

MISSING PAGE 1841 TO 1858

hervorgerufen (Columnne V). In einer Zeichnung endlich, welche beide Knicke auslöschte (Columnne VI), erhöhte sich der relative Fehler auf 5.9.

Die scheinbaren Fehler der hier beschriebenen Zeichnungen sind bedeutend geringer als die in meiner früheren Mittheilung erwähnten, aber es zeigt sich, dass die Verringerung derselben nach der jetzigen Schätzung bei allen Zeichnungen genau die gleiche ist. Wenn man meine jetzigen Resultate mit den früheren von einer Depression von  $0.07^{\circ}$  abwärts vergleicht — es ist dies der Punkt, an welchem meine früheren Zeichnungen begannen — so ist das Verhältniss der Fehler  $e_1$  <sup>1)</sup> dieser beiden Zeichnungen, welche ich als richtige Darstellungen betrachte, gleich  $0.66 : 1$ , während die Fehler der Eincurvenzeichnung in derselben Region sich wie  $0.67 : 1$  verhalten. Die früheren Schätzungen stehen also vollständig im Einklang mit den jetzigen was den relativen Werth der verschiedenen Zeichnungen betrifft, und die bedeutendere Grösse der früheren Fehler rührt ohne Zweifel von der damals angewandten Methode der Zeichnung her, welche es sehr erschwerte, die Fehler der individuellen Punkte abzuschätzen, und der Einführung von Fehlern, welche eine Folge der Unregelmässigkeiten des verwendeten liniirten Papiers sind, sehr förderlich ist.

Die Werthe, welche die Differenzen zwischen der beobachteten Depression und der Parabel ausdrücken, bilden in praxi eine gerade und horizontale Linie bis zu einer Depression von  $0.11^{\circ}$ , wie aus den Zahlen in Columnne VII zu ersehen ist, so dass die Depressionen selbst bis zu diesem Punkte auch eine Parabel bilden müssen, welche sehr nahe mit der hier angewandten Gleichung übereinstimmt. Es ist mithin wichtig zu erwähnen, dass bei dieser Substanz, welche als ein typisches Beispiel zu Gunsten der physikalischen Natur der Lösungen angenommen worden ist, die Depression des Gefrierpunktes und mithin auch der osmotische Druck selbst bis zu den allerschwächsten Lösungen herab nicht eine geradlinige Function der Concentration ist.

(Tabelle II siehe Seite 1860.)

#### Aethyläther.

Die Bestimmungen mit dieser Substanz sind in Folge der Flüchtigkeit derselben grösseren Versuchsfehlern unterworfen als es bei den anderen untersuchten Körpern der Fall war; denn wenn man Thermometer mit grossen doppelten Kugeln anwendet, welche nicht durch

<sup>1)</sup> Dieses ist der einzige Fehler, von dem ich eine numerische Schätzung in meiner früheren Mittheilung gegeben habe.

**Tabelle II. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Rohrzucker.**

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00050°.

