

stark geschwärzte Abscheidung, aber aus dieser nach Behandlung mit wässriger Sodalösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, wobei etwas Kohle zurückbleibt, schneeweisse Krystalle, die wahrscheinlich den freien Imidoäther darstellen, aber sehr leicht zersetzlich sind.

Thio-Brenzschleimsäureamid, $C_4H_5O.CS.NH_2$, wird dagegen leicht durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Nitril gebildet. Am besten leitet man in eine Lösung gleicher Theile Nitril und Alkohol mit dem doppelten Volum Aether trockenen Schwefelwasserstoff ein; beim schwachen Erwärmen scheiden sich nach Zusatz 25procentigen Ammoniaks gelbliche Krystalle ab, die sich in kaltem Wasser kaum, leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether lösen, und nach dem Umkrystallisiren bei 127° schmelzen.

Ber. für C_5H_5NSO	Gefunden
S 25.2	24.9 pCt.

Auch andere ähnliche Reactionen lassen sich mit Furfuronitril leicht ausführen; so giebt es mit neutralem Hydroxylamin bei etwa 70° ein krystallisirendes Amidoxim.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

191. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 30. März).

II. Theil. Natriumchlorid und Kupfersulfat.

Im ersten Theil ¹⁾ habe ich gezeigt, dass die beobachteten Gefrierpunkte schwacher Lösungen von Schwefelsäure nicht innerhalb des Versuchsfehlers mit den nach der Dissociationshypothese berechneten Werthen übereinstimmen, und dass eine sorgfältige Prüfung derselben der Ansicht zur Stütze dient, dass sie mehr oder weniger plötzliche Krümmungswechsel an gewissen Punkten anzeigen. Um festzustellen, ob andere Elektrolyte zu ähnlichen Schlussfolgerungen führen, wurden Natriumchlorid und Kupfersulfat zur Untersuchung ausgewählt; das erstere als ein Beispiel, in welchem das Salz sich in hohem Maasse

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1099.

dissociiren soll, das letztere als ein Beispiel in umgekehrtem Sinne. Betreffs der Einzelheiten der Bestimmungs- und Prüfungsmethoden verweise ich auf den ersten Theil meiner Abhandlung.

Natriumchlorid.

Die experimentellen Resultate sind in Columne VII von Tabelle I wiedergegeben. Wenn man dieselben gemäss der molecularen oder procentischen Zusammensetzung (Columne II und I) aufzeichnet, so bilden sie eine Linie, welche aus wenigstens zwei abgegrenzten Theilen besteht. Der erste Theil bildet eine nach unten gekrümmte Curve bis zu einer Stärke von 0.3 Molekülen auf 100 H₂O oder 0.06^o, der zweite eine langsam nach der entgegengesetzten Richtung geneigte Curve. Man kann eine gerade Linie ziehen, welche die experimentelle Figur an zwei Punkten schneidet, wie man aus den in Columne XV enthaltenen Werthen ersieht.

Die Moleculardepression für die schwächsten Lösungen ist abnorm gering¹⁾; sie verringert sich mit zunehmender Verdünnung von etwa 0.06 Molekülen an bis zur unendlichen Verdünnung. Diese Thatsache erscheint unvereinbar mit der Dissociationshypothese, nach welcher die Verdünnung — und bei den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werthen trifft das in diesem Falle auch zu — die Dissociation erhöhen und mithin die Moleculardepression gleichfalls vergrössern sollte. Auch kann betreffs der wahren Natur der in dieser Region gewonnenen Resultate kaum noch ein Zweifel obwalten, denn von 0.06 Molekülen aufwärts sind nicht weniger als 18 experimentelle Punkte vorhanden, und die Regelmässigkeit, welche dieselben zeigen, ist eine sehr zufriedenstellende. Eine Erhöhung sowohl als eine Verminderung der Concentration über 0.06 Moleküle hinaus bewirkt eine Abnahme der Moleculardepression. Im Folgenden gebe ich die Werthe bei einigen ausgewählten Punkten.

Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression	Molecular-Depression.
0.005	0.0087 ^o	1.74 ^o
0.01	0.0177 ^o	1.77 ^o
0.02	0.0379 ^o	1.89 ^o
0.03	0.0589 ^o	1.96 ^o
0.05	0.0992 ^o	1.98 ^o
0.1	0.1958 ^o	1.958 ^o
0.25	0.4816 ^o	1.925 ^o
0.5	0.9544 ^o	1.909 ^o
0.85	0.6113 ^o	1.895 ^o

¹⁾ Bei der Schwefelsäure fand das Umgekehrte statt.

Columnne VI in Tabelle I enthält die Depression, wie sie sich aus der Leitfähigkeit berechnet, und Columnne VIII die Differenzen zwischen dieser und den beobachteten Werthen. Die negativen Differenzen sind beträchtlich bis zu einer Stärke von 0.1 pCt., darauf findet eine ziemlich gute Uebereinstimmung statt bis zu 0.5 pCt., obgleich der allmähliche Wechsel, welcher sich in den Vorzeichen der Differenzzahlen vollzieht, anzeigt, dass selbst in dieser Region die zwei Reihen von Werthen Linien bilden, welche etwas gegen einander geneigt sind. Von 0.5 pCt. aufwärts sind die Differenzen sämmtlich positiv und nehmen an Grösse zu, bis sie die Höhe von 0.07^0 erreichen, was dem hundertfachen des mittleren experimentellen Fehlers entspricht. Es ist aus der blossen Anschauung ersichtlich, dass man nicht behaupten kann, die berechneten und beobachteten Werthe zeigten irgend welche wirkliche Uebereinstimmung mit einander; thatsächlich beträgt der Gesamtfehler, welchen die Differenzen aufweisen, wenn man ihn in der in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Weise abschätzt, nicht weniger als das 374fache des Versuchsfehlers. Es geht ferner aus der Anordnung der Vorzeichen der Differenzen hervor, dass die Annahme irgend einer Fehlerquelle, welche entweder der Stärke der Lösung oder der Grösse der Depression proportional ist, die Uebereinstimmung nur schlechter statt besser machen würde; wir sind daher zu der Annahme gezwungen, dass auch in diesem Falle die Beziehung zwischen dem Gefrierpunkt und der elektrischen Leitfähigkeit nicht genau, sondern nur in einer sehr rohen Weise durch die Formel zum Ausdruck kommt, welche von den Anhängern der Dissociationstheorie für dieselbe aufgestellt worden ist. Es ist ferner zu beachten, dass wir im vorliegenden Falle naturgemäss eine bessere Uebereinstimmung erwarten sollten als bei der Schwefelsäure, da die Bestimmung des Werthes der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung hier keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Die ganze, die Resultate darstellende Figur lässt sich nicht mit Hülfe eines biegsamen Drahtes als eine einzige Curve aufzeichnen, ohne dass sich bei den experimentell bestimmten Punkten ein Fehler herausstellt, welcher bei weitem grösser ist als zulässig ist. Aus Columnne IX sieht man, dass eine solche Zeichnung einen gesammten scheinbaren Fehler ergibt, der 29 mal grösser ist, als der experimentelle Fehler, obgleich bei Ausführung der Zeichnung der Draht in eine wellige Form gedreht worden war (w-Curve in der Tabelle), um ihn mit den Punkten so viel als möglich in Uebereinstimmung zu bringen. Aber obgleich das Vorhandensein eines Knickes in der Region der sehr schwachen Lösungen unzweifelhaft scheint, so ist doch seine Lage keineswegs sicher. Er kann bei 0.1 pCt. oder bei 0.2 pCt. liegen, oder es kann sich auch an jedem dieser Punkte ein Knick befinden, und es kann ferner ein zweiter Knick bei der höheren Con-

