

WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

DER

KAISERLICHEN NORMAL-EICHUNGS-  
KOMMISSION

FORTSETZUNG DER „METRONOMISCHEN BEITRÄGE“)



V. HEFT.

UND AUSDEHNUNG VON CHEMISCH REINEN SCHWEFELSAURE-WASSER-MISCHUNGEN.  
MITWIRKUNG VON DR. H. BODE, DR. E. FISCHER, K. V. HÖEGH UNTERSUCHT UND  
BEARBEITET VON DR. J. DOMKE.

AGEN UND RESULTATE DER BEOBACHTUNGEN ÜBER DIE DICHTEN VON SCHWEFEL-  
SAURE-WASSER-MISCHUNGEN BEARBEITET VON DR. W. BEIN.

CHUNG VON HANDELS-SCHWEFELSAUREN AUF SPECIFISCHES GEWICHT, PROZENT-  
GEHALT UND VERUNREINIGUNGEN BEARBEITET VON DR. E. FISCHER.

MIT 11 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

SPRINGER-VERLAG  
BERLIN HEIDELBERG GMBH  
1904

---

Vorher sind erschienen:

**Wissenschaftliche Abhandlungen**  
der  
**Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission.**

- Heft I.** Anschluss der Normale der Deutschen Maße und Gewichte an die neuen Prototype des Meter und des Kilogramm. Mit 16 in den Text gedruckten Abbildungen . . . . . Preis M. 8 —
- Heft II.** Die Dichte, Ausdehnung und Kapillarität von Lösungen reinen Rohrzuckers in Wasser. Unter Mitwirkung von Dr. J. Domke und Dr. H. Harting untersucht und bearbeitet von Dr. F. Plato. Mit 9 in den Text gedruckten Abbildungen . . . . . Preis M. 7 —
- Heft III.** Untersuchungen über Kapillarität und Benetzungserscheinungen: Kapillaritäts-Untersuchungen nach der Methode der Steighöhen von Dr. Domke. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Kapillarwellen von Professor Dr. L. Grunmach. Benetzungsrückstände bei Inhaltsermittlung von Maßen von Dr. Bein. Mit 20 in den Text gedruckten Figuren . . . . . Preis M. 8 —
- Heft IV.** Über die Ermittlung der inneren Teilungsfehler zweier Maßstäbe nach der Methode des Durchschiebens von Prof. Dr. Dziobek. Bericht über die Untersuchungen, welche seitens der Normal-Eichungs-Kommission über Länge und Ausdehnung einer für die Königlich Preussische Akademie der Wissenschaften zu Berlin bestimmten Kopie des preussischen 3' Urmaßes ausgeführt worden sind. Über die Veränderlichkeit von Gewichtsstücken von Dr. H. Stadthagen. Über die Veränderlichkeit der Maße von Achat von Dr. H. Stadthagen. Beitrag zur Untersuchung von Magnalium-Legierungen von Dr. H. Stadthagen und Dr. E. Fischer. Über den Zusammenhang von Schwingungsdauer und Empfindlichkeit einer Waage von Weymann. Über den Einfluß der Schneide auf die Schwingungsdauer des Pendels und der Waage von Dr. Wilhelm Felgenträger Mit 11 in den Text gedruckten Figuren . . . . . Preis M. 8,—.

**Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin N.**  
Monbijouplatz 3.

---



WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN  
DER  
KAISERLICHEN NORMAL-EICHUNGS-  
KOMMISSION

(FORTSETZUNG DER „METRONOMISCHEN BEITRÄGE“)



V. HEFT.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1904.

WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN  
DER  
KAISERLICHEN NORMAL-EICHUNGS-  
KOMMISSION

(FORTSETZUNG DER „METRONOMISCHEN BEITRÄGE“)

DIE DICHTEN UND AUSDEHNUNGEN VON CHEMISCH REINEN SCHWEFELSAURE-WASSER-MISCHUNGEN.  
UNTER MITWIRKUNG VON DR. H. BODE, DR. E. FISCHER, K. V. HÖEGH UNTERSUCHT UND  
BEARBEITET VON DR. J. DOMKE.

DIE GRUNDLAGEN UND RESULTATE DER BEOBACHTUNGEN ÜBER DIE DICHTEN VON SCHWEFEL-  
SAURE-WASSER-MISCHUNGEN BEARBEITET VON DR. W. BEIN.

UNTERSUCHUNG VON HANDELS-SCHWEFELSAUREN AUF SPECIFISCHES GEWICHT, PROZENT-  
GEHALT UND VERUNREINIGUNGEN BEARBEITET VON DR. E. FISCHER.

MIT 11 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1904.



ISBN 978-3-662-33383-9      ISBN 978-3-662-33780-6 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-33780-6

# INHALTSVERZEICHNIS.

---

	Seite
<b>Vorwort</b> . . . . .	VII
<b>Die Dichte und Ausdehnung von chemisch reinen Schwefelsäure-Wasser-Mischungen. Unter Mitwirkung von Dr. H. Bode, Dr. E. Fischer, K. v. Höegh untersucht und bearbeitet von Dr. J. Domke</b> . . . . .	1
Einleitung . . . . .	3
Erster Teil.	
Über die Dichte chemisch reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen verschiedener Konzentration . . . . .	5
a) Die benutzten Materialien . . . . .	5
b) Die Anordnung und Ausführung der Versuche . . . . .	7
c) Die benutzten Instrumente und Normale . . . . .	13
d) Die Berechnung der Beobachtungen . . . . .	15
e) Kontrollmessungen . . . . .	26
f) Die Ausgleichung der Beobachtungen . . . . .	33
g) Diskussion der aus der Unsicherheit der angenommenen Atomgewichte resultierenden Fehler im Prozentgehalt . . . . .	43
Zweiter Teil.	
Die thermische Ausdehnung von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen	45
a) Die benutzten Materialien . . . . .	45
b) Die Anordnung und Ausführung der Versuche . . . . .	46
c) Die benutzten Instrumente und Normale . . . . .	50
d) Die Berechnung und Ausgleichung der Beobachtungsreihen . . . . .	54
Dritter Teil.	
Die Hydrattheorie im Verhältnis zu den vorliegenden Beobach- tungen . . . . .	84
Die Mendeleeffsche Hydrattheorie . . . . .	84
Die Pickeringische Hydrattheorie . . . . .	93

VI

<b>Die Grundlagen und Resultate der Beobachtungen über die Dichte von Schwefelsäure- Wasser-Mischungen bearbeitet von Dr. W. Bein . . . . .</b>	<b>153</b>
Die Grundlagen der früheren Beobachtungen . . . . .	155
Über die Konstitution der konzentrierten Schwefelsäure . . . . .	157
Vergleichung der erhaltenen Resultate mit denen anderer Beobachter	169
Vorbemerkung . . . . .	169
a) Vergleichung mit absoluten Beobachtungen . . . . .	170
b) Vergleichung mit relativen Beobachtungen an technischen Säuren . . .	194
c) Vergleichung mit relativen Beobachtungen an reinen Säuren . . . . .	204
Verzeichnis der Veröffentlichungen . . . . .	225
<b>Untersuchung von Handels-Schwefelsäuren auf spezifisches Gewicht, Prozentgehalt und Verunreinigungen bearbeitet von Dr. E. Fischer . . . . .</b>	<b>241</b>



## VORWORT.

Die Untersuchung der Schwefelsäure und ihrer Mischungen mit Wasser ist von der Normal-Eichungs-Kommission zunächst lediglich mit Rücksicht auf ihre Arbeiten auf dem Gebiete der Aräometrie unternommen worden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes für Wissenschaft und Handel hat jedoch dieser Untersuchung bald eine über den unmittelbaren Zweck weit hinausgehende Ausdehnung verliehen. Die Leser werden in dem vorliegenden Hefte der Wissenschaftlichen Abhandlungen eine Reihe von Fragen besprochen finden, welche schon seit langer Zeit die Kreise der Physiker, Chemiker und Techniker beschäftigen. Nicht alle diese Fragen haben in diesem Hefte eine erschöpfende Behandlung finden können, manche jedoch dürften ihrer Erledigung näher gebracht sein.

Von den drei Einzelarbeiten, in welche das Heft zerfällt, behandelt die erste Arbeit die Dichte der Schwefelsäure und ihrer reinen Lösungen. Indem für jede der auf ihre Dichte untersuchten Lösungen zugleich durch chemische Analyse der Gehalt an Schwefeltrioxyd ermittelt wurde, konnte eine Tabelle für den Zusammenhang des Prozentgehalts an reiner Säure mit der Dichte gewonnen werden. Ähnliche Tabellen sind selbstverständlich schon längst von vielen anderen Seiten aufgestellt worden. Die zweite Arbeit enthält eine Vergleichung dieser früheren Tabellen mit der hier ermittelten und eine sehr eingehende Diskussion der Grundlagen sowohl der vorliegenden als der anderweiten Untersuchungen. Aus dieser Diskussion und aus den gewonnenen Ergebnissen werden in diesen Arbeiten auch Schlüsse über die Natur der Schwefelsäure-Lösungen gezogen, welche namentlich für die Hydrattheorie von Bedeutung sein dürften.

Mit einer Tabelle, welche den Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Prozentgehalt feststellt, sollte man aus der unmittelbar durch hydrostatische Wägung oder mittelst des Aräometers bestimmten Dichte diesen Prozentgehalt einer Lösung entnehmen können. Indessen kann sich eine solche Tabelle eindeutig naturgemäß nur auf reine Lösungen beziehen. Da die



## VIII

Handelssäuren als rein nicht bezeichnet werden können, indem sie noch Metalle in Lösung und fremde Stoffe beigemischt enthalten, hat die Normal-Eichungs-Kommission auf unmittelbaren Wunsch des Vereins Deutscher Chemiker eine große Zahl von solchen Handelssäuren, die sie aus fast allen Fabriken Deutschlands bezogen hat, besonders untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der dritten Arbeit enthalten; sie sind insbesondere praktisch von Bedeutung, indem sie feststellen, wie weit Dichtebestimmungen überhaupt ausreichen, den Gehalt an Säure zu ermitteln.

Auch die Ausdehnung der Schwefelsäure und ihrer Lösungen mit der Wärme ist untersucht worden. Die Einzelergebnisse sowie die zusammenfassenden Tabellen sind in der ersten Arbeit mitgeteilt.

Berlin, den 1. November 1903.

**W. Foerster,**  
Geheimer Regierungsrat.

DIE DICHTE UND AUSDEHNUNG  
VON  
CHEMISCH REINEN SCHWEFELSÄURE-  
WASSER-MISCHUNGEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. W. BEIN, DR. H. BODE, DR. E. FISCHER, K. v. HÖEGH

UNTERSUCHT UND BEARBEITET VON

DR. J. DOMKE.

---

## EINLEITUNG.

---

Nach Abschluß der Arbeiten über die Eigenschaften der Alkohol-Wasser-Mischungen und Zuckerlösungen sowie der Mineralöle, durch welche die Grundlagen für die Einführung eichfähiger Aräometer gewonnen sind, stellte sich die Notwendigkeit heraus, entsprechende Untersuchungen auch auf die übrigen technisch wichtigen Aräometer auszudehnen. In erster Linie kamen hierfür die Aräometer für Schwefelsäure in Frage. Zunächst war es, um die Skale dieser Instrumente festlegen zu können, unsere Aufgabe, die Dichte und die thermische Ausdehnung der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen verschiedener Konzentration zu bestimmen. Es liegt zwar eine große Zahl zum Teil recht ausführlicher Arbeiten auf diesem Gebiete vor; um aber durchaus einheitliche Grundlagen für die Aräometer der Schwefelsäure zu schaffen, war es erforderlich, neue fundamentale Bestimmungen vorzunehmen. Der Versuch, aus dem vorhandenen älteren Beobachtungsmaterial das beste herauszusuchen und zu verwerten, stößt sofort auf Schwierigkeiten: denn während der eine Beobachter die Beziehung zwischen Dichte und Prozentgehalt ermittelt, bestimmen andere nur die Ausdehnung der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen. In den wenigen Fällen, in denen die beiden Untersuchungen von einem und demselben Beobachter ausgeführt sind, konnte die dort erreichte Präzision nicht als ausreichend betrachtet werden; man wäre demgemäß gezwungen worden, möglichst viele, von den verschiedensten Beobachtern auf verschiedenen Wegen erhaltene Resultate zu Mittelwerten zu vereinigen und die mit einem solchen von Willkür nicht ganz freien Verfahren verbundene Heterogenität des Gesamtbildes in Kauf zu nehmen.

Die bei der vorliegenden Arbeit benutzten Flüssigkeiten sind Mischungen aus chemisch reiner Schwefelsäure und destilliertem Wasser. Obgleich diese Untersuchungen in erster Linie einem praktischen Zwecke dienen sollen, konnten doch nur chemisch einwandfreie Präparate in Frage kommen, da die in den Handelssäuren vorkommenden Verunreinigungen naturgemäß mit

den Fabrikationsmethoden und den Betriebsverhältnissen wechseln und demzufolge der Begriff „Handelsware“ zuverlässige Anhaltspunkte für die Bestandteile dieser Flüssigkeiten nicht bietet. Die Untersuchung chemisch reiner Säuren gewinnt aber gleichzeitig ein wissenschaftliches Interesse, und daß letzteres bei dieser Untersuchung nicht vernachlässigt wurde, zeigen die Versuche mit den konzentrierten Säuren, bei welchen eine Prozentbestimmung mit dem Aräometer unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnet.

Die Beobachtungen zerfallen in zwei Teile. In dem ersten wird die Beziehung zwischen Dichte und Prozentgehalt ermittelt; sein Schwerpunkt liegt auf chemischem Gebiete. Der zweite Teil behandelt die thermische Ausdehnung der Säuren und stellt sich als rein physikalische Untersuchung dar. Die rechnerischen Behandlungen dieser beiden Teile lassen sich nicht voneinander trennen, da die Ergebnisse des einen bei dem anderen Verwendung finden müssen.

An den experimentellen Arbeiten haben die Herren Dr. Fischer, Dr. Bode und v. Höegh, an den Rechnungen dieselben Herren sowie Herr Dr. Bein teilgenommen, letzterer besonders bei der Bearbeitung des dritten Teiles; den speziellen chemischen Teil der Untersuchung hat Herr Dr. Fischer ausgeführt.

---

## ERSTER TEIL.

---

### Über die Dichte chemisch reiner Schwefelsäure-Wasser- Mischungen verschiedener Konzentration.

#### a) Die benutzten Materialien.

Bei den Versuchen haben die folgenden Materialien Verwendung gefunden:

Konzentrierte Schwefelsäure,  
Schwefelsäure-Anhydrid,  
Destilliertes Wasser,  
Natronlauge,  
Salzsäure,  
Silbernitrat,  
Kristallisierte Oxalsäure,  
Weißes Vaseline-Öl.

