

541. Spencer Umfreville Pickering:
Das kryoskopische Verhalten von Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 1. October.)

Der Umstand, dass in letzter Zeit so häufig auf die Gefrierpunkte von Rohrzuckerlösungen Bezug genommen worden ist, veranlasst mich, eine Reihe von Bestimmungen zu veröffentlichen, welche ich schon vor einiger Zeit ausgeführt habe und welche ich mit ähnlichen Untersuchungen anderer Substanzen zusammen zu publiciren beabsichtigte. Diese Untersuchungen wurden in der Absicht ausgeführt, festzustellen, in wie weit die Depression regelmässig verlaufe, und ob irgend welche plötzlichen Aenderungen in der Schnelligkeit des Anwachsens derselben, wie solche in anderen Fällen beobachtet worden sind, statt haben. Obgleich solche Aenderungen meines Erachtens bei Elektrolyten in der That vorhanden sind und obgleich ich es nicht als eine Erklärung dieser Thatsache betrachten kann, wenn man sagt, es werde denselben durch die Aenderungen in der Leitfähigkeit Rechnung getragen, so ist es doch besser, Nichtelektrolyte zur Untersuchung zu wählen, denn hier ist eine solche Erklärung nicht möglich. Leider jedoch werden die Aenderungen bei Anwendung von Nichtelektrolyten, falls sie eine Folge der Bildung von Hydraten oder analogen Verbindungen sind, wahrscheinlich nur klein sein im Vergleich mit denen, welche die Elektrolyte zeigen, denn ihre Affinität zu Lösungsmitteln sowie auch ihre Neigung zur Bildung fester Hydrate u. s. w. scheint verhältnissmässig schwach zu sein. Dennoch habe ich in gewissen Fällen einige sehr scharf markirte Aenderungen aufgefunden, obgleich der Rohrzucker nicht hierzu gehört; wenn aber auch die beim Rohrzucker gefundenen Thatsachen für das Vorhandensein solcher Aenderungen nicht hinreichend beweisend sind, so werden sie doch jedenfalls zeigen, dass ihre Existenz wahrscheinlich ist, und dass es sicherlich verfrüht ist, das Vorhandensein einer vollkommenen Regelmässigkeit anzunehmen.

Angewandte Methoden.

Für schwache Lösungen, welche eine 1.4^0 nicht übersteigende Depression zeigen, war die angewandte Methode genau dieselbe wie bei schwachen Schwefelsäurelösungen ¹⁾. Mit jeder Lösung wurden wenigstens zwei Beobachtungen angestellt, und es zeigte sich, dass der »mittlere« Fehler der resultirenden Mittelwerthe, in der gewöhnlichen Weise abgeleitet, fast genau derselbe war wie bei Anwendung der Schwefelsäurelösungen, nämlich 0.00066^0 . Derselbe blieb auch in der ganzen Untersuchungsreihe gleich gross.

¹⁾ Pickering, Chem. Soc. News, 1890, 331.

Tabelle I.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch
Rohrzucker.

Schwache Lösungen, $C_{12}H_{22}H_{11} = 341.2$.

Zusammensetzung pCt.	Moleküle auf 100 H ₂ O	Gramm- moleküle im Liter	Spec. Gewicht	De- pression	Fehler verglichen mit der	
					Zwei- Curven- Zeichnung	Ein- Curven- Zeichnung
0.0529	0.0028	0.0016	1.0002	0.0036 ⁰		
0.1064	0.0056	0.0031	1.0004	0.0059		
0.1490	0.0079	0.0044	1.0005	0.0082		
0.1969	0.0104	0.0058	1.0007	0.0107		
0.2459	0.0130	0.0073	1.0008	0.0134		
0.2921	0.0154	0.0086	1.0011	0.0172		
0.3380	0.0179	0.0099	1.0013	0.0199		
0.3940	0.0208	0.0116	1.0015	0.0225		
0.4843	0.0256	0.0142	1.0018	0.0288		
0.5838	0.0309	0.0172	1.0023	0.0339		
0.6803	0.0361	0.0200	1.0027	0.0397		
0.7744	0.0411	0.0228	1.0030	0.0445		
0.8704	0.0462	0.0255	1.0034	0.0510		
0.9705	0.0516	0.0286	1.0038	0.0571		
1.1499	0.0612	0.0339	1.0045	0.0669	+ 0.0015	— 0.0005
1.3857	0.0740	0.0408	1.0053	0.0808	— 0.0015	— 0.0025
1.5464	0.0827	0.0456	1.0060	0.0908	+ 0.0005	— 0.0005
1.7473	0.0936	0.0517	1.0068	0.1033	+ 0.0025	+ 0.0010
1.9355	0.1039	0.0572	1.0076	0.1156	0	— 0.0005
2.4159	0.1305	0.0715	1.0095	0.1432	0	0
2.9060	0.1575	0.0861	1.0113	0.1723	+ 0.0005	0
3.4737	0.1894	0.1033	1.0146	0.2079	0	0
3.8724	0.2121	0.1152	1.0152	0.2328	— 0.0010	— 0.0015
4.3542	0.2395	0.1304	1.0171	0.2645	— 0.0015	— 0.0010
4.8578	0.2688	0.1451	1.0191	0.2956	0	— 0.0045
5.3350	0.2967	0.1597	1.0210	0.3255	0	— 0.0025
5.8171	0.3251	0.1744	1.0229	0.3588	— 0.0005	— 0.0015
6.405	0.3602	0.1925	1.0253	0.3997	— 0.0025	— 0.0025
6.902	0.3901	0.2078	1.0273	0.4326	0	+ 0.0010