centration von 1.2 pCt. vorhanden sein. Wenn man die Linie in vier nicht wellenförmigen Curven (n. w-Curven der Tabelle) zeichnet, welche an all diesen drei Punkten abbrechen, so wird der Gesamtfehler der Zeichnung $E = 0.00075^0$ (Columnne IX), ein Werth, welcher fast genau mit dem mittleten Versuchsfehler übereinstimmt, wie derselbe nach der graphischen Methode bestimmt worden ist, nämlich zu $0.00071''$; das Verhältniss zwischen den beiden Werthen ist 1.05 : 1. Doch lässt sich der Knick bei 0.2 pCt. überbrücken, wie in Columnne XI gezeigt wird, ohne dass sich der relative Fehler der Zeichnung wesentlich erhöht (1.12 : 1), und in derselben Weise können wir bei Anwendung wellenförmiger Curven den Knick bei 0.1 pCt. überbrücken und ebenso den bei 1.2 pCt. (wenn der Knick bei 0.2 pCt. beibehalten wird), ohne dass sich der relative Fehler über 1.28 erhöht (Columnne XII). Eine geringfügige Modification dieser Zweicurvenfigur ist in Columnne XIII illustriert, wo eine nicht wellenförmige und eine wellenförmige Curve angewandt sind und der Knick auf 0.1 statt auf 0.2 pCt. gelegt ist. Wenn wir aber den Versuch machen, die Knicke bei 0.1 und 0.2 pCt. zu überbrücken, so erhalten wir eine Figur mit einem Fehler, der 34 mal grösser ist als der experimentelle Fehler. Dies beweist, dass das Vorhandensein von Knicken hier sicher ist, obgleich ihre Lage und selbst die Anzahl der vorhandenen Knicke zweifelhaft ist. Einstweilen können wir die Viercurvenzeichnung, welche die Existenz von drei Knicken darstellt, annehmen, da sie diejenige ist, welche am nächsten mit dem Versuchsfehler übereinstimmt.

Man sieht, dass man nur bei Anwendung der wahrscheinlich complicirteren Form der Curven, nämlich der wellenförmigen Curven, die Knicke bei 0.1 und 1.2 pCt. einigermassen gut zu überbrücken vermag, und ich bin geneigt zu glauben, dass eine jede Zeichnung, welche die Anwendung solcher Curven nothwendig macht, unwahrscheinlich ist. Es giebt zwar meines Wissens a priori keinen Grund, warum die physikalischen Eigenschaften von Lösungen, wenn man sie nach ihrer procentischen oder molecularen Zusammensetzung aufzeichnet, nicht wellenförmige Curven bilden sollten, warum mit andern Worten nicht eine Wendung vorhanden sein sollte, ohne dass ein Krümmungswechsel stattfindet, aber eine grosse Zahl von Fällen, welche ich vor Kurzem untersucht habe, veranlassen mich zu der Annahme, dass solche Wendungen unwahrscheinlich sind; unter all den Curven, welche ich untersucht habe, ist nur eine (vielleicht zwei) und das ist eine zweifelhafte, bei welcher eine wellenförmige Curve zur Ueberbrückung eines Knickes angewandt werden kann, ohne dass eine Vergrösserung und zwar im allgemeinen eine beträchtliche Vergrösserung des scheinbaren Fehlers der Punkte eintritt.¹⁾

¹⁾ Siehe Phil. Mag. 33, 141 und diese Berichte XXIV, 3395.

