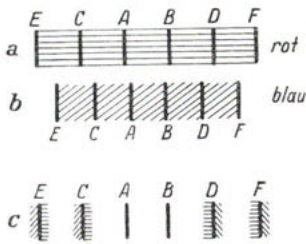


Fig. 5.

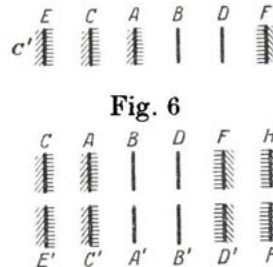


Fig. 6

Fig. 7.

Streifensysteme *a* und *b* statt, und zwar wird bei grösserer normaler Dispersion der Lösung das System *b* (blaue Strahlen) stärker nach rechts verschoben als das System *a* (rote Strahlen). Bei einem bestimmten Grad der Verschiebung, einer bestimmten Konzentration des betreffenden Salzes entsprechend, fällt das blaue Feld *AB* nicht mehr mit dem roten Feld *AB*, sondern mit dem nächsten *BD* zusammen; in dem überlagerten System *c'* (Fig. 6) erscheint nunmehr das Feld *BD* weiss von zwei schwarzen Streifen *B* und *D* begrenzt, während der Streifen *A*, der früher schwarz war, blau und rot umrändert ist. Wollte man nun diese Streifen mit den Streifen *A'*, *B'*, *C'* und *D'* (Fig. 7) des festen Vergleichssystems durch eine Kompensatorrotation zur Koinzidenz bringen, und das ist das einzige Kriterium für einen Ausgleich der Brechungsindices in den beiden Kammern, so würde die aus Fig. 7 zu ersiehende Verschiebung zustande kommen, welche einer Verrückung der Nullage um den Abstand zweier Streifen, d. h. um eine „wirksame Wellenlänge“ (bei unserem Instrument im

Durchschnitt 25 T.T.) entspricht. Geht man nun zu höheren Konzentrationen und damit zu grösseren Dispersionsdifferenzen zwischen Wasserseite und Lösungsseite über, so finden mehrmals derartige Wanderungen des Nullstreifens statt. Da die Übergänge mit steigender Konzentration der Lösung allmählich vor sich gehen, gibt es Konzentrationsgebiete und dementsprechend Stellungen der Trommel, bei denen zwei Streifen in ihrem Aussehen nicht voneinander zu unterscheiden sind, so dass sowohl die eine wie die andere Einstellung berechtigt erscheint.

Wollte man für ein solches Salz, dessen Lösung viel stärker dispergiert als das Wasser eine Eichkurve, das ist die Abhängigkeit der Zahl der Trommelteile von der Konzentration der gemessenen

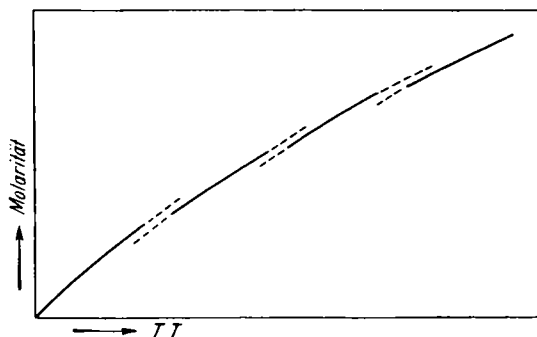


Fig. 8. Schematische Darstellung der Wanderung des Nullstreifens.

Salzlösung, aufnehmen, so würde, da man bestrebt ist die beiden schwärzesten Streifen zur Koinzidenz zu bringen, die Kurve unstetig verlaufen, wie Fig. 8 schematisch zeigt, wobei die Unstetigkeitsstellen nicht scharf bei einer bestimmten Trommelstellung zu konstatieren wären. Diese Unstetigkeitsstellen liegen bei den oben erwähnten Konzentrationen, bei denen zwei vollkommen gleichwertige Einstellungen existieren, die um den Abstand einer wirksamen Wellenlänge voneinander entfernt sind.

Eine Messung mit einer gewöhnlichen Eichkurve kann hier zu keinem zuverlässigen Resultat führen. Wir wenden deshalb ein Eichungsverfahren des Interferometers an, dessen Sinn der ist, dass die Streifen auf eine gleich zu beschreibende Art gekennzeichnet werden, so, als ob man sie mit den Buchstaben *A*, *B*, *C* und *D* versehen würde, auf die man sich sowohl bei der Eichung wie bei der Kon-

zentrationbestimmung beziehen kann, und dadurch nicht auf die Schwärzung der Streifen als einziges Kriterium angewiesen ist.

In erster Stufe wird das Aussehen der Streifen, ihre Schwärze bzw. Farbigkeit bei verschiedenen Stellungen des Kompensators, also bei verschiedenen Konzentrationen des zu untersuchenden Salzes genau vermerkt. Dies geschieht in der Weise, dass von einer konzentrierten Lösung, der eine Einstellung der Trommel bei 3000 T.T. entspricht — Ende der Skala, — ausgegangen wird und langsam durch tropfenweise Zugabe von Wasser bis zu einer Einstellung bei 100 T.T. verdünnt wird. Aus dem Aussehen der Streifen bei den verschiedenen Konzentrationen und vor allem aus der Veränderung derselben mit der Verdünnung gehen unmittelbar die Stellen hervor, bei denen die erwähnten Verschiebungen der Nullage stattfinden, d. h. wo zwei Nullagen nicht voneinander unterschieden werden können. Als Beispiel sei hier ein solches Protokoll für *RbCl* wiedergegeben. Die Einstellungen werden immer so gemacht, dass die Streifen *C*, *A*, *B*, *D* usw. durch Drehung des Kompensators auf den feststehenden unteren Streifen *B'* gebracht werden und dabei ihre Schwärzung bei der jeweiligen Konzentration der Lösung (Zahl der Trommelteile) durch Bezeichnung mit Sternchen markiert wird. Die Anzahl der Sternchen soll den Grad der Schwärzung der Streifen bei den betreffenden Trommelteilen bezeichnen.

<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>H</i>
*59	***82	**105			
*90	***114	*(*)139			
*147	***170	***192 → Übergangsstelle			
	212	*235	*259		
	*350	***374	***396		
	*400	***420	***440 → Übergangsstelle		
		(*)532	*555	*578	
		575	*598	*621	
		*739	***761	**785	
		*849	***871	***895 → Übergangsstelle	
			954	*976	*999

usw. bis zu 3000 T.T.

