

Säuren leicht zum Chinon verseift werden, würde leicht in der Hitze Methylalkohol abspalten, würde Salze bilden und mit Benzoylchlorid in erster Instanz ein Benzoat bilden, aus welchem sich leicht Methylbenzoat unter gleichzeitiger Bildung des Chinons abspalten könnte. Wir haben daher fürs erste diese Formel angenommen, hoffen jedoch ihre Richtigkeit durch unsere weiteren Versuche noch besser beweisen zu können. Dieser Formel entsprechend müsste die Verbindung Dimethoxydichlorchinondimethylhemiacetal genannt werden.

Natriumäthylat reagirt in derselben Weise und liefert das entsprechende Aethylhemiacetal.

Analyse: Ber. für $C_6(C_2H_5O)_2Cl_2O_2(C_2H_5OH)_2$.

Procente: C 47.06, H 6.16, Cl 19.89.

Gef. » » 47.02, » 6.57, » 19.78.

Diese Verbindung verwandelt sich leicht in Diäthoxydichlorchinon vom Schmp. 104—105° (entdeckt von Stenhouse¹⁾) durch Erhitzen auf 140—143° oder durch die Einwirkung von verdünnten Säuren. Sie bildet gleichfalls ein gut krystallisirendes Natriumsalz.

Bromanil liefert ähnliche Resultate, doch haben wir die Producte noch nicht analysirt.

Wir haben auch gefunden, dass Natriumäthylat Verbindungen mit Chinon und Phenanthrenchinon liefert, in Folge der geringen Beständigkeit dieser Substanzen ist es uns bisher jedoch nicht gelungen, festzustellen, ob dieselben mit den in dieser Abhandlung beschriebenen Hemiacetalen verwandt sind.

Wir möchten uns die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die verschiedenen Chinone zum weiteren Studium reserviren.

306. Harry C. Jones: Ueber den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium.

(Erwiderung auf S. U. Pickering's Kritik.)

(Eingegangen am 10. Juni.)

Vor kurzer Zeit veröffentlichte ich einen Aufsatz²⁾, in dem die Grösse des Versuchsfehlers angegeben war, den Hr. Pickering in seiner Arbeit über die »Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch die Gegenwart kleiner Mengen von Chlornatrium gemacht hatte. Obwohl dieser Fehler sehr zu seinen Gunsten berechnet war, erreichte er doch in einem Falle 53.8 pCt. In einer meiner Mittheilungen³⁾ war ebenfalls darauf hingewiesen, dass, wenn meine Resultate in Ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. B, 8, 16.

²⁾ Diese Berichte 26, 547.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 11, 116.

stalt von Curven entworfen wurden, diese sich frei von den »Knicken« erwiesen, die Hrn. Pickering seine Resultate zu verbürgen schienen.

Seither ist nun von Hrn. Pickering ein Aufsatz¹⁾ erschienen, in dem erklärt wird, dass meine Resultate sich »bei richtiger Prüfung in allen wichtigen Einzelheiten als Bestätigungen seiner eigenen Ergebnisse erweisen würden«.

Nun ist der streitige Hauptpunkt der, ob, wenn die correcten Resultate als Curve entworfen werden, diese Curve das Vorhandensein von entschiedenen »Knicken« aufweist oder nicht.

Ich entwarf²⁾ meine Resultate als Curve, indem ich die experimentell gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen als Abscissen, die Lösungsconcentrationen als Ordinaten nahm. Diese Entwurfsmethode benutzt also die experimentell gewonnenen Werthe (als Ordinaten und Abscissen) direct und in ihrem Verhältnisse gänzlich unberührt. Unter diesen Umständen mussten etwaige Versuchsfehler nach ihrem wahren Werthe zu Tage treten. Meine Curve zeigte, dass die vermeintlichen »Knicke« in Wirklichkeit nicht vorhanden waren. Hr. Pickering aber erklärt³⁾, ich habe meine Curven »in drei willkürlichen und nicht übereinander greifenden Abtheilungen« und »jede dieser Abtheilungen in einem gänzlich verschiedenen Maassstabe aufgezeichnet«.