Tabelle I. Depression des Gefrierpunktes
Mittlerer experimenteller
NaCl =

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Procente NaCl Ip.	Moleküle auf 100 H ₂ O	Moleküle im Liter	Specifi- sches Gewicht	i	De- pression be- rechnet	De- pression ge- funden	Differenz
0.0056	0.0017	0.0010	1.0000	1.9790	0.0036 ⁰	0.0015 ⁰	-0.0021 ⁰
0.0114	0.0035	0.0020	1.0001	1.9690	0.0073	0.0062	-0.0011
0.0160	0.0049	0.0027	1.0001	1.9632	0.0102	0.0077	-0.0025
0.0211	0.0065	0.0036	1.0001	1.9580	0.0134	0.0118	-0.0016
0.0264	0.0081	0.0045	1.0002	1.9530	0.0167	0.0147	-0.0020
0.0316	0.0097	0.0054	1.0002	1.9492	0.0199	0.0170	-0.0029
0.0369	0.0114	0.0063	1.0003	1.9457	0.0233	0.0213	-0.0020
0.0424	0.0131	0.0073	1.0003	1.9425	0.0267	0.0255	-0.0012
0.0522	0.0161	0.0089	1.0003	1.9370	0.0328	0.0295	-0.0033
0.0620	0.0191	0.0106	1.0004	1.9322	0.0388	0.0366	-0.0022
0.0729	0.0224	0.0125	1.0005	1.9262	0.0455	0.0435	-0.0020
0.0832	0.0256	0.0143	1.0006	1.9223	0.0518	0.0488	-0.0030
0.0936	0.0288	0.0160	1.0007	1.9180	0.0582	0.0589	+0.0007
0.1043	0.0321	0.0179	1.0007	1.9140	0.0647	0.0645	-0.0002
0.1224	0.0377	0.0210	1.0009	1.9078	0.0757	0.0755	-0.0002
0.1419	0.0437	0.0243	1.0010	1.9023	0.0875	0.0866	-0.0009
0.1614	0.0497	0.0277	1.0012	1.8963	0.0992	0.0986	-0.0006
0.1820	0.0561	0.0312	1.0013	1.8910	0.1116	0.1112	-0.0004
0.2032	0.0626	0.0349	1.0015	1.8865	0.1243	0.1247	+0.0004
0.2556	0.0788	0.0439	1.0019	1.8773	0.1556	0.1546	-0.0010
0.3137	0.0968	0.0539	1.0023	1.8683	0.1902	0.1927	+0.0025
0.3608	0.1114	0.0620	1.0026	1.8623	0.2182	0.2197	+0.0015
0.4149	0.1282	0.0713	1.0030	1.8560	0.2501	0.2502	+0.0001
0.5147	0.1592	0.0885	1.0038	1.8455	0.3037	0.3075	-0.0012
0.6182	0.1914	0.1034	1.0045	1.8360	0.3692	0.3713	+0.0021
0.7152	0.2217	0.1232	1.0053	1.8290	0.4258	0.4280	+0.0022
0.8203	0.2545	0.1414	1.0061	1.8208	0.4866	0.4910	+0.0044
0.9167	0.2847	0.1581	1.0068	1.8142	0.5422	0.5479	+0.0057
1.0163	0.3159	0.1754	1.0075	1.8078	0.5994	0.6071	+0.0077
1.2158	0.3787	0.2102	1.0090	1.7972	0.7149	0.7265	+0.0116
1.4124	0.4408	0.2445	1.0103	1.7873	0.8258	0.8438	+0.0180
1.6165	0.5056	0.2802	1.0118	1.7777	0.9411	0.9643	+0.0232
1.8053	0.5657	0.3134	1.0131	1.7702	1.0485	1.0771	+0.0286
2.0214	0.6348	0.3514	1.0147	1.7613	1.1679	1.2081	+0.0402
2.2001	0.6922	0.3829	1.0159	1.7555	1.2705	1.3157	+0.0452
2.4023	0.7574	0.4188	1.0174	1.7490	1.3849	1.4376	+0.0527
2.5970	0.8202	0.4533	1.0188	1.7425	1.4895	1.5583	+0.0688
2.7843	0.8813	0.4866	1.0201	1.7372	1.5978	1.6664	+0.0686

e₁ =e₂ =

E =

Relat.-Fehler =

des Wassers durch Natriumchlorid.

Fehler = 0.00071^o.

58.365.

IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch:						De- pression —0.6 p.
Eine w. Curve	Vier n. w. Curven	Drei n. w. Curven	Zwei w. Curven	Eine n. w. und eine w. Curve	Eine w. und eine n. w. Curve	
-0.0020 ^o	-0.0016 ^o	-0.0016 ^o	-0.0016 ^o	-0.0016 ^o	-0.0018 ^o	-0.0019 ^o
-0.0010	0	0	0	0	-0.0006	-0.0006
-0.0020	-0.0011	-0.0011	-0.0012	-0.0011	-0.0018	-0.0019
-0.0012	0	0	0	0	-0.0011	-0.0009
-0.0013	+0.0001	+0.0001	0	+0.0001	-0.0012	-0.0011
-0.0024	-0.0005	-0.0005	-0.0008	-0.0005	-0.0020	-0.0020
-0.0012	+0.0006	+0.0006	+0.0003	+0.0006	-0.0010	-0.0008
-0.0014	+0.0016	+0.0016	+0.0009	+0.0016	-0.0012	-0.0001
-0.0022	-0.0005	-0.0005	-0.0011	-0.0005	-0.0018	-0.0018
-0.0009	+0.0004	+0.0004	0	+0.0004	-0.0006	-0.0006
-0.0007	+0.0003	+0.0003	0	+0.0003	-0.0005	-0.0002
-0.0013	-0.0012	-0.0012	-0.0011	-0.0012	-0.0012	-0.0011
+0.0022	+0.0013	{+0.0013 +0.0005	+0.0020	{+0.0013 +0.0007	+0.0024	+0.0027
+0.0015	-0.0003	0	+0.0008	0	+0.0020	+0.0019
+0.0014	+0.0002	0	+0.0020	+0.0002	+0.0022	+0.0021
+0.0008	-0.0003	-0.0006	-0.0008	-0.0003	+0.0014	+0.0015
+0.0011	0	-0.0001	-0.0008	0	+0.0016	+0.0018
+0.0012	-0.0001	0	-0.0005	+0.0003	+0.0020	+0.0020
+0.0022	{0 -0.0007	+0.0010	{+0.0012 -0.0022	+0.0013	+0.0028	+0.0028
+0.0004	-0.0018	-0.0003	-0.0032	-0.0002	+0.0014	+0.0012
+0.0034	+0.0022	+0.0030	+0.0016	+0.0032	+0.0043	+0.0045
+0.0024	+0.0012	+0.0018	+0.0003	+0.0022	+0.0033	+0.0032
+0.0007	0	+0.0003	-0.0006	+0.0006	+0.0015	+0.0013
-0.0016	-0.0017	-0.0019	-0.0022	-0.0018	-0.0012	-0.0013
+0.0006	+0.0006	+0.0002	+0.0006	+0.0006	+0.0009	+0.0004
-0.0002	0	-0.0009	-0.0001	-0.0004	-0.0004	-0.0011
0	+0.0002	-0.0007	+0.0004	0	-0.0003	-0.0012
-0.0002	-0.0012	-0.0009	+0.0002	-0.0007	-0.0009	-0.0021
-0.0003	-0.0003	-0.0001	-0.0010	-0.0008	-0.0012	-0.0027
+0.0009	0	{0 +0.0003	+0.0005	-0.0002	{-0.0009 +0.0003	-0.0030
+0.0012	+0.0001	+0.0001	+0.0007	+0.0001	+0.0001	-0.0036
0	-0.0012	-0.0012	-0.0014	-0.0016	-0.0012	-0.0056
-0.0002	-0.0014	-0.0014	-0.0016	-0.0018	-0.0014	-0.0061
+0.0008	0	0	-0.0003	-0.0001	0	-0.0047
+0.0001	0	0	0	0	0	-0.0044
-0.0010	+0.0020	+0.0020	+0.0003	0	+0.0020	-0.0038
+0.0004	+0.0034	+0.0034	+0.0040	+0.0026	+0.0034	-0.0001
-0.0071	-0.0015	-0.0015	-0.0006	-0.0030	-0.0015	-0.0042
-0.0282	-0.0154	-0.0147	-0.0211	-0.0158	-0.0238	
+0.0213	+0.0144	+0.0172	+0.0144	+0.0165	+0.0316	
0.00130	0.00075	0.00081	0.00091	0.00033	0.00142	
16.2	1	1	1	1	17.0	
0.02106	0.00075	0.00081	0.00091	0.00083	0.02414	
29.2	1.05	1.12	1.28	1.17	34.0	

Kupfersulfat.

Die Moleculardepression ist beim Kupfersulfat viel geringer als beim Natriumchlorid, und die vorliegenden Resultate erstrecken sich auf Lösungen, welche bis zu 11 pCt. oder 1.4 Moleküle auf 100 Moleküle Wasser enthalten, während die Depression nur den Werth von 1.3° erreicht. Bei der Aufzeichnung nach molecularer und procentischer Zusammensetzung bilden die Depressionen eine Linie, welche Veränderungen in der Richtung der Krümmung aufweist. Der erste Theil zeigt eine sehr starke Krümmung nach oben, welche weniger und weniger deutlich wird, bis sie bei etwa 0.5° oder 0.6° sich nach unten zu wenden beginnt und nun in dieser Richtung verhartet, so weit die Versuche reichen. In dieser Hinsicht sind die Resultate den beim Natriumchlorid erhaltenen gerade entgegengesetzt, denn dort bestand bei den schwächsten Lösungen eine abwärts gerichtete Krümmung, auf welche bei stärkeren Lösungen eine Krümmung nach oben folgte.

Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression	Molecular- depression	Schnelligkeit des Wechsels
0.01	0.0164 ^o	1.64 ^o	6.85 ^o
0.03	0.0451 ^o	1.503 ^o	3.35 ^o
0.05	0.0621 ^o	1.436 ^o	2.30 ^o
0.1	0.1321 ^o	1.321 ^o	1.35 ^o
0.2	0.2372 ^o	1.186 ^o	0.457 ^o
0.5	0.5245 ^o	1.049 ^o	0.183 ^o
1.0	0.9575 ^o	0.9575 ^o	0.035 ^o
1.4	1.3210 ^o	0.9436 ^o	

Die obigen Werthe für die Moleculardepression zeigen, dass dieselbe sich mit zunehmender Stärke verringert, jedoch mit rasch abnehmender Schnelligkeit, und wenn man die Resultate in derselben Richtung noch eine kurze Strecke weit über das Ende der angeführten Reihe hinaus fortsetzt, so wächst dieselbe wieder.

Beim Vergleich der beobachteten Depressionen (Columnne VII, Tabelle II) mit den aus der Leitfähigkeit berechneten (Columnne VI) bemerkt man, dass die Differenzen (Columnne VIII) sehr beträchtlich sind und sich mit ziemlicher Regelmässigkeit in zwei Gruppen mit entgegengesetzten Vorzeichen einreihen, indem die berechneten Werthe bis zu einer Depression von 0.01° zu klein und bei allen stärkeren Lösungen zu gross sind; im letzteren Falle erreichen die Differenzen gelegentlich die Grösse von 0.37° oder 30 pCt. von der beobachteten Depression. Es ist also in der That kaum ein Schein von Ueberein-

stimmung zwischen den zwei Reihen von Werthen vorhanden, und der Gesamtfehler E der Differenzen wird bei der Abschätzung auf den scharfen Linien, die ich für meine eigenen Zeichnungen verwende, durch die ungeheure Zahl 1 450 000 dargestellt: aus der Anordnung der Vorzeichen der Differenzen ist es ferner ersichtlich, dass man durch die Annahme der Existenz eines constanten, der Concentration proportionalen Fehlers keine wesentliche Verbesserung der Uebereinstimmung erzielen kann, denn jeder derartige Werth, welcher die Differenzen in einer Region vermindern würde, würde sie in einer andern vergrössern.

Bei der Prüfung der Figur mit einem biegsamen Draht — die zu diesem Zwecke aufgezeichneten Werthe sind in Columne XIV wiedergegeben — schienen sich Krümmungswechsel bei 0.8, 3.8 und 8.0 pCt. zu ergeben, und es zeigte sich, dass eine Zeichnung, welche diese drei Krümmungswechsel wiedergab, einen Gesamtfehler aufwies, der dem experimentellen Fehler fast genau gleich war, nämlich 0.00083° , während der letztere nach der graphischen Methode bestimmt 0.00082° betrug, was ein Verhältniss zwischen den beiden von 1.01 : 1 ergibt.

Es wurde nicht versucht, diese Linie als eine einzige Curve zu zeichnen, denn es war offenbar unmöglich, das in einigermaassen zufriedenstellender Weise mittelst eines gebogenen Drahtes auszuführen, und jede derartige Zeichnung würde einen Fehler von enormen Dimensionen aufweisen.

In Columne X sind die Resultate wiedergegeben, welche man erhält, wenn man eine Zeichnung mit drei Knicken ausführt, die sich an anderen Stellen befinden, als wo sie meiner Meinung nach thatsächlich auftreten, nämlich an Punkten, welche zwischen den wirklichen Knicken oder zwischen einem dieser Knicke und dem Ende der Figur liegen. Eine solche Zeichnung besteht aus fünf statt aus vier Curven, und sie würde, ausser wenn diese Knicke eine reelle Existenz besässen, die Punkte naturgemäss treuer wiedergeben als die Viercurvenfigur, das ist aber nicht der Fall, sondern der Fehler, welcher in dieser Zeichnung zu Tage tritt, beträgt mehr als das Doppelte von dem Fehler der Viercurvenzeichnung.