In zweiter Stufe der Eichung wird eine Lösung des betreffenden Salzes durch genaues Wägen¹⁾ eingestellt, deren Konzentration derart

¹⁾ Die nichthygroskopischen Salze *LiF*, *NaF*, *KCl*, *RbCl* und *CsCl* wurden in fein pulverisierter Form im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei den hygroskopischen Salzen *KF*, *RbF* und *CsF* wurde der Gehalt der Urlösung (siehe weiter unten) durch Eindampfen und Überführen des Fluorids in das Sulfat ermittelt. *NaJ* wurde potentiometrisch mit *AgNO₃* titriert.

ist, dass man an die Grenze der Messskala des Interferometers gelangt (3000 T.T.). Aus dieser Urlösung werden dann durch gewichtsmässiges Verdünnen sieben bis acht Lösungen hergestellt, deren Interferometerablesungen zwischen 100 und 3000 T.T. liegen. Bei der Bestimmung der diesen Lösungen entsprechenden Trommelteile wird nicht nur die Lage des schwärzesten Streifens, sondern auch die der benachbarten gefärbten genau vermerkt. So z. B. $RbCl$, $m = 0.04845$ entsprach: **875, ***900, *925; oder wenn man sich gerade an einer Übergangsstelle befindet: $RbCl$, $m = 0.06525$ entsprach: ***1200, ***1226, **1250.

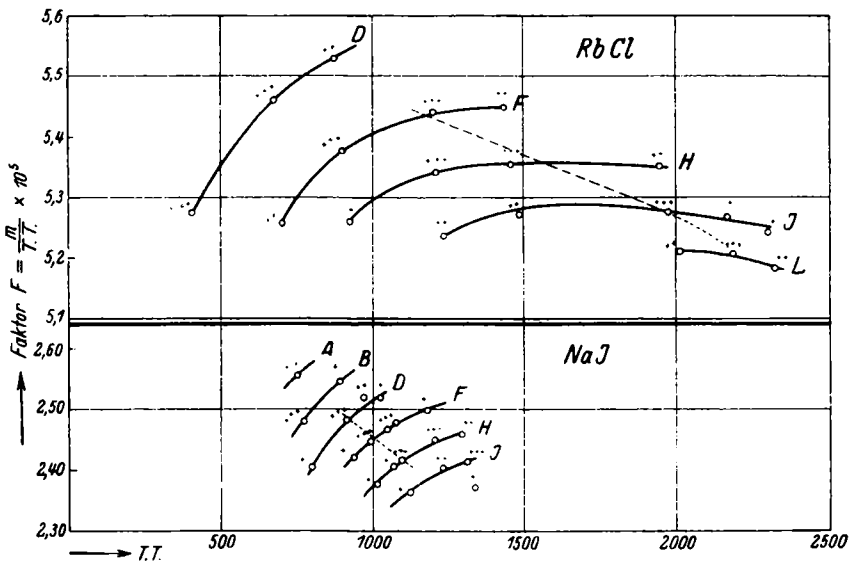


Fig. 9. Eichkurven des Interferometers für Lösungen mit Verschiebung des Nullstreifens. Die Zahl der Sternchen deutet den Grad der Schwärzung der Streifen an. Gestrichelte Kurve zeigt unzulässige Interpolation.

Schliesslich werden die Quotienten aus den Konzentrationen und den dazu gehörigen Trommelteilen (sie werden des weiteren einfach Faktoren genannt) für alle gemachten Einstellungen gebildet und gegen die Trommelteile aufgetragen. Auch diese Faktoren F werden mit Sternchen versehen, und zwar mit derselben Anzahl wie die zugehörigen Trommelteile. Es resultiert eine Kurvenschar, wie sie Fig. 9 für $RbCl$ und NaJ zeigt. Die ausgezogenen Kurven verbinden die Lagen eines und desselben Streifens, z. B. A oder B bei den Lösungen verschiedener Molarität. Dies ermöglicht eine Interpolation für die dazwischen liegenden Molaritäten in der Weise, dass man sich immer auf den-

selben Streifen beziehen kann, unabhängig von seiner Färbung. Aus Fig. 9 ersieht man, wie von links nach rechts die Anzahl der Sternchen bei einer Kurve erst zunimmt, dann wieder abnimmt, entsprechend dem oben geschilderten Gang in der Verfärbung der Streifen.

Man erkennt, dass die an den Übergangsstellen kaum mögliche Feststellung des wirklich schwärzesten Streifens nunmehr unwesentlich wird, sofern man sich bei der Konzentrationsbestimmung auf die Kurve bezieht, die dem Streifen entspricht, auf den man auch bei der Eichung eingestellt hat. Dies bereitet keine Schwierigkeiten, wenn bei der Konzentrationsbestimmung genau wie bei der Eichung alle drei Einstellungen gemacht werden und man die oben angeführte Protokollierung zu Hilfe nimmt. Dies sei am folgenden Beispiel erläutert: Für eine verdünnte NaJ -Lösung sind bei Anwendung einer 2-cm-Kammer folgende Einstellungen der Interferometertrommel abgelesen worden:

$$*1156, ***1178, **1200 \text{ T.T.}$$

Aus dem NaJ -Protokoll ersieht man, dass man die Streifen F , H und J vor sich hat. Um zur gesuchten Molarität zu gelangen, hat man die diesen Trommelteilen entsprechenden Faktoren (Ordinaten) der Kurven F , H und J mit den genannten Trommelteilen zu multiplizieren. Diese Faktoren sind:

$$2.495 \cdot 10^{-5}, 2.438 \cdot 10^{-5}, 2.395 \cdot 10^{-5} \frac{m}{\text{T.T.}}$$

Die drei Multiplikationen führen zu praktisch dem gleichen Wert:

$$m = 0.02879, 0.02877, 0.02880.$$

Dagegen ist eine durch die gestrichelte Kurve angedeutete Interpolation zwischen zwei auf verschiedenen Kurven liegenden Punkten mit gleicher Schwärzung, also mit gleicher Anzahl von Sternchen, nicht zulässig, da es sich um verschiedene Streifen, z. B. F und H , handelt, welche nur durch eine Wanderung des Nullstreifens (Dispersionsübergang) gleiches Aussehen erhalten haben. Wüsste man auf Grund des oben geschilderten Verdünnungsversuchs nicht, dass zwischen diesen Punkten eine Wanderung des Nullstreifens stattgefunden hat, so würde man gewiss meinen, denselben Streifen F vor sich zu haben. Läge überdies die gesuchte Konzentration an der Stelle eines solchen Übergangs, so würde man nicht wissen, welchen der beiden Streifen man der gestrichelten Kurve zuordnen sollte. Eine falsche Zuordnung bedingt je nach der Verdünnung der Lösung einen Fehler von 2 bis 20 %.