Ich citire hierzu meine eigenen Werthe⁴⁾: In Curve A ist ein Ordinaten-Feld = 0.0005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.0015°. In Curve B ist ein Ordinaten-Feld = 0.005 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.015°. In Curve C ist ein Ordinaten-Feld = 0.025 Normal-Conc. und ein Abscissen-Feld = 0.075°. Die Wertheinheiten der Ordinate sowohl wie der Abscisse von Curve A sind für Curve B mit 10, die von Curve B für Curve C mit 5 multiplicirt worden, um die drei Curven direct mit einander vergleichen zu lassen. Und doch erklärt Hr. Pickering, ich habe für die drei Abtheilungen einen »gänzlich verschiedenen Maassstab« gewählt. Die Elementarmathematik lehrt aber, dass, wenn Zähler und Nenner eines Bruches mit ein und derselben Zahl multiplicirt werden, der Werth dieses Bruches der gleiche bleibt, d. h. dass das Verhältniss zwischen Zähler und Nenner sich nicht ändert. Und gerade dies ist mit den Ordinaten und Abscissen meiner Curven vorgenommen worden, die nichtsdestoweniger als »in gänzlich verschiedenem Maassstabe aufgezeichnet« charakterisirt werden.

»Es ist nur nöthig«, sagt Hr. Pickering weiter, »die Resultate in einer geeigneten Weise aufzuzeichnen, um zu sehen, dass sie that-

¹⁾ Pickering, diese Berichte 26, 1221.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 11, 115 und Diese Berichte 26, 552.

³⁾ Pickering, diese Berichte 26, 1221.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 552 und 553.

sachlich die Existenz von Knicken sehr deutlich anzeigen, welche an denselben Punkten liegen, wie die, auf welche aus meinen Resultaten geschlossen wurde.« Durch diesen Satz kennzeichnet Hr. Pickering unfreiwillig den Werth seiner Knicke. Aus Resultaten, die zum Theil um 50 pCt. von einander abweichen, werden dieselben Knicke abgeleitet. Es ist darnach offenbar, dass überhaupt die experimentellen Resultate für den Nachweis von Knicken ganz nebensächlich sind.

Ein Blick auf Hrn. Pickering's Curve zeigt, dass sie falsch gezeichnet ist, insofern gewisse Punkte in sie einbezogen, gewisse andere wiederum in ihr ganz willkürlich übergangen sind. So ist der Punkt Abscisse 31.07 übergangen, während der Punkt Abscisse 26.80 benutzt ist. Wäre die Curve hier so gelegt, dass die algebraische Summe der Abweichungen aller Punkte von der Curve auf ein Minimum reducirt wäre, so würde einer dieser Punkte ungefähr soweit diesseits der Curve liegen als der andere jenseits.

Gleich willkürlich ist mit den Punkten, deren Abscissen 12.61 und 14.41 sind, umgegangen.

Hier ist eine Curve über diese Punkte, eine andere unter sie gelegt worden: eine Exterpolation, die unberechtigt ist. Dann wird uns gesagt: »So lässt doch die Nichtübereinstimmung dieser zwei Punkte mit der Curve stark darauf schliessen, dass ein weiterer Krümmungswechsel zwischen 0.03 und 0.04ⁿ existirt.« Als könne eine Curve eine von den Punkten unabhängige extrapolirte Existenz haben, Hrn. Pickering's Curve ausgenommen, die zum Theil wirklich dieser Bedingung genügt. Er hätte mit etwas erweitertem Gebrauche von dieser Methode noch viel mehr »Knicke«, und wo er sie nur immer wünschte, constatiren können.

Um die wahre Form der Curve aus meinen Resultaten mit Benutzung von $\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ als Abscissen und von den Gefrierpunkts-erniedrigungen als Ordinaten erkennen zu lassen, habe ich sie entworfen. Ein Vergleich dieser unten gegebenen wahren Curve mit der des Hrn. Pickering¹⁾ wird lehren, dass mindestens einige Punkte seiner Curve falsch sind.