Columne XI, XII und XIII geben die Resultate von Versuchen wieder, jeden der thatsächlichen Knicke einzeln zu überbrücken und immer je zwei von den Curven als eine zu zeichnen. In jedem Falle ist das Resultat dieser Versuche eine merkliche Vergrösserung des Gesamtfehlers, selbst wenn die complicirteren wellenförmigen Curven in der Zeichnung zur Anwendung kommen.

(Hier folgt Tabelle II auf Seite 1322 und 1323.)

Da nun aber die genaue Lage der Knicke in diesem Fall keineswegs scharf markirt war, so wurde eine weitere Untersuchung der

Tabelle II. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Kupfersulfat.
Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00082°. $\text{CuSO}_4 = 158.84$.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
0.0044	0.0005	0.0003	1.0000	1.9320	0.0010°	0.0009°	-0.0001°	0°	0°	0°	—	—	+0.0004
0.0093	0.0011	0.0006	1.0001	1.8477	0.0020	0.0023	+0.0005	+0.0006	+0.0006	+0.0006	—	—	+0.0012
0.0137	0.0016	0.0009	1.0001	1.8073	0.0030	0.0037	+0.0007	+0.0011	+0.0008	+0.0010	—	—	+0.0019
0.0180	0.0020	0.0011	1.0001	1.7800	0.0038	0.0041	+0.0003	+0.0005	+0.0003	+0.0004	—	—	+0.0019
0.0225	0.0025	0.0014	1.0001	1.7555	0.0047	0.0052	+0.0005	+0.0010	+0.0008	+0.0009	—	—	+0.0025
0.0268	0.0030	0.0017	1.0002	1.7390	0.0055	0.0074	+0.0019	+0.0006	+0.0009	+0.0008	—	—	+0.0012
0.0361	0.0041	0.0023	1.0002	1.7080	0.0073	0.0082	+0.0009	+0.0018	+0.0012	+0.0016	—	—	+0.0041
0.0444	0.0050	0.0028	1.0002	1.6805	0.0089	0.0099	+0.0010	+0.0005	0	+0.0003	—	—	+0.0036
0.0533	0.0060	0.0034	1.0003	1.6590	0.0105	0.0105	0	+0.0002	-0.0008	+0.0010	—	—	+0.0031
0.0708	0.0080	0.0045	1.0004	1.6250	0.0137	0.0130	-0.0007	+0.0004	-0.0010	-0.0002	—	—	+0.0045
0.0889	0.0101	0.0056	1.0005	1.6000	0.0169	0.0165	-0.0004	0	-0.0005	-0.0003	—	—	+0.0059
0.1062	0.0120	0.0067	1.0006	1.5777	0.0200	0.0200	0	+0.0010	-0.0003	+0.0002	—	—	+0.0073
0.1237	0.0140	0.0078	1.0007	1.5610	0.0230	0.0219	-0.0011	+0.0004	-0.0013	+0.0013	—	—	+0.0071
0.1591	0.0180	0.0100	1.0010	1.5325	0.0290	0.0300	+0.0010	+0.0014	+0.0010	+0.0006	—	—	+0.0109
0.2217	0.0251	0.0140	1.0013	1.4960	0.0395	0.0374	-0.0021	-0.0010	-0.0019	+0.0017	—	—	+0.0108
0.2798	0.0317	0.0176	1.0018	1.4723	0.0491	0.0475	-0.0016	0	-0.0004	-0.0006	—	—	+0.0139
0.3196	0.0363	0.0202	1.0020	1.4580	0.0556	0.0544	-0.0012	+0.0008	+0.0007	+0.0002	—	—	+0.0160
0.3683	0.0412	0.0229	1.0023	1.4445	0.0626	0.0597	-0.0029	-0.0006	0	-0.0012	—	—	+0.0161
0.4531	0.0515	0.0286	1.0028	1.4260	0.0771	0.0737	-0.0034	-0.0002	+0.0002	-0.0005	—	—	+0.0193
0.5393	0.0613	0.0341	1.0034	1.4130	0.0910	0.0866	-0.0044	+0.0005	+0.0007	+0.0004	—	—	+0.0219
0.6292	0.0716	0.0398	1.0039	1.4023	0.1054	0.0978	-0.0076	-0.0005	-0.0007	-0.0008	—	—	+0.0223
0.7176	0.0817	0.0454	1.0045	1.3927	0.1195	0.1105	-0.0090	-0.0001	+0.0001	0	—	—	+0.0244
0.7999	0.0912	0.0506	1.0050	1.3857	0.1326	0.1220	-0.0106	0	+0.0005	+0.0005	—	—	+0.0260
0.8855	0.0996	0.0553	1.0056	1.3790	0.1441	0.1337	-0.0104	+0.0004	+0.0004	+0.0008	—	—	+0.0274
1.0739	0.1227	0.0681	1.0068	1.3627	0.1753	0.1542	-0.0211	-0.0024	-0.0034	-0.0030	—	—	+0.0253
1.2468	0.1428	0.0791	1.0079	1.3510	0.2022	0.1768	-0.0254	-0.0012	-0.0022	-0.0022	—	—	+0.0272
1.4192	0.1628	0.0901	1.0090	1.3405	0.2284	0.1988	-0.0296	-0.0003	-0.0011	-0.0012	—	—	+0.0285
1.5876	0.1824	0.1010	1.0100	1.3317	0.2541	0.2203	-0.0338	+0.0007	+0.0002	+0.0003	—	—	+0.0298
1.7829	0.2052	0.1135	1.0113	1.3225	0.2837	0.2426	-0.0411	-0.0008	+0.0010	-0.0011	—	—	+0.0286
2.0389	0.2353	0.1297	1.0128	1.3121	0.3216	0.2737	-0.0479	0	+0.0005	+0.0005	—	—	+0.0290