Die oben geschilderte Eichung muss selbstverständlich für jedes Salz, dessen Konzentration bestimmt werden soll, durchgeführt werden. Das Verfahren ist zwar etwas mühsam, doch liefert es sehr genaue Resultate¹⁾. Wir haben uns zu dieser Methode entschlossen, da sie wenig Substanz beansprucht und keine chemische Veränderung derselben erfordert, was im Falle der nur in beschränkter Menge zugänglichen Salze von *Rb* und *Cs* wesentlich war. Auch ist uns keine andere Methode bekannt, welche, wie die angewandte interferometrische z. B. den Gehalt einer verdünnten Alkalifluoridlösung mit einer Genauigkeit von einigen Promille ermitteln liesse.

Im Falle von *KF* und *RbF*, wo die Gesamtdispersion auf der Wasser- und Lösungsseite praktisch gleich ist, ist eine Einstellung auf den schwärzesten Streifen bei allen Lagen möglich, da eine Wanderung des Nullstreifens nicht stattfindet.

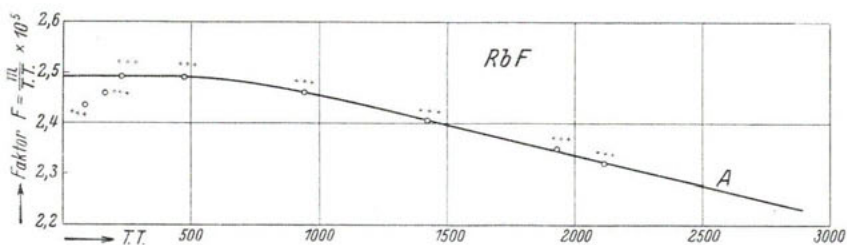


Fig. 10. Eichkurve des Interferometers für eine Lösung ohne Verschiebung des Nullstreifens.

In dieser Hinsicht ist ein Vergleich der kontinuierlich verlaufenden *RbF*-Eichkurve (Fig. 10) mit den Kurven von *NaJ* und *RbCl* (Fig. 9), deren Lösungen wesentlich stärker dispergieren als Wasser, von Interesse.

F. Genauigkeit der Methode und Diskussion der Fehler.

Endziel ist die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Gefrierpunktserniedrigung $\frac{\vartheta}{m}$ und des osmotischen Koeffizienten f_0 . Dieser ist definiert als das Verhältnis der gemessenen

¹⁾ E. ABEL, O. REDLICH und B. V. LENGYEL (Z. physikal. Ch. **132**, 189, 1928) erwähnen, dass bei interferometrischen Konzentrationsbestimmungen von *KCl*-Lösungen Unregelmässigkeiten bei den Ablesungen auftraten. Es ist möglich, dass dies auf die oben erwähnten Dispersionsübergänge zurückzuführen ist, zumal *KCl*-Lösungen ziemlich stark (praktisch gleich den *RbCl*-Lösungen, vgl. Eichkurve Fig. 9) dispergieren.

Gefrierpunktserniedrigung zu derjenigen, die ein vollkommen dissoziiertes Salz ohne interionische Kräfte verursachen würde. Diese ideale molare Gefrierpunktserniedrigung eines Salzes in Wasser beträgt für einen binären Elektrolyten $3 \cdot 720^1$).

Es gilt nun, auf Grund der erreichten Genauigkeit der Temperatur- und Konzentrationsbestimmung den Gesamtfehler zu berechnen, der der Grösse $\frac{\vartheta}{m}$ und damit auch f_0 bei verschiedenen Konzentrationen anhaftet. Der absolute maximale Gesamtfehler in $\frac{\vartheta}{m}$ berechnet sich zu:

$$\nabla \left(\frac{\vartheta}{m} \right) = \left| \frac{\nabla \vartheta}{m} + \frac{\vartheta}{m^2} \cdot \frac{\partial m}{\partial (\text{T.T.})} \right| \nabla (\text{T.T.}), \quad (2)$$

wobei der Fehler, der der Bestimmung der Molarität anhaftet, auf den Einstellungsfehler (er wird in Trommelteilen ausgedrückt) des oberen Interferenzstreifensystems auf das untere bei der Eichung und beim Versuch zurückzuführen ist.

Der absolute Fehler in der Messung der Gefrierpunktserniedrigung $\nabla \vartheta$ berechnet sich bei verdünnten Lösungen aus dem Fehler bei der Messung der Thermokraft φ , der sich additiv zusammensetzt aus den Fehlern der thermoelektrischen Bestimmungen des stets in Abzug kommenden Nullausschlags und des Gefrierpunktes der Lösung selbst. Also:

$$\nabla \vartheta = \frac{\partial \vartheta}{\partial \varphi} \nabla \varphi = \frac{\partial \vartheta}{\partial \varphi} [\nabla \varphi_{\text{Nullausschlag}} + \nabla \varphi_{\text{Gefrierpunkt}}]; \quad (3)$$

$\frac{\partial \vartheta}{\partial \varphi}$ ist nichts anderes als der Eichungsfaktor der Thermosäule. Sein Wert ist, wenn wir uns mit dem ersten Glied der Formel (1), was für die Fehlerrechnung vollkommen ausreicht, begnügen, $a = 2 \cdot 812 \cdot 10^{-4}$ Grad/Mikrovolt. Die maximalen Schwankungen des Nullausschlags bzw. des Gefrierpunktes betragen bei unseren Versuchen $d = 1 \cdot 25$ mm (vgl. Fig. 11). Daraus berechnet sich der absolute Betrag von $\nabla \vartheta$ für den ungünstigen Fall, dass die Fehler in der Bestimmung des Nullausschlags und des Gefrierpunktes sich addieren zu:

$$\nabla \vartheta = 2 \cdot d \cdot e \cdot a = 2 \cdot 1 \cdot 25 \cdot 0 \cdot 287_8 \cdot 2 \cdot 812 \cdot 10^{-4} = 0 \cdot 0002^\circ.$$

$e = 0 \cdot 287_8$ Mikrovolt/mm bedeutet die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers. Das ist der maximale Betrag, um den der Gefrierpunkt einer verdünnten Lösung (bis etwa 0.1 mol.) fehlerhaft ge-

¹⁾ Für die molare Gefrierpunktskonstante des Wassers benutzen wir den Wert 1.860 (vgl. ADAMS, loc. cit.), den wir auch mit unserer Thermosäule bei Mannitlösungen erhalten haben.

messen werden kann. Die Schwankungen der Gefrier Temperaturen von verdünnten Lösungen können aus Fig. 11 am Beispiel einer der $CsCl$ -Messreihen abgelesen werden.

