

ten, heissen Salpetersäure in Mononitroverbindungen übergeführt werden, sondern es war sogar zu erwarten, dass durch Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure Di- oder Trinitroverbindungen entstehen würden. Die Lösung enthielt Bernsteinsäure, Oxalsäure, Korksäure. Benzolverbindungen waren nicht darin nachzuweisen.

Bei dem Versuch, der Rohfaser die Cellulose durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu entziehen, konnte ich in der schwefelsauren Flüssigkeit nur Traubenzucker nachweisen. Von den sog. incrustirenden Körpern war ausser Kalk nichts in Lösung gegangen. Hierbei prüfte ich auch die von Tollens<sup>1)</sup> zuerst aus Levulose dargestellte Levulinsäure. Ich konnte durch Silbernitrat den von Tollens als charakteristisch angegebenen krystallinischen Niederschlag nicht beobachten. Nach neueren Untersuchungen von Bente<sup>2)</sup> lassen sich aus Cellulose geringe Mengen von Levulinsäure darstellen. Bente macht zugleich darauf aufmerksam, dass die Levulinsäure durch Salzsäure in böherer Temperatur verharzt wird. Ich hatte die Schwefelsäure durch Bariumchlorid entfernt, ausserdem noch freie Salzsäure zugesetzt und dann eingedampft. Es kann also die Levulinsäure beim Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit zerstört sein. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Prüfung auf Levulinsäure ohne Anwendung von Salzsäure und Bariumchlorid zu wiederholen.

Wien, April 1875. (Agriculturchem. Laborat. des Prof. Zöllner.)

### 158. P. A. Siljeström: Ueber das Moriotte'sche Gesetz. Erweiterung an Hrn. D. Mendelejeff.

(Eingegangen am 24. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten VII, S. 1339, findet sich eine Kritik meiner Versuche über die Dichtigkeits- und Elasticitätsveränderungen der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre, und zwar will deren Verfasser, Hr. Mendelejeff, nicht nur meine Beobachtungen, sondern auch meine Berechnungsmethode verdächtigen. Soviel aber muss doch Hr. Mendelejeff mir gleich zugeben, dass von seinem Standpunkte aus nicht beide auf einmal fehlerhaft sein können. Denn da hier nicht etwa die Rede von einem etwas grösseren oder etwas kleineren absoluten Werth einer gegebenen Quantität ist, sondern von zwei einander diametral entgegengesetzten Richtungen des Endresultates, so ist offenbar, dass wenn sowohl die Berechnung als die Beobachtungen unrichtig wären, so müsste der eine Fehler den anderen aufheben und

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1378.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, S. 416.

somit am Ende meine Schlüsse richtig sein, was doch Hr. Mendelejeff nicht gestattet. Wir werden sehen, wie es sich mit dem einen und dem anderen verhält, und zwar ertens in Betreff der Beobachtungen.

1. Hr. Mendelejeff meint, dass meine Beobachtungsmethode „die erhebliche Mangelhaftigkeit in sich schliesse, dass in einer gegebenen Beobachtung immer die Fehler aller vorhergehenden mit inbegriffen sind“. Dies beweist aber nur, dass Hr. Mendelejeff die Methode gar nicht verstanden, da es von selbst einleuchtet, dass die Beobachtung auf jeder einzelnen Beobachtungsstufe von der vorhergehenden oder nachfolgenden absolut unabhängig ist, was die Hauptsache betrifft. Was den Einfluss der Ablesungsfehler betrifft, so verhält es sich damit so, dass wenn ein Fehler auf einer vorhergehenden Beobachtungsstufe ein zu grosses Resultat herbeiführt, so muss derselbe auf der nächstfolgenden Stufe zu einem zu kleinen Resultate beitragen, was doch nicht gleichbedeutend ist mit einer Anhäufung der Fehler. Im Gegentheil, wenn man, wie ich gethan, das Mittel aus den Beobachtungen auf zwei oder mehreren auf einander folgenden Beobachtungsstufen nimmt, so wird hierdurch eine bedeutende Compensation der Fehler gemacht, wie ich übrigens schon in der Abhandlung bemerkt.

2. Hr. Mendelejeff rügt, dass ich keine „Correction für die Temperatur der Luft ausserhalb des Bades“ gemacht. — Was im Allgemeinen die thermometrischen Messungen betrifft, kann ich mich allerdings nicht jener Genauigkeit rühmen, die sich bis auf den tausendsten Theil eines Grades erstreckt; aber die hier fragliche Correction entspricht doch in maximo nur einem Temperaturunterschiede von etwa  $\frac{1}{100}$  Grad, dessen Einfluss ganz ohne Bedeutung ist, und bei den niederen Drucken ist dieser Unterschied verschwindend klein. Somit kann ich wirklich nicht einsehen, wie jene Vernachlässigung meinerseits das Resultat in irgend einem merkbaren Maasse habe beeinträchtigen können.