I. Zucker pCt. p	II. Depression	III. IV. V. VI. Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch				VII. Depression — (0.0577 p + 0.0009 p <sup>2</sup> )
		drei Curven	zwei Curven	zwei Curven	eine Curve	
0.0529	0.0036°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0005°	+ 0.0005°
0.1064	0.0059	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0003
0.1494	0.0032	— 0.0004	— 0.0005	— 0.0004	— 0.0006	— 0.0004
0.1969	0.0107	— 0.0008	— 0.0008	— 0.0008	— 0.0009	— 0.0007
0.2459	0.0134	+ 0.0008	+ 0.0008	+ 0.0008	+ 0.0009	+ 0.0008
0.2921	0.0172	+ 0.0003	+ 0.0005	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003
0.3380	0.0199	+ 0.0003	+ 0.0004	+ 0.0003	+ 0.0003	+ 0.0003
0.3940	0.0225	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0003
0.4543	0.0288	+ 0.0006	+ 0.0010	+ 0.0006	+ 0.0008	+ 0.0006
0.5838	0.0339	0	+ 0.0002	0	— 0.0001	— 0.0001
0.6803	0.0397	0	+ 0.0003	0	0	0
0.7744	0.0445	— 0.0007	— 0.0002	— 0.0007	— 0.0005	— 0.0007
0.8704	0.0510	+ 0.0002	+ 0.0009	+ 0.0002	— 0.0006	+ 0.0001
0.9705	0.0571	+ 0.0003	+ 0.0010	+ 0.0003	+ 0.0009	+ 0.0003
1.1499	0.0669	— 0.0003	+ 0.0002	— 0.0003	— 0.0002	— 0.0006
1.3837	0.0808	— 0.0007	+ 0.0002	— 0.0007	— 0.0002	— 0.0009
1.5464	0.0908	— 0.0002	+ 0.0008	— 0.0002	— 0.0003	— 0.0006
1.7473	0.1033	+ 0.0001	+ 0.0014	+ 0.0001	+ 0.0009	— 0.0003
1.9355	0.1156	+ 0.0012	+ 0.0022	+ 0.0013	+ 0.0017	+ 0.0006
2.4159	0.1432	+ 0.0001	+ 0.0008	— 0.0002	+ 0.0003	— 0.0014
2.9060	0.1723	— 0.0007	— 0.0006	— 0.0013	— 0.0009	— 0.0030
3.4737	0.2079	0	0	— 0.0004	0	— 0.0034
3.8724	0.2328	0	— 0.0002	— 0.0004	— 0.0001	— 0.0041
4.3542	0.2645	+ 0.0010	+ 0.0007	+ 0.0006	+ 0.0009	— 0.0038
4.8578	0.2956	— 0.0002	— 0.0008	— 0.0007	— 0.0008	— 0.0059
5.3350	0.3255	— 0.0033	— 0.0033	— 0.0030	— 0.0030	— 0.0090
5.8171	0.3588	— 0.0001	— 0.0011	— 0.0002	— 0.0006	— 0.0073
6.405	0.3997	+ 0.0012	+ 0.0005	+ 0.0012	+ 0.0010	— 0.0068
6.902	0.4326	0	— 0.0007	+ 0.0003	+ 0.0001	— 0.0085
7.384	0.4669	+ 0.0009	+ 0.0003	+ 0.0013	+ 0.0010	— 0.0082
7.807	0.4956	0	— 0.0003	+ 0.0007	+ 0.0001	— 0.0097
8.323	0.5322	— 0.0002	— 0.0004	+ 0.0007	+ 0.0001	— 0.0104
8.803	0.5679	+ 0.0008	+ 0.0009	+ 0.0020	+ 0.0012	— 0.0098
9.7765	0.6384	— 0.0001	+ 0.0003	+ 0.0013	+ 0.0003	— 0.0119
10.831	0.7181	+ 0.0006	+ 0.0006	+ 0.0014	+ 0.0003	— 0.0125
11.790	0.7913	0	0	0	— 0.0010	— 0.0141
12.669	0.8611	— 0.0003	— 0.0003	— 0.0009	— 0.0014	— 0.0144
13.673	0.9446	+ 0.0012	+ 0.0012	+ 0.0003	— 0.0001	— 0.0126
14.652	1.0261	0	0	— 0.0012	— 0.0013	— 0.0125
15.715	1.1183	— 0.0012	— 0.0012	— 0.0022	— 0.0019	— 0.0107
16.527	1.1931	0	0	— 0.0011	— 0.0002	— 0.0063
17.539	1.2895	+ 0.0019	+ 0.0019	+ 0.0010	+ 0.0027	+ 0.0006
18.424	1.3724	0	0	— 0.0015	+ 0.0013	+ 0.0036
Summe	{ + 0.0120 e <sub>1</sub> = e <sub>2</sub> = E = Relativer Fehler =	— 0.0098	— 0.0109	— 0.0168	— 0.0146	
		+ 0.0120	+ 0.0176	+ 0.0152	+ 0.0160	
		e <sub>1</sub> = 0.00051	0.00066	0.00074	0.00071	
		e <sub>2</sub> = 1	3.05	3.22	4.12	
		E = 0.00051	0.00201	0.00238	0.00293	
	Relativer Fehler =	1.02	4.02	4.76	5.86	

einen durchbohrten Kork geführt werden können, und wenn es nothwendig ist, die Flüssigkeit durch Einführung von etwas Eis »anzustossen«, sobald dieselbe bis auf eine gewisse bestimmte Temperatur abgekühlt worden ist, ist es schwierig, das Gefäss, in welchem die Bestimmungen ausgeführt werden, vollständig zu schliessen. Ferner bietet es Schwierigkeiten, Lösungen von Aether mit grosser Genauigkeit herzustellen, ausser wenn sie sehr schwach sind, denn der Aetherdampf verdrängt die Luft aus dem Gefäss, in welchem die Mischung hergestellt wird, wodurch man falsche Wägungsergebnisse erhält. Wählt man die Röhre, durch welche der Rührer hindurchgeht, und diejenige, durch welche der Reif zum »Anstossen« der Flüssigkeit eingeführt wird, so lang, dass sie unter die Oberfläche der Flüssigkeit reichen, und führt man die Bestimmung mit jeder Lösung unmittelbar nach deren Herstellung aus, so werden die Fehlerquellen so weit als möglich verringert; aber trotzdem fand ich, dass jede folgende Beobachtung mit derselben Lösung eine etwas höhere Temperatur für den Gefrierpunkt ergab als die vorhergehende, eine Folge des Verlustes an Aether. Durch Ausführung mehrerer aufeinanderfolgender Beobachtungen wurde die Wirkung dieses Verlustes zwischen je zwei Beobachtungen bestimmt, und ich nahm an, dass der wahre Gefrierpunkt um diese Grösse niedriger liege als der bei der ersten Bestimmung erhaltene Werth. Die Grösse dieser Correction überstieg niemals  $0.005^{\circ}$  und war bei Anwendung schwächerer Lösungen unmerklich.