Die konzentrierte Schwefelsäure wurde aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen. Vor der Benutzung wurde sie einer eingehenden Prüfung unterworfen, welche keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein irgend welcher Spuren von Verunreinigungen lieferte. Diese Untersuchungen erstreckten sich

1. auf den Rückstand: etwa 50 g Säure wurden in einer Platinschale abgeraucht und geglüht, — es blieb kein wägbarer Rückstand;

2. auf Schwermetalle: etwa 50 g wurden mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt, — keine Dunkelfärbung oder Trübung. Die Prüfung auf Blei geschah noch besonders durch Versetzen einer größeren Menge Säure mit dem fünffachen Volumen 96 prozentigen Alkohols. Auch nach mehrtägigem Stehen zeigte sich keine Ausscheidung von Bleisulfat;

3. auf Stickstoffsäuren: zur Prüfung auf die Oxyde des Stickstoffs wurde die Reaktion mit Diphenylamin, die Indigoprobe und die für Salpetersäure

empfindlichste Reaktion, die Brucinreaktion angewandt. In einem Porzellanschälchen mit flachem Boden wurden einige Kriställchen Brucin mit etwa 0,5 ccm reinsten destillierten Wassers versetzt, dann ebenso viel Schwefelsäure zugesetzt und mit dem Platindraht eingerührt; und schließlich noch 1 ccm Säure durch Hinzufließenlassen beigefügt, — eine Rosafärbung trat dabei nicht ein. Die Diphenylreaktion, in ähnlicher Weise ausgeführt, lieferte gleichfalls ein negatives Resultat. Zum Zwecke der Indigoprobe wurden 50 ccm destilliertes Wasser mit einem Tropfen Indigolösung, wie sie zur Untersuchung des Trinkwassers auf Nitrate gebräuchlich ist, schwach gebläut. Dazu wurden 50 ccm Säure am Rande des Kolbens vorsichtig hinabgegossen, sodaß zwei Schichtungen entstanden. Nach dem Mischen der Flüssigkeit durch plötzliches Umschwenken des Kolbens konnte gegen einen weißen Hintergrund die Blaufärbung noch deutlich wahrgenommen werden;

4. auf schweflige Säure: schwach gebläute Jodstärkelösung wurde durch die verdünnte Schwefelsäure nicht entfärbt. Auch nach der Reduktion mittels chemisch reinen Zinks konnte Schwefelwasserstoff durch Bleipapier nicht nachgewiesen werden;

5. auf Selen: es wurde, obwohl die Blaufärbung mit Diphenylamin, welche nach Lunge bei Gegenwart von Selen ebenfalls eintritt, nicht wahrnehmbar war, noch die Reduktion mit schwefliger Säure angewandt, in der von Krauch angegebenen Weise: 2 ccm Säure wurden mit dem gleichen Volumen Salzsäure, in welcher einige Körnchen Natriumsulfit aufgelöst waren, in einem Reagenzglase überschichtet, — es zeigte sich keine rötliche Selenzone an der Berührungsfläche;

6. auf reduzierende Substanzen: etwa 20 ccm Säure wurden mit 80 ccm Wasser verdünnt, welches nach Zusatz von Kaliumpermanganat frisch destilliert war. Nach dem Versetzen mit einem Tropfen  $n/10$  Kaliumpermanganat blieb die Flüssigkeit noch geraume Zeit gerötet;

7. auf Arsen: die Prüfung geschah mittels des Marshschen Apparates. Als Entwicklungsgefäß diente ein kleiner etwa 250 ccm fassender Erlenmeyerscher Kolben, welcher mit arsenfreiem Zink und ungefähr 20 g der mit dem 4 fachen Volumen Wasser verdünnten Säure beschickt wurde. Auch nach einstündiger Gasentwicklung zeigte sich kein Anflug eines Arsenspiegels im ausgezogenen Rohr;

8. auf Chlor: Die Prüfung geschah in der gewöhnlichen Weise mit Silbernitrat in der verdünnten Säure und führte zu einem negativen Resultate.

9. auf Ammoniak: etwa 10 ccm Säure, mit Wasser verdünnt und mit reiner Natronlauge übersättigt, ließen mit 2 ccm Neßlers Reagens versetzt keine Spur einer Braunfärbung erkennen.



Nach dem Ergebnisse dieser Prüfungen mußte die benutzte Schwefelsäure als völlig chemisch reines Präparat betrachtet werden.

Das destillierte Wasser war ebenfalls nach den gebräuchlichen Methoden kontrolliert, teilweise wurde es unmittelbar vor der Verwendung noch einmal der Destillation aus versilberter Blase unter Verwendung eines stark verzinneten Kühlers unterworfen.

Die Salzsäure, welche zur Darstellung der Normalsäure diente, war chemisch rein: sie hinterließ beim Abdampfen und schwachen Glühen in der Platinschale keinen Rückstand, sodaß Chloride, welche bei der Ausfällung des Chlorsilbers bei der Titerbestimmung hätten störend wirken können, ausgeschlossen waren.

Die Oxalsäure, die zur Titerbestimmung der Normallauge diente, war durch sorgfältiges mehrmaliges Umkristallisieren aus der reinsten im Handel erhältlichen Oxalsäure dargestellt. Sie hinterließ beim Veraschen keinen Rückstand und hielt sich, im Exsikkator über 40 proz. Schwefelsäure aufbewahrt, bis zum Schluß der Arbeit, ohne zu verwittern.

Das Schwefelsäure-Anhydrid, welches zur Darstellung der konzentriertesten Lösungen benutzt wurde, war von der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin geliefert. Es befand sich in zugeschmolzenen Glasbomben zu 50 g Inhalt und hat sich gleichfalls als chemisch einwandfreies Präparat gezeigt. Das zur Verdünnung benutzte Wasser war zweimal destilliert; Spuren fremder Bestandteile konnten darin nicht nachgewiesen werden.

Das weiße Vaseline-Öl war aus der Fabrik von Steinkauler in Frankfurt a. M. bezogen; es diente zur Abschließung der Säure-Flüssigkeiten von der umgebenden Luft und hat sich ausgezeichnet bewährt im Gegensatze zu dem zuerst probeweise benutzten Paraffin-Öl, welches auch bei weniger konzentrierten Säuren und gewöhnlicher Temperatur bereits gebräunt wurde. Das Vaseline-Öl gab mit warmem Wasser geschüttelt keine Spur freier Säure an dasselbe ab, auch war während der Dauer der Operationen eine Einwirkung selbst der konzentrierten Säuren auf das Öl nicht wahrzunehmen.

## **b) Die Anordnung und Ausführung der Versuche.**

Zum Zwecke der Ermittlung des Prozentgehalts einer Säure von bestimmter Dichte wurde zunächst die Gewichtsanalyse durch Fällen von Chlorbarium und Wägen des schwefelsauren Baryts in Anwendung gebracht. Zahlreiche Vorversuche zeigten jedoch, daß nach dieser Methode die hier geforderte Genauigkeit nicht erreicht werden konnte. Auch wenn ein Überschuß der zugesetzten Chlorbariumlösung nach Möglichkeit vermieden wurde, gelang es nicht, das Bariumsulfat vollkommen chlorfrei auszuwaschen. Nach

dem Aufschließen mit durchaus chlorfreiem Natriumkarbonat erhielt man stets eine deutliche Chlor-Reaktion, besonders wenn größere Mengen des Niederschlags zur Wägung gebracht waren. Es ist dieser Umstand auch bereits von Lunge und Fresenius hervorgehoben worden, durch letzteren ist auch festgestellt, daß Bariumsulfat in Wasser nicht vollkommen unlöslich ist.

Aus diesen Gründen wurde die gewichtsanalytische Methode als zu ungenau aufgegeben und durch die Maßanalyse, nämlich Titration mittelst  $\frac{1}{4}$  normal-Natronlauge ersetzt.

Eine möglichst präzise Bestimmung des Prozentgehalts ist für diesen Teil der Versuche eine unerläßliche Vorbedingung, denn die Dichte läßt sich ohne Schwierigkeiten bis auf Einheiten der fünften Dezimalstelle ermitteln und die Beobachtungsfehler fallen daher ausschließlich der Analyse zur Last. Um die letztere auf eine der Dichtenbestimmung entsprechende Genauigkeit zu bringen, dürften die Fehler bei der Gehaltsermittlung etwa betragen:

bei 0 % $H_2 SO_4$	0,0015 %
10	0,0014
20	0,0013
30	0,0012
40	0,0011
50	0,0010
60	0,0009 usw.

Eine solche Genauigkeit zu erreichen mußte natürlich von vorn herein als ausgeschlossen betrachtet werden, um so mehr, als andere Beobachter, z. B. Lunge, dessen Tabelle jetzt allgemein angewandt wird, die bei derartigen Versuchen erreichbare Präzision auf ungefähr 0,05 %  $H_2 SO_4$  schätzen.

Der Gang der experimentellen Untersuchung war folgender: Die konzentrierte, etwa 94,4 prozentige Säure befand sich in einer 5 Liter-Flasche, deren Hals mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen war. Durch die eine Bohrung ging ein Röhrchen mit Chlorcalcium zum Abhalten der Feuchtigkeit. Durch die zweite ging ein Heber. Mit Hilfe dieser Hebevorrichtung wurde ein Quantum Säure in einen für den vorliegenden Zweck besonders hergestellten Glaszylinder mit seitlichem Abflußhahn gebracht und mit soviel destilliertem Wasser gemischt, daß sich der gewünschte Prozentgehalt annähernd ergab. In dem Zylinder waren enthalten: ein gut bestimmter Schwimmkörper (Fueß III), ein Glasrührer, das Thermometer Fueß 520, ein Glashaken zum An- und Abhängen des Schwimmers und das aus einem feinen Platindraht nebst Haken bestehende Gehänge. Die Flüssigkeit wurde auf annähernd 15 ° C. abgekühlt und mit einer etwa 2 mm starken Vaseline-Ölschicht bedeckt.

Die ganze Anordnung, wie sie zum Zwecke der Dichtenbestimmung getroffen wurde, sah, schematisch dargestellt, folgendermaßen aus:

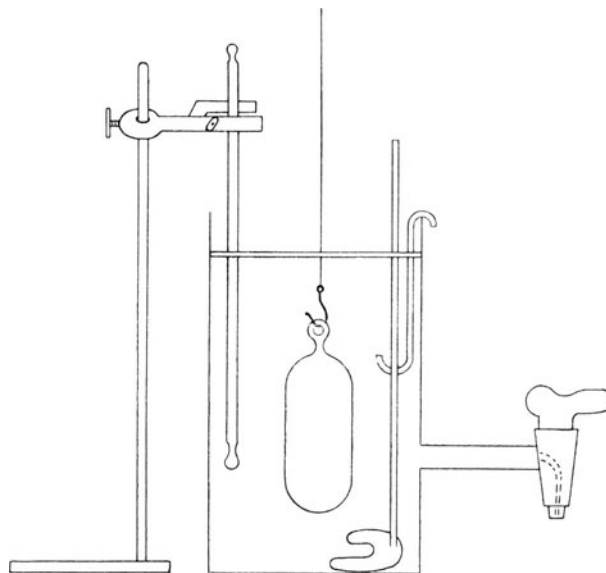


Fig. 1.

Sobald festgestellt war, daß das Gehänge und der Schwimmkörper völlig frei von Luftblasen waren, wurde mit der Bestimmung der Dichte begonnen. Das Gefäß wurde unter die hydrostatische Wage gebracht und das Gehänge mit der rechten Schale verbunden. Die Wägungen selbst sind nach dem folgenden Schema ausgeführt:

Rühren der Flüssigkeit,  
 Ablesung des Thermometers,  
 Wägung A: rechts Schwimmkörper + 5 mg,  
           "          "          "          (ohne 5 mg),  
 Wägung B: rechts Normalgewichte an Stelle des Schwimmers,  
 Ablesung des Thermometers,  
 Rühren der Flüssigkeit,  
 Wägung B: rechts Normalgewichte,  
 Wägung A: rechts Schwimmkörper,  
 Ablesung des Thermometers.

Die auf der linken Schale befindliche Tara blieb während der ganzen Versuchsreihe unverändert.

In der Mitte des Versuchs ist das Barometer und Psychrometer abgelesen worden, sodaß sich die zur Reduktion der Normalgewichte auf den luftleeren Raum notwendige Luftdichte mit hinreichender Genauigkeit ermitteln ließ.

Die nach dem obigen Schema, welches noch ausführlicher in dem Abschnitt über Ausdehnung der Säure S. 54 mitgeteilt ist, ausgeführte Dichtenbestimmung wurde von einem zweiten Beobachter genau in derselben Weise wiederholt und alle Ergebnisse zu einem Mittel vereinigt. Es hatte dies Verfahren kein Bedenken, da die Temperaturänderungen stets nur wenige Hundertstel-Grade betragen. Die Berechnung geschah in der in dem eben erwähnten Schema dargestellten Art und Weise.

Nachdem auf diese Art die Dichte der Flüssigkeit bei einer mittleren Temperatur bis auf  $\pm 0,00001$  der Dichte bestimmt war, konnte zur Titration geschritten werden. Die Titerflüssigkeit war  $\frac{1}{4}$  normal-Natronlauge, die der Kontrolle wegen auf Salzsäure und Oxalsäure gestellt war.

Die Schwierigkeit, geringe Säuremengen für die Titration genau abzuwägen, haben wir auf die folgende Art überwunden: Nachdem das Thermometer, welches für die analytische Bestimmung nicht weiter gebraucht wird, aus dem Gefäß entfernt war, wurde letzteres auf die rechte Schale der Wage „Imme“ (für 2 kg Maximalbelastung) gebracht und genau austariert. Dann wurden sukzessive 5 Proben der Säure durch den feinen seitlichen Abflußhahn in ebenso viel Erlenmeyerschen Kolben tropfenweise abgelassen und jedesmal das abgegebene Quantum durch Normalgewichte ersetzt, während die Tara auf der linken Schale unverändert blieb. Das Wesentliche bei dieser Beobachtungsmethode besteht darin, daß nicht die abgelassene Probe, die zur Titration verwendet wird, selbst gewogen wird; es wird vielmehr bestimmt, wieviel Säure aus dem Gefäß entfernt wurde, und diese Säure befindet sich unter Abschluß der Luft, ändert also ihre Konzentration nicht. Ob die Probe selbst bei dem Abfüllen oder später Wasser anzieht oder abgibt, ist in dem vorliegenden Falle ganz gleichgültig. Die Bedingung des Luftabschlusses ist insofern nicht völlig streng erfüllt, als an der Ausflußöffnung des Hahnes eine allerdings sehr kleine Flüssigkeitsoberfläche mit der äußeren Luft in Berührung kommt. Besondere Versuche haben jedoch ergeben, daß diese Berührung auch bei ganz konzentrierten Säuren und längerer Einwirkung der Luft einen wahrnehmbaren Einfluß nicht ausübt. In einigen Fällen verblieb sogar der Zylinder mit Säure und Vaseline-Ölschicht von einem Tage bis zum nächsten auf der Wage, ohne daß eine Gewichtsveränderung konstatiert werden konnte.