Zusammensetzung		Gramm- moleküle im Liter	Spec. Gewicht	De- pression	Fehler verglichen mit der	
pCt.	Moleküle auf 100 H ₂ O				Zwei- Curven- Zeichnung	Ein- Curven- Zeichnung
7.384	0.4196	0.2227	1.0293	0.4669	- 0.0025	0
7.807	0.4457	0.2359	1.0311	0.4956	- 0.0005	+ 0.0015
8.323	0.4779	0.2520	1.0331	0.5322	+ 0.0010	+ 0.0035
8.803	0.5081	0.2665	1.0352	0.5679	0	+ 0.0025
9.7765	0.5704	0.2978	1.0392	0.6384	- 0.0005	+ 0.0010
10.831	0.6394	0.3315	1.0444	0.7181	0	+ 0.0020
11.790	0.7036	0.3620	1.0477	0.7913	0	+ 0.0015
12.669	0.7636	0.3903	1.0513	0.8611	+ 0.0010	+ 0.0015
13.673	0.8337	0.4230	1.0556	0.9446	0	0
14.652	0.9037	0.4551	1.0598	1.0261	- 0.0010	- 0.0010
15.715	0.9814	0.4902	1.0643	1.1183	+ 0.0010	0
16.527	1.0421	0.5172	1.0678	1.1931	+ 0.0015	+ 0.0005
17.539	1.1196	0.5512	1.0723	1.2895	+ 0.0030	+ 0.0020
18.424	1.1888	0.5811	1.0762	1.3724	0	- 0.0010
Summe					{ + 0.0125	{ + 0.0180
					{ - 0.0115	{ - 0.0195
Durchschnitt					0.00085	0.0129

Die Lösungen wurden in Mengen von etwa 300 ccm hergestellt, indem abgewogene Quantitäten Wasser mit stärkeren Lösungen gemischt wurden; hiervon wurden nie weniger als 50 g angewandt, so dass experimentelle Irrthümer in der Zusammensetzung der Lösungen einen ganz unmerklichen Einfluss auf den Gefrierpunkt haben mussten.

Den constanten Fehler, welcher als eine Folge davon betrachtet werden kann, dass sich stets etwas Wasser von der Lösung absonderte, bevor die endliche Temperatur abgelesen wurde, hatte ich bei der Schwefelsäure bestimmt und zu 5.4 pCt. der Depression gefunden¹⁾, da ich aber zu derselben Zeit darauf aufmerksam gemacht wurde, dass die von mir angewandte Methode zur Bestimmung dieses Fehlers nicht sehr zufriedenstellend sei, so bestimmte ich denselben noch einmal nach einer anderen Methode. Diese Methode, welche an anderer Stelle beschrieben werden wird, ergab 3.4 pCt.¹⁾ als Correctionswerth, und diese Zahl habe ich von den in Tabelle I gegebenen experimentellen

¹⁾ Hr. Arrhenius fand 4.4 pCt. Diese Berichte XXIV, 2256.

Werthen abgezogen. Ein etwaiger Fehler darin würde selbstverständlich die relativen mit verschiedenen Lösungen erhaltenen Werthe nicht beeinflussen.

In der Tabelle habe ich die procentische, moleculare und Volumzusammensetzung (m) oder die Anzahl von Grammmolekülen im Liter angegeben, auch die specifischen Gewichte, welche zur Berechnung dieser Zahl nothwendig sind, habe ich beigefügt. Dieselben wurden aus den von Brix und Gerlach bei 17.5° gefundenen Resultaten abgeleitet.

Bei stärkeren Lösungen wurde eine sehr einfache Bestimmungsmethode angewandt, welche mehr eine »Auflösungs«- als eine Krystallisationsmethode ist. Ungefähr 5—10 ccm der Lösung wurden in einem Reagensglas, in welches ein Thermometer und ein kleiner Rührer eingeführt war, theilweise zum Gefrieren gebracht, und dann liess ich die Temperatur so lange steigen, bis das Eis fast ganz verschwunden war; in diesem Augenblick wurde die Temperatur abgelesen. Diese Methode, welche hier als die »kurze« Methode bezeichnet ist, liefert Resultate, deren relative Genauigkeit genau so gut ist als die, welche man durch die langwierige »Auflösungs«-Methode¹⁾ erzielt obgleich sie wenig und gleichmässig grösser zu sein scheinen als die letzteren, z. B.:

Lösung	Gefrierpunkt nach der		
	»Auflösungs«-Methode	»Kurzen« Methode	Differenz
Ca Cl ₂ 4.98 pCt.	— 2.414 ⁰	— 2.417 ⁰	— 0.003 ⁰
» 10.43 »	— 6.217	— 6.263	— 0.046
» 17.89 »	— 15.030	— 15.157	— 0.127
Ca(NO ₃) ₂ 2.92 »	— 0.788	— 0.827	— 0.039
» 8.77 »	— 2.569	— 2.625	— 0.036
» 17.57 »	— 5.916	— 5.926	— 0.010

Im Vergleich mit den Resultaten der Krystallisationsmethode zeigen sie dieselbe zufriedenstellende Uebereinstimmung, z. B.:

Concentration. Molekül Zucker auf 100 H ₂ O	Gefrierpunkt nach der		
	»Krystallisations«- Methode	»Kurzen« Methode	Differenz
0.5	— 0.5575 ⁰	— 0.580 ⁰	— 0.0225 ⁰
1.0	— 1.1425	— 1.160	— 0.0172

Diese Differenzen sind geringer als der Fehler, welcher der »kurzen« Methode anhaftet.

Tabelle II enthält die nach dieser Methode erhaltenen Resultate. Jeder der dort angeführten Werthe ist das Mittel von mehreren auf einander folgenden Bestimmungen mit denselben Lösungen, da jedoch

¹⁾ Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 335.

diese Lösungen in viel geringerer Quantität hergestellt waren als bei Untersuchung der schwachen Lösungen, so können hier Fehler auftreten, welche hinreichend gross sind, um den Gefrierpunkt zu ändern, und es war daher unzuverlässig, den durchschnittlichen experimentellen Fehler aus den doppelten Beobachtungen abzuleiten. Es wurde daher eine andere Methode angewandt. Die mittleren Resultate bei jeder Lösung wurden aufgezeichnet, die alternirenden, d. h. der erste, dritte und fünfte Punkt u. s. w. wurden durch einen Kreisbogen mit einander verbunden, welcher dieselben unmittelbar durchschnitt, und die scheinbaren Fehler der zwei dazwischenliegenden Punkte, verglichen mit diesem Bogen, wurden abgelesen. Der durchschnittliche scheinbare Fehler aller Punkte, auf diese Weise bestimmt, beträgt zwei Drittel des mittleren experimentellen Fehlers, wie die folgenden Betrachtungen zeigen. — In dem Falle, wo alle Fehler genau denselben Werth haben, wird der scheinbare in dieser Weise bestimmte Fehler derselbe sein wie der mittlere Fehler, während in dem Falle, wo der mittlere Fehler sich aus einigen wenigen Fehlern von hohem Werthe und anderen von sehr geringem Werthe zusammensetzt, der scheinbare Fehler doppelt so gross sein wird wie der mittlere Fehler. Man kann sich dies leicht klarmachen, indem man imaginäre Fehler aufzeichnet. In der thatsächlichen Praxis liegen die Resultate zwischen diesen zwei Grenzfällen, und der scheinbare Fehler wird daher einen Werth haben, der zwischen dem mittleren Fehler und dessen doppelten Werth liegt, sagen wir der Fehler wird in der Mehrzahl der Fälle 1.5 mal so gross sein als der mittlere Fehler.

Dass es sich so verhält, habe ich ferner dadurch bewiesen, dass ich eine Reihe von einigen hundert imaginären Versuchsfehlern construirte, indem ich ihren Werth durch Würfel, ihr Vorzeichen durch lothrechte Linien bestimmte; es zeigte sich bei der Prüfung durch die graphische Methode, dass der scheinbare Fehler fast genau 1.5 mal so gross war wie der durchschnittliche Fehler. Die Werthe in einer künstlichen Reihe, wie diese ist, müssen so angeordnet werden, dass der Maximalfehler, welcher häufig genug vorkommt, ungefähr doppelt so gross ist wie der Durchschnittsfehler, und dass auch einige wenige — sagen wir einer unter zwanzig — vorhanden sind, welche dreimal so gross sind wie der Durchschnittsfehler. Die Fehler werden dann denen ähnlich sein, welche sich gewöhnlich in einer Reihe von gut geleiteten Versuchen vorfinden. Diese Einzelheiten können leicht befolgt werden, wenn man die Würfel in geeigneter Weise mit Zahlen markirt. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man gerade Linien zur Verbindung der abwechselnden Punkte benutzt anstatt der Anwendung von Kreisbogen; der erstere Fall ist anzuwenden, wenn die allgemeine Form der experimentellen Zeichnung nahezu eine gerade Linie ist.

Auf diese Weise wurde der mittlere Versuchsfehler der Resultate in Tabelle II zu 0.023° gefunden. Der Fehler wächst etwas mit der Stärke der Lösungen, da die stärkeren Lösungen zäher sind und daher den genaueren Bestimmungen Schwierigkeiten bieten.

Tabelle II.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Rohrzucker. — Stärkere Lösungen.