Die Bestimmungen werden in vier oder fünf verschiedenen Reihen bei verschiedenen Gelegenheiten mit drei verschiedenen Proben vollständig getrockneten Aethers, dessen Siedepunkt constant bei  $34.53^{\circ}$ , Barometerstand 759 mm lag, ausgeführt.

Die zum Zweck der Aufzeichnung benutzten Werthe wurden erhalten durch Subtraction der Zahlen, welche die moleculare Zusammensetzung der Lösungen darstellen, von der beobachteten Depression (Columnne IV, Tabelle III), und der mittlere Versuchsfehler wurde, nach der graphischen Methode bestimmt, zu  $0.00256^{\circ}$  gefunden, ein Werth, welcher drei oder vier Mal so gross ist als der, welcher bei den meisten anderen Substanzen erhalten wurde.

Die Zahl der experimentellen Punkte, welche Fehler von aussergewöhnlicher Grösse zeigen, ist beträchtlich, und jede Feststellung betreffs der genauen Natur der Figur, welche die Resultate darstellt, sowie in Betreff der Existenz irgend welcher Knicke in derselben muss mit grosser Vorsicht gemacht werden; nichtsdestoweniger scheint es, dass die allgemeine Richtung der Resultate ein Anwachsen der Depression mit wachsender Geschwindigkeit bis etwa  $0.36^{\circ}$  zeigt, darauf wächst dieselbe mit entschieden abnehmender Geschwindigkeit,

so dass also wahrscheinlich an diesem Punkte ein Knick liegt. Eine Zweicurvenzeichnung, welche einen solchen Knick aufweist, zeigt einen Fehler, welcher sehr nahe mit dem Versuchsfehler übereinstimmt (Columnne V), nämlich  $0.00293^{\circ}$  gegen  $0.00256^{\circ}$ , während eine Zeichnung, welche keinen Knick zeigt, einen Fehler enthält, welcher 3.33 mal so gross ist als der experimentelle Fehler (Columnne VI).

(Tabelle III siehe Seite 1863.)

#### Harnstoff.

Die beim Harnstoff erhaltenen Resultate sind in Tabelle IV wiedergegeben. Es zeigte sich, dass der Versuchsfehler in diesem Falle eine beträchtliche Grösse besass, nämlich  $0.00209^{\circ}$ , also fast so viel, als der beim Aether gefundene. Ich vermag nicht zu sagen, woher das rührt, obgleich es sich theilweise durch den verschiedenen Grad der Reinheit der beiden Proben von Substanz erklärt, mit denen die verschiedenen Bestimmungen ausgeführt wurden.

Die Prüfung der Resultate liess keine Anzeichen dafür erkennen, dass sich an irgend einer Stelle ein Knick befände, und eine Eincurvenzeichnung stellte den Gesamtfehler der Punkte zu  $0.00205^{\circ}$  dar, ein Werth, welcher praktisch mit dem mittleren Versuchsfehler übereinstimmt (Columnne V). Die Wirkung der Einführung eines Knickes bei 0.9 pCt., wo die Einführung eines solchen, wenn sie überhaupt eine Veränderung hervorruft, die grösste Wirkung haben müsste, ist in Columnne VI illustriert, und man sieht, dass der Erfolg genau derselbe ist, wie der, welcher durch Einführung eines fingirten Knickes bei den mit dem Alkohol erhaltenen Resultaten erzielt wird, eine geringe, aber ganz unwesentliche Verringerung des scheinbaren Fehlers der Punkte.

(Tabelle IV siehe Seite 1964.)

Tabelle V enthält die Depression und die Moleculardepression ( $d/m$ ), welche durch verschiedene Molecularverhältnisse der vier Substanzen, welche den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, hervorgerufen werden. Die Moleculardepressionen für die schwächsten Lösungen zeigen ein Schwanken um etwa 5 pCt., von  $1.00-1.05^{\circ}$ ; bei den stärksten hier angewandten Lösungen steigt diese Schwankung auf 17 oder 18 pCt., nämlich von  $0.99^{\circ}$  auf fast  $1.16^{\circ}$ .