Die Grundfehler in Hrn. Pickering's Curve sind:

- I. Mindestens einige Punkte seiner Curve sind falsch.
- II. Die Auswahl der Punkte, durch welche er seine Curve gelegt hat, ist ganz willkürlich.

Jeder von beiden Fehlern würde aber für sich schon seine Curve hindern, ein treuer Ausdruck der experimentellen Daten zu sein.

Die wahre Curve aus meinen Resultaten: Die Resultate, auf die hin die Curve entworfen ist, sind unten gegeben. Spalte I enthält

¹⁾ Pickering, diese Berichte 26, 1222.

die Concentrationen in Form von $m = \text{gr-molek. (normal)}$, wie aus der Formel $\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ abgeleitet; Spalte II die Gefrierpunktserniedrigungen, wie für jede dieser Verdünnungen gefunden.

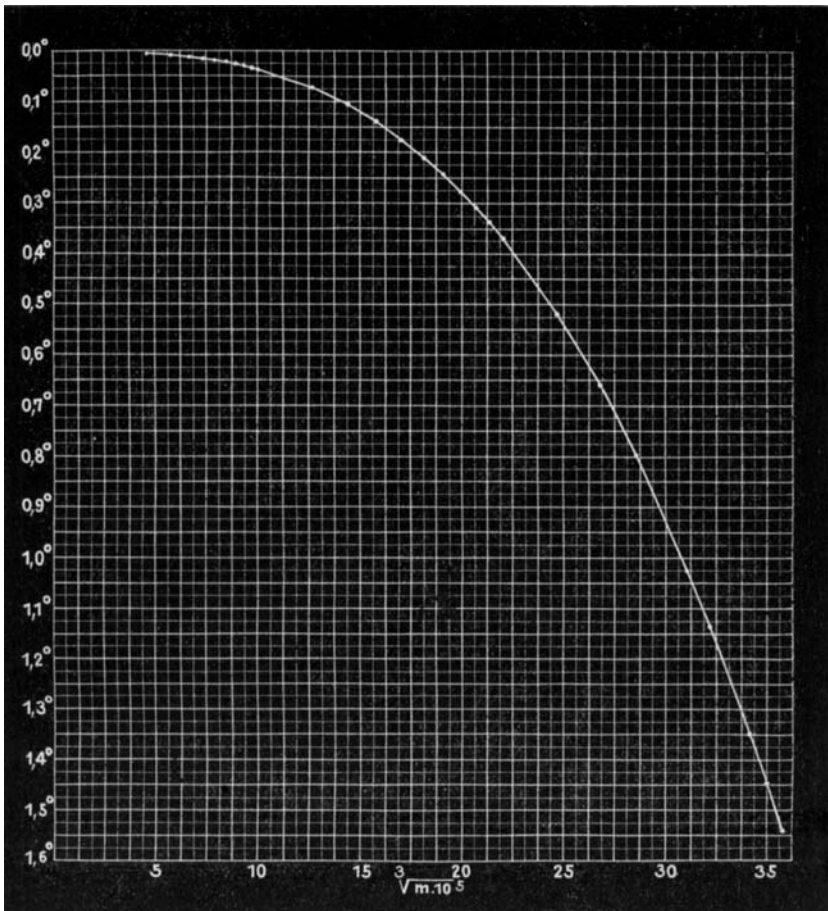
Resultate		Resultate	
I.	II.	I.	II.
$\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ $m = \text{gr-mol.}$ im Liter	Erniedrigung	$\sqrt[3]{m \cdot 10^5}$ $m = \text{gr-mol.}$ im Liter	Erniedrigung
4.65	0.00375 ⁰	18.15	0.2095 ⁰
5.85	0.0075	19.10	0.2439
6.70	0.0110	19.92	0.2759
7.38	0.0146	20.66	0.3072
7.94	0.0184	21.35	0.3383
8.44	0.0220	21.99	0.3688
8.88	0.0254	24.66	0.517
9.30	0.0290	26.80	0.658
9.66	0.0326	28.56	0.795
10.00	0.0360	31.07	1.023
12.61	0.0715	32.24	1.137
14.41	0.1056	34.20	1.350
15.81	0.1397	35.03	1.448
17.05	0.1743	35.79	1.54 ¹

