

zenden Krystallen vom Schmelzpunkt 100° anschiesst. unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in heissem Alkohol und kommt beim Erkalten grossentheils wieder heraus.

Analyse: Ber. Procente: N 7.41.
Gef. » » 7.33.

239. Spencer U. Pickering: Die Gefrierpunkte von Chlornatriumlösungen.

(Eingegangen am 6. April.)

In einer Mittheilung aus Professor Ostwald's Laboratorium hat kürzlich Hr. Harry Jones¹⁾ einige Bestimmungen der Gefrierpunkte schwacher Lösungen von Chlornatrium veröffentlicht, welche seiner Ansicht nach zu Schlussfolgerungen führen, die den von mir aus meinen Resultaten²⁾ gezogenen diametral entgegengesetzt sind. Hr. Jones hat sich offenbar grosse Mühe gegeben, Resultate zu erzielen, welche den höchsten Grad von Genauigkeit aufweisen, doch hat er sich mit einer sehr oberflächlichen Prüfung dieser Resultate begnügt, und ich glaube, dass sie bei richtiger Prüfung sich als Bestätigungen meiner eigenen Ergebnisse in allen wichtigen Einzelheiten erweisen werden.

Um den Gegenstand so wenig als möglich zu compliciren, wird es gut sein, vorläufig Hrn. Jones Schätzung der Genauigkeit seiner eigenen Beobachtungen zu acceptiren, doch sollte diese Annahme meiner Ansicht nach mit einem Vorbehalt gemacht werden, da das Thermometer, welches er anwendet, zehnmal empfindlicher ist, als irgend ein Instrument, das irgend ein anderer Physiker sich zu verschaffen im Stande gewesen ist; auch hat er bisher kaum irgend welche Einzelheiten betreffs seiner Eigenschaften und die bei seiner Herstellung angewandten Vorsichtsmaassregeln gegeben.

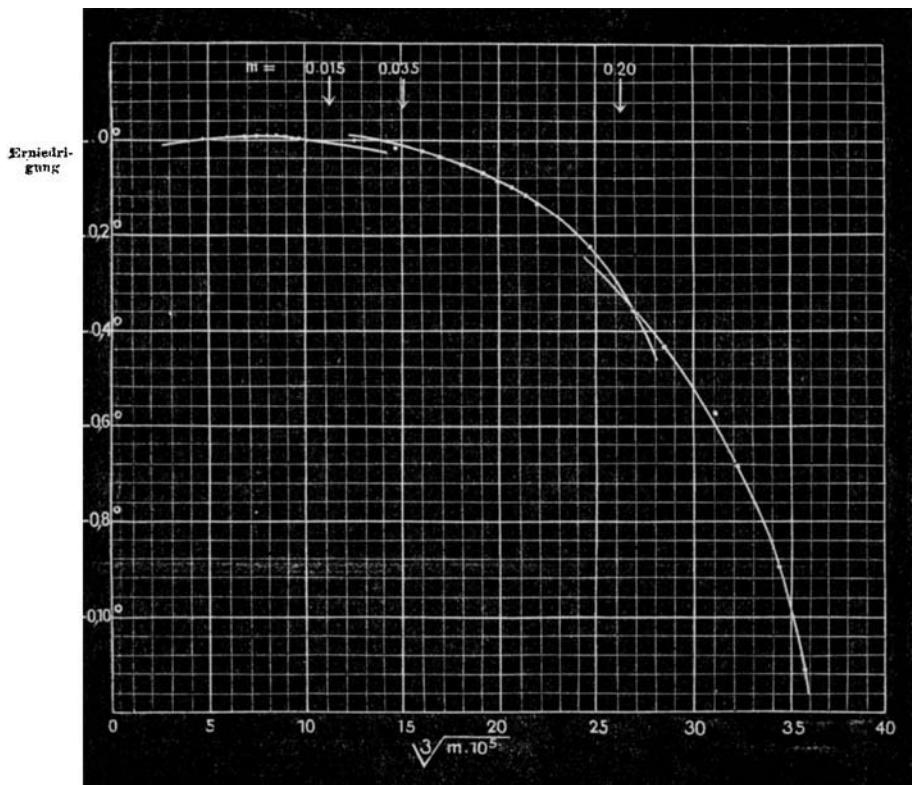
Hr. Jones zieht den Schluss, dass seine Resultate in keiner Weise Knicke andeuten, und es ist auch kaum wahrscheinlich, dass sie solche aufweisen können da sie nicht weiter geprüft sind als durch Eintheilung in drei willkürliche und nicht übereinander greifende Abtheilungen, und da jede dieser Abtheilungen in einem gänzlich verschiedenen Maassstab aufgezeichnet worden ist. Es ist nur nöthig, die Resultate in einer geeigneten Weise aufzuzeichnen, um zu sehen, dass sie thatsächlich die Existenz von Knicken sehr deutlich an-

¹⁾ Diese Berichte 26, 547 u. Zeitschrift für physik. Chemie 11, 110.