Bei konzentrierteren Lösungen setzt, nachdem ein Maximum der Thermokraft erreicht wird, ein Abfall derselben ein. Dieser Abfall

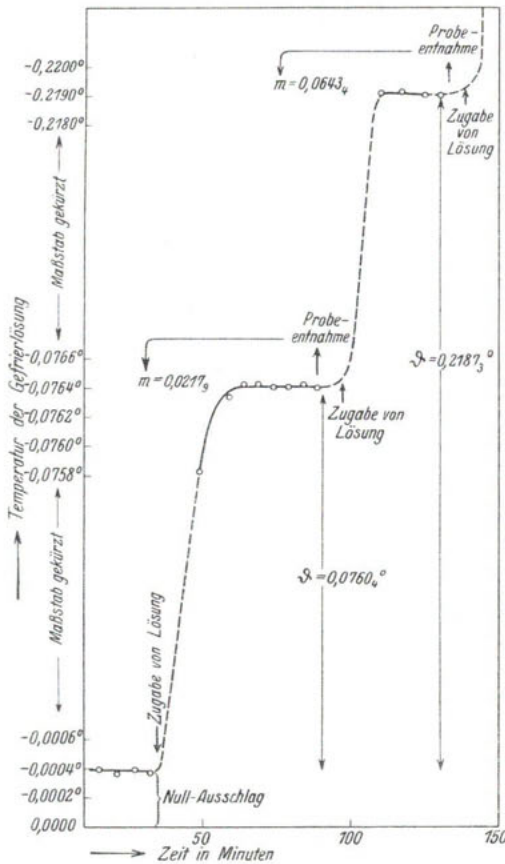


Fig. 11. Verlauf eines Versuchs bei verdünnten Lösungen ($CsCl$).

beruht darauf, dass wegen des im Vergleich zu den verdünnten Lösungen grösseren Temperaturgefälles zwischen der Konvergenztemperatur (0°) und dem Lösungsgefäss diesem Wärme zugeführt wird, wodurch die Lösung infolge von Schmelzen des Eises verdünnter wird und der Gefrierpunkt steigt. Fig. 12 demonstriert den Verlauf der Gefrier Temperatur einer etwa 1.8 mol. $RbCl$ -Lösung; der geradlinig abfallende Ast nach dem Maximum ist auf die genannte Wärmezufuhr zurückzuführen; seine Neigung stellt ein Mass für die Adiabatik dar und ist um so grösser, je tiefer die Temperatur der Gefrierlösung ist. Zur Verschlechterung der Adiabatik trägt natürlich auch die Thermosäule bei, die durch Wärmeleitung die Temperaturdifferenz zwischen den beiden

DEWAR-Gefässen ausgleicht. Doch ist der Abfall der Thermokraft pro $\frac{1}{2}$ Minute stets kleiner als 0.05 % der Gefrierpunktserniedrigung, die gemessen wird. Dies veranschaulicht Fig. 13. Man ersieht aus ihr, dass alle gemessenen Punkte (Abfall der Temperatur pro $\frac{1}{2}$ Minute) bei den verschiedenen Salzen unterhalb der 0.05 % igen

Geraden fallen¹⁾. Man erkennt jedoch, wie wichtig es für die Messung von konzentrierten Lösungen ist, dass die Thermosäule mit einer möglichst geringen Trägheit auf Änderung der Badtemperatur anspricht, was bei unserer Thermosäule durch den Einbau der isolierten Lötstellen in das *Pb*-Zinnamalgam erreicht wird (vgl. S. 435). Denn der

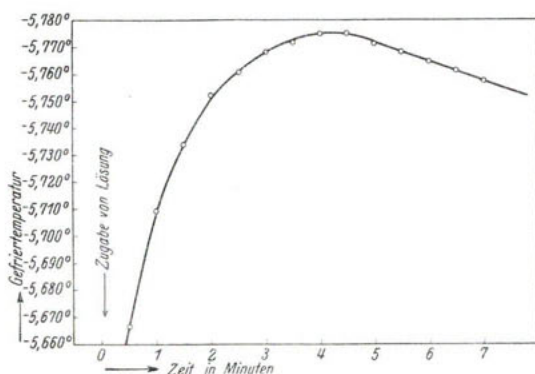


Fig. 12. Temperaturverlauf bei einer Gefrierpunktsbestimmung einer konzentrierten Lösung (*RbCl*).

Temperaturabfall an sich bedingt keine Fehlerquelle, sofern man nur eine Temperatur misst, die wirklich der jeweils im Gefriergefäß vorhandenen Salzkonzentration entspricht. Da das Abpipettieren höchstens $\frac{1}{2}$ Minute beansprucht, setzen wir den Fehler, mit dem die

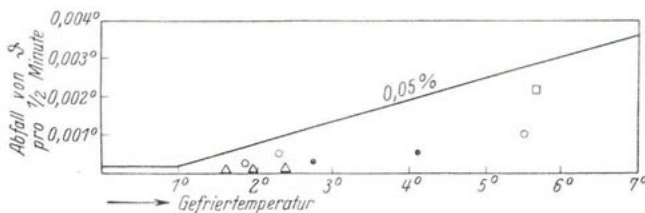


Fig. 13.

Gefriertemperatur einer konzentrierten Lösung (größer als 0.2 mol.) behaftet ist, gleich dem Abfall der Gefriertemperaturen pro $\frac{1}{2}$ Minute (0.05%).

¹⁾ Die Streuung der Punkte unterhalb der 0.05%igen Geraden ist wohl auf geringe Kondensations- bzw. Verdampfungseffekte zurückzuführen, welche durch den bei den einzelnen Messreihen nicht genau gleich einwirkenden Wassergehalt der Rührluft verursacht werden.

Der Fehler in der Bestimmung der Molarität ist durch das zweite Glied der Formel (2) dargestellt. Die Einstellung der Trommel des Interferometers lässt sich auf etwa 1·3 T.T. genau durchführen. Da zu der Messung der Lösung noch die der Nullage und die des luftgesättigten Wassers (vgl. S. 445) hinzukommt, rechnen wir bei jeder Konzentrationsermittlung mit einem Gesamtfehler von 3 bis 4 T.T. Der Quotient $\frac{\delta m}{\delta(\text{T.T.})}$ ist der oben erwähnte Faktor (F in Mol/1000 g H_2O pro Trommelteil, vgl. S. 452), der um so kleiner ist, je länger die angewandte Kammer und je grösser das Brechungsvermögen des zu messenden gelösten Salzes ist. In der Verschiedenheit des Brechungsvermögens der verschiedenen Salzlösungen liegt auch die Verschiedenheit der relativen Genauigkeit, mit der die einzelnen Salze gemessen werden konnten. Tabelle 5 gibt den maximalen Fehler, mit dem die $\frac{\delta}{m}$ -Werte der einzelnen Salze bei 0·01 und 0·1 mol. auf Grund der Formel (2) und der obigen Abschätzungen behaftet sind, in Prozent an.