Zusammensetzung:			Spec. Gew.	Erniedrigung
pCt.	Moleküle auf 100 H ₂ O	Grammmoleküle im Liter		
3.47	0.189	0.103	1.0146	0.21 ⁰
6.41	0.360	0.193	1.0253	0.40
9.78	0.570	0.298	1.0392	0.65
13.67	0.834	0.423	1.0556	0.95
16.53	1.042	0.517	1.0678	1.23
18.42	1.189	0.587	1.0762	1.37
20.41	1.350	0.649	1.0845	1.58
22.19	1.502	0.711	1.0925	1.77
24.37	1.696	0.788	1.1035	2.02
26.00	1.850	0.846	1.1107	2.13
27.46	1.992	0.899	1.1177	2.33
30.42	2.302	1.009	1.1320	2.71
31.33	2.401	1.043	1.1365	2.82
33.35	2.634	1.120	1.1460	3.13
35.37	2.881	1.197	1.1550	3.47
37.29	3.130	1.274	1.1655	3.81
39.23	3.398	1.350	1.1745	4.22
41.09	3.671	1.426	1.1845	4.60
43.15	3.995	1.506	1.1950	5.07
45.16	4.335	1.596	1.2060	5.65
47.00	4.667	1.675	1.2160	6.11
48.97	5.051	1.762	1.2275	6.76
50.65	5.399	1.835	1.2360	7.38
52.67	5.859	1.926	1.2477	8.06
54.75	6.370	2.023	1.2605	9.02
56.82	6.927	2.118	1.2720	9.93
58.86	7.530	2.213	1.2827	10.90
60.60	8.097	2.296	1.2927	11.69
62.35	8.717	2.383	1.3040	12.72
64.49	9.559	2.488	1.3165	13.80

Prüfung der Resultate.

Wenn man die Resultate mit den stärkeren Lösungen nach ihrer molecularen Zusammensetzung aufzeichnet, so bilden sie nahezu eine gerade Linie bis zu etwa 2.5 Molekülen; darauf senkt sich die Linie beträchtlich abwärts, bis sie bei etwa 5.5 Molekülen oder 7.5° sich nach der entgegengesetzten Richtung zu wenden beginnt. Die bei schwachen Lösungen erhaltenen Resultate zeigen, dass der erste Theil dieser Linie nicht ganz gerade ist, sondern eine gewisse abwärts gerichtete Krümmung zeigt, welche sich bei diesen genaueren Bestimmungen ganz gut verfolgen lässt. In Tabelle III ist die Schnelligkeit des Anwachsens der Depression und die durchschnittliche Moleculardepression für verschieden starke Lösungen gegeben. An keiner Stelle kann man sagen, dass einer dieser beiden Werthe thatsächlich constant sei.

Tabelle III.

Erniedrigung, Schnelligkeit des Anwachsens der Erniedrigung und Moleculardepression des Gefrierpunktes von Wasser durch Rohrzucker.

Moleküle auf 100 H ₂ O	Erniedrigung	Schnelligkeit des Anwachsens pro Molekül	Moleculare Erniedrigung
Von den Resultaten in Tabelle II.			
0	0 ^o	—	—
0.5 ¹⁾	0.580	1.16	1.160 ^o
1 ¹⁾	1.160	1.16	1.160
1.5	1.745	1.17	1.163
2	2.345	1.20	1.173
2.5	2.950	1.21	1.180
3	3.635	1.37	1.212
3.5	4.350	1.43	1.243
4	5.100	1.50	1.275
4.5	5.885	1.57	1.308
5	6.705	1.64	1.341
5.5	7.535	1.66	1.370
6	8.385	1.70	1.398
6.5	9.250	1.73	1.423
7	10.060	1.62	1.437
7.5	10.855	1.59	1.447
8	11.640	1.57	1.455
8.5	12.355	1.43	1.454
9	13.060	1.41	1.451
9.5	13.725	1.33	1.445

¹⁾ Für diese verdünnten Lösungen sind die aus den Ergebnissen von Tabelle I abgeleiteten Werthe die sichersten.

Moleküle auf 100 H ₂ O	Erniedrigung	Schnelligkeit des Anwachsens pro Molekül	Moleculare Erniedrigung
Von den Resultaten in Tabelle I.			
0	0	—	—
0.02	0.0021	1.050	1.050
0.05	0.0550	1.133	1.100
0.1	0.1105 ¹⁾	1.110	1.105
0.2	0.2205	1.100	1.103
0.3	0.3307 ¹⁾	1.102	1.102
0.4	0.4447	1.140	1.112
0.5	0.5575 ¹⁾	1.128	1.115
0.6	0.6724	1.149	1.121
0.7	0.7883	1.159	1.126
0.8	0.9042	1.159	1.130
0.9	1.0215	1.173	1.135
1.0	1.1428	1.213	1.143
1.1	1.2626	1.198	1.148
1.2	1.3872	1.246	1.156

Wenn man die Resultate nach der procentischen oder Volumzusammensetzung aufzeichnet, so bilden sie bei sehr schwachen Lösungen eine sehr ähnliche Linie wie die bei der molecularen Zeichnung; bei stärkeren Lösungen jedoch bilden sie Linien, welche in keinem Theile gerade sind, sondern eine Depression zeigen, welche zuerst allmählich und dann schneller wächst. Bei der Procent-Zeichnung ist keine Neigung bei 7.5° bemerkbar, bei der Volum-Zeichnung nur eine sehr geringe Neigung. Die Depression, welche durch Hinzufügen von einem Grammmolekül pro Liter hervorgerufen wird, wächst von 2.0° für schwache Lösungen bis zu 10°, wenn die Stärke 2.5 Moleküle pro Liter erreicht hat.