Wir haben jetzt 5 Kolben mit Säureproben und es ist durch die Wägungen genau festgestellt, wieviel Säure von der Konzentration der im Zylinder befindlichen in jedem Kolben vorhanden ist.

Als Beispiel mag hier das Protokoll der Probenwägung und Titration einer Säure von rund 75% Platz finden.

## Chemische Analyse einer etwa 75prozentigen Schwefelsäure.

Titration mit Natronlauge ( $1/4$  normal). 5 Versuche.

Datum: 2. XII. 98.

Beob. Domke und Fischer.

Wage: Imme.

Berech. Domke.

Gewichtssatz: No. 8.

Kontr. Fischer.

A. Wägung der angewandten Schwefelsäure-Menge  $P$ .

Belastung rechts	Schwingungen			Gleichgewicht	
				pt	mg
$F_0 + 5 \text{ mg}$	-6,7	-0,4	-6,0	-3,37	
$F_0$	+2,9	-0,2 <sub>5</sub>	+2,5	+1,22	$a_0 = +1,33$
$F_1 + D_1$	-4,9	+0,4 <sub>5</sub>	-4,5	-2,12	$a_1 = -2,31$
$F_2 + D_2$	+1,4 <sub>5</sub>	+0,5	+1,2	+0,91	$a_2 = +0,99$
$F_3 + D_3$	+5,0 <sub>5</sub>	+1,0 <sub>5</sub>	+4,5	+2,91	$a_3 = +3,17$
$F_4 + D_4$	+1,4 <sub>5</sub>	-0,2 <sub>5</sub>	+0,9 <sub>5</sub>	+0,48	$a_4 = +0,52$
$F_5 + D_5$	+7,9	+1,2	+7,1	+4,35	$a_5 = +4,74$

B. Zulagen  $D$ .

$D_1$	Fehler - Auftrieb	$D_2$	Fehler - Auftrieb	$D_3$	Fehler - Auftrieb	$D_4$	Fehler - Auftrieb	$D_5$	Fehler - Auftrieb
1	-0,37	2.	-0,60	2.	-0,60	5	-0,82	5	-0,82
500.	-15	1	-37	2.	-57	1	-37	2.	-60
10.	0	50.	-2	500.	-15	-10.	0	500.	-15
		10.	0	20.	-12	-5.	+1	-5.	-1
				5.	+1				
1509,48		3059,01		4523,57		5983,82		7493,42	

## C. Titration mit Natronlauge.

Verbrauchte Mengen Lauge  $T$  aus Bürette 1007.

$T_1$		$T_2$		$T_3$		$T_4$		$T_5$	
49,71 - 3 <sup>1)</sup>	2,32 - 2	49,50 - 3	45,61 - 3	49,72 - 3	40,66 - 2	49,62 - 3	39,37 - 2	49,85 - 3	43,71 - 2
0,13 0	0,12 0	0,12 0	0,39 0	0,69 0	0,32 0	0,00 0	0,21 0	0,11 0	1,28 0
91,73		94,54		89,32		88,73		92,12	

1) Teilfehler.

## D. Berechnung der Probemengen P.

Dichte der Flüssigkeit:  $s = 1,68$ „ „ Luft:  $\gamma = 0,00121$ 

$$a_0 = + 1,33$$

$$D_1 + a_1 = \delta_1 = 1\,507,17$$

$$D_2 + a_2 = \delta_2 = 3\,060,00$$

$$D_3 + a_3 = \delta_3 = 4\,526,74$$

$$D_4 + a_4 = \delta_4 = 5\,984,33$$

$$D_5 + a_5 = \delta_5 = 7\,498,15$$

$$\varepsilon = \gamma : s = 0,000\,72$$

$$P_1 = (\delta_1 - a_0) (1 + \varepsilon) = 1\,506,92$$

$$P_2 = (\delta_2 - \delta_1) (1 + \varepsilon) = 1\,553,95$$

$$P_3 = (\delta_3 - \delta_2) (1 + \varepsilon) = 1\,467,80$$

$$P_4 = (\delta_4 - \delta_3) (1 + \varepsilon) = 1\,458,64$$

$$P_5 = (\delta_5 - \delta_4) (1 + \varepsilon) = 1\,514,92$$

Eine Ableitung der zur Ermittlung der Massen  $P$  benutzten Formeln erscheint überflüssig, da die Art der Berechnung aus dem Schema deutlich hervorgeht.

Die 5 Proben wurden mit destilliertem Wasser verdünnt und mit je 2 Tropfen Methyloorange-Lösung (1 : 1000) versetzt. Hierauf folgte die Titration mittels  $\frac{n}{4}$  Natronlauge.

Auf eine genaue Einstellung der Lauge wurde besondere Sorgfalt verwendet. Ihr Titer ist auf zwei verschiedenen und von einander unabhängigen Wegen ermittelt worden, nämlich erstens durch eine nahezu  $\frac{n}{4}$  Salzsäure, deren Chlorgehalt wiederum durch stets doppelt ausgeführte quantitative Bestimmungen als Chlorsilber während der Beobachtungsreihe wiederholt festgestellt war, zweitens durch Titration von reiner Oxalsäure, welche in besonderen Proben sorgfältig abgewogen wurde. Im letzten Falle fand als Indikator eine Lösung von Phenolphthalein Anwendung, und zwar wurde die Titrierung in der Siedehitze ausgeführt. Die auf solche Art ermittelten Titer der Lauge zeigten stets eine gute Übereinstimmung (siehe weiter unten).

Die Titrierung einer jeden Säureprobe erforderte ungefähr 90 ccm Lauge, die sich auf zwei Büretten von je 50 ccm Raumgehalt verteilten. Unter der Annahme eines runden Titerwertes von 12,5 ergibt sich als Gewicht einer Probe  $P$ :



bei 10 %	$H_2SO_4$	$P = 11,2$ g
„ 20 „	„	$P = 5,6$ „
„ 30 „	„	$P = 3,7$ „
„ 40 „	„	$P = 2,8$ „
„ 50 „	„	$P = 2,2$ „
„ 60 „	„	$P = 1,9$ „
„ 70 „	„	$P = 1,6$ „
„ 80 „	„	$P = 1,4$ „
„ 90 „	„	$P = 1,2$ „
„ 100 „	„	$P = 1,1$ „

Diese Werte wurden nahezu bei der Abwägung der Proben innegehalten, ein Verfahren, welches die Schnelligkeit und die Sicherheit der Titrierung wesentlich erhöhte.

Die Darstellung der stärkst konzentrierten Säuren, welche im Handel nicht erhältlich waren, wurde durch Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in 94 $\frac{1}{2}$  proz. Säure bewirkt. Das Anhydrid befand sich in zugeschmolzenen Glasbomben zu 50 g Inhalt; es wurde mit einer vorher berechneten Menge Säure von 94 $\frac{1}{2}$  % in einem starkwandigen Glaszylinder mit gut eingeschliffenem Stopfen gebracht, sodaß bei der Vereinigung beider Substanzen eine Säure von dem gewünschten Prozentgehalt entstehen mußte. Zur Darstellung wurde stets der ganze Inhalt einer Bombe verwendet. Letztere wurde erst in dem Zylinder nach Zugießen der flüssigen Säure zertrümmert und ihr Inhalt hatte bis zum nächsten Tage Zeit, sich vollständig aufzulösen. Vermittelst eines Hebers trennte man die starke Säure von den Glassplittern und verfuhr mit ihr wie mit den anderen Flüssigkeiten.

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind unten bei der Darlegung der rechnerischen Behandlung übersichtlich zusammengestellt.

### c) Die benutzten Instrumente und Normale.

Bei der Dichtenbestimmung fand eine hydrostatische Wage von 500 g Tragfähigkeit Anwendung, die von dem Mechaniker A. Hasemann in Berlin im Jahre 1897 angefertigt war. Sie gab für 5 mg eine Differenz der Gleichgewichtslagen von ca. 3 partes und zeigte sich als sehr konstant. Als Thermometer diente ein Instrument von R. Fueß No. 520, von 12 bis 21 ° C. in  $\frac{1}{10}$  Grade geteilt und mit einer genauen Fehlertafel (Angaben auf 0,001 °) versehen. Der Eispunkt wurde von Zeit zu Zeit sorgfältig kontrolliert. Allen Temperaturangaben ist die Internationale hundertteilige Wasserstoffskale zugrunde gelegt. Benutzt wurde ferner ein gläserner mit

Quecksilber beschwerter Schwimmkörper,  $F_{III}$ , welcher kurz vor Beginn der Beobachtungsreihe mit aller Schärfe bestimmt worden war. Er verdrängt rund 50 ccm und hat sich während der Versuche sehr gut gehalten, obgleich er aus Thüringer Glas besteht; wenigstens hat eine die Ergebnisse merklich beeinflussende Volumen- oder Massenveränderung nicht stattgefunden. Die der Dichtenberechnung zugrunde gelegten Volumina sind für den geringen hier in Frage kommenden Temperaturbereich die folgenden:

t	$v_t$	$\log 1/v_t$
14°	48 742,6	5,312 092 — 10
15°	48 744,0	5,312 079
16°	48 745,5	5,312 066
17°	48 746,9	5,312 053

Die Masse betrug 149 988,10 mg.

Bei der Abwägung der Schwefelsäureproben wurde die Wage „Imme“ von 2 kg Tragfähigkeit benutzt; sie war ebenfalls sehr konstant und gab für 5 mg eine Änderung der Gleichgewichtslage von  $3\frac{1}{2}$  partes, sodaß die zufälligen Wägungsfehler weit innerhalb eines Milligramm zu veranschlagen sind. Die Titrationsen sind mit zwei Büretten ausgeführt, welche die Nummern 1007 und 1005 tragen und von Leybold in Cöln angefertigt waren. Ihre auf 0,01 ccm abgelesenen Angaben wurden nach der folgenden Tabelle, die auf Grund besonderer Untersuchungen aufgestellt war, korrigiert:

Lesung ccm	1007 Fehler in 0,001 ccm	1005
0	0	0
5	+ 4	+ 7
10	— 4	— 5
15	— 12	— 15
20	— 16	— 13
25	— 17	— 16
30	— 17	— 25
35	— 20	— 22
40	— 22	— 31
45	— 26	— 32
50	— 29	— 24

Die Normaltemperatur der Büretten ist 15° C. Da die Titrationsen nicht genau bei dieser Temperatur ausgeführt werden konnten, so wurde die Ausdehnung der Titerlauge, für welche die Bürette 1007 bestimmt war, sowie auch diejenige der Salzsäure (in der Bürette 1005) gesondert ermittelt durch

Wägung mit einer guten Mohrschen Wage im Intervall von 5° bis 23° C. bzw. von 1° bis 28° C. Diese Untersuchungen haben zu dem Ergebnisse geführt, daß aus der nicht 2° erreichenden Abweichung der Titriertemperatur von der Normaltemperatur 15° ein besonders zu berücksichtigender Fehler nicht entsteht (vergl. weiter unten). Bei den Dichtenbestimmungen fand der Normalgewichtssatz No. 8 aus vergoldetem Messing Anwendung, bei den übrigen Wägungen der Satz No. 32 aus vernickeltem Messing. Ersterer ist kurz vor Beginn der Beobachtungen (im Mai 1898), letzterer im Januar 1897 mit hinreichender Genauigkeit untersucht worden. Die Fehler der Gewichtsstücke von 500 bis 1 g sind auf 0,01 mg, diejenigen der Milligrammstücke auf 0,001 mg angegeben.

Bei allen Wägungen wurde zur Bestimmung des Luftauftriebs der Gewichte und der zu wägenden Körper ein gutes mit Korrektionsstabelle versehenes Barometer von Naudet sowie ein zuverlässiges auf seine Fehler untersuchtes Psychrometer von Fueß abgelesen.

#### d) Die Berechnung der Beobachtungen.

Die rechnerische Behandlung der oben geschilderten Beobachtungen zerfällt in zwei Teile:

1. Die Ableitung der Dichten der untersuchten Flüssigkeiten und des dazu gehörigen Prozentgehalts.
2. Die Aufstellung einer das Schlußergebnis darstellenden Tafel, welche zu den Argumenten Gewichtsprocente  $H_2 SO_4$  die Dichten bei einer bestimmten Temperatur (15° C.) liefert.

Die Frage, welche Atomgewichte bei den Rechnungen des ersten Teiles zugrunde zu legen wären, war leicht zu entscheiden, da die von der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Feststellung der wahrscheinlichsten Werte der Atomgewichte eingesetzte Kommission etwa um dieselbe Zeit, als unsere Beobachtungen zu Ende geführt waren, ihre Resultate veröffentlichte.<sup>1)</sup> Demgemäß wurde gesetzt, wenn eine eckige Klammer das Atom- resp. Molekulargewicht der in der Klammer bezeichneten Substanz bedeutet:

$[Ag] = 107,93$	$[C] = 12,00$
$[H] = 1,01$	$[Cl] = 35,45$
$[O] = 16,00$	$[Na] = 23,05$
$[S] = 32,06$	$[Ag Cl] = 143,38$
$[H_2 SO_4] = 98,08$	$[C_2 H_2 O_4 + 2aq] = 126,06$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie, 1898, 1148.

Zur Berechnung des Luftauftriebs wurde gesetzt:

Dichte der kristall. Oxalsäure  $s = 1,6$ , also  $\frac{\gamma}{s} = 0,00076$

Dichte des Chlorsilbers  $s = 5,5$ , „  $\frac{\gamma}{s} = 0,00022$

wo  $\gamma$  die mittlere Luftdichte 0,0012 bezeichnet.

aa) Die Berechnung des Laugentiters  $T$  aus der Einstellung mit Oxalsäure.

Es sei die Masse der verwendeten Oxalsäure  $M$ , das Volumen der zur Neutralisation notwendigen Natronlauge, mit der Bürette 1007 gemessen,  $v$ , dann ist

$$T = \frac{M}{v} \cdot \frac{[H_2SO_4]}{[C_2H_2O_4 + 2aq]} = \frac{98,08}{126,06} \cdot \frac{M}{v} = [9,891003] \frac{M}{v}$$

Durch Beobachtung erhielt man die folgenden Werte für  $M$  (in mg) und  $v$  (in ccm):

Datum	Beob.	$M$	$v$	$\frac{M}{v}$
1898 Okt. 7	<i>D</i>	825,31	51,38	16,063
Okt. 7	<i>F</i>	1520,91	94,87	16,032
Nov. 4	<i>D</i>	698,48	43,42	16,086
Nov. 4	<i>F</i>	649,88	40,38	16,092
Dez. 16	<i>D</i>	794,05	46,15	17,206
Dez. 16	<i>F</i>	791,75	46,09	17,178
1899 März 11	<i>D</i>	1001,25	58,16	17,216
März 11	<i>F</i>	972,17	56,38	17,243
Mai 17	<i>D</i>	800,65	46,37	17,266
Mai 17	<i>F</i>	803,20	46,49	17,277

Hierbei ist zu bemerken, daß am 14. Dezember die erste Titrierlauge aufgebraucht war und ein neues Quantum angesetzt wurde, auf welches sich die 6 letzten Einstellungen beziehen.