Tabelle 5.

Berechneter maximaler Fehler der $\frac{\delta}{m}$ -Werte in Prozent.

	Molarität 0·01	Molarität 0·1	Länge der angewandten Interferometerkammer in Zentimeter
<i>LiF</i>	1·6	—	8
<i>NaF</i>	1·4	0·35	8
<i>KF</i>	1·3	0·2	8
<i>RbF</i>	1·3	0·2	8
<i>CsF</i>	1·1	0·2	8
<i>KCl</i>	2·3	0·2	2
<i>RbCl</i>	1·8	0·2	2
<i>CsCl</i>	1·0	0·2	8
<i>NaJ</i>	1·2	0·2	2

Für alle Konzentrationen oberhalb 0·1 mol. ist der relative Fehler von $\frac{\delta}{m}$ konstant und beträgt für alle Salze 0·2%. Dieser Betrag ist einerseits durch den bei allen Salzen gleich grossen relativen Fehler der Temperaturmessung (Abfall der Temperatur pro $\frac{1}{2}$ Minute: 0·05%), andererseits durch den Fehler der Molaritätsbestimmung bedingt. Letzterer ist bei konzentrierten Lösungen ebenfalls unabhängig

von der Konzentration, da diese Lösungen gewichtsmässig bis zu Konzentrationen verdünnt werden, die 2500 bis 3000 T.T. entsprechen. Der erwähnte absolute Fehler von 3—4 T.T. bedingt also einen relativen Fehler bis zu 0.15%. Da der Fehler der gewichtsmässigen Verdünnung grössenordnungsmässig kleiner ist als der der interferometrischen Einstellung, ist letzterer allein für den Gesamtfehler der Molaritätsbestimmung massgebend.

In Fig. 14 sind die molaren Gefrierpunktserniedrigungen von $CsCl$ für das Konzentrationsgebiet von 0.005 bis 0.1 mol. mit der entsprechenden nach Formel (2) berechneten Fehlergrenze dargestellt. Wie ersichtlich, fallen die Beobachtungspunkte in die Fehlergrenzen. Dagegen ist die Streuung der Werte bei den Fluoriden (insbesondere bei den verdünnten RbF -Lösungen, Fig. 19) etwas grösser als man auf Grund der Tabelle 5 erwarten sollte. Dies ist gewiss auf einen geringfügigen Angriff der unvermeidlichen Glas- teile der Thermosäule, Rührer usw. durch die Fluoridlösung zurückzuführen. Man ersieht jedoch, dass die bei NaF in unabhängigen Messreihen gewonnenen, mit \bullet und \odot bezeichneten Punkte sich gut einer Kurve fügen.

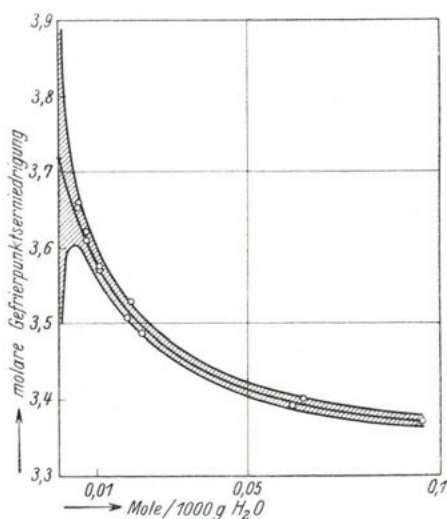


Fig. 14. Fehlergrenzen ($CsCl$).

In Fig. 15 sind unsere KCl -Werte mit den von anderen Autoren gemessenen verglichen. Die Streuung der älteren Werte ist z. T. grösser als die der unserigen. Zwischen den Werten z. B. von RODEBUSH und den unserigen sind systematische Abweichungen bis zu 0.75% festzustellen, die auf die Fehler bei der Eichung der benutzten Thermosäulen beruhen dürften. In unserem Falle ergibt sich aus den Eichungsdaten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Unsicherheit bis 0.4%.

Mit Hinblick auf die theoretische Diskussion der Resultate sind in Tabelle 6 die kleinsten Konzentrationen angegeben, bei welchen die Unterschiede der osmotischen Koeffizienten bei verschiedenen Salz-

paaren sicher ausserhalb der Messfehler liegen. Diese Zahlen ergeben sich in der Weise, dass die Differenz zwischen den aus dem Verlauf

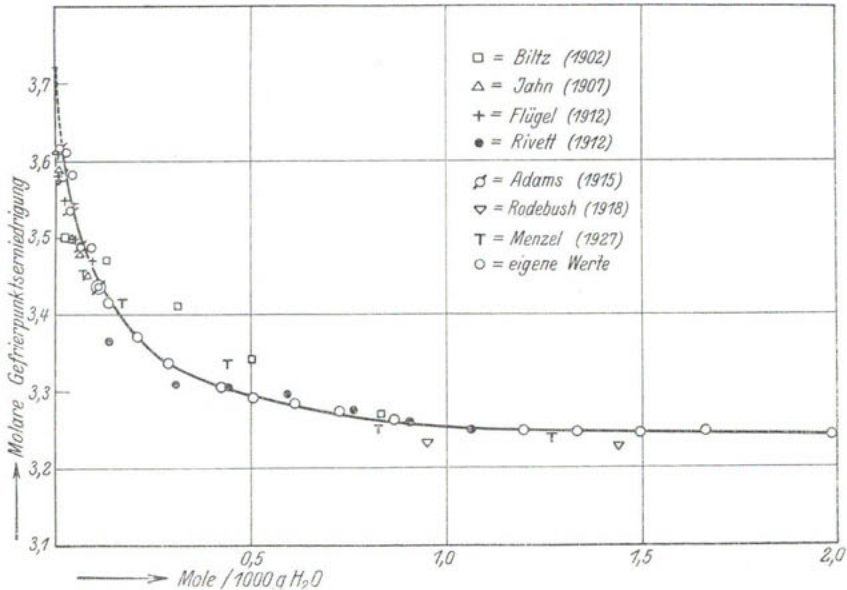


Fig. 15.

Tabelle 6. Kleinste Konzentrationen, bei welchen die Differenzen der osmotischen Koeffizienten der einzelnen Salze ausserhalb der Messfehler liegen.