Beim Alkohol und Aether wächst die Moleculardepression mit der Stärke der Lösung, um darauf wieder abzunehmen, so dass der Punkt der höchsten Moleculardepression im ersteren Falle bei etwa 0.2 Molekülen auf 100 Wasser, im letzteren bei 0.3 Molekülen liegt.

**Tabelle III.** Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Aethyläther.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00256 °.  $C_4H_{10}O =$

I. Aether pCt.	II. Mol. Aether auf 100 H <sub>2</sub> O	III. Depression	IV. Depression — Moleküle	V. VI. Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch	
				zwei Curven	eine Curve
0.0958	0.0233	0.0231°	— 0.0002°	— 0.0001°	— 0.0015°
0.1202	0.0279	0.0228	— 0.0031	— 0.0031	— 0.0045
0.1291	0.0314	0.0301	— 0.0013	— 0.0031	— 0.0025
0.2124	0.0518	0.0532	+ 0.0014	+ 0.0013	— 0.0015
0.3149	0.0768	0.0819	+ 0.0051	+ 0.0046	+ 0.0015
0.3417	0.0834	0.0804	— 0.0030	— 0.0034	— 0.0065
0.3591	0.0876	0.0855	— 0.0021	— 0.0024	— 0.0050
0.4521	0.1105	0.1148	+ 0.0043	+ 0.0023	+ 0.0005
0.5945	0.1455	0.1546	+ 0.0091	+ 0.0074	+ 0.0060
0.6064	0.1484	0.1571	+ 0.0087	+ 0.0072	+ 0.0050
0.6729	0.1648	0.1664	+ 0.0016	— 0.0007	— 0.0050
0.7832	0.1920	0.1954	+ 0.0034	+ 0.0002	— 0.0040
0.9917	0.2436	0.2494	+ 0.0058	+ 0.0003	— 0.0010
1.1517	0.2834	0.2898	+ 0.0064	— 0.0019	— 0.0015
1.3013	0.3207	0.3322	+ 0.0115	+ 0.0002	+ 0.0040
1.3767	0.3395	0.3555	+ 0.0160	+ 0.0024	+ 0.0090
1.4057	0.3468	0.3605	+ 0.0137	0	+ 0.0055
1.5838	0.3914	0.4009	+ 0.0095	— 0.0040	+ 0.0010
1.8043	0.4469	0.3574	+ 0.0105	— 0.0021	+ 0.0015
2.1032	0.5226	0.5307	+ 0.0081	— 0.0031	— 0.0020
2.4243	0.6043	0.6168	+ 0.0125	+ 0.0032	+ 0.0035
2.7775	0.6949	0.6967	+ 0.0018	— 0.0054	— 0.0070
2.8320	0.7089	0.7198	+ 0.0109	+ 0.0038	+ 0.0025
3.3176	0.8346	0.8374	+ 0.0028	+ 0.0004	— 0.0025
3.8461	0.9729	0.9750	+ 0.0021	+ 0.0055	+ 0.0015
4.5406	0.1569	1.1394	— 0.0175	— 0.0052	— 0.0100
5.1503	1.3208	1.3055	— 0.0153	+ 0.0068	+ 0.0020
			Summe	— 0.0327	— 0.0545
				+ 0.0456	+ 0.0435
			e <sub>1</sub> =	0.00293	0.0040
			e <sub>3</sub> =	1	2.13
			E =	0.00293	0.00852
			Relativer Fehler =	1.14	3.33

Tabelle IV. Depression des Gefrierpunktes des Wassers durch Harnstoff.