Für die erste Lauge ergibt sich im Mittel unter Berücksichtigung der Gewichte

$$\frac{M}{v} = 16,050_5 \text{ und daraus}$$

$$T_1 = 12,488$$

für die neue Lauge

im Dezember 98		$\frac{M}{v} = 17,192$ , also	$T_2 = 13,376$
„ März	99	17,229	$T_3 = 13,406$
„ Mai	99	17,272	$T_4 = 13,438$

bb) Bestimmung des Titers aus der Einstellung mit Salzsäure.

Bezeichnet zunächst  $t$  den Titer der Salzsäure,

$M$  die Masse des gewonnenen Chlorsilbers,

$v$  das Volumen der verbrauchten Salzsäure,

so ist:

$$t = \frac{M}{v} \cdot \frac{[H_2SO_4]}{2 [AgCl]} = \frac{98,08}{286,76} \cdot \frac{M}{v} = [9,534061] \frac{M}{v}$$

Sei ferner

$N$  das Volumen der zur Neutralisation von

$H$  ccm Salzsäure notwendigen Lauge,

dann findet man:

$$T = t \cdot \frac{H}{N}$$

Zur Ermittlung von  $t$  waren die Größen  $M$  und  $v$  wie folgt beobachtet:

Datum	Beob.	$M$	$v$	$\frac{M}{v}$
1898 Okt. 5	<i>D</i>	1792,02	48,80	36,722
Okt. 5	<i>F</i>	1803,20	49,15	36,688
Nov. 2	<i>F</i>	1753,37	47,77	36,704
Dez. 20	<i>F</i>	1820,66	49,59	36,714
1899 Jan. 14	<i>D</i>	1814,61	49,51	36,648
Jan. 14	<i>F</i>	1816,23	49,49	36,695
Mai 17	<i>D</i>	1478,09	40,31	36,668
Mai 17	<i>F</i>	1491,77	40,66	36,689

Das Mittel aus allen Beobachtungen ist  $\frac{M}{v} = 36,691$ . Da in diesen Werten jedoch ein geringer Gang zutage tritt, so wurden die Zahlen für Oktober bis Januar zu einem Mittel vereinigt:  $\frac{M}{v} = 36,695$  und für die Versuche im Mai genommen  $\frac{M}{v} = 36,678$ .

Hiernach ist für die Zeit bis inkl. Januar:

$$t = 36,695 [9,53406] = [1,09867]$$

$$\text{für Mai 1899 } t = 36,678 [9,53406] = [1,09847]$$

Die Titrierungen der Salzsäure mit Lauge wurden an jedem Beobachtungstage ausgeführt; sie lieferten folgende Werte:

Datum	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>H: N</i>
1898 Nov. 8	39,09	39,42	0,9916
Nov. 9	38,52	38,75	0,9941
Nov. 22	35,59	35,86	0,9925
Nov. 26	36,63	36,92	0,9921
Nov. 29	39,78	40,08	0,9925
Dez. 1	37,08	37,32	0,9936
Dez. 2	38,17	38,47	0,9922
Dez. 6	35,13	35,41	0,9921
Dez. 8	38,71	38,97	0,9933
Dez. 9	37,87	38,15	0,9927
Dez. 13	37,40	37,67	0,9928
Dez. 15	48,45	45,47	1,0655
Dez. 17	49,22	46,21	1,0651
Dez. 21	47,11	44,23	1,0650
Dez. 29	45,43	42,62	1,0659
1899 Jan. 3	45,57	42,72	1,0667
Jan. 12	49,21	46,14	1,0666
Jan. 13	49,78	46,67	1,0667
Jan. 14	49,38	46,27	1,0673
Jan. 17	48,75	45,74	1,0658
Mai 16	47,57	44,46	1,0699
Mai 16	47,27	44,19	1,0697
Mai 16	46,17	43,15	1,0700
Mai 16	47,76	44,48	1,0737
Mai 18	41,07	38,37	1,0704

Für die erste Lauge findet sich im Mittel:

$$\frac{H}{N} = 0,99268 \text{ (Nov. 8 bis Dez. 13),}$$

ferner 1,06607 (Dez. 15 bis Jan. 17)

und 1,07074 (Mai 1899).



Verbindet man diese Werte mit den für  $t$  gefundenen, so ergeben sich für den Laugentiter  $T$  die folgenden Beträge:

$$\begin{aligned} T_1 &= 0,99268 [1,09867] = [1,09548] = 12,459 \text{ (bis Dez. 13),} \\ T_2 &= 1,06607 [1,09867] = [1,12646] = 13,380 \text{ (Dez. 15 bis Jan. 17),} \\ T_4 &= 1,07074 [1,09847] = [1,12817] = 13,433 \text{ (Mai).} \end{aligned}$$

Aus der Einstellung mit Oxalsäure war  $T_1 = 12,488$ ,  
 " " " " Salzsäure "  $T_1 = 12,459$ ,

das ergibt, wenn der zweiten Bestimmung in Rücksicht auf die größere Anzahl von Beobachtungen doppeltes Gewicht beigelegt wird, den definitiven Wert

$$T_1 = 12,469 \quad \log T_1 = 1,09583.$$

Ferner liefert die Oxalsäure-Einstellung  $T_2 = 13,376$ ,  
 " " " Salzsäure- "  $T_2 = 13,380$ ,

also im Mittel

$$T_2 = 13,378 \quad \log T_2 = 1,12640.$$

Für  $T_3$  ergibt die Oxalsäure-Einstellung

$$T_3 = 13,406 \quad \log T_3 = 1,12727.$$

Für  $T_4$  erhält man mittelst Oxalsäure  $T_4 = 13,438$ ,  
 " Salzsäure  $T_4 = 13,433$ ,

im Mittel

$$T_4 = 13,435 \quad \log T_4 = 1,12825.$$

### cc) Berechnung des Prozentgehalts.

Ist die Größe  $T$  bekannt, so findet man den Gehalt an  $H_2SO_4$  aus den Titrationen der Proben mittelst der Relation

$$\frac{p}{100} = \frac{L}{S} \cdot T,$$

wo  $L$  den Raum der verbrauchten Lauge in ccm,  $S$  die Masse der titrierten Säure in mg bezeichnet.

Im ganzen sind 22 Flüssigkeiten verschiedener Konzentration auf Dichte und Prozentgehalt untersucht worden; von jeder wurden zwei vollständige Dichtenbestimmungen bei Zimmertemperatur ausgeführt, während zur Titration 4 bis 6 Proben genommen wurden.

Die Beobachtungsergebnisse der Analysen sind folgende:

Datum	L	S	p	Mittel	Datum	L	S	p	Mittel
	ccm	mg	Proz.	$\bar{p}$		ccm	mg	Proz.	$\bar{p}$
8. 11. 98	91,03	1 200,98	94,51	— 75	8. 12. 98	110,69	2 132,76	64,71	+ 53
	92,62	1 221,16	94,57	— 135		86,82	1 669,80	64,83	— 67
	101,76	1 342,58	94,51	— 75		94,94	1 828,74	64,73	+ 33
	89,38	1 181,71	94,31	+ 125		91,96	1 770,65	64,76	+ 3
	89,19	1 177,91	94,41	+ 25		82,97	1 597,16	64,78	— 17
	88,34	1 168,16	94,30	+ 135			Mittel	64,763	$\pm 0,021$
		Mittel	94,435	$\pm 0,046^1)$					
22. 11. 98	78,83	1 095,23	89,75	— 62	9. 12. 98	71,52	1 434,80	62,15	+ 53
	78,55	1 090,52	89,82	— 132		89,41	1 792,00	62,21	— 7
	79,57	1 107,64	89,57	+ 118		87,23	1 747,64	62,24	— 37
	84,30	1 172,79	89,63	+ 58		89,34	1 790,58	62,21	— 7
	97,00	1 348,88	89,67	+ 18			Mittel	62,203	$\pm 0,018$
		Mittel	89,688	$\pm 0,044$					
29. 11. 98	129,43	1 904,44	84,74	+ 62	13. 12. 98	60,82	1 399,56	54,19	+ 27
	89,50	1 314,23	84,91	— 108		88,62	2 038,93	54,19	+ 27
	93,01	1 367,15	84,83	— 28		87,11	2 003,64	54,21	+ 7
	94,95	1 397,23	84,73	+ 72		86,77	1 995,54	54,22	— 3
		Mittel	84,802	$\pm 0,042$		88,03	2 022,40	54,27	— 53
					Mittel	54,217	$\pm 0,015$		
1. 12. 98	78,22	1 231,11	79,22	— 44	15. 12. 98	80,96	2 155,75	50,24	+ 20
	72,39	1 140,87	79,12	+ 56		80,92	2 153,57	50,27	— 10
	75,98	1 196,02	79,21	— 34		77,86	2 071,96	50,27	— 10
	77,47	1 220,75	79,13	+ 46		85,69	2 281,76	50,24	+ 20
	76,11	1 198,21	79,20	— 24		84,87	2 258,37	50,28	— 20
		Mittel	79,176	$\pm 0,021$			Mittel	50,260	$\pm 0,008$
2. 12. 98	91,73	1 506,92	75,90	— 38	17. 12. 98	110,39	3 302,24	44,72	+ 15
	94,54	1 553,95	75,86	+ 2		87,49	2 614,91	44,76	— 25
	89,32	1 467,80	75,88	— 18		82,65	2 470,85	44,75	— 15
	88,73	1 458,64	75,85	+ 12		80,40	2 404,24	44,74	— 5
	92,12	1 514,92	74,82	+ 42		80,01	2 394,45	44,70	+ 35
		Mittel	75,862	$\pm 0,014$			Mittel	44,735	$\pm 0,011$
6. 12. 98	61,66	1 101,06	69,83	+ 48	21. 12. 98	51,60	1 737,94	39,72	— 20
	84,09	1 499,69	69,91	— 32		51,67	1 741,18	39,70	0
	87,92	1 568,28	69,90	— 22		51,12	1 722,36	39,71	— 10
	90,00	1 606,35	69,86	+ 18		68,44	2 307,87	39,67	+ 30
	91,59	1 634,05	69,89	— 12			Mittel	39,700	$\pm 0,001$
		Mittel	69,878	$\pm 0,015$					

<sup>1)</sup> Mittl. Fehler des Mittels.

Datum	L	S	p	Mittel	Datum	L	S	p	Mittel
	ccm	mg	Proz.	p		ccm	mg	Proz.	p
29. 12. 98	53,74	2 043,15	35,19	— 29	16. 1. 99	86,32	11 403,74	10,13	— 6
	67,17	2 554,66	35,18	— 19		105,10	13 882,79	10,13	— 6
	75,23	2 863,77	35,14	+ 21		108,44	14 330,82	10,12	+ 4
	81,36	3 096,48	35,15	+ 11		94,71	12 521,39	10,12	+ 4
	73,80	2 809,45	35,14	+ 21		107,40	14 197,35	10,12	+ 4
		Mittel	35,161	± 0,011			Mittel	10,124	± 0,002
3. 1. 99	63,67	2 822,35	30,18	— 40	17. 1. 99	41,10	11 055,67	4,974	+ 1
	86,57	3 842,77	30,14	0		58,51	15 745,00	4,972	+ 3
	82,89	3 682,54	30,11	+ 30		62,69	16 868,93	4,972	+ 3
	82,51	3 661,79	30,15	— 10		59,24	15 931,41	4,975	0
	82,28	3 654,45	30,12	+ 20		61,22	16 440,84	4,982	— 7
		Mittel	30,140	± 0,012			Mittel	4,975	± 0,002
12. 1. 99	59,51	3 138,56	25,37	— 18	10. 3. 99	86,43	1 185,80	97,71	+ 6
	73,70	3 890,18	25,35	+ 2		78,40	1 075,46	97,72	— 4
	88,20	4 654,84	25,35	+ 2		86,60	1 187,89	97,73	— 14
	88,40	4 666,57	25,34	+ 12		100,82	1 383,13	97,71	+ 6
	95,00	5 014,57	25,35	+ 2		96,94	1 329,99	97,71	+ 6
		Mittel	25,352	± 0,005			Mittel	97,716	± 0,005
13. 1. 99	79,23	5 312,87	19,95	+ 15	16. 5. 99	91,20	1 222,17	100,26	— 60
	77,74	5 212,64	19,95	+ 15		88,19	1 181,93	100,25	— 50
	77,23	5 176,91	19,96	+ 5		93,12	1 248,80	100,18	+ 20
	74,09	4 961,44	19,98	— 15		96,34	1 292,17	100,17	+ 30
	75,45	5 050,61	19,99	— 25		94,35	1 265,90	100,14	+ 60
		Mittel	19,965	± 0,008			Mittel	100,200	± 0,023
14. 1. 99	77,97	7 140,03	14,61	+ 2	18. 5. 99	119,81	1 618,04	99,48 <sub>5</sub>	+ 38
	76,42	6 995,25	14,62	— 8		91,59	1 237,21	99,46	+ 63
	75,06	6 869,92	14,62	— 8		83,20	1 123,39	99,50 <sub>5</sub>	+ 18
	90,71	8 311,13	14,60	+ 12		80,50	1 086,08	99,58 <sub>5</sub>	— 62
		Mittel	14,612	± 0,005		85,84	1 158,15	99,58	— 57
					Mittel	99,523	± 0,025		

Es folgt dann die Zusammenstellung der ermittelten Dichte und ihre Reduktion auf 15 ° C.

$p$	$s_{t/4}$	$t$	$\frac{ds^1)}{dt}$	$\frac{ds}{dt} \cdot dt$	$s_{15/4}$	Im Mittel $s_{15/4}$
ca.			5. Dez.			
94	1,835 96 91	16,41 48	106,5	+ 150 + 158	1,837 46 49	1,837 47
90	1,817 50 37	15,42 54	109,5	+ 46 + 59	1,817 96 96	1,817 96
85	1,782 32 <sub>5</sub> 24	15,18 24	107	+ 19 + 26	1,782 52 50	1,782 51
79	1,722 29 16 <sub>5</sub>	15,56 69	102	+ 57 + 70	1,722 86 86	1,722 86
76	1,683 28 15	16,00 14	98	+ 98 + 112	1,684 26 27	1,684 26
70	1,612 54 43	16,25 37	93	+ 116 + 127	1,613 70 70	1,613 70
65	1,553 91 73	16,21 40	89	+ 108 + 125	1,554 99 4 98	1,554 98
62	1,525 63 49	16,23 39	87	+ 107 + 121	1,526 70 70	1,526 70
54	1,439 95 88	16,63 78	82	+ 134 146	1,441 29 34	1,441 31
50	1,400 39 31	16,45 56	79	+ 115 + 123	1,401 54 54	1,401 54
45	1,347 72 64	16,43 54	77	+ 110 + 119	1,348 82 83	1,348 82
40	1,304 01 3 92	14,91 15,04	75	— 7 + 3	1,303 94 95	1,303 94
35	1,264 91 83	14,98 15,09	73	— 1 + 6	1,264 90 89	1,264 89
30	1,223 13 05	14,90 15,02	70	— 7 + 1	1,223 06 06	1,223 06
25	1,184 72 63	14,64 75	66	— 24 — 16	1,184 48 47	1,184 47
20	1,141 72 64	15,52 65	58	+ 30 + 38	1,142,02 02	1,142 02
15	1,101 48 <sub>5</sub> 43 <sub>5</sub>	15,37 48	49	+ 18 + 24	1,101 67 67	1,101 67
10	1,069 22 17	14,41 54	39	— 23 — 18	1,068 99 99	1,068 99
5	1,032 78 75	15,76 89	27	+ 21 + 24	1,032 99 99	1,032 99
98	1,840 84 69	15,49 59	103	+ 50 + 61	1 841 34 30	1,841 32
99,5	1,835 87 85	16,79 80	101,5	+ 182 + 183	1,837 69 68	1,837 68
100,2	1,841 69 1,839 37	16,47 18,77	(103,5)	+ 152 + 390	1,843 21 27	(1,843 24)

1) Diese Werte  $\frac{ds}{dt}$  sind einer vorläufigen Ausgleichung entnommen. Unter Zugrundelegung der endgültigen Beträge, wie sie aus der Tafel 8 folgen, gelangt man zu Reduktionen auf 15 °, welche von den hier mitgeteilten nur für die Werte von  $p$  über 80 % abweichen, und zwar um nicht mehr als 0,000 05.