Figur vorgenommen, um festzustellen, ob die Knicke verschwinden würden, wenn eine andere Methode der Aufzeichnung angewandt wurde und wenn die experimentellen Werthe in verschiedenen Arten behandelt wurden. Die Depression wurde nach der Kubikwurzel der procentigen Zusammensetzung aufgezeichnet, damit die experimentellen Punkte durchweg nahezu in die gleiche Entfernung von einander gerückt würden, und die wellenförmige Gestalt der Figur wurde fast zum Verschwinden gebracht dadurch, dass diese Werthe von denen einer wellenförmigen parabolischen Curve abgezogen wurden. Die Untersuchung dieser Figur, deren nähere Beschreibung zu weit führen würde, hat noch eine weitere Bestätigung meiner früheren Schlussfolgerungen gebracht in Bezug auf das Vorhandensein von drei Knicken bei etwa 0.8, 3.8 und 8.0 Procent, da keine andre Darstellung, welche diese Knicke verwischte, oder welche andere Knicke an andere Punkte setzte, sich mit dem experimentellen Fehler im Einklang befand. Die Viercurvenzeichnung war die einzige, welche diese Bedingung erfüllte, u. z. harmonirte dieselbe genau mit diesem experimentellen Fehler. Wir sind daher, wie ich glaube, gezwungen, diese Zeichnung als die einzige berechnete Darstellung der Resultate anzuerkennen.

**192. Heinrich Goldschmidt und Alfred Pollak:
Untersuchungen über die Oxyazokörper.**

(Eingegangen am 28. März.)

Vor einiger Zeit haben H. Goldschmidt und R. Brubacher¹⁾ über das Verhalten der Acylderivate der Oxyazokörper bei der Reduction berichtet. Dieselben hatten gefunden, dass die Acetyl- und Benzoylverbindungen mancher Oxyazokörper bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Acetanilid resp. Benzanilid liefern, wodurch ein neuer Beweis für die Auffassung dieser Körper als Hydrazone von Chinonen erbracht war. Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt und zunächst das Verhalten einiger anderer Oxyazoverbindungen geprüft. Des Weiteren haben wir uns mit Disazoverbindungen vom Typus des Phenoldisazobenzols beschäftigt und deren Constitution festgestellt. Ferner wurden verschiedene vom Resorcin derivirende Azokörper untersucht und endlich auch die Acylverbindungen des Benzolazoacetons.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2300.