²⁾ Diese Berichte 25, 1314.

zeigen, und noch mehr, dass sie Knicke anzeigen, welche an denselben Punkten liegen wie die, auf welche aus meinen Resultaten geschlossen wurde. In Figur I zeige ich das Ergebniss der Prüfung seiner Werthe mittels eines biegsamen Drahtes nach Abzug von 0.03 m (m = Gramm-Moleküle im Liter) von seinen Werthen und bei Aufzeichnung derselben nach der Kubikwurzel aus m.

Figur I.
Hrn. Jones Resultate.



Meine Resultate zeigten einen Knick bei ungefähr 0.21 m, die von Hrn. Jones zeigen einen solchen bei 0.19 m; meine zeigten ferner einen Knick bei 0.016 oder bei 0.035 m, möglicherweise bei diesen beiden Concentrationen, bei Hrn. Jones findet sich einer bei einem Punkte zwischen 0.01 und 0.02 m, und ferner obgleich es nicht möglich ist, dass die Versuche die Existenz eines Knickes auch bei 0.035 m beweisen, da sich zwischen dieser Concentration und 0.01 m nur zwei experimentelle Punkte befinden, so lässt doch die Nichtübereinstimmung dieser zwei Punkte mit der Curve stark darauf schliessen, dass ein weiterer Krümmungswechsel zwischen 0.03 und 0.04 m existirt.

Die so gelieferte Bestätigung meiner eigenen Resultate schien so zufriedenstellend, dass ich die genaueren von Hrn. Jones Resultaten (von $m = 0$ bis $m = 0.106$) einer mathematischen Prüfung von durchdringender Natur unterworfen habe.

Um die Rechnungen zu vereinfachen, habe ich die Werthe auf Concentrationen von Lösungen beschränkt, welche sich durch ganze Zahlen ausdrücken lassen, mit Hülfe einer ebenen Curve, welche die Schnelligkeit der Veränderung der Depression bei Veränderung der Stärke darstellt, und die man durch die dazu aus Hrn. Jones' Resultaten abgeleiteten Werthe ziehen kann. Die auf diese Weise ausgeführte Correction erreicht nur bei den neun stärkeren Lösungen eine merkliche Grösse und der bei ihrer Anwendung gemachte Fehler wird thatssächlich sehr gering sein.

Den mittleren experimentellen Fehler habe ich nach der graphischen Methode¹⁾ bestimmt, welche sorgfältig bei den nicht reducirten Originalwerthen des Hrn. Jones angewandt wurde. Mit Auslassung der beiden Punkte bei $m = 0.02$ und 0.03 , welche ausnahmsweise grosse Fehler aufweisen (es ist das eine natürliche Folge der in der Nähe derselben befindlichen Knicke), wurde dieser Fehler zu 0.000071^0 gefunden, und zwar war er durchweg gleichmässig.

Diese Schätzung erhält eine unabhängige Bestätigung aus den Differenzen zwischen den zwei Versuchsreihen des Hrn. Jones; diese führen zu dem Werth 0.000085^0 als mittlerer Fehler der Mittelwerthe, welche aus denselben abgeleitet sind nach Abzug der sechs letzten Bestimmungen, bei welchen ein constanter Fehler in der einen oder anderen Reihe sich bemerklich zu machen beginnt (und welcher hinreichend ist, um den geringen Ueberschuss der obigen Schätzung über den nach der graphischen Methode erhaltenen Betrag zu erklären)²⁾.

Wenn man nun eine Parabel mit vier Constanten aus den zwanzig Bestimmungen des Hrn. Jones, von welchen er behauptet, sie bildeten eine vollkommen einheitliche Curve, ableitet — oder vielmehr nur ein Viertel von der ganzen Reihe, auf welche er diese Behauptung bezieht — so findet man, dass der Fehler der Punkte im Vergleich mit derselben 10000 mal grösser ist, als er sein sollte, indem jedes Febleranzeichen bei weitem grösser ist als dasjenige, welches eine getreue Wiedergabe aufweisen würde³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3332 u. 25, 1100.