Stellt man die gefundenen Prozentwerte und Dichten zusammen, so ergibt sich die folgende Tabelle, welche als das Endresultat der Beobachtungen des ersten Teiles dieser Arbeit zu betrachten ist.

$p$	$s_{15,4}$	$p$	$s_{15,4}$
4,975 $\pm$ 0,002	1,032 99	62,203 $\pm$ 0,018	1,526 70
10,124 0,002	1,068 99	64,763 0,021	1,554 99
14,612 0,005	1,101 67	69,878 0,015	1,613 70
19,965 0,008	1,142 02	75,862 0,014	1,684 26
25,352 0,005	1,184 47	79,176 0,021	1,722 86
30,140 0,012	1,223 06	84,802 0,042	1,782 51
35,161 0,011	1,264 89	89,688 0,044	1,817 95
39,700 0,011	1,303 94	94 435 0,046	1,837 47
44,735 0,011	1,348 82	97,716 0,005	1,841 32
50,260 0,008	1,401 54	99,523 0,025	1,837 68
54,217 0,015	1,441 31	(100,20) 0,023	(1,843 24)

Der mittlere Fehler des Prozentgehalts ist dem letzteren in jedem Falle beigefügt. Er ist naturgemäß bei den schwächeren Säuren kleiner als bei den stärkeren, bewegt sich aber durchweg in annehmbaren Grenzen, welche nirgends den Betrag von 0,05 % überschreiten, meistens aber erheblich darunter bleiben.

Die letzte Flüssigkeit von 100,20 % ist etwas zu stark ausgefallen (durch Auflösen von Schwefelsäure-Anhydrid in 94 $\frac{1}{2}$  prozentiger Säure): die Dichte nimmt also plötzlich stark zu, sobald die Prozentzahl 100 auch nur um ein geringes überschritten wird.

Um zu ermitteln, welchen Fehler die Abweichung der Titriertemperatur von der Normaltemperatur der Büretten im Resultate zur Folge hat, wurde sowohl die Lauge als auch die Salzsäure mittelst einer Mohrschen Wage auf ihre thermische Dichtenänderung untersucht. Es fand sich für

<i>NaOH</i> (% normal)		<i>HCl</i> (% normal)	
$t$	$s_t$	$t$	$s_t$
5,3	1,0140	7,8	1,0074
14,7	1,0135	17,7	1,0063
16,3	1,0135	23,1	1,0053
18,4	1,0130	27,9	1,0038
20,6	1,0120		
22,5	1,0117		

Trägt man diese Dichten zu den Argumenten: Temperatur graphisch auf, so ergeben sich die folgenden Kurven:

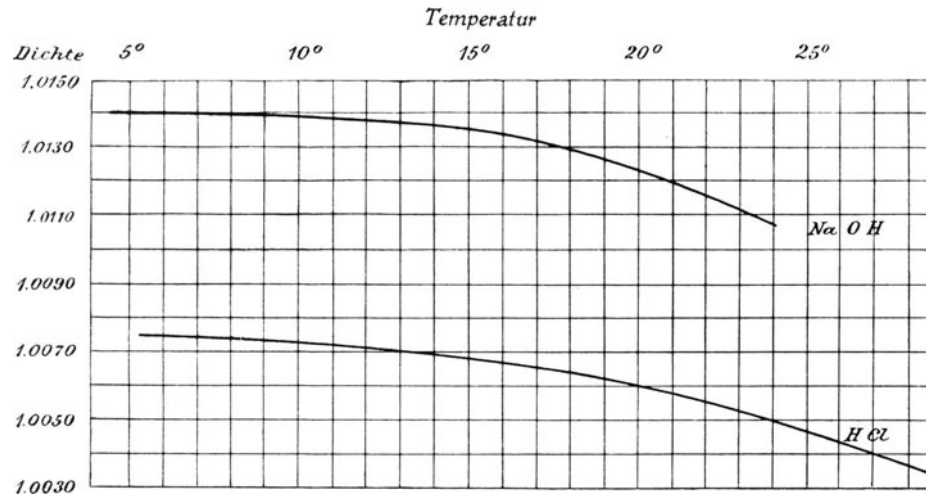


Fig. 2.

Die Dichten sind scheinbare Dichten, insofern die Ausdehnung des Schwimmkörpers nicht berücksichtigt ist; wir können daher bei der folgenden Betrachtung die thermische Ausdehnung der Büretten gleichfalls vernachlässigen.

Aus den Kurven erhält man für 15° C:

$$\text{bei } \frac{n}{4} \text{ Lauge} \quad \epsilon = \frac{ds}{dt} = -0,00016$$

$$\text{bei } \frac{n}{4} \text{ Salzsäure} \quad \epsilon' = \frac{ds}{dt} = -0,00014,$$

die Dichtenänderung beider Flüssigkeiten unterscheidet sich demnach nur um einen geringen Betrag. Bei der Abmessung von 100 ccm bedingt ein Temperaturfehler von 1° C einen Volumenfehler von

0,016 ccm bei *NaOH*

0,014 ccm bei *HCl*

d. i. etwa die äußerste Grenze der Ablesegenauigkeit bei den in 0,1 ccm geteilten Büretten. Zu bemerken ist, daß bei der Einstellung der Lauge mit Salzsäure nur die Differenz beider Werte zur Wirkung gelangt, da mit dem Verhältnis der Volumina beider Flüssigkeiten gerechnet wird. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Beobachtungstemperatur hinreichend konstant bleibt; diese Bedingung ist aber in dem Kellerraum, in welchem alle Experimente aus-

geführt wurden, tatsächlich erfüllt, denn häufige Temperaturmessungen haben ergeben, daß die Wärme des Raumes nur zwischen 14,5 und 15,5° C variierte.

Temperaturfehler gehen ein

1. bei der Einstellung der Lauge mit Oxalsäure,
2. bei der Einstellung der Salzsäure mit Silbernitrat,
3. bei der Titrierung der Säureproben.

Jedoch läßt sich leicht nachweisen, daß die Verfälschung des ermittelten Prozentgehalts infolge von Differenzen der Beobachtungstemperaturen gegen 15° weit innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegt.

Es findet sich aus der Oxalsäure-Einstellung:

$$\frac{p}{100} = \frac{L}{S} \cdot \frac{M}{v_l} \cdot \text{Const.}$$

Von der Temperatur sind die Größen  $L$ ,  $v_l$  und damit auch  $p$  abhängig. Zunächst ist:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dL}{L} - \frac{dv_l}{v_l},$$

und ferner:

$$\frac{dL}{L} = \epsilon d\tau$$

$$\frac{dv_l}{v_l} = \epsilon d\tau_1$$

wo  $\epsilon$  den Ausdehnungskoeffizienten der Länge bezeichnet ( $\epsilon = 0,00016$ ), während  $d\tau$  und  $d\tau_1$  die Abweichungen der entsprechenden Beobachtungstemperaturen von der Normaltemperatur 15° C bedeuten.

Man findet:

$$\frac{dp}{p} = \epsilon (d\tau - d\tau_1)$$

und diese Gleichung liefert für den Maximalwert  $d\tau - d\tau_1 = 1^\circ$  den Betrag:

$$dp = 0,00016 p$$

d. i. für 100 %:  $dp = 0,016 \%$ .

Wird der Laugentiter durch Einstellung mit Salzsäure festgelegt, so geschieht die Ermittlung des Prozentgehalts nach der Formel:

$$\frac{p}{100} = \frac{L}{S} \cdot \frac{H}{N} \cdot \frac{M}{v_s} \cdot \text{Const.},$$

wo die Größen auf der rechten Seite die auf S. 17 und 19 mitgeteilte Bedeutung haben.

Von der Temperatur ist abhängig:  $L$ ,  $H$ ,  $N$  und  $v_s$ , man findet daher:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dL}{L} + \frac{dH}{H} - \frac{dN}{N} - \frac{dv_s}{v_s}$$

oder, wenn man die Ausdehnungskoeffizienten einführt ( $\epsilon$  für Lauge,  $\epsilon'$  für Salzsäure) und berücksichtigt, daß bei der Titrierung der Salzsäure mit Lauge beide Flüssigkeiten, die unmittelbar neben einander stehen, gleiche Temperatur besitzen:

$$\frac{dp}{p} = \epsilon d\tau_1 + (\epsilon' - \epsilon) d\tau_2 - \epsilon' d\tau_3.$$

Nimmt man wiederum als ungünstigsten Fall, daß die Abweichungen der Temperatur der Lösungen bei den verschiedenen Operationen von der Normaltemperatur  $\pm 0,5^\circ \text{C}$  betragen, so ergibt sich:

$$\frac{dp}{p} = 0,00008 + 0,00001 + 0,00007 = 0,00016,$$

also, wie bei der geringen Differenz der Ausdehnungskoeffizienten beider Flüssigkeiten von vorn herein zu erwarten war, derselbe Betrag wie im ersten Falle bei der Einstellung mit Oxalsäure, nämlich für 100 %:  $dp = 0,016 \%$ .

### e) Kontrollmessungen.

Von großem Werte erschien es, für die aus den Titrierungen abgeleiteten Zahlen auf S. 23 eine unabhängige Kontrolle zu gewinnen. Wir haben eine solche für die Konzentrationen 5 bis 40 % auf folgende Art durchgeführt: es wurden aus einer Säure von ungefähr 40 %  $H_2SO_4$  und destilliertem Wasser durch genaues Auswägen und unter Berücksichtigung der während der Versuche stattfindenden Konzentrationsänderungen sukzessive die Procente 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 hergestellt und die Dichten dieser Mischungen in der S. 9 geschilderten Weise bestimmt. Die Auswägungen sind auf einer Wage von 2 kg Tragfähigkeit (Stückrath No. 1) mit dem Gewichtssatze No. 8 ausgeführt. Die Säure von 40 % eignete sich besonders gut als Ausgangsflüssigkeit, weil sich ihre Zusammensetzung auch bei freiem Luftzutritt sehr wenig änderte; während starke Säure durch Anziehen der Luftfeuchtigkeit ihren Prozentgehalt verringert, werden schwache Mischungen durch Verdunsten des Wassers stärker und es muß daher eine mittlere Konzentration existieren, bei welcher sich beide Erscheinungen das Gleichgewicht halten. Diese Konzentration ist natürlich von der Luftfeuchtigkeit abhängig, sie liegt in diesem Falle, wie durch besondere Untersuchungen festgestellt wurde, nicht weit von 40 % entfernt.

Der Gang der Auswägungsbeobachtungen wird am besten durch das folgende Protokoll erläutert:



**Wägung in der Luft mit Tara**  
**zur Herstellung einer Schwefelsäure von etwa 35 Prozent.**  
 Wage: Hasemann 2. Beob. Domke  
Berech. Domke  
 Datum: 22. VII. 1898. Kontr. Bode

No.	Zeit	Therm. F. 521 u. Corr.	Belastung rechts	Ablesungen der Wagenskale	Gleichgewicht in	
					pt	mg
1			$G_1 + 10 \text{ mg}$	+ 4,1 - 2,7 + 4,0	+ 0,67	+ 2,0
2			$G_1$	- 7,6 + 2,2 - 7,4	- 2,65	- 8,0
(Einfüllen von Wasser)						
3	12 <sup>h</sup> 20,3 <sup>m</sup>	14.80 - 7	$G_2 + W_1$	+ 8,5 + 0,9 + 8,4	+ 4,67	+ 14,0
4	12 38,3	15.43 - 7	$G_2 + W_2 + 10 \text{ mg}$	+ 7,8 + 0,9 + 7,8	+ 4,35	+ 13,0
(Hinzufügen der Säure)						
5	12 41,0					
5	12 46,3	17.02 - 8	$G_3 + L_3$	- 7,0 + 0,7 - 6,8	- 3,10	- 9,3
6	12 55,2	17.03 - 8	$G_3 + L_4$	- 5,8 + 1,2 - 5,8	- 2,30	- 6,9
(Bestimmung der Dichte <sup>1)</sup> )						
7	1 3,2	17.10 - 8	$G_3 + L_5$	- 4,4 + 1,0 - 4,2	- 1,65	- 5,0

Die Tara auf der linken Seite bleibt unverändert.

**Beobachtungen zur Bestimmung des  
Luftgewichts.**  
 Nach dem Metronomischen Beitrag No. 1.

Zeit	Barometer A II		Psychrometer Schultze	
	$\beta$	$t$	feucht	trocken
12 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	765,50	17,75	15,21	17,50
1 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	765,22	17,95	15,28	17,61
Mittel	765,36	17,85	15,25	17,56
Fehler	- 3,89 + 0,26 - 0,11		- 0,64	- 0,67
Berichtigte Mittel	761,62		<u>14,61</u> <u>16,89</u>	2,28
$\eta$	4,14			
$\beta - \eta$	757,48	$A = 4,64$		$B = 0,50$

$C_1$	1272
$C_2$	2608
$\Sigma$	3880
$C_0$	7,12317
$\log \gamma$	7,08437
$\gamma$	1,214

$G_1$	Fehler	Vol. bei $t^\circ$		
1 000	} - 13,58	137,105		
200				
50			- 1,34	6,044
10			- 1,78	1,168
2	} - 0,61	0,468		
2				
1264 000	- 17,31	144,785		
$G_2$				
1 000	} - 14,32	124,309		
100				
2.			- 0,32	0,232
1			- 0,23	0,118
200.	- 0,09	0,009		
50.	- 0,03	0,002		
1103250	- 14,99	124,670		
$G_3$				
2.	- 0,32	0,232		
1	- 0,23	0,118		
500.	- 0,12	0,024		
200.	- 0,08	0,009		
100..	- 0,02	0,005		
20..	- 0,02	0,001		
3820	- 0,79	0,389		

<sup>1)</sup> Nach dem Schema für Ausdehnungs-Bestimmungen S. 54 durch hydrostatische Wägung.