Mittlerer experimenteller Fehler = 0.00209°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Harnstoff pCt.	Moleküle Harnstoff auf 100 H <sub>2</sub> O	Depression	Depression — Moleküle	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch	
				eine Curve	zwei Curven
0.0657	0.0197	0.0208°	0.0011°	— 0.0002°	+ 0.0003°
0.0925	0.0277	0.0279	0.0002	— 0.0018	— 0.0020
0.1285	0.0386	0.0423	0.0037	+ 0.0011	+ 0.0008
0.1530	0.0459	0.0483	0.0024	— 0.0006	— 0.0009
0.2222	0.0667	0.0703	0.0036	— 0.0008	— 0.0001
0.2605	0.0782	0.0833	0.0051	0	0
0.2857	0.0858	0.0920	0.0062	+ 0.0004	+ 0.0003
0.3522	0.1059	0.1152	0.0093	+ 0.0023	+ 0.0022
0.4485	0.1350	0.1378	0.0028	— 0.0059	— 0.0058
0.4966	0.1495	0.1595	0.0100	+ 0.0007	+ 0.0008
0.6045	0.1822	0.1944	0.0122	+ 0.0011	+ 0.0013
0.7876	0.2378	0.2503	0.0125	— 0.0014	— 0.0006
0.8164	0.2466	0.2583	0.0117	— 0.0024	— 0.0016
0.9861	0.2943	0.3143	0.0200	+ 0.0039	+ 0.0045
1.1458	0.3473	0.3643	0.0170	— 0.0011	— 0.0008
1.1691	0.3544	0.3796	0.0252	+ 0.0068	+ 0.0072
1.4363	0.4366	0.4569	0.0203	— 0.0050	— 0.0008
1.4408	0.4380	0.4619	0.0239	+ 0.0031	+ 0.0027
1.8365	0.5605	0.5841	0.0236	+ 0.0003	— 0.0008
2.2946	0.7035	0.7334	0.0299	+ 0.0053	+ 0.0037
2.8931	0.8926	0.9167	0.0241	+ 0.0005	— 0.0012
3.5400	1.0995	1.1155	0.0160	— 0.0027	— 0.0040
4.2185	1.3194	1.3335	0.0141	+ 0.0043	+ 0.0036
			Summe	{ — 0.0174	— 0.0184
				{ + 0.0298	+ 0.0274
			e <sub>1</sub> =	0.00205	0.00200
			e <sub>2</sub> =	1	1
			E =	0.00205	0.00200
			Relativer Fehler =	0.98	0.96

Beim Rohrzucker erhalten wir durchweg ein stetiges Anwachsen und beim Harnstoff eine beständige Abnahme, doch ist diese Abnahme zu gering, um unterhalb 0.1 oder 0.2 Molekülen auf 100 H<sub>2</sub>O bemerkbar zu sein. Diese vier Substanzen zeigen mithin drei gänzlich verschiedene Charaktere in der Veränderung ihrer Depressionen.

Tabelle V. Depressionen bei verschiedener Concentration.

Moleküle auf 100 H <sub>2</sub> O	Alkohol		Zucker		Aether		Harnstoff	
	d	d/m	d	d/m	d	d/m	d	d/m
0.01	0.0101 <sup>o</sup>	1.01 <sup>o</sup>	0.0104 <sup>o</sup>	1.04 <sup>o</sup>	—	—	—	—
0.02	0.0203	1.02	0.0210	1.05	0.0200 <sup>o</sup>	1.00 <sup>o</sup>	0.0210 <sup>o</sup>	1.05 <sup>o</sup>
0.03	0.0309	1.03	0.0320	1.07	—	—	—	—
0.05	0.0522	1.04	0.0550	1.10	0.0500	1.00	0.0525	1.05
0.1	0.1043	1.043	0.1105	1.105	0.1000	1.00	0.1050	1.05
0.2	0.2096	1.048	0.2205	1.103	0.2042	1.02	—	—
0.3	0.3130	1.043	0.3307	1.102	0.3090	1.03	—	—
0.5	0.5198	1.040	0.5575	1.115	0.5115	1.025	0.5225	1.045
1.0	1.0298	1.030	1.1428	1.143	1.0010	1.001	1.0255	1.026
1.2	—	—	1.3872	1.156	—	—	—	—
1.3	—	—	—	—	1.2835	0.987	1.3145	1.011
1.5	1.5398	1.027	—	—	—	—	—	—

Ich will noch erwähnen, dass die jetzigen Werthe für den Harnstoff genauer sind als die, welche ich früher gegeben habe<sup>1)</sup>, da sie aus einer grösseren Anzahl von Beobachtungen abgeleitet sind. Doch verlangen von meinen früheren Werthen nur diejenigen, welche sich auf Lösungen von einer Stärke von 0.02 und 0.32 Molekülen beziehen, eine beträchtlichere Berichtigung, und diese Berichtigung hat die Wirkung, dass der allgemeine Charakter der Resultate, welchen meine frühere Arbeit illustrierte, etwas markirter wird. Die beim Alkohol und beim Aether erhaltenen Werthe sind nicht ganz identisch mit denen, welche ich früher veröffentlicht habe, aber die Differenzen sind von einer so geringen Grösse, dass man sie vernachlässigen kann; dieselben rühren von der Ablesung der Werthe her, welche in den beiden verschiedenen Fällen auf verschiedenen Diagrammen aufgezeichnet waren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1471.