	<i>m</i>	Differenz der f_0 in Prozenten
<i>LiF</i> — <i>NaF</i>	0.02	3.0
<i>LiF</i> — <i>KF</i> , <i>RbF</i>	0.01	3.4
<i>LiF</i> — <i>CsF</i>	wahrscheinlich schon unterhalb 0.01	— ¹⁾
<i>NaF</i> — <i>KF</i> , <i>RbF</i>	0.03	2.2
<i>NaF</i> — <i>CsF</i>	wahrscheinlich schon unterhalb 0.02	— ¹⁾
<i>KF</i> — <i>RbF</i>	0.20	0.7
<i>KCl</i> — <i>RbCl</i>	0.20	0.65
<i>CsCl</i> — <i>RbCl</i> , <i>KCl</i>	0.01	2.2
<i>KF</i> — <i>KCl</i>	0.06	1.4
<i>RbF</i> — <i>RbCl</i>	0.06	1.4
<i>CsCl</i> — <i>CsF</i>	0.01	— ¹⁾

¹⁾ *CsF* wurde nicht unterhalb 0.04 mol. gemessen.

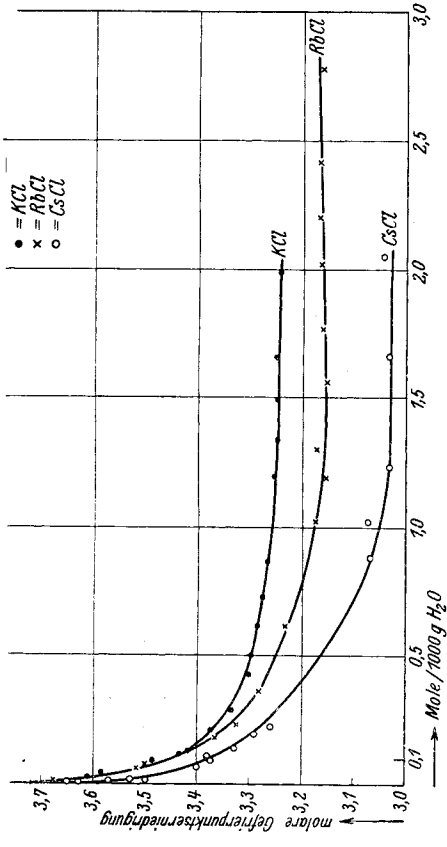


Fig. 16.

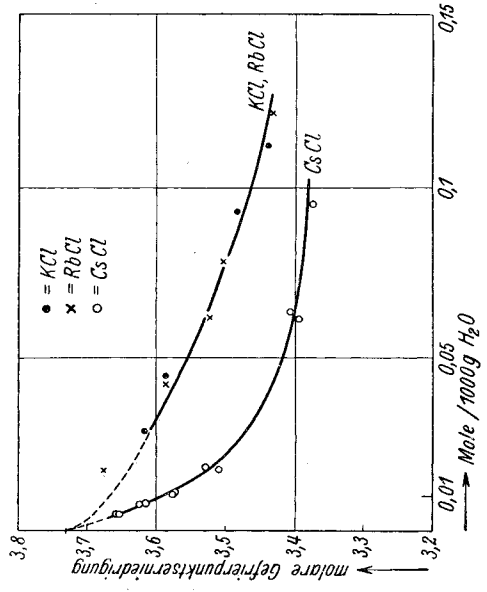


Fig. 17.

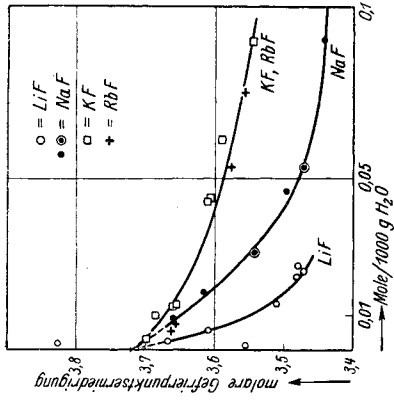


Fig. 19.

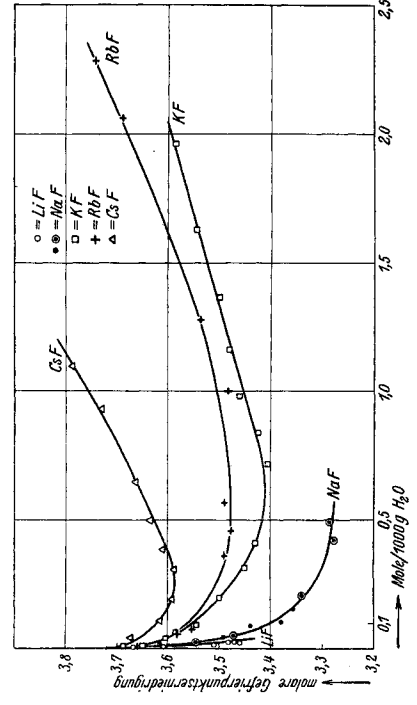


Fig. 18.

der $\frac{\vartheta}{m}$ -Kurven durch Interpolation sich ergebenden Werte, z. B. von LiF (3.55) und KF (3.67) bei 0.01 mol. (Fig. 19) 3.4 % beträgt, während die Unsicherheit dieser Differenz (Hälfte der Summe der maximalen Fehler in Tabelle 5) sich nur auf 1.5 % beläuft.

Für $c=0$ darf $f_0=1.000$ gesetzt werden; $\frac{\vartheta}{m}$ nimmt dann für alle Salze den Wert 3.720 an. Nimmt man diesen Wert als richtig an, so kann man auf Grund der bis $c=0$ extrapolierten Kurve (gestrichelt gezeichnet) zwischen LiF und RbF bzw. $CsCl$ und KCl individuelle Verschiedenheiten bis zu $c=0.003$ mol. erkennen. Dagegen liegen die Unterschiede der osmotischen Koeffizienten von KF und RbF sowie KCl und $RbCl$ bis zu 0.1 mol. innerhalb der Messfehler¹⁾.

G. Die einzelnen Salze.

Kaliumchlorid²⁾ (Fig. 16 und 17). Das zur Messung verwandte Kaliumchlorid war ein reines Präparat von de Haen mit Garantieschein.