## Beispiel für die Berechnung einer Auswägung.

Aus der Zusammenstellung der Wägungsergebnisse folgt:

$G_1 + \text{Fehler: } 1\ 263\ 982,7$	$G_2 + \text{F: } 1\ 103\ 235,0$	$G_3 + \text{F: } +\ 3819,2$
Auftrieb: $-175,9$	$-151,5$	$-0,5$
$\mathfrak{G}_1: 1\ 263\ 806,8\ \text{mg}$	$\mathfrak{G}_2: 1\ 103\ 083,5\ \text{mg}$	$\mathfrak{G}_3: +\ 3818,7\ \text{mg}$
$t_o = 41,0$	$T_a = 46,3$	$t_o - t_a = 20,7$
$t_a = 20,3$	$T_b = 55,2$	$T_a - t_o = 5,3$
$t_b = 38,3$	$T_o = 59,4$	$T_o - T_b = 4,2$
	$T_c = 63,2$	$T_c - T_b = 8,0$
		$t_b - t_a = 18,0$
		$T_b - t_a = 8,9$

$$\tau_1 = \frac{t_o - t_a}{t_b - t_a} = 1,15 \quad \tau_2 = \frac{T_a - t_o}{T_b - t_a} = 0,60 \quad \tau_3 = \frac{T_o - T_b}{T_c - T_b} = 0,52$$

$$z_1 = +10,0 \quad a = -8,0 \quad \log \frac{1}{\sigma_1} = 0,00036 \quad \log \left(1 - \frac{\gamma}{\sigma_1}\right) = 9,999473$$

$$a_1 = +14,0 \quad a_2 = +13,0 \quad \log \frac{1}{\sigma_2} = 0,00040 \quad \log \left(1 - \frac{\gamma}{\sigma_2}\right) = 9,999473$$

$$W_1 = (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2 + a - a_1) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\gamma}{\sigma_1}} = 160\ 897$$

$$W_2 = (\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2 + a - a_2 - z_1) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\gamma}{\sigma_2}} = 160\ 887$$

$$W_3 = W_1 - (W_1 - W_2) \tau_1 = 160\ 886$$

$s_3 = s_4 = s_5 = 1,25993$ ;  $t = 17,01^\circ$ , Einheit: Wasserdichte bei  $4^\circ$

$$\log \left(1 - \frac{\gamma}{s_i}\right) = 9,999581; \quad i = 3, 4, 5.$$

$$a_3 = -9,3 \quad L_3 = (a - a_3 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\gamma}{s_3}} = 1\ 261\ 206^1)$$

$$a_4 = -6,9 \quad L_4 = (a - a_4 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\gamma}{s_4}} = 1\ 261\ 203$$

$$a_5 = -5,0 \quad L_5 = (a - a_5 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\gamma}{s_5}} = 1\ 261\ 203$$

$$L_2 = L_3 + (L_3 - L_4) \tau_2 = 1\ 261\ 208$$

$$L_0 = L_4 - (L_4 - L_5) \tau_3 = 1\ 261\ 203$$

$$L_2 - W_3 = 1\ 100\ 322$$

$$p/p_0 = 0,872438 \quad p_0 = 39,830\ \% \quad p = 34,749\ \%$$

$$s_{\frac{17,01}{4}} = 1,25993 \quad s_{\frac{15}{4}} = 1,26139 \quad s_{\frac{15}{15}} = 1,26249$$

<sup>1)</sup> Bei einer 10% Lösung sind die entsprechenden Zahlen: 1 073 623; 1 073 585; 1 073 500; die Änderungen sind also viel beträchtlicher bei einer verdünnteren Lösung.

In diesem Schema bezeichnet

$G_1$  das Nominal-Gewicht der herzustellenden Mischung,

$G_1 - G_2$  ist das Gewicht des Wassers,

$G_2$  das Gewicht der verbrauchten Säure von ca. 40%.

Es sind dies sämtlich Näherungswerte und man setzt, um eine Mischung von dem Prozentgehalt  $p$  darzustellen,

$$G_2 = G_1 \cdot \frac{p}{40}$$

Die Wägungen No. 4, 6, 7 mit den eventuellen Zulagen  $z_1$  bis  $z_3$  dienen zur Ermittlung der Verdunstung. Da man es nicht erreichen kann, daß genau die Menge 40% Säure zur Zeit  $T_a$  zugefügt wird, durch welche die Wage zum Einspielen gebracht wird, so wird noch am Schluß das Zulegen von Gewichten ( $G_3$ ) nötig.

Das Wägungsschema liefert dann die folgenden Gleichungen, wobei zu bemerken ist, daß die Tara auf der linken Wagenschale stets unverändert bleibt; die Luftdichte  $\gamma$  ist zur Berechnung des Auftriebs genau bestimmt und wird während der Versuchsreihe als konstant angenommen.

- |    |   |             |
|----|---|-------------|
| 1. | Tara = $\mathfrak{G}_1 + 10 \text{ mg} + a_0$           |             |
| 2. | " = $\mathfrak{G}_1 + a$                                |             |
| 3. | " = $\mathfrak{G}_2 + W_1 - \gamma V_{W_1} + a_1$       | Zeit: $t_a$ |
| 4. | " = $\mathfrak{G}_2 + W_2 - \gamma V_{W_2} + a_2 + z_1$ | " $t_b$     |
|    | (Hinzufügung der Säure)                                 | " $t_o$     |
| 5. | " = $\mathfrak{G}_3 + L_3 - \gamma V_{L_3} + a_3$       | " $T_a$     |
| 6. | " = $\mathfrak{G}_3 + L_4 - \gamma V_{L_4} + a_4 + z_2$ | " $T_b$     |
|    | (Dichtenbestimmung)                                     | " $T_o$     |
| 7. | " = $\mathfrak{G}_3 + L_5 - \gamma V_{L_5} + a_5 + z_3$ | " $T_c$     |

Hier bedeuten:

$a, a_0, a_1 \dots a_5$  die Ausschläge der Wage in mg,

$W$  die Masse des Wassers,

$V_W$  sein Volumen,

$L$  die Masse der Mischung,

$V_L$  ihr Volumen,

$\mathfrak{G} = G + \text{Fehler} - \gamma V_g$ , Masse der Gewichte minus Luftauftrieb.

Aus den obigen Gleichungen ist zu ermitteln, wieviel Masse Wasser und wie viel Masse Schwefelsäure zur Zeit der Dichtenbestimmung in der Flüssig-

keit enthalten sind. Werden die Dichten des Wassers mit  $\sigma$ , diejenigen der Mischung mit  $s$  bezeichnet, so ist z. B.

$$W_1 - \gamma V_{w_1} = W_1 \left(1 - \frac{\gamma}{\sigma_1}\right) \text{ u. s. w.}$$

und man erhält aus 2. und 3.

$$0 = a_1 - a + \mathfrak{G}_2 - \mathfrak{G}_1 + W_1 \left(1 - \frac{\gamma}{\sigma_1}\right)$$

ferner aus 3. und 4.

$$0 = a_2 - a_1 + z_1 + W_2 \left(1 - \frac{\gamma}{\sigma_2}\right) - W_1 \left(1 - \frac{\gamma}{\sigma_1}\right).$$

Daher ist:

$$W_1 - W_2 = \frac{\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2 + a - a_1}{1 - \frac{\gamma}{\sigma_1}} - \frac{\mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2 + a - a_2 - z_1}{1 - \frac{\gamma}{\sigma_2}}.$$

$W_1 - W_2$  ist die Masse des in der Zeit  $t_b - t_a$  verdunsteten Wassers, daher ist die Verdunstung in der Zeiteinheit (Minute)

$$\text{Verd.} = \frac{W_1 - W_2}{t_b - t_a}.$$

Für die Zeit  $t_0 - t_a$ , also bis zu dem Moment, wo die Säure zum Wasser hinzugegossen wird, ist die Verdunstung  $= (W_1 - W_2) \frac{t_0 - t_a}{t_b - t_a}$ . In dem bezeichneten Augenblick ist die Masse des vorhandenen Wassers

$$W_3 = W_1 - (W_1 - W_2) \frac{t_0 - t_a}{t_b - t_a}.$$

Nunmehr kommt Säure vom Prozentgehalt  $p_0$  hinzu; aus 2. und 5. folgt

$$0 = a_3 - a + L_2 \left(1 - \frac{\gamma}{s_3}\right) + \mathfrak{G}_3 - \mathfrak{G}_1$$

oder

$$L_2 = \frac{a - a_3 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3}{1 - \frac{\gamma}{s_3}}$$

(gültig für die Zeit  $T_a$ ).

Für  $T_b$  hat man

$$0 = a_4 - a + L_4 \left(1 - \frac{\gamma}{s_4}\right) + \mathfrak{G}_3 - \mathfrak{G}_1 + z_2$$

oder

$$L_4 = \frac{a - a_4 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3 - z_2}{1 - \frac{\gamma}{s_4}}$$

(gültig für die Zeit  $T_b$ )

also

$$L_3 - L_4 = \frac{a - a_3 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3}{1 - \frac{\gamma}{s_3}} - \frac{a - a_4 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3 - z_2}{1 - \frac{\gamma}{s_4}}.$$

In der Zeit  $T_b - T_a$  ist daher die Verdunstung:  $L_3 - L_4$ , folglich für die Zeit  $T_a - t_0$

$$\text{Verd.} = (L_3 - L_4) \frac{T_a - t_0}{T_b - T_a}.$$

Zur Zeit  $t_0$ , unmittelbar nach dem Hinzufügen der Säure, ist

$$L_2 = L_3 + (L_3 - L_4) \frac{T_a - t_0}{T_b - T_a}.$$

$L_2 - W_3$  ist die Masse der zugegossenen Säure vom Gehalt  $p_0$ , darin sind

$$(L_2 - W_3) \frac{p_0}{100} \text{ Teile } H_2SO_4$$

und

$$(L_2 - W_3) \frac{100 - p_0}{100} \text{ Teile } H_2O.$$

Der Prozentgehalt der dargestellten Mischung zur Zeit  $t_0$  berechnet sich daher zu

$$\bar{p} = \frac{L_2 - W_3}{L_2} \cdot p_0 = \frac{(L_2 - W_3) p_0}{L_3 + (L_3 - L_4) \frac{T_a - t_0}{T_b - T_a}}.$$

Für  $T_0$ , die Zeit der Dichtenbestimmung, hat man:

$$L_0 = L_4 - (L_4 - L_3) \frac{T_0 - T_b}{T_c - T_b},$$

wo

$$L_4 = \frac{a - a_4 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3 - z_2}{1 - \frac{\gamma}{s_4}}$$

und

$$L_3 = \frac{a - a_3 + \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_3 - z_3}{1 - \frac{\gamma}{s_3}}.$$

Die für die Zeit  $t_0$  ermittelte Masse  $H_2SO_4$  bleibt auch für  $T_0$  bestehen, da man die Annahme machen darf, dass Schwefelsäure selbst in der

Zwischenzeit nicht verdunstet; die Masse der Gesamtmischung wird hingegen  $L_0$  und das Schlußresultat lautet:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{L_2 - W_3}{L_4 - (L_4 - L_5) \frac{T_0 - T_b}{T_c - T_b}}$$

wo  $p$  der Prozentgehalt zur Zeit der Dichtenbestimmung ist.

Als Ausgangsflüssigkeit dienten 3 Säuren, deren Dichten mehrfach kontrolliert wurden. Ihr Gehalt an  $H_2SO_4$  ist mit diesen Dichten als Argumenten aus der ausgeglichenen Fundamentaltafel 1 ermittelt worden. Folgendes sind die Beobachtungen:

Datum	Temp.	$s_{t/4}$	$\frac{ds}{dt} \cdot dt$	$s_{15/4}$	$p_0$
6. 7. 98	17,16	1,301 37	+ 161	1,302 99	39,595
6. 7. 98	17,15	1,301 37	+ 161	1,302 98	39,593
7. 7. 98	16,74	1,301 66	+ 130	1,302 96	39,591
7. 7. 98	16,73	1,301 65	+ 129	1,302 94	39,589
8. 7. 98	13,89	1,303 78	- 83	1,302 95	39,590
21. 7. 98	16,26	1,303 24	+ 94	1,304 18	39,730
21. 7. 98	16,27	1,303 23	+ 95	1,304 18	39,730
22. 7. 98	16,48	1,303 95	+ 110	1,305 05	39,829
22. 7. 98	16,51	1,303 93	+ 113	1,305 06	39,830

Aus den Dichtenbestimmungen der ersten Säure ergibt sich, daß die Konzentrationsänderungen bei etwa 40 %  $H_2SO_4$  innerhalb eines Tages kaum merklich werden, sodaß man diese Flüssigkeit ohne Luftabschluß für derartige Versuche benutzen darf.

Auf Grund der durch die Auswägungen gewonnenen Zahlen ist der Prozentgehalt einer jeden Mischung nach den oben abgeleiteten Formeln aus dem Prozentgehalt  $p_0$  der Ausgangslösung in aller Strenge berechnet worden; es ergaben sich folgende Prozentwerte mit den dazu gehörigen Dichten:

Aus Tafel 1 entnommen:					
$p$	$s_{15/4}$	$s'$ für $p\%$	$\Delta s$	$p'$ für $s_{15/4}$	$\Delta p$
5,014 %	1,033 21	3326	- 5	5,007	+ 0,007 %
9,901 „	1,067 30	6740	- 10	9,887	+ 0,014 „
14,767 „	1,102 65	0278	- 13	14,750	+ 0,017 „
19,794 „	1,140 70	4077	- 7	19,784	+ 0,010 „
24,621 „	1,178 50	7856	- 6	24,614	+ 0,007 „
29,774 „	1,220 04	2017	- 13	29,759	+ 0,015 „
34,749 „	1,261 39	6146	- 7	34,740	+ 0,009 „

Es zeigt sich also, daß diese Werte mit den ausgeglichenen Resultaten der Haupt-Beobachtungsreihe gut übereinstimmen, und es ist damit eine wertvolle Kontrolle für die innere Richtigkeit der Fundamentaltafel in dem Intervall von 5 bis 40 % gewonnen. Da die Abweichungen dasselbe Vorzeichen haben, darf man allerdings schließen, daß die Tafel den Prozentgehalt der Ausgangsflüssigkeit etwa um 0,01 % zu klein ergeben hat.