3. Hr. Mendelejeff rügt ferner, dass ich keine Correction für „die Zusammendrückbarkeit der Behälter bei wachsendem Druck“ gemacht. Diese Bemerkung ist ganz richtig (die Sache habe ich selbst erwähnt), und kann Hr. Mendelejeff, auf sichere Daten in Bezug auf die Widerstandsfähigkeit des Messings gestützt, beweisen, dass Behälter von einer Form und Grösse, wie die von mir angewendeten und von einer Wanddicke von etwa 5 bis 6 Millimetern, sich merklich zusammendrücken lassen unter einem Druck von höchstens  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre (das ist nämlich in maximo der Unterschied des Druckes bei zwei auf einander folgenden Verdünnungen, — bei den niedrigsten Drucken geht dieser Unterschied nur bis zu einigen Millimetern), so muss ich gestehen, dass hier wirklich ein Fehler begangen worden

sei, doch aber ein Fehler, der ganz entgegengesetzt den von mir gefundenen Resultaten hätte wirken sollen.

4. Hr. Mendelejeff hat auch die Bemerkung gemacht, dass mein Barometer „nicht selbstständig controlirt“ gewesen sei. In Betreff dieser Bemerkung, die mir ein wenig unerwartet erschienen ist, kann ich nichts besseres thun, als auf die Abhandlung hinweisen. Dass das Quecksilber des Barometers und der Manometer nicht chemisch rein gewesen, ist wahr; aber es ist auch wahr, wie man aus der Formel sieht, dass dies nicht den geringsten Einfluss auf die Resultate habe ausüben können.

5. Hr. Mendelejeff hat einige Anmerkungen, die ich selbst in Bezug auf die manometrischen Vorrichtungen gemacht, vorgehoben, und zwar mit Recht; doch sieht man aus dem, was ich darüber mitgetheilt, dass die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler nicht gross genug sind um das Hauptresultat in erheblichem Maasse zu beeinträchtigen. Um aber diese Frage von den Beobachtungsfehlern auch von einer anderen Seite zu beleuchten, will ich hier beispielsweise aus einem späteren Zusatze zu meiner Abhandlung<sup>1)</sup> die folgende, für diesen Zweck genügende Berechnung der Beobachtungen, die bei dem höchsten und dem niedrigsten Drucke gemacht worden sind, mittheilen:

Berechnet nach dem Mariotte'schen Gesetz.	Beobachtet.	Unterschied.
mm.	mm.	mm.
503.360.	503.412.	— 0.052.
496.885.	497.100.	— 0.215.
502.517.	502.508.	+ 0.009.
507.413.	506.804.	+ 0.609.
510.562.	510.669.	— 0.107.
512.549.	512.520.	+ 0.029.
515.293.	515.329.	— 0.036.
518.926.	518.635.	+ 0.291.
524.457.	524.507.	— 0.050.
522.526.	522.836.	— 0.310.
521.093.	521.354.	— 0.261.
521.536.	521.646.	— 0.110.
522.872.	523.815.	— 0.943.
525.736.	526.083.	— 0.347.
530.620.	530.578.	+ 0.042.
529.432.	529.181.	+ 0.251.
6.665.	6.559.	+ 0.106.
7.054.	7.126.	— 0.072.
6.525.	6.701.	— 0.176.

<sup>1)</sup> „Om mariotteska lagen“, in dem „Bihang till Kongl. Vet. akad. Handl.“ Bd. 2, No. 10.

Berechnet nach dem Mariotte'schen Gesetz.	Beobachtet.	Unterschied.
mm.	mm.	mm.
6.782.	7.142.	— 0.360.
6.821.	6.758.	+ 0.063.
7.820.	7.882.	— 0.062.
7.983.	7.957.	+ 0.026.
7.894.	8.156.	— 0.262.
8.129.	8.268.	— 0.139.
8.272.	8.353.	— 0.081.
7.094.	6.889.	+ 0.205.
7.090.	7.078.	+ 0.012.