Bei Prüfung der Linien für starke Lösungen, nach ihrer molecularen Zusammensetzung aufgezeichnet, mit Hülfe eines biegsamen Stabes ²⁾ erwies es sich als unmöglich, dieselbe in einer Abtheilung zu zeichnen, ohne dass sich der durchschnittliche Fehler der Punkte zu 0.058° — 2.5 mal grösser als der experimentelle Fehler — darstellte, und ebenso bei Einreihung der Fehler mit gleichen Vorzeichen in gesonderte Gruppen. Es zeigte sich ein Wechsel in der Krümmung bei etwa 2 oder 2.5 Molekülen, aber nicht bei 5.5 Molekülen, wo eine

¹⁾ Diese Werthe differiren ein wenig — um 0.0005° höchstens — von denen, welche ich in diesen Berichten XXIV, 1588 angeführt habe. Die jetzigen sind die genaueren von beiden. Bei Anführung der früheren sind die Decimalpunkte vor den Zahlen in Columne 1 und 4 von Tabelle IV ausgelassen worden. Diese Auslassung hat schon Hr. Arrhenius erwähnt.

²⁾ Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 68. Hayes, Phil. Mag. 32, 99.

Neigung der Linie auftritt. Wenn man dieselbe in zwei Abtheilungen zeichnet, die bei 2.5 Molekülen zusammentreffen, so betrug der durchschnittliche scheinbare Fehler der experimentellen Punkte 0.0218° , ein Werth, welcher in der That sehr gut mit dem oben abgeleiteten, mittleren Versuchsfehler von 0.023° übereinstimmt. Wurde die Linie in drei Abtheilungen gezeichnet, welche bei 2.5 respective 5.5 Molekülen zusammentreffen, so reducirte sich der durchschnittliche Fehler auf 0.0205° , eine Verminderung, welche so unbedeutend ist, dass sie die Einführung der weiteren Complication eines zweiten Wechsels bei 5.5 Molekülen nicht rechtfertigt¹⁾. Zu demselben Schluss über das Vorhandensein eines Wechsels der Krümmung bei 2—2.5 Molekülen gelangte ich durch das Studium der Linien, welche entstehen, wenn man die Zeichnung nach der procentischen oder der Volumzusammensetzung entwirft. Es ist jedoch nicht rathsam, die letztere Form der Zeichnung anzuwenden, denn man hat alsdann bei Berechnung der Werthe auf eine zweite Eigenschaft Rücksicht zu nehmen, nämlich auf die specifischen Gewichte, und dieselben sind überdies für die Gefriertemperaturen nicht bekannt.

Da Hr. Arrhenius seine Meinung dahin ausgesprochen hat, dass die von Hrn. Lupton angewandte mathematische Methode »viel gründlicher« sei als die von mir benutzte graphische Methode, so habe ich diese Resultate auch durch die mathematische Methode geprüft und gebe hier die Einzelheiten wieder. Sie stimmen vollkommen mit den eben erwähnten überein. Obgleich ich die Prüfung, welche sehr langwierig ist, nicht erschöpfend angewandt habe, so habe ich sie doch jedenfalls erschöpfender ausgeführt, als Hr. Lupton in dem von ihm untersuchten Falle gethan hat. Indem ich die experimentell festgestellten Punkte, je drei derselben gleichzeitig, durch eine Reihe von Linien verband, welche dieselben unmittelbar schneiden, fand ich die experimentellen Werthe für Lösungen von einfacher Zusammensetzung — jedesmal 1, 0.5 oder 0.2 Moleküle, wie es sich gerade trifft — und diese Werthe wurden bei den Berechnungen benutzt, um die Arbeit abzukürzen. Wenn n von diesen Werthen vorhanden sind, welche y_1, y_2, y_3 etc., bei den Concentrationen x_1, x_2, x_3 etc. geben, so kann man eine parabolische Gleichung mit vier Constanten aufstellen mit Hülfe der Gleichungen:

$$\Sigma y = na + b\Sigma x + c\Sigma x^2 + d\Sigma x^3$$

$$\Sigma xy = a\Sigma x + b\Sigma x^2 + c\Sigma x^3 + d\Sigma x^4$$

$$\Sigma x^2y = a\Sigma x^2 + b\Sigma x^3 + c\Sigma x^4 + d\Sigma x^5$$

$$\Sigma x^3y = a\Sigma x^3 + b\Sigma x^4 + c\Sigma x^5 + d\Sigma x^6.$$

Die Differenzen zwischen den durch diese Gleichungen gegebenen und den experimentellen Werthen sind in Tabelle IV aufgeführt.