### f) Die Ausgleichung der Beobachtungen.

Eine rein rechnerische Ausgleichung der Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate hat nicht ausgeführt werden können, so wünschenswert ein solches Verfahren auch sein mußte, da alle Versuche, die beobachteten Werte oder irgend eine Funktion derselben in eine einzige Formel zu fassen nicht zum Ziele führten. Es bedarf kaum des Hinweises, daß andere Beobachter nicht glücklicher gewesen sind: die Schwefelsäure-Wasser-Mischungen scheinen sich in der Tat nach sehr komplizierten Gesetzen zu bilden, die sich einer analytischen Darstellung hartnäckig entziehen. Von 0 bis 70 % lassen sich die Beobachtungen auf ganz verschiedene Art durch Formeln wiedergeben, darüber hinaus scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein. Wie aber auch die uns unbekanntere Funktion beschaffen sein mag, welche die Dichte mit dem Prozentgehalt verbindet, soviel ist aus den oben beschriebenen Beobachtungen zu entnehmen, daß die Dichte stetig mit der Prozentzahl wächst resp. abnimmt. Es sei hier gleich bemerkt, daß die von anderen Beobachtern angenommenen Unstetigkeiten im zweiten Differentialquotienten der Dichte (nach dem Prozentgehalt genommen) aus unseren Resultaten nicht hervorgehen. Man kann sie in unserem Falle allerdings von vornherein als bestehend annehmen und auf Grund dieser Voraussetzung eine Ausgleichung herbeiführen. Ein solches Verfahren erscheint aber keineswegs berechtigt: es würde dies darauf hinausgehen, aus den Beobachtungen mehr herauszulesen, als sie in Wirklichkeit erkennen lassen. Über diesen für die Konstitution der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen sehr wichtigen Punkt wird in einem besondern Teil bei der Diskussion der Beobachtungen gehandelt werden.

Mangels eines einheitlich rechnerischen Vorgehens bei der Ausgleichung der Dichten als Funktionen des Prozentgehalts blieb nur die graphische Methode übrig. Da aber die Darstellung der Dichten selbst als Ordinaten zu den Abszissen der Prozentzahlen die Anwendung eines sehr unbequemen Maßstabs notwendig macht, wenn anders die Einheit der 4. Dezimale und

das Hundertstel eines Prozents sicher ermittelt werden sollen, so wurden nicht die Dichten selbst, sondern einfache Funktionen derselben graphisch zur Ausgleichung gebracht.

Zu diesem Zweck erwies es sich als nützlich, zunächst die Dichte des reinen Monohydrats näherungsweise aus den Beobachtungen durch graphische Extrapolation abzuleiten, wobei auf die Dissoziation der Säure, welche bereits bei 99,7 % zu einem Minimum der Dichte führt, keine Rücksicht genommen zu werden brauchte; es fand sich

$$s_{100} = 1,83570$$

(bei 15° C., bezogen auf die größte Wasserdichte als Einheit).

Bezeichnet man die reziproke Wasserdichte mit  $v_0$ , also:

$$v_0 = \frac{1}{s_{15,4}} = 1,000\ 874^1)$$

nach den Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,

ist ferner

$$v_{100} = \frac{1}{s_{100}} = 0,544\ 751 \text{ (genähert)}$$

$$x = \frac{1}{100} \cdot p$$

so ergibt sich das spezifische Volumen in roher Annäherung aus der folgenden Formel:

$$v = \frac{v_0(1-x)}{1+ax} + \frac{v_{100} \cdot x}{1+b(1-x)} - \frac{x}{3} (0,5-x)(0,8-x)(1-x)$$

$$\text{wo } a = -0,1991 \quad b = +1,4256.$$

Rechnet man mit dieser Formel für jeden beobachteten Prozentgehalt in aller Strenge den Wert  $\bar{v}$  aus und vergleicht ihn mit den tatsächlich gefundenen Zahlen  $\left(\frac{1}{s_{15,4}}\right)$ , dann erhält man die folgende Zusammenstellung:

---

1) Zeitschr. für Instr. 1897. 331.



$x = \frac{p}{100}$	$\bar{v}$	$v$ beob.	Diff. in Einh. der 5. Dez.
0,049 75	0,966 78	0,968 05	+ 128
(0,050 14) <sup>1)</sup>	0,966 53	0,967 86	(+ 133)
(0,099 01)	0,935 16	0,936 94	(+ 178)
0,101 24	0,933 81	0,935 46	+ 165
0,146 12	0,906 51	0,907 71	+ 120
(0,147 67)	0,905 59	0,906 91	(+ 132)
(0,197 94)	0,876 38	0,876 66	(+ 28)
0,199 65	0,875 41	0,875 64	+ 23
(0,246 21)	0,849 30	0,848 54	(- 76)
0,253 52	0,845 26	0,844 26	- 100
(0,297 74)	0,821 14	0,819 65	(- 149)
0,301 40	0,819 16	0,817 62	- 154
(0,347 49)	0,794 48	0,792 78	(- 170)
0,351 61	0,792 29	0,790 58	- 171
0,397 00	0,768 31	0,766 91	- 140
0,447 35	0,741 99	0,741 38	- 61
0,502 60	0,713 45	0,713 50	+ 5
0,542 17	0,693 41	0,693 81	+ 40
0,622 03	0,653 68	0,655 01	+ 133
0,647 63	0,641 43	0,643 09	+ 166
6,698 78	0,617 92	0,619 69	+ 177
0,758 62	0,592 68	0,593 73	+ 105
0,791 76	0,580 14	0,580 43	+ 29
0,848 02	0,561 99	0,561 01	- 98
0,896 88	0,550 42	0,550 07	- 3
0,944 35	0,544 10	0,544 23	+ 13
0,977 16	0,543 28	0,543 09	- 19
0,995 23	0,544 29	0,544 16	- 13

Die in der letzten Spalte aufgeführten Differenzen  $v - \bar{v}$  erscheinen in einer Größenordnung, welche die weitere graphische Behandlung wesentlich erleichtert. Bevor zu der letzteren geschritten wird, ist es nützlich, zu ermitteln, wie weit sich die ausgleichende Kurve bei den einzelnen Prozentstellen von den eingetragenen Punkten entfernen darf, wenn man für die Prozentzahl sowohl als auch für das beobachtete spezifische Volumen eine gewisse Fehlergröße als zulässig annimmt. Rechnet man die Unsicherheit der ersteren Größe zu 0,03 %, diejenige der Dichte zu 0,000 05, so folgt aus der später mitgeteilten Fundamentaltafel diese Tabelle:

<sup>1)</sup> ( ) enthält die durch Auswägung ermittelten Werte.

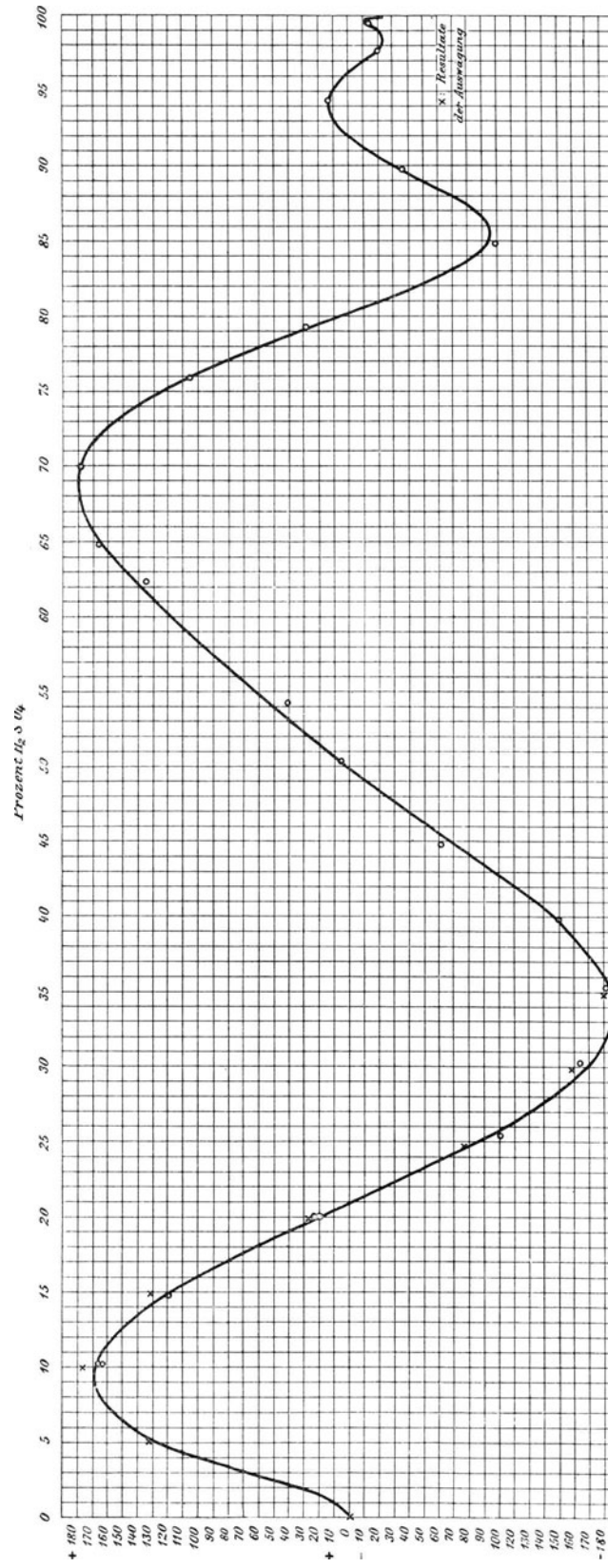


Fig. 3.

$p$	$\frac{ds}{dp}$	$\Delta v \cdot s^2$	$\Delta v$
	Einheit 5. Dezimale		
5	689	26	24
10	713	26	23
15	743	27	22
20	770	28	21
25	798	29	21
30	820	30	20
35	844	30	19
40	877	31	18
45	924	33	18
50	980	34	17
55	1036	36	17
60	1086	38	17
65	1127	39	16
70	1166	40	15
75	1184	41	15
80	1130	39	13
85	895	32	10
90	538	21	6
95	210	11	3
100	500	20	6

Gerechnet sind diese Werte nach der leicht abzuleitenden Formel:

$$\Delta v = \frac{\frac{ds}{dp} \cdot 0,03 + 0,00005}{s^2}$$

in welcher für  $\frac{ds}{dp}$  stets der absolute Wert zu nehmen ist.

Die auf vorstehender Seite wiedergegebene Kurve schmiegt sich recht gut den beobachteten Punkten an und zeigt auch überall einen glatten Verlauf, sodaß die Ausgleichung als gelungen betrachtet werden darf. Die durch direkte Auswägung von Wasser und 40prozentiger Säure erhaltenen Resultate sind in dieser Kurve gleichfalls berücksichtigt; dies konnte natürlich erst geschehen, nachdem die Ausgleichung an der Prozentstelle 40 definitiv beendet war. Es zeigt sich, daß diese Punkte sich den anderen Beobachtungen sehr gut einfügen und infolge dessen den Verlauf der Kurve nur ganz wenig beeinflussen. Die Abweichungen der Kurve von den beobachteten Punkten sind viel geringer, als die gestatteten  $\Delta v$ .

Zur Berechnung der Fundamentaltafel, welche zu dem Argument „Prozentgehalt“ die Dichten  $s_{15/4}$  und  $s_{15/15}$  liefert, wurden die Ordinaten der Kurve von Prozent zu Prozent abgelesen und mittelst der Formel:

$$\frac{1}{s_{15/4}} = \frac{v_0 (1-x)}{1+ax} + \frac{v_{100} x}{1+b(1-x)} - \frac{x}{3} (0,5-x) (0,8-x) (1-x) + \text{Kurve}$$

die Dichten für jedes Prozent berechnet. Schreibt man die Formel abgekürzt so:

$$\frac{1}{s_{15/4}} = \text{I} + \text{II} - \text{III} + \text{Kurve}$$

dann ergibt sich die nachfolgende übersichtliche Tafel:

$\% H_2SO_4$	I	II	III	Kurve	$\frac{1}{s_{15/4}}$	$s_{15/4}$
Einheit: 5. Dez.						
0	100087,5	0,0	0,0	0	1,00087	0,99913
1	99284,4	225,9	— 127,7	+ 10	0,99393	1,00611
2	98478,0	454,5	244,6	35	0,98723	1,01293
3	97668,4	685,8	351,0	68	0,98071	1,01967
4	96855,4	920,0	447,5	101	0,97429	1,02639
5	96039,2	1156,9	— 534,4	+ 129	0,96791	1,03316
6	95220,0	1396,8	612,1	147	0,96152	1,04002
7	94397,2	1639,5	681,2	159	0,95515	1,04695
8	93571,2	1885,3	741,9	166	0,94881	1,05395
9	92741,5	2134,1	794,7	170	0,94251	1,06100
10	91908,8	2386,1	— 840,0	+ 169	0,93624	1,06810
11	91072,6	2641,2	878,2	165	0,93001	1,07526
12	90233,2	2899,5	909,6	158	0,92381	1,08248
13	89389,8	3161,1	934,6	147	0,91763	1,08976
14	88543,4	3426,1	953,6	133	0,91149	1,09710
15	87693,4	3694,3	— 966,9	+ 118	0,90539	1,10450
16	86839,8	3966,3	974,8	101	0,89932	1,11196
17	85983,0	4241,7	977,8	80	0,89327	1,11948
18	85122,4	4520,8	976,1	60	0,88727	1,12705
19	84258,4	4803,5	970,1	39	0,88131	1,13468
20	83390,8	5090,0	— 960,0	+ 17	0,87538	1,14236
21	82519,4	5380,3	946,2	— 4	0,86950	1,15009
22	81644,7	5674,6	928,9	25	0,86365	1,15788
23	80766,0	5972,8	908,5	46	0,85784	1,16572
24	79883,8	6275,2	885,2	67	0,85207	1,17362
25	78997,8	6581,7	— 859,4	— 87	0,84633	1,18157
26	78108,2	6892,4	831,2	105	0,84064	1,18957
27	77214,8	7207,5	800,9	122	0,83499	1,19761
28	76317,7	7527,0	768,8	137	0,82939	1,20570
29	75416,7	7851,1	735,1	150	0,82383	1,21384
30	74512,0	8179,8	— 700,0	— 160	0,81832	1,22202
31	73603,2	8513,2	663,8	168	0,81285	1,23024
32	72690,8	8851,4	626,7	172	0,80743	1,23850
33	71774,5	9194,6	588,9	175	0,80205	1,24681
34	70854,3	9542,8	550,5	176	0,79671	1,25517
35	69929,9	9896,1	— 511,9	— 174	0,79140	1,26358
36	69001,9	10254,8	473,1	170	0,78614	1,27204
37	68069,7	10618,8	434,3	163	0,78091	1,28056
38	67133,6	10988,3	395,8	155	0,77571	1,28915
39	66193,3	11363,5	357,6	146	0,77053	1,29781
40	65249,0	11744,4	— 320,0	— 135	0,76538	1,30654
41	64300,6	12131,2	283,0	123	0,76026	1,31534
42	63348,1	12524,0	246,8	109	0,75516	1,32422
43	62391,4	12923,1	211,6	95	0,75008	1,33319
44	61430,6	13328,5	177,4	81	0,74501	1,34226
45	60465,7	13740,3	— 144,4	— 67	0,73995	1,35144
46	59496,4	14158,8	112,6	53	0,73490	1,36073
47	58522,9	14584,1	82,2	39	0,72986	1,37013
48	57545,0	15016,3	53,2	25	0,72483	1,37964
49	56563,0	15455,7	25,8	12	0,71981	1,38926
50	55576,5	15902,3	0,0	+ 1	0,71480	1,39900