²⁾ Die Differenzen der ersten zehn Bestimmungen geben genau denselben Werth wie die graphische Methode.

³⁾ Ueber die Einzelheiten der Methode zur Berechnung dieser Fehler siehe diese Berichte 25, 1101 und Phil. Mag. 33, 438. e_1 = mittlerer scheinbarer Fehler der Punkte; e_2 = Fehler, welche sich aus dem Vorhandensein von Punkten mit ausnahmsweise grossen Fehlern ergeben; e_3 = Fehler

Eine Gleichung von

	0 bis 0.11 m ¹⁾	0 bis 0.01 m ²⁾	0.04 bis 0.11 m ³⁾	0.02 bis 0.11 m ⁴⁾
e ₁	0.000352 ⁰	0.000069 ⁰	0.000069 ⁰	0.000082 ⁰
e ₂	333	1	1	1.12
e ₃	6.2	1	1	1
E	0.7259 ⁰	0.000069 ⁰	0.000069 ⁰	0.000092 ⁰

Relativer Fehler:

10225	0.97	0.97	1.3
-------	------	------	-----

Andererseits zeigen zwei Gleichungen, welche die Knicke bei $m = 0.015$ bzw. 0.035 aufweisen, d. h. eine Gleichung von 0 bis 0.01 und eine zweite von 0.04 bis 0.11 eine höchst genaue Uebereinstimmung mit dem bekannten experimentellen Fehler, und dass sogar trotzdem in denselben nur drei Constanten angewandt sind, indem der Gesammtfehler der Punkte nach diesen Gleichungen in beiden Fällen das 0.97fache des experimentellen Fehlers beträgt. Selbst die beiden Punkte ($m = 0.02$ und 0.03), welche nach meinen eigenen Resultaten auf einer dritten Curve zwischen den beiden andern liegen, können nicht in diese eingeschlossen werden, ohne dass der scheinbare Fehler auf das 1.3fache des experimentellen Fehlers anwächst. Diese Ueber-einstimmung ist ferner nicht einfach eine Folge der geringen Anzahl von Punkten, welche zur Ableitung der Gleichungen gedient haben, sondern die Ursache davon liegt in dem thatsächlichen Vorhandensein von Krümmungswechseln an den in Rede stehenden Stellen, denn zehn beliebig ausgewählte Punkte liefern keine ähnlichen Resultate; so führen die zehn Punkte von $m = 0.007$ bis 0.07 zu einer Gleichung, deren Gesammtfehler 3.73 mal grösser ist als der experimentelle Fehler⁵⁾, und selbst die Einführung einer Extra-Constante⁶⁾ vermag den Gesammtfehler nicht weiter als auf das 2.24fache von der Grösse, welche er haben sollte, zu verringern.

Eine mehr zufriedenstellende Bestätigung bezüglich der Existenz jener besonderen Knicke, welche meiner Ansicht nach durch meine Versuche angezeigt wurden, kann man sich kaum denken.

welcher aus den Gruppen von Fehlern mit den gleichen Vorzeichen hervorgeht; $E = \text{Gesammtfehler} = e_1 \times e_2 \times e_3$; relativer Fehler = Gesammtfehler bezogen auf den mittleren experimentellen Fehler als Einheit.

¹⁾ $y = 0.036785 x - 0.0004375 x^2 + 0.00002346 x^3: x = 100 \text{ m.}$

²⁾ $y = 0.0037485 x - 0.000013939 x^3: x = 1000 \text{ m.}$

³⁾ $y = 0.14139 + 0.034676 x - 0.000054762 x^2: x = 100 \text{ (m} = 0.04\text{).}$

⁴⁾ $y = 0.07155 + 0.034992 x - 0.00006252 x^2: x = 100 \text{ (m} = 0.02\text{).}$

⁵⁾ $y = 0.025534 + 0.0035392 x - 0.00000091206 x^2: x = 100 \text{ (m} = 0.007\text{).}$
 $e_1 = 0.000126^0, e_2 = 2.1, e_3 = 1, E = 0.000265^0.$

⁶⁾ $y = 0.025511 + 0.0035475 x - 0.0000012843 x^2 + 0.0000000040062 x^3: x = 100 \text{ (m} = 0.007\text{).}$

Der Kürze wegen habe ich davon Abstand genommen, die beschwerlichen Einzelheiten der Prüfung wiederzugeben, doch stelle ich dieselben Hrn. Jones gerne zur Verfügung, falls er sie verlangen sollte.