Sind meine Resultate nach dieser Methode correct als Curve entworfen, so ist diese letztere ganz so frei von »Knicken«, wie die zuerst gegebene¹⁾ es war. Ein Vergleich der Methode aber, die ich zuerst anwandte, um meine Resultate darzustellen, mit der diesmal benutzten, wird lehren, dass jene frühere mindestens für die stark verdünnten Lösungen bei weitem empfindlicher ist. So z. B. wäre ein Irrthum von 50.0 pCt. in der Gefrierpunktserniedrigung bei 0.001^a an der nach der letzteren Methode entworfenen Curve kaum bemerklich, wohingegen an der nach der ersten Methode entworfenen Curve²⁾, wo Herrn Pickering's Resultate für diese Region mit den meinen verglichen sind, sehr deutlich hervortritt.

Meine Resultate sind sodann »einer mathematischen Prüfung von durchdringenderer Natur« unterworfen worden. Der mittlere Versuchsfehler wurde von Herrn Pickering nach der graphischen Methode bestimmt, unter Weglassung gewisser Punkte, die ausnehmend grosse Fehler aufweisen, »eine natürliche Folge«, dass sie nahe an den »Knicken« liegen. (Petitio principii.) Nachdem die Punkte wiederum nach Willkür ausgelesen waren, wurde der mittlere Versuchsfehler als viel geringer herausgerechnet, als der wirkliche Versuchsfehler ist.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 115.

²⁾ Diese Berichte 26, 552.



Dann wird umgekehrt geschlossen, dass der wirkliche Versuchsfehler weit grösser ist als der berechnete. Mit dieser Art Schlüssen dreht man sich aber im Kreise.

Auch Herrn Pickering's Aufstellungen betreffs der Uebereinstimmung meiner Resultate mit Kohlrausch sind an den experimentellen Daten zu prüfen. Herr Pickering hat die Gefrierpunkterniedrigungen, die sich aus Kohlrausch's Leitfähigkeitsresultaten ergeben, berechnet und sie mit den von mir selbst gefundenen verglichen. Zwischen 0.001 normal und 0.1063 normal war die grösste gefundene Differenz 0.00103° bei 0.0395 normal. In concentrirteren Lösungen als 0.1063 normal ist die Differenz grösser und erreicht 0.0276° bei 0.4300 normal. Ein Grund unter andern ist, um daran zu erinnern, dass für diese Region das gewöhnliche, nur in Hundertstelgrad getheilte Beckmann'sche Thermometer zur Verwendung ge-

langte. Gleichwohl sagt Herr Pickering: »Ein Blick auf die Columne 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 $m = 0.1-0.15$.« Bedenkt man, dass so sehr von einander verschiedene Methoden, die total verschiedene Eigenschaften der Substanzen verwerthen, so nahe bei einander liegende Resultate wie die obigen liefern, so sehe ich nicht ein, wie man hier von einer Uebereinstimmung, die »weit davon entfernt ist, absolut zu sein«, oder auch nur von einer »ziemlich guten« reden kann. Seine eigenen Resultate in der gleichen Region differiren von den Kohlrausch'schen laut seiner eigenen Berechnung¹⁾ um nicht weniger als 0.0033° bei 0.0089 Mol. im Liter und doch sagt er von ihnen (»meine eigenen Resultate zeigten eine annähernde Uebereinstimmung bis zu $m = 0.14$ «)²⁾.

Die Frage der genauen Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen Kohlrausch's entscheidet nicht über den wahren streitigen Punkt: das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von »Knicken« Eine genaue Uebereinstimmung, ich wies darauf hin³⁾, lässt sich nicht erwarten. Der Gegenstand war hier gleichwohl mit zu erörtern, um die Aufstellungen Herrn Pickering's als mehr oder minder unbegründet erkennen zu lassen.