Mit den leider nur zu grossen Beobachtungsfehlern, die ich nicht habe vermeiden können, wäre es allerdings vermessen, wenn ich meine Beobachtungen als etwas Absolutes betrachten wollte, zumal da die mittleren Unterschiede auf den verschiedenen Beobachtungsstufen im Maximo nur bis auf 2 Zehntel des Millimeters steigen; aber der Umstand, dass diese mittleren Unterschiede überhaupt in derselben Richtung gehen, scheint mir doch nicht ganz ohne Bedeutung zu sein, da es sich hier um nicht weniger als 195 unabhängige Beobachtungen bei 13 verschiedenen Drucken zwischen  $1 - \frac{1}{100}$  Atmosphäre handelt.

1. Was demnächst die Berechnung betrifft, so ist dieselbe übrigens einfach, und es wundert mich sehr, dass sie zu irgend einem Missverständniss habe Anlass geben können. Wenn (mit Weglassung aller Correctionen)  $V$  das ursprüngliche Volumen und  $E$  die Elasticität ist, so wird nach dem Mariotte'schen Gesetze, wenn sich  $V$  zu  $V + V'$  ausdehnt, die neue Elasticität  $E' = \frac{E V}{V + V'}$ . Statt dieser beobachtet man aber  $E''$ , die  $= m E'$  gesetzt werden mag. Dann hat man

$$\frac{V + V'}{V} = \frac{m E}{E''} \dots \dots \dots (1)$$

Mag dies bei dem höheren Druck sein. Auf dieselbe Weise findet man bei einem niederen Druck

$$\frac{V + V'}{V} = \frac{n e}{e''} \dots \dots \dots (2)$$

wenn  $e, e', e'', n$  den Quantitäten  $E, E', E'', m$  entsprechen, und folglich  $e'' = n e'$  gesetzt wird.

Weil aber  $\frac{V + V'}{V}$  eine constante Quantität ist, so wird zufolge

(1) und (2)

$$\frac{m E}{E''} = \frac{n e}{e''}$$

und da meine Beobachtungen überhaupt  $\frac{e}{e''} < \frac{E}{E''}$  geben<sup>1)</sup>, so muss auch  $n > m$  sein, das heisst

$$\frac{e''}{e'} > \frac{E''}{E'} \dots \dots \dots (3)$$

Demnach wird bei steigender Verdünnung die wahre Elasticität immer grösser im Verhältniss zu der nach dem Mariotte'schen Gesetze berechneten.

Hr. Mendelejeff macht allerdings hiergegen die Einwendung, dass bei den zwei niedrigsten Drucken die beobachteten Werthe = 1.46122 und 1.46511 gewesen, und dass somit das besprochene Abnehmen wenigstens nicht auf dieser Stufe stattfindet. Aber hier scheint mir Hr. Mendelejeff, der anders so wenig Gültigkeit meinen Beobachtungen beimisst, nur zu viel Gewicht auf dieselben zu legen. Denn da im ersten Falle der wahrscheinliche Fehler = 0.00249 und im zweiten = 0.00514 ist, so gewähren die fraglichen Beobachtungen gewiss nicht die bestimmte Schlussfolge, die Hr. Mendelejeff daraus gezogen, während es doch unlängbar ist, dass überhaupt die Beobachtungen einen abnehmenden Werth geben.

Was die bedeutende Grösse der wahrscheinlichen Fehler bei den grösseren Verdünnungen betrifft, so darf wohl dieselbe nicht befremden, da selbst ein so ausgezeichnete Beobachter wie Regnault, eben wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, es fast für unmöglich gehalten hat, die Untersuchung bedeutend unterhalb einer Atmosphäre auszudehnen. Ist es wirklich Hrn. Mendelejeff gelungen, diese Beobachtungen mit hinreichender Genauigkeit sogar bei einem so ausserordentlich geringen Druck als Mm. 0.5 anzustellen, so wäre dies allerdings ein Triumph für die Wissenschaft; leider aber kenne ich bis jetzt seine Arbeit nur aus den kurzen Mittheilungen einiger Journale und bin somit nicht im Stande, dieselbe gehörig zu beurtheilen.

2. Das Obige sagt nun noch nichts in Bezug auf die Frage, in wie fern die wahre Elasticität, absolut genommen, grösser oder kleiner sei als die nach dem Mariotte'schen Gesetze berechnete. Es mag  $E'' < E'$  und  $e'' < e'$  sein, und demnach  $\frac{e''}{e'} > \frac{E''}{E'}$ , welches letztere Verhältniss dann eventuell nur dahin deuten möchte, dass eine stetige Annäherung zum Werthe 1, der dem Mariotte'schen Gesetze entspricht, stattfände. Ist aber  $E'' > E'$ , dann muss auch, gemäss (3),

---

1) In der Abhandlung sind die verschiedenen  $\frac{E}{E''}$  oder  $\frac{e}{e''}$  als verschiedene Werthe von  $\frac{V + V'}{V}$  betrachtet worden, und daraus ohne Weiteres dieselbe Schlussfolge wie hier gezogen.