¹⁾ Ein vollständiger Bericht beziehungsweise die Prüfung dieser Ergebnisse durch die graphische Methode wird binnen Kurzem erscheinen in den *Phil. Mag.*

Tabelle IV.
 Gefrierpunkte von Rohrzuckerlösungen.
 Differenz zwischen den beobachteten und den nach ver-
 schiedenen Gleichungen berechneten Werthen.

Moleküle auf 100 H ₂ O I.	1 Gleichung II.	2 Gleichungen III.	3 Gleichungen IV.	1 Gleichung V.	1 Gleichung VI.
0.19	- 0.01°	+ 0.01°	+ 0.01°	+ 0.02°	+ 0.01°
0.36	- 0.02	- 0.01	- 0.01	+ 0.02	+ 0.01
0.57	- 0.04	0	0	+ 0.01	+ 0.01
0.83	- 0.04	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01
1.04	- 0.08	- 0.02	- 0.02	- 0.02	- 0.03
1.19	- 0.05	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01
1.35	- 0.05	0	0	- 0.01	+ 0.01
1.50	- 0.06	- 0.02	- 0.02	+ 0.02	- 0.02
1.70	- 0.06	- 0.03	- 0.03	- 0.03	- 0.03
1.85	+ 0.02	+ 0.04	+ 0.04	+ 0.04	+ 0.04
1.99	0	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	- 0.01
2.30	+ 0.03	+ 0.02	+ 0.02	+ 0.08	+ 0.02
2.40	+ 0.05	0	0	+ 0.03	+ 0.03
2.63	+ 0.06	0	0	+ 0.02	+ 0.02
2.88	+ 0.06	- 0.01	0	0	+ 0.01
3.13	+ 0.07	0	+ 0.01	0	+ 0.01
3.40	+ 0.05	- 0.02	- 0.02	- 0.03	- 0.03
3.67	+ 0.06	0	- 0.01	- 0.02	- 0.02
4.00	+ 0.08	+ 0.03	+ 0.02	+ 0.01	0
4.34	+ 0.01	- 0.01	- 0.04	-	- 0.05
4.67	+ 0.03	+ 0.06	+ 0.03	-	+ 0.02
5.05	0	+ 0.03	0	-	+ 0.02
5.40	- 0.07	- 0.01	- 0.03	-	-
5.86	- 0.02	+ 0.08	+ 0.07	-	-
6.37	- 0.06	- 0.02	- 0.03	-	-
6.93	- 0.05	0	- 0.01	-	-
7.53	- 0.13	0	- 0.03	-	-
8.10	+ 0.02	+ 0.09	+ 0.06	-	-
8.72	+ 0.03	- 0.03	- 0.06	-	-
9.56	+ 0.32	- 0.01	+ 0.04	-	-
Summe }	+ 0.89	+ 0.39	+ 0.33	+ 0.28	+ 0.22
	- 0.74	- 0.19	- 0.31	- 0.11	- 0.20
Durchschnitt	0.0543	0.0193	0.0213	0.021	0.019