KCl.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
0.0298	0.1077 ₅	3.6 ₂	0.97	0.611 ₀	2.006	3.28 ₄	0.882
0.0450	0.1614 ₉	3.58	0.96 ₃	0.727 ₂	2.380	3.27 ₄	0.880
0.0926	0.3229 ⁹	3.48 ₅	0.937	0.864 ₅	2.817	3.26 ₃	0.877
0.1116	0.3836	3.43 ₆	0.923	1.199	3.911	3.24 ₀	0.873
0.1398	0.4776	3.41 ₅	0.918	1.337	4.34 ₃	3.24 ₃	0.873
0.2124	0.7164	3.37 ₂	0.906	1.499	4.86 ₇	3.24 ₆	0.872
0.2920	0.974 ₃	3.33 ₆	0.896	1.664	5.43 ₆	3.25 ₀	0.873
0.422 ₁	1.397 ₈	3.30 ₆	0.888	1.991	6.45 ₅	3.24 ₂	0.871
0.500 ₈	1.649	3.29 ₃	0.885				

Rubidiumchlorid³⁾ (Fig. 16 und 17). Es wurde das von W. GEFFCKEN für Refraktionsmessungen⁴⁾ benutzte Präparat verwandt, dessen Reinheit aus der von ihm angeführten potentiometrischen Halogenbestimmung hervorgeht.

¹⁾ Analog verhalten sich die Aktivitätskoeffizienten von KJO_3 - und $NaJO_3$. (E. GÜNTELBURG, Z. physikal. Ch. 123, 200. 1926). ²⁾ Es liegen Messungen vor von: H. JAHN, Z. physikal. Ch. 50, 144. 1904. 59, 35. 1907. A. C. D. RIVETT, Z. physikal. Ch. 80, 543. 1912. F. FLÜGEL, Z. physikal. Ch. 79, 585. 1912. L. H. ADAMS, J. Am. chem. Soc. 37, 481. 1915. W. H. RODEBUSH, J. Am. chem. Soc. 40, 1204. 1918. H. MENZEL, Z. Elektrochem. 33, 68. 1927 und anderen mehr.

³⁾ Frühere Messungen: W. BILTZ, Z. physikal. Ch. 40, 198. 1902. ⁴⁾ W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) 5, 81. 1929.

RbCl.

<i>m</i>	φ	$\frac{\varphi}{m}$	<i>f</i> ₀	<i>m</i>	φ	$\frac{\varphi}{m}$	<i>f</i> ₀
0-0178 ₀	0-0651 ₀	3-6 ₇	0-98	0-615 ₅	1-988	3-23 ₁	0-868
0-0421	0-1511 ₅	3-58	0-96 ₃	1-022	3-244	3-17 ₃	0-853
0-0622	0-2190 ₀	3-51	0-94 ₄	1-199	3-789	3-15 ₄	0-847
0-0778 ₀	0-2774	3-50 ₅	0-941	1-300	4-128	3-17 ₄	0-853
0-0782 ₆	0-2738	3-49 ₅	0-940	1-568	4-947	3-15 ₆	0-848
0-1215	0-4165	3-42 ₇	0-921	1-774	5-606	3-16 ₁	0-849
0-1581	0-5352	3-38 ₅	0-909	2-021	6-388	3-16 ₁	0-849
0-1873	0-6296	3-36 ₁	0-903	2-201	6-977	3-16 ₃	0-851
0-2368	0-7872	3-32 ₄	0-893	2-415	7-64 ₅	3-16 ₆	0-850
0-2468	0-8211	3-32 ₆	0-894	2-770	8-67 ₂	3-16 ₇	0-848
0-3633	1-194	3-28 ₇	0-883				

Caesiumchlorid¹⁾ (Fig. 16 und 17). Über die Herkunft und Reinheit des angewandten Präparats gilt das bei *RbCl* Gesagte.

CsCl.

<i>m</i>	φ	$\frac{\varphi}{m}$	<i>f</i> ₀	<i>m</i>	φ	$\frac{\varphi}{m}$	<i>f</i> ₀
0-0050 ₈	0-0186 ₀	3-6 ₅	0-98	0-1171	0-3966	3-38 ₆	0-91 ₀
0-0050 ₆	0-0185 ₁	3-6 ₈	0-98	0-1483	0-4949	3-33 ₆	0-89 ₆
0-0074 ₅	0-0270 ₁	3-6 ₃	0-97	0-1483	0-4937	3-32 ₉	0-89 ₄
0-0074 ₀	0-0267 ₃	3-6 ₁	0-97	0-1988	0-6547	3-29 ₃	0-88 ₅
0-0109 ₁	0-0390 ₅	3-57	0-96 ₁	0-2268	0-7402	3-26 ₃	0-877
0-0111 ₈	0-0399 ₀	3-57	0-96 ₀	0-8822	2-707	3-06 ₃	0-824
0-0191 ₃	0-0677 ₀	3-53	0-94 ₉	1-021	2-141	3-07 ₀	0-825
0-0217 ₉	0-0760 ₄	3-48 ₅	0-93 ₈	1-236	3-753	3-03 ₆	0-816
0-0643 ₄	0-2187 ₃	3-40 ₀	0-915	1-673	5-048	3-03 ₈	0-816
0-0613 ₄	0-2081 ₀	3-39 ₅	0-911	2-051	6-23 ₅	3-04 ₀	0-816
0-0955 ₀	0-3220 ₇	3-37 ₂	0-906				

Lithiumfluorid (Fig. 18 und 19). Das *LiF* wurde nach der Vorschrift von RICHARDS²⁾ in schön kristallisierter Form aus *Li₂CO₃* und *NH₄F* hergestellt. Zur Befreiung von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen wurde das ziemlich schwerlösliche Salz in einem Platinschiffchen bis zum Schmelzen erhitzt. Spektroskopisch liessen sich keine fremden Alkali- bzw. Erdalkalimetalle nachweisen.

1) Frühere Messungen: H. JAHN (loc. cit.) und W. BILTZ (loc. cit.).

2) TH. W. RICHARDS, J. Am. chem. Soc. **32**, 20. 1910.

LiF.

<i>m</i>	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	<i>f</i> ₀
0.0013 ₈	0.0052 ₉	3.8	1.0 ₃
0.0016 ₉	0.0060 ₂	3.5	0.95
0.0028 ₁	0.0102 ₉	3.6 ₈	0.98
0.0056 ₀	0.0201 ₅	3.6 ₇	0.97
0.0137 ₄	0.0480 ₈	3.5 ₁	0.94
0.0213 ₃	0.0742 ₂	3.48	0.93 ₅
0.0221 ₅	0.0770 ₇	3.48	0.93 ₆
0.0236 ₈	0.0821 ₆	3.46	0.93 ₂
0.0252 ₆	0.0876 ₈	3.48	0.93 ₀

Natriumfluorid¹⁾ (Fig. 18 und 19). Wir verwandten ein analysenreines Präparat von Merck, das mehrmals umkristallisiert wurde. Spektroskopisch war nur die Natriumlinie sichtbar.

NaF.