Bei der Berechnung von »Pickering's Minimalfehler« zwischen 0.001° und 0.01° auf 4—53.8 pCt. setzte ich meinen Fehler in dieser Region zu 0.0005° an und liess ihn stets nach der Seite hin liegen, dass sein Fehler sich dadurch verringerte. Dazu sagt Herr Pickering⁴⁾: »aber er (Jones) 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.« Herr Pickering scheint sich des Unterschiedes zwischen einer Annahme zu seinen Gunsten und der einfachen Thatsache nicht bewusst zu sein, derzufolge mein Versuchsfehler in dieser Region wahrscheinlich beträchtlich geringer ist, vermutlich um den halben Betrag. Es ist aber nicht leicht einzusehen, wie er sich dieses Umstandes nicht bewusst werden konnte, nachdem ich gesagt hatte⁵⁾: »In den folgenden Vergleichen sei mein Versuchsfehler mit 0.0005° angesetzt, was mehr ist, als sich bei so hohen Verdünnungen behaupten lässt.«

Im Uebrigen bringt Herrn Pickering's Ansatz nur Allgemeines gegen die Dissociationstheorie der Lösungen. Es hat sich somit

1) Pickering, diese Berichte 25, 1318.

2) Pickering, diese Berichte 26, 1225.

4) Pickering, diese Berichte 26, 1226.

3) Diese Berichte 26, 550.

5) Diese Berichte 26, 551.

herausgestellt, dass Alles, was Herr Pickering in seiner jüngsten Mittheilung festzustellen versucht hat, so weit es sich dabei um Punkte von irgend welcher Bedeutung handelt, ausnahmslos, gegenüber den experimentellen Thatsachen, als unbegründet erscheint.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium.

307. Ossian Aschan: Zur Kenntniss des Bromcamphersäureanhydrids und der Camphersäure.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Seit einiger Zeit war ich mit Versuchen über die Bromirung der Camphersäure und das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids beschäftigt. Eine in No. 9, S. 1200, dieser Berichte erschienene Mittheilung von Hans Rupe und Carl Maull veranlasst mich, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse der noch keineswegs abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen.

Zuerst war ich, wie die HH. Rupe und Maull, darauf bedacht, das bis jetzt nicht bewiesene directe Derivatverhältniss des Bromcamphersäureanhydrids zu der Camphersäure festzustellen. Dies gelang unschwer durch die Reduction des Anhydrids mit Zinkstaub und Eisessig, doch sind die Resultate von denen der genannten Autoren etwas abweichend, was vielleicht auf einer abweichenden Verarbeitung des Materials beruht. Statt Camphersäure erhielt ich als Hauptproduct Camphersäureanhydrid (Schmp. 217—218°; gefunden C 66.23 pCt., H 7.31 pCt.; berechnet C 65.59 pCt., H 7.69 pCt.), welche ausfällt, wenn die abfiltrirte Eisessiglösung mit Wasser versetzt wird. In das Filtrat wurde nachher Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Zinksulfid abfiltrirt und die Lösung eingeeengt. Die in Lösung befindliche Säure schied sich in der Wärme zuerst ölig aus, erstarrte aber bald. Beim Umkrystallisiren aus Wasser trübte sich die Lösung beim Erkalten milchig, setzte aber die Säure in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln ab, welche bei etwa 120—125° schmolzen. Diese Modification (Mesocamphersäure von Wreden?) wandelte sich durch 3- bis 4-maliges Krystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser in dicke, schiefwinklige Rhomboëder resp. Blätter um, welche den constanten Schmelzpunkt 172—173° zeigen und vielleicht die Isocamphersäure von Friedel¹⁾ (Schmp. 172.5°) darstellen. Diese Säure habe ich nur in kleiner Menge rein erhalten können, weil die Reinigung nur mit grossem Verlust

¹⁾ Diese Berichte 22, Ref. 403.