Gleichung für 0 — 9.56 Mol.,

$$y = 1.0344 x + 0.075414 x^2 - 0.0030425 x^3; x = 1 \text{ Mol.}$$

Gleichung für 0 — 2.40 Mol.,

$$y = 0.22487 x + 0.0017916 x^2 - 0.0000783 x^3; x = 0.2 \text{ Mol.}$$

Gleichung für 2.63 — 9.56 Mol.,

$$y = 2.9641 + 1.27417 x + 0.11855 x^2 - 0.011591 x^3; x = 1 \text{ Mol.}$$

Gleichung für 2.63 — 5.40 Mol.,

$$y = 2.9523 + 0.66907 x + 0.012965 x^2 + 0.000439 x^3; x = 0.5 \text{ Mol.}$$

Gleichung für 5.86 — 9.56 Mol.,

$$y = 7.5120 + 0.86030 x + 0.009123 x^2 - 0.0002322 x^3; x = 0.5 \text{ Mol.}$$

Gleichung für 0 — 5.05 Mol.,

$$y = 0.57696 x - 0.0013915 x^2 + 0.0010611; x = 0.5 \text{ Mol.}$$

Gleichung für 0 — 4.00 Mol.,

$$y = 0.58128 x - 0.0035321 x^2 + 0.0012742; x = 0.5 \text{ Mol.}$$

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass, wenn man nur eine Gleichung zur Darstellung der ganzen Reihe (Columnne II) anwendet, der Durchschnitt der scheinbaren Fehler der Punkte 0.0543^0 beträgt, d. h. 2.3 mal so gross ist als der mittlere experimentelle Fehler. Diese Zahl stellt jedoch keineswegs die ganze Grösse dar, um die eine solche Gleichung die Resultate unrichtig wiedergiebt, denn der durchschnittliche Fehler ist nur einer von den in Rechnung zu ziehenden Factoren; die Anordnung der Fehler in Gruppen mit gleichen Vorzeichen und die Zahl der Punkte, welche als ausserordentliche Fehler aufweisend dargestellt werden, bilden andere und wichtigere Bedenken. Ich habe anderen Orts ¹⁾ alle sehr zufriedenstellenden Mittelwerthe, welche diesen Factoren Rechnung tragen, formulirt, bin jedoch der Ansicht, dass der gesammte Fehler dieser Darstellungsmethode in einer Gleichung mindestens 100 mal grösser ist als derjenige der Darstellung in zwei Curven. Diese Wiedergabe in zwei Curven, welche einen Wechsel der Krümmung bei 2.5 Molekülen (Columnne III) enthält, liefert einen durchschnittlichen scheinbaren Fehler von 0.019^0 , welcher sehr gut mit dem bekannten Versuchsfehler, 0.023^0 , übereinstimmt, und hier sind die Fehler mit entgegengesetzten Vorzeichen durchweg gleichmässig vertheilt. Ueberdies bewirkt die Einführung eines zweiten Wechsels bei 5.5 Molekülen (Columnne IV) keine merkliche Aenderung dieses Fehlers ²⁾.

Beide Methoden führen also zu den gleichen Resultaten: Eine einzige Curve vermag nicht die Resultate wiederzugeben, ohne dass

¹⁾ Phil. Mag.

²⁾ Es findet in der That ein geringes Anwachsen des Fehlers statt, welches jedoch eine Folge der Thatsache ist, dass nicht alle experimentellen Punkte zur Ableitung der Gleichungen benutzt wurden. Aus demselben Grunde ist auch die Summe der negativen und positiven Fehler nicht immer ganz gleich, wie es sonst der Fall sein würde.

ein Fehler eingeführt wird, welcher viel grösser ist als der bekannte experimentelle Fehler; die Einführung eines Wechsels der Krümmung bei 2.5 Molekülen bewirkt eine beträchtliche Verminderung des Fehlers und macht denselben mit dem experimentellen Fehler übereinstimmend; die Einführung irgend einer weiteren Complication jedoch ruft nur eine geringe oder gar keine weitere Verminderung hervor und ist daher nicht zu rechtfertigen.

Columnne V und VI zeigen, dass eine einzige Gleichung von dieser Form die weit jenseits von 2.5 Molekülen liegenden Resultate nicht darzustellen vermag. Es ist wahr, dass das Anwachsen der durchschnittlichen Fehler nicht sehr gross ist — 0.021° und 0.019° gegen 0.015° beziehungsweise 0.013° verglichen mit den Fehlern in derselben Lage der in zwei Curven gezeichneten Figur —, aber die Anordnung der Vorzeichen zeigt deutlich die Nichtanwendbarkeit der Zeichnung; denn in Columnne VI haben wir zuerst vier positive Differenzen, die nächsten fünf sind mit einer Ausnahme negativ und die folgenden sieben mit einer Ausnahme positiv; wenn also bei nur 3 von 22 Differenzen die Vorzeichen geändert werden (und bei diesen dreien sind die Fehler von sehr geringer Grösse: 0.01, 0.01 und 0), so ordnen sich sämtliche Differenzen mit gleichen Vorzeichen in Gruppen ein, genau so wie es der Fall sein würde, wenn man eine einzige Curve mit vier Constanten durch die Zweicurvenfigur, welche, wie ich glaube, die Resultate bilden, zöge.

Der Wechsel der Krümmung bei 2.5 Molekülen ist jedoch nicht derartig, dass ich ihn als sehr scharf markirt betrachten möchte, denn seine Lage kann man nicht sehr genau bestimmen, und es ist möglich, die Punkte auf jeder Seite derselben auf eine beträchtliche Entfernung hin durch eine einzige Gleichung oder Curve darzustellen. Es lässt sich erwarten, dass dies der Fall sein müsse; eine Gleichung wie die hier benutzte kann zur Darstellung von beliebigen 4 Punkten mit absoluter Genauigkeit verwendet werden, und sie wird wahrscheinlich ohne grossen Fehler die doppelte Anzahl von Punkten darstellen, wenn der Wechsel der Krümmung, welchen wir zu überbrücken versuchen, nicht sehr markirt ist. In dem vorliegenden Beispiel können wir den Krümmungswechsel durch eine einzige Gleichung von 1.5 bis zu 4.0 Molekülen überbrücken ¹⁾, aber nicht weiter, ohne dass der durchschnittliche Fehler der Punkte über die Grenzen hinaus anwächst, welche durch den Versuchsfehler bezeichnet sind. Aber eine

¹⁾ Die Fehler der Punkte für Lösungen, welche schwächer sind als 0.05 Moleküle, sind ausgelassen, da die Wiedergabe dieser Punkte ein Diagramm von anderem Maassstabe als das, welches für die übrige Figur angewandt wurde, erfordert haben würde.

solche Darstellung würde sich aus zwei Gründen nicht rechtfertigen lassen; wir würden die ganze Figur durch 3 statt durch 2 Curven darzustellen haben, und wir sind verpflichtet, die möglichst einfachste Darstellung zu wählen, welche mit dem Versuchsfehler in Uebereinstimmung ist, so lange nicht specielle Gründe für das Gegentheil vorhanden sind; unsere Darstellung muss bei Null beginnen, und wir würden nicht berechtigt sein, bei 1.5 Molekülen einen Wechsel eintreten zu lassen, wie es diese Dreicurvenzeichnung thun würde, wenn alle Resultate von 0—2.5 Molekülen sich vollkommen ohne irgend einen Wechsel darstellen lassen.