$e''$  noch mehr  $> e'$  sein, und somit die Abweichung von dem Mariotteschen Gesetze immerfort zunehmen.

In der Tafel am Ende dieses Aufsatzes findet sich eine Zusammenstellung der aus Regnault's Beobachtungen zwischen den Grenzen 27 — 1 Atmosph. berechneten Werthe des Quotienten  $\frac{E}{a}$  (entspr. dem Produkte  $PV$  des Hrn. Mendelejeff), und danach zu schliessen, kann man wohl mit der grössten Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Abweichung, die sich hier kund giebt, wenigstens bis  $\frac{2}{3}$  Atmosph. in der nämlichen Richtung fortgehe, woraus folgt, dass der Werth 1.47214 des Quotienten  $\frac{E}{E''}$ , den ich auf dieser Stufe gefunden, kleiner sein muss als der wahre Werth des Verhältnisses  $\frac{V + V'}{V}$ .

Hieraus ergibt sich denn aus zwei Gründen, dass bei niederen Drucken die wahre Elasticität immer grösser sein muss als die berechnete, erstens weil, absolut genommen, der Werth des Quotienten  $\frac{e}{e''}$  nie den oben genannten Werth 1.47214 überschreitet, und zweitens in Folge des stetigen Abnehmens dieses Werthes.

Hr. Mendelejeff macht nun hiergegen die Einwendung, dass eine directe Messung der Volumina  $V$  und  $V'$  mir das Verhältniss  $\frac{V + V'}{V} = 1.4687$  gegeben; leider aber habe ich keine Volumenbestimmung durch Wägen machen können, und was den durch lineäre Messung gefundenen Werth, den Hr. Mendelejeff hier für gut nimmt, betrifft, so habe ich von ihm ausdrücklich erklärt, dass er allerdings hinreichend genau ist für den damit beabsichtigten Zweck, bei einigen sehr kleinen Correctionen angewendet zu werden, aber dass er gar keinen Anspruch auf die Genauigkeit machen könne, die für die Entscheidung der Hauptfrage erforderlich wäre.

Schliesslich will ich nun aus dem besprochenen Zusatze zu meiner Abhandlung die folgende Tafel mittheilen, die ich nach Regnault's und meinen Beobachtungen berechnet, und in welcher  $E$  die Elasticität,  $a$  die Dichtigkeit der Luft bezeichnet, während der Quotient  $\frac{E}{a}$  bei 1 Atmosphäre = 1 gesetzt worden ist.

Druck.	Entsprechender Werth des Quotienten $\frac{E}{a}$ .
27 Atmosphären.	0.986543.
24	0.986168.
18	0.991916.
12	0.992295.

Druck.	Entsprechender Werth des Quotienten $\frac{E}{a}$ .
9 Atmosphären.	0.994872.
6	0.995592.
3	0.998287.
2	0.998624.
1	1.000000.
517 Millimeter.	1.000145.
352	1.000311.
240	1.001025.
164	1.001334.
112	1.003300.
77	1.005846.
53	1.005446.
37	1.009095.
26	1.013073.
18	1.023135.
13	1.036821.
10	1.039079.
7	1.044765.

Was die aus meinen Beobachtungen hergeleiteten Zahlen betrifft, so kann ich ihnen, in Anbetracht der Grösse der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler und gewisser Voraussetzungen in der Berechnung, allerdings keinen erheblichen Werth als absolute Bestimmungen beimessen, aber sie zeigen doch recht deutlich den allgemeinen Gang der Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze, wie ich diese gefunden.

**159. F. Plehn: Ein vereinfachtes Verfahren, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns mit unterbromigsauerm Natron zu bestimmen.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Ewald.)

Die bisher angegebenen Modificationen des Hüfner'schen Verfahrens der Bestimmung des Harnstoffs im Harn mit  $\text{Na Br O}$  leiden alle an dem Fehler, dass sie der gesuchten Vereinfachung des Verfahrens die Genauigkeit desselben zum Opfer bringen. Ich habe gefunden, dass die Menge der verbrauchten Lauge in einem constanten Verhältniss zu der Menge vorhandenen Harnstoffs steht, falls man die Anfertigung derselben möglichst genau nach der Knop'schen Vorschrift macht. Da man in dem Aufhören der Entwicklung von Gasblasen, welche die Zersetzung der stickstoffhaltigen Verbindungen hervorbringt, einen genauen und ausserordentlich scharfen Indicator des Endpunktes