<i>m</i>	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	<i>f</i> ₀	<i>m</i>	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	<i>f</i> ₀
• 0.0089 ₇	0.0328 ₃	3.6 ₆	0.98	• 0.1047	0.3540	3.38 ₁	0.908
• 0.0176 ₈	0.0638 ₃	3.6 ₁	0.97	• 0.1576	0.5293	3.35 ₈	0.902
• 0.0287 ₃	0.1034	3.54	0.96 ₈	⊙ 0.2117	0.7073	3.34 ₁	0.898
• 0.0464 ₇	0.1624	3.49	0.93 ₉	⊙ 0.4261	1.396	3.27 ₆	0.880
⊙ 0.0530 ₁	0.1840	3.47	0.93 ₃	⊙ 0.4961	1.630	3.28 ₅	0.883
• 0.0905 ₁	0.3117	3.44 ₃	0.925				

Kaliumfluorid²⁾ (Fig. 18 und 19). Es wurde aus dem schwerlöslichen Kaliumbifluorid durch Erhitzen im Stickstoffstrom in einem Platinbecher erhalten. Das Kaliumbifluorid war aus reinstem Kaliumcarbonat und Flusssäure erhalten. Die Flusssäure war durch Zersetzen von käuflichem Kaliumbifluorid und Auffangen des entweichenden *HF* in Leitfähigkeitswasser dargestellt.

KF.

<i>m</i>	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	<i>f</i> ₀	<i>m</i>	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	<i>f</i> ₀
0.0026 ₉	0.0099 ₇	3.7 ₀	0.99	0.3137	1.082	3.45 ₀	0.927
0.0096 ₄	0.0355 ₅	3.6 ₈	0.99	0.3146	1.086	3.45 ₂	0.928
0.0136 ₁	0.0496 ₉	3.6 ₅	0.98	0.407 ₇	1.399	3.43 ₁	0.922
0.0136 ₃	0.0499 ₆	3.65	0.98	0.716 ₅	2.440	3.40 ₈	0.915
0.0427 ₃	0.1543	3.60	0.96 ₉	0.840 ₉	2.880	3.42 ₅	0.920
0.0438 ₇	0.1582	3.60	0.96 ₀	0.980 ₇	3.395	3.46 ₃	0.930
0.0609 ₉	0.2188	3.58	0.96 ₄	1.166	4.059	3.48 ₀	0.935
0.0907 ₀	0.3213	3.54	0.95 ₂	1.369	4.792	3.50 ₀	0.940
0.2003	0.7010	3.50 ₀	0.940	1.628	5.771	3.54 ₄	0.952
0.2004	0.6992	3.48 ₈	0.937	1.971	7.076	3.58 ₀	0.964

1) Vgl. frühere Messungen: R. PETERS, Z. physikal. Ch. 26, 223. 1898.

2) Frühere Messungen: W. BILTZ, loc. cit.

Rubidiumfluorid¹⁾ und Caesiumfluorid (Fig. 18 und 19). *RbF* und *CsF* wurden aus dem reinen Rubidiumchlorid bzw. Caesiumchlorid durch doppelte Umsetzung mit *AgF* hergestellt. Das *AgF* war durch Neutralisation von reinem Silbercarbonat (hergestellt aus reinem Silbernitrat und *NaHCO*₃) mit *HF*-Lösung erhalten.

RbF.

<i>m</i>	<i>s</i>	$\frac{s}{m}$	<i>f</i> ₀
0.0058 ₆	0.0214 ₇	3.6 ₃	0.98
0.0072 ₈	0.0266 ₀	3.6 ₅	0.98
0.0535 ₅	0.1915	3.5 ₇	0.96
0.0755 ₃	0.2683	3.5 ₅	0.95 ₅
0.3595	1.255	3.49 ₁	0.938
0.4610	1.601	3.47 ₃	0.933
0.567 ₇	1.981	3.49 ₁	0.938
1.008	3.505	3.47 ₆	0.934
1.278	4.523	3.53 ₃	0.951
2.062	7.600	3.68 ₉	0.991
2.282	8.541	3.74 ₁	1.00 ₅

CsF.

<i>m</i>	<i>s</i>	$\frac{s}{m}$	<i>f</i> ₀
0.0402 ₀	0.1479	3.67	0.98 ₃
0.1064	0.3865	3.61 ₄	0.971
0.1917	0.6890	3.59 ₁	0.965
0.3102	1.113	3.58 ₇	0.964
0.3862	1.396	3.61 ₆	0.972
0.5001	1.819	3.63 ₈	0.978
0.649 ₃	2.379	3.66 ₃	0.984
0.927 ₀	3.458	3.73 ₀	1.00 ₃
1.099	4.162	3.78 ₅	1.01 ₇

Natriumjodid. Ein analysenreines Präparat von Merck wurde aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Seine Reinheit wurde spektroskopisch kontrolliert.

NaJ.

<i>m</i>	<i>s</i>	$\frac{s}{m}$	<i>f</i> ₀
0.0286 ₀	0.1027 ₄	3.59	0.96 ₅
0.1225	0.4325	3.53 ₀	0.948
0.2988	1.063	3.56 ₀	0.956
0.4183	1.496	3.57 ₈	0.961
0.5718	2.055	3.59 ₄	0.966
0.9780	3.511	3.66 ₇	0.985

¹⁾ Frühere Messungen: K. EGGELENG und J. MEYER, loc. cit.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine thermoelektrische Apparatur zur Messung von Gefrierpunkten von wässrigen Lösungen aufgestellt. Die maximalen Schwankungen der Gefrieremperaturen bei Lösungen unterhalb 0.1 mol. betragen 0.0002° . Mit Hilfe dieser Anordnung wurde der Verlauf der osmotischen Koeffizienten folgender Salze in einem von Salz zu Salz etwas verschiedenem Konzentrationsgebiet zwischen 0.002 und 3 mol./1000 g H_2O ermittelt: KCl , $RbCl$, $CsCl$, LiF , NaF , KF , RbF , CsF und NaJ .

2. Die erforderlichen Konzentrationsbestimmungen der Gefrierlösungen geschahen interferometrisch. Es wurde ein Eichungsverfahren des Interferometers ausgearbeitet, welches Konzentrationsbestimmungen auch an solchen Lösungen vorzunehmen gestattet, welche in Bezug auf Dispersion sich wesentlich vom Wasser unterscheiden.

3. Wegen der aus den Resultaten sich ergebenden Abstufungen der osmotischen Koeffizienten der Alkalihalogenide vgl. die in der Einleitung erwähnte Arbeit von K. FAJANS und G. KARAGUNIS diskutiert.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. K. FAJANS, auf dessen Anregung diese Arbeit entstanden ist, für das ihr entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Ermöglichung dieser Untersuchung durch Gewährung von Mitteln.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.