Die genaueren Resultate, welche mit schwachen Lösungen erhalten werden, zeigen bei ihrer Untersuchung nach der graphischen Methode einen Wechsel bei etwa 0.6 Molekülen oder 0.65^0 , indem die Linie aus zwei Curven von ähnlicher Gestalt zu bestehen scheint, welche unter einem bestimmten Winkel an diesem Punkte zusammentreffen. Der Wechsel der Krümmung ist gering und würde natürlich bei den weniger genauen und weniger zahlreichen Bestimmungen, welche früher in Betracht gezogen wurden, unmerklich sein. Die Zweicurvenzeichnung stellt den scheinbaren Fehler der Punkte etwas grösser dar — ungefähr 1.5 mal so gross — als der Versuchsfehler ist (vorletzte Columne in Tabelle I), während die Eincurvenzeichnung ihn zweimal so gross als den experimentellen Fehler erscheinen lässt, und eine so schlechte Anordnung der gleichen Vorzeichen giebt, dass diese Zeichnung sich offenbar nicht rechtfertigen lässt¹⁾. Die Anordnung der Zeichen bei Anwendung der Zweicurvenzeichnung ist nicht ganz so gut, wie sie sein sollte, und ich halte es für möglich, dass hier eine andere Unregelmässigkeit statt hat, welche zu subtil ist, um durch die vorliegenden Bestimmungen mit Sicherheit erkannt zu werden, denn die Zeichnung, welche die Mehrzahl der Punkte von 0 bis 0.5 Moleküle am besten wiederzugeben scheint, fällt unter fast alle Punkte von 0 bis 0.05. Die Werthe für die Moleculardepression, welche schon in Tabelle II gegeben sind, zeigen ein ähnliches Resultat, ein Anwachsen bis zu 0.1 Molekül, langsame Abnahme bis 0.3 Moleküle und wiederum ein Anwachsen.

Es würde voreilig sein, so geringe Wechsel als Beweis für das Vorhandensein von Unregelmässigkeiten anzusehen, aber sie sind genügend, um zu zeigen, dass selbst bei äusserst verdünnten Lösungen dieses typischen Nichtelektrolyten einiger Zweifel obwalten muss hinsichtlich des Vorhandenseins einer vollständigen Regelmässigkeit. Bei stärkeren Lösungen andererseits ist der Beweis für eine Unregel-

¹⁾ Die Formel, in welcher $y = 1.76225 + 0.54830x + 0.029802x^2 - 0.0014124x^3$ und $x = 5$ Moleküle ist.

mässigkeit ein starker, wir müssten jedoch gleichzeitig andere Eigenschaften prüfen, ehe wir mit Sicherheit behaupten könnten, dass das Vorhandensein und die Lage der zwei angeführten plötzlichen Krümmungswechsel absolut bewiesen seien.

542. Th. Curtius: Neues vom Stickstoffwasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Untersuchungen über Stickstoffwasserstoffsäure haben dadurch, dass einer meiner Schüler bei der Darstellung der wasserfreien Säure schwer verletzt wurde, bedeutende Verzögerung erfahren¹⁾. Es musste sich zunächst darum handeln, Methoden zu finden, um die Verbindungen dieser merkwürdigen Substanz gefahrlos darstellen zu können, wenigstens diejenigen Verbindungen, deren Handhabung selbst ungefährlicher Natur ist. Dahin gehören vor allem das Ammoniumsalz und die Diammoniumsalze des Stickstoffwasserstoffs: N_4H_4 ; N_5H_5 und N_8H_6 ; ferner die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure mit Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden.

Diese Methoden mussten so gewählt werden, dass die Darstellung der freien Säure unter allen Umständen umgangen wurde.

In der nachfolgend beschriebenen Weise wurde dieses erreicht.

Stickstoffalkalimetalle entstehen:

1) Aus den Nitrosohydrazinen resp. den aus diesen durch Wasserabspaltung spontan hervorgehenden Azoimiden durch Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung.

2) Aus einer ganz neuen Klasse von organischen Verbindungen, welche drei Stickstoffatome als offene, unverzweigte Kette enthalten, und als Derivate des dem Kohlenwasserstoff Propylen $CH_3 - CH = CH_2$ entsprechenden Stickstoffwasserstoffs $NH_2 - N = NH$ zu betrachten sind.

Darstellung von Stickstoffnatrium aus Benzoylazoimid.

Nach den Untersuchungen von Curtius und Struve²⁾ wird Benzoëäther durch Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung:
 $C_6H_5CO_2 \cdot R + N_2H_4, H_2O = C_6H_5CO \cdot NHNH_2 + ROH + H_2O$

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 43, 207. Diese Berichte XXIII, 3023.

²⁾ Siehe Struve: »Ueber das Benzoylhydrazin und seine Derivate«, Inauguraldissertation, Kiel 1891.