In der Uebereinstimmung zwischen den Resultaten des Hrn. Jones und den von Kohlrausch berechneten Werthen für die elektrische Leitfähigkeit liegt keinerlei Grund, irgend welchen Zweifel an dem Vorhandensein dieser Knicke aufkommen zu lassen. Ueber diese Uebereinstimmung lässt sich nach den Angaben, welche Hr. Jones gemacht hat, sehr wenig sagen, da er den Vergleich nur bei drei Concentrationen durchgeführt hat. In der Tabelle gebe ich die beobachteten und berechneten Werthe durchweg für die ganze Reihe der untersuchten Lösungen; die letzteren Werthe sind aus dem Mittel der geebneten Curven abgeleitet, welche durch die sieben experimentellen Punkte von Kohlrausch gezogen worden sind und welche nach mehreren verschiedenen Maassstäben aufgezeichnet wurden. Ein Blick auf die Colume der Differenzen zeigt, dass die Uebereinstimmung der zwei Reihen von Werthen weit davon entfernt ist, eine absolute zu sein, sie ist ziemlich gut bis zu $m = 0.1$ bis 0.15 (meine eigenen Resultate zeigten eine annähernde Uebereinstimmung bis zu $m = 0.13$), aber selbst, wenn wir die Berechtigung dazu anerkennen, eine constante und regelmässige Correction als Folge des Verhandenseins constanter und regelmässiger Fehlerquellen (und solche existiren zweifellos) anzubringen, so kann man doch kaum behaupten, dass die Ueberinstimmung innerhalb des experimentellen Fehlers liege über eine Depression von 0.1° ($m = 0.03$) hinaus, d. h. nur innerhalb eines Fünfzehntels der ganzen untersuchten Strecke.

In dieser Strecke stimmen die Resultate des Hrn. Jones mit meinen eigenen nicht ganz überein; es besteht zwischen denselben eine mehr oder weniger constante Differenz von 0.002° , und obgleich es für die Schlussfolgerungen nur wenig in Betracht kommen mag, ob seine oder meine Beobachtungen der Wahrheit näher kommen, so kann ich doch kaum die etwas gewaltsame Art acceptiren, in welcher er mit diesen Differenzen verfahren ist, indem er versichert, seine eigenen Resultate seien innerhalb 0.0005° correct, und den Rest der Differenz »Pickering's Minimalfehler« nennt. Er hätte wenigstens diesen »Minimalfehler« nicht so stark betonen sollen als einen Fehler, welcher in einem Falle über 50 pCt. der gemessenen Gesamtgrösse beträgt, ohne darauf hinzuweisen, dass diese 50 pCt. nur 0.002° repräsentirten und dass dieser Messung von mir kein besonderes Gewicht beigelegt wurde, ebensowenig wie irgend einer anderen Einzelbestimmung; dieselbe wurde lediglich als ein Punkt unter vielen angesehen. Hr. Jones drückt sein Erstaunen darüber aus, dass ich

irgend welche Schlussfolgerungen aus Resultaten gezogen habe, welche einen »Minimalfehler« aufweisen, der in einer gewissen Region bis zu 4 bis 11.4 pCt. der Gesamtdépression beträgt, aber er vergisst dabei, dass die 0.0005°, welche er geneigt ist, sich selbst als seinen Fehler anzurechnen, in dieser selben Region 1.4—13.3 pCt. betragen, und dennoch zieht er aus seinen Resultaten Schlussfolgerungen.

**Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch
Natriumchlorid (Jones).**

m	k	Depression		
		Gefunden	Berechnet	Differenz
0	10290	—	—	—
0.001	10080	0.00375°	0.00374	+ 0.00001
0.002	9980	0.0075	0.00745	+ 0.00005
0.002999	9914	0.01105	0.01113	— 0.00008
0.004	9855	0.0146	0.01480	— 0.00020
0.004998	9804	0.0184	0.01845	— 0.00005
0.005995	9760	0.02205	0.02207	— 0.00002
0.006995	9722	0.0254	0.02571	— 0.00031
0.007985	9681	0.02905	0.02929	— 0.00024
0.008985	9655	0.0326	0.03292	— 0.00032
0.01	9620	0.03605	0.03657	— 0.00052
0.02	9369	0.07155	0.07188	— 0.00033
0.0298	9196	0.1056	0.10609	— 0.00049
0.0395	9073	0.13975	0.14078	— 0.00103
0.04955	8971	0.17435	0.17530	— 0.00095
0.05975	8895	0.20955	0.21054	— 0.00099
0.0697	8820	0.24395	0.24464	— 0.00069
0.0790	8763	0.2759	0.27645	— 0.00055
0.0882	8706	0.3072	0.30774	— 0.00054
0.0973	8655	0.33835	0.33858	— 0.00023
0.1063	8609	0.3688	0.36898	— 0.00018
0.1500	8410	0.517	0.5152	+ 0.0018
0.1925	8254	0.658	0.6557	+ 0.0023
0.2329	8127	0.795	0.7878	+ 0.0072
0.3000	7959	1.023	1.0055	+ 0.0175
0.3350	7853	1.137	1.1162	+ 0.0208
0.4000	7748	1.350	1.3252	+ 0.0248
0.4300	7695	1.448	1.4204	+ 0.0276
0.4585	7690	1.541	1.5142	+ 0.0268

Obgleich eine mangelnde Uebereinstimmung bei den verdünntesten Lösungen ein starkes Argument gegen die Dissociationstheorie bilden mag, so kann doch selbst die vollkommenste Uebereinstimmung, besonders wenn sie sich nur auf eine so kurze Strecke wie 0.1° erstreckt, nur ein sehr schwaches Argument zu Gunsten derselben sein. Bei jeder Theorie der Lösungen muss nothwendigerweise eine Beziehung zwischen den verschiedenen Eigenschaften derselben Lösungen herrschen, und die Dissociationstheorie kann doch wohl kaum als bewiesen angesehen werden, lediglich aus dem Grunde, weil der mathe-

matische Ausdruck, welchen sie für diese Beziehung giebt, bei Lösungen von ausserordentlicher Verdünnung correcte Resultate liefert, zumal ich gezeigt habe¹⁾), dass die chemische Theorie der Lösungen zu einem genau gleichen Ausdruck führen würde.

Das Vorhandensein plötzlicher Krümmungswechsel ist tatsächlich der Punkt, auf den es ankommt, denn solche Krümmungswechsel sind unvereinbar mit der sogenannten physikalischen Theorie der Lösungen, und hierin befinden sich die Resultate des Hrn. Jones in der vollkommenen Harmonie mit meinen eigenen. Die Uebereinstimmung der Kohlrausch'schen Werthe mit denen des Hrn. Jones, soweit dieselbe reicht, beeinflusst diesen Punkt in keiner Weise, und selbst wenn diese Uebereinstimmung sich noch weiter erstreckte (was wohl möglich wäre, wenn unsere Daten bezüglich der Leitfähigkeit zahlreicher wären), so würde er dennoch nicht davon beeinflusst werden, ausser wenn man zeigen könnte, dass die Werthe für die Leitfähigkeit selbst sich durch eine vollkommen regelmässige Curve ohne Knicke darstellen lassen. Gegenwärtig scheint nicht viel Aussicht dazu vorhanden zu sein, dass das der Fall ist, denn die vorhandenen Werthe für die Leitfähigkeit, sowohl bei Chlornatrium wie auch bei anderen Substanzen, weisen sehr deutlich auf das Vorhandensein von Knicke hin, obgleich sie im Allgemeinen zu spärlich sind, als dass sie eine Bestimmung der genauen Lage derselben gestatteten.

Diese Berichte 24, 3629.

B e r i c h t i g u n g e n :

- Jahrgang 25, Registertheil, S. 1203, l. Sp., Z. 15 v. u. lies: »Schuster, Fr.« anstatt »Schunk u. Marchlewski, L.«
- » 26, Heft 8, S. 1029, Z. 14 v. u. lies: »an« statt »aus«.
- » » » 1030, » 6 v. u. lies: »2.5 g salpetrigsaurem Kali« statt »25 g Salpetersäure«.
- » » » 1031, » 15 v. o. lies: »Benzolsulfonhexahydronicotins« statt »Hexahydronicotins«.
- » » » 1032, » 3 u. 8 v. o. lies: »150⁰« statt »130⁰«.
- » » » 1033, » 11 v. o. lies: »1.2 g« statt »12 g«.
-