$\%_0 H_2SO_4$	I	II	III	Kurve	$\frac{1}{s_{15/4}}$	$s_{15/4}$
	Einheit: 5. Dez.					
50	55576,5	15902,3	0,0	+ 1	0,71480	1,39900
51	54585,6	16356,5	+ 24,2	14	0,70980	1,40885
52	53590,4	16818,4	46,6	26	0,70481	1,41882
53	52590,7	17288,2	67,3	38	0,69984	1,42890
54	51586,6	17766,0	86,1	49	0,69488	1,43909
55	50578,0	18252,2	+ 103,1	+ 62	0,68995	1,44939
56	49564,9	18746,8	118,3	72	0,68502	1,45980
57	48547,1	19250,2	131,5	84	0,68013	1,47031
58	47524,9	19762,6	142,9	95	0,67525	1,48092
59	46498,0	20284,2	152,4	106	0,67041	1,49163
60	45466,4	20815,3	+ 160,0	+ 116	0,66558	1,50244
61	44430,3	21356,1	165,7	127	0,66079	1,51334
62	43389,4	21906,9	169,6	137	0,65603	1,52432
63	42343,7	22468,1	171,7	146	0,65130	1,53539
64	41293,4	23039,7	172,0	155	0,64660	1,54654
65	40238,1	23622,2	+ 170,6	+ 163	0,64194	1,55777
66	39178,1	24216,0	167,6	170	0,63732	1,56908
67	38113,1	24821,3	162,9	175	0,63272	1,58047
68	37043,3	25438,4	156,7	178	0,62816	1,59194
69	35968,5	26067,6	149,0	179	0,62364	1,60349
70	34888,7	26709,4	+ 140,0	+ 177	0,61915	1,61511
71	33804,0	27364,3	129,7	172	0,61470	1,62680
72	32714,2	28032,4	118,3	165	0,61030	1,63855
73	31619,4	28714,3	105,8	154	0,60593	1,65035
74	30519,3	29410,5	92,4	140	0,60162	1,66218
75	29414,2	30121,1	+ 78,1	+ 124	0,59737	1,67402
76	28303,8	30847,0	63,2	103	0,59317	1,68585
77	27188,3	31588,4	48,9	79	0,58905	1,69764
78	26067,5	32345,9	32,0	57	0,58502	1,70935
79	24941,4	33120,0	16,0	31	0,58108	1,72094
80	23810,0	33911,3	0,0	+ 4	0,57725	1,73236
81	22673,2	34720,3	- 15,9	- 24	0,57354	1,74355
82	21531,0	35547,7	31,5	48	0,56999	1,75443
83	20383,3	36394,2	46,6	70	0,56661	1,76489
84	19230,2	37260,2	60,9	85	0,56344	1,77482
85	18071,5	38146,6	- 74,4	- 94	0,56050	1,78412
86	16907,2	39054,0	86,7	93	0,55781	1,79272
87	15737,4	39983,4	97,6	85	0,55538	1,80058
88	14561,9	40935,3	107,0	71	0,55319	1,80769
89	13380,7	41910,6	114,5	52	0,55125	1,81407
90	12193,8	42910,3	- 120,0	- 32	0,54952	1,81977
91	11001,1	43935,2	123,1	14	0,54799	1,82484
92	9802,6	44986,5	123,6	0	0,54666	1,82929
93	8598,2	46065,0	121,3	+ 10	0,54552	1,83312
94	7387,9	47171,8	115,8	13	0,54457	1,83631
95	6171,7	48308,0	- 106,9	+ 10	0,54383	1,83880
96	4949,5	49474,8	94,2	+ 1	0,54331	1,84057
97	3721,3	50673,6	77,5	- 12	0,54305	1,84145
98	2487,0	51905,7	56,4	- 23	0,54313	1,84115
99	1246,6	53172,4	30,7	- 20	0,54368	1,83933
100	0,0	54475,1	0,0	0	0,54475	1,83570

Aus dieser Tafel der spezifischen Volumina geht unmittelbar diejenige der Dichten selbst hervor: es ist die im Anhang als Tafel 1 bezeichnete und auf Zehntelprozent interpolierte Zusammenstellung. Tafel 2 gibt dieselbe Zusammenstellung, nur sind die Dichten auf Wasser von 15 ° C. als Einheit bezogen. Zur Reduktion der auf Wasser von 4 ° C. bezogenen Dichten auf Wasser von 15 ° C. ist die Formel benutzt:

$$s_{15/15} = s_{15/4} \cdot 1,000868 = s_{15/4} + 0,000868 \cdot s_{15/4}^1)$$

Das Dichtenmaximum liegt bei 97,246 0/0 ( $s_{15/4} = 1,84149$ ).

Von hohem Interesse ist es, die Kontraktion der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen auf Grund der ausgeglichenen Beobachtungen rechnerisch darzustellen.

Bezeichnet

$V_s$  das Volumen der hundertprozentigen Säure vor der Mischung in Liter,

$V_w$  das Volumen des Wassers vor der Mischung in Liter,

$s_{100}$  die Dichte dieser Säure bei 15 ° bez. auf Wasser von 4 °,

$s_0$  die Dichte des Wassers,

$s_l$  die Dichte der Mischung,

$V_l$  das Volumen der Mischung,

$p$  den Prozentgehalt der Mischung,

$C$  die Kontraktion auf 1 kg Mischung in Einheiten des Liter,

so wird unter Annahme einer Gesamtmenge von 1 kg Mischung:

$$\frac{p}{100} = V_s \cdot s_{100}$$

$$V_w = \frac{1 - V_s \cdot s_{100}}{s_0} = \frac{1 - \frac{p}{100}}{s_0},$$

also:

$$V_s + V_w = \frac{p}{100} \left( \frac{1}{s_{100}} - \frac{1}{s_0} \right) + \frac{1}{s_0},$$

und schließlich, da

$$V_l = \frac{1}{s_l},$$

$$C = V_s + V_w - V_l = \frac{p}{100} \left( \frac{1}{s_{100}} - \frac{1}{s_0} \right) + \frac{1}{s_0} - \frac{1}{s_l}.$$

<sup>1)</sup> Die Abweichung dieser Zahl von 1,000874 (dem Werte der Phys.-Techn. Reichsanst.) erklärt sich daraus, daß die Umrechnungen vor der amtlichen Annahme des letzteren Betrages ausgeführt sind. Eine praktische Bedeutung ist der Differenz nicht beizumessen.

Setzt man die Konstanten

$$\frac{1}{s_0} = 1,00087 \text{ und } \frac{1}{s_{100}} = 0,54475$$

dann lautet die Formel:

$$C = 1,00087 - 0,45612 \cdot \frac{p}{100} - \frac{1}{s_t}$$

Die Kontraktion für ein Liter Mischung,  $C'$ , ergibt sich sofort aus der Gleichung:

$$C' = C \cdot s_t$$

Beide Kontraktionswerte  $C$  und  $C'$  sind auf Grund der Angaben der Tafel 1 für jedes Prozent gerechnet und als Tafel 5 im Anhang beigelegt.

Die Kontraktion  $C$  auf 1 kg Mischung zeigt, wie sich aus der hier folgenden kleinen Skizze ergibt, einen merkwürdigen Verlauf. Die dieselbe darstellende Kurve läßt von 0%  $H_2SO_4$  ab zunächst einen glatten Aufstieg

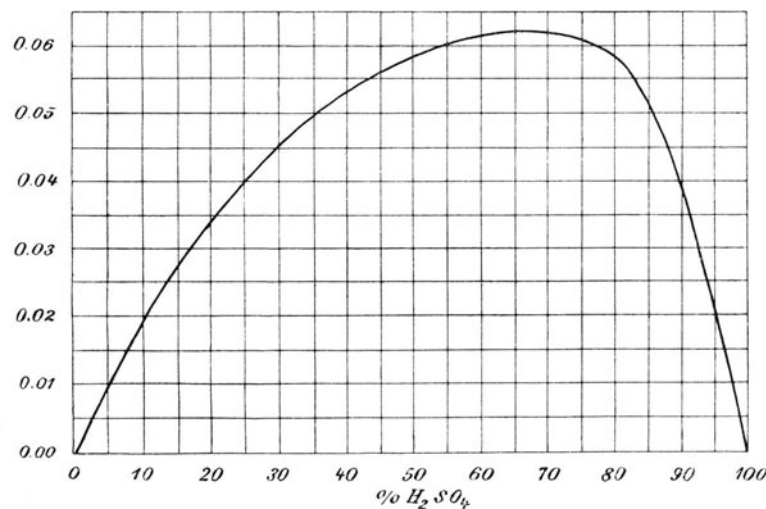


Fig. 4.

erkennen. Die Krümmung wächst allmählig an und erreicht bei etwa 25% ein Maximum. Dann flacht sich die Kurve immer mehr ab, verläuft bei ca. 57% fast geradlinig, krümmt sich dann stärker bis 75% und geht mit schwächer werdender Krümmung steil bis zum Nullpunkt bei 100% hinab. Das Maximum der Kontraktion trifft etwa mit der Prozentstärke 67 zusammen.

Die Kontraktion durch eine Gleichung auszudrücken ist nicht gelungen, man hätte alsdann die ganze Ausgleichung der Dichten mittelst einer Kon-

traktionsformel durchführen können und das graphische Verfahren wäre umgangen worden. Schuld an diesem Mißlingen ist in erster Linie die Abflachung bei 57%, die sich keiner Formel genügend einfügen wollte. Jedoch kann kein Zweifel darüber bestehen, daß diese Abflachung reell ist, sie ist durch den Verlauf der Kurve, wie sich übrigens aus einer Darstellung derselben in größerem Maßstabe noch deutlicher erkennen läßt, mit aller Sicherheit erwiesen.

Zum Abschluß der Ausgleichsrechnung ist es nötig, für alle Beobachtungen die übrig bleibenden Fehler zu rechnen und festzustellen, daß diese Fehler einen gesetzmäßigen Verlauf nicht mehr erkennen lassen. Aus der Tafel 1 sind die Dichten für jeden beobachteten Prozentgehalt interpoliert und in der folgenden Tabelle mit den direkt gefundenen Dichten übersichtlich zusammengestellt. Die übrig bleibenden Fehler sind sowohl in Dichte wie in Prozent angegeben.

% $H_2SO_4$	Dichte $d_{15/4}$		Differenz in		% $H_2SO_4$	Dichte $d_{15/4}$		Differenz in	
	beob.	ausgeglic.	Dichte 5. Dez.	Prozent		beob.	ausgeglic.	Dichte 5. Dez.	Prozent
4,975	1,03299	1,03299	0	0	39,700	1,30394	1,30392	+ 2	+ 0,002
5,014	1,03321	1,03326	- 5	- 0,007	44,735	1,34882	1,34900	- 18	- 0,019
9,901	1,06730	1,06740	- 10	- 0,014	50,260	1,40154	1,40156	- 2	- 0,002
10,124	1,06899	1,06898	+ 1	+ 0,001	54,217	1,44131	1,44133	- 2	- 0,002
14,612	1,10167	1,10163	+ 4	+ 0,006	62,203	1,52670	1,52655	+ 15	+ 0,014
14,767	1,10265	1,10278	- 13	- 0,017	64,763	1,55499	1,55500	- 10	- 0,009
19,794	1,14070	1,14077	- 7	- 0,010	69,878	1,61370	1,61368	+ 2	+ 0,002
19,965	1,14202	1,14209	- 7	- 0,009	75,862	1,68426	1,68422	+ 4	+ 0,003
24,621	1,17850	1,17856	- 6	- 0,007	79,176	1,72286	1,72296	- 10	- 0,009
25,352	1,18447	1,18439	+ 8	+ 0,010	84,802	1,78251	1,78234	+ 17	+ 0,019
29,774	1,22004	1,22017	- 13	- 0,015	89,688	1,81696	1,81806	- 10	- 0,020
30,140	1,22306	1,22317	- 11	- 0,013	94,435	1,83747	1,83748	- 1	- 0,004
34,749	1,26139	1,26146	- 7	- 0,009	97,716	1,84132	1,84137	- 5	-
35,161	1,25489	1,26494	- 5	- 0,006	99,523	1,83768	1,83771	- 3	(- 0,008)

In dem Verlauf der Fehler wird man schwerlich etwas Gesetzmäßiges finden. Dieselben erreichen in allen Fällen nur einen mäßigen Betrag, welcher 0,02% nicht überschreitet, meist aber beträchtlich darunter bleibt, sodaß das Gesamtergebnis dieses Teils der Beobachtungen ein zufriedenstellendes genannt werden darf.



**g) Diskussion der aus der Unsicherheit der angenommenen Atomgewichte resultierenden Fehler im Prozentgehalt.**

Darf man auf Grund der Ausgleichungsergebnisse den zu befürchtenden inneren Maximalfehler auf rund 0,02 %  $H_2SO_4$  angeben, so ist noch kein Anhaltspunkt über die Größe des absoluten Fehlers gewonnen. Die ganze Untersuchung ist bisher unter der Voraussetzung geführt worden, daß die benutzten Atomgewichte absolut richtig seien. Es soll jetzt ermittelt werden, welchen Einfluß eine Unsicherheit der Atomgewichtszahlen auf das Gesamtergebnis ausübt.

Nach S. 19 hat man zunächst:

$$\frac{p}{100} = \frac{L}{S} \cdot T,$$

also

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}.$$

Die Einstellung mit Oxalsäure liefert

$$T = \frac{M}{v} \cdot \frac{2H + S + 4O}{2C + 6H + 6O},$$

oder

$$\frac{dT}{T} = \frac{2dH + dS + 4dO}{98} - \frac{2dC + 6dH + 6dO}{126};$$

die partiellen Quotienten lauten dann:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dH} &= -0,027 p & \frac{dp}{dO} &= -0,007 p \\ \frac{dp}{dS} &= +0,010 p & \frac{dp}{dC} &= -0,016 p. \end{aligned}$$

Aus der Einstellung mit Salzsäure hat man nach S. 17

$$t = 37 \cdot \frac{2H + S + 4O}{2Ag + 2Cl},$$

folglich:

$$\frac{dt}{t} = \frac{dT}{T} = \frac{2dH + dS + 4dO}{98} - \frac{2dAg + 2dCl}{287}$$

und die partiellen Ableitungen sind:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dH} &= +0,020 p & \frac{dp}{dO} &= +0,041 p \\ \frac{dp}{dS} &= +0,010 p & \frac{dp}{dAg} &= -0,007 p \\ & & \frac{dp}{dCl} &= -0,007 p. \end{aligned}$$

Wie groß die zu befürchtende Unsicherheit der von der Kommission angenommenen Atomgewichte in jedem einzelnen Fall ist, läßt sich leider nicht angeben; es würde dies nur auf Grund einer sehr umfangreichen Diskussion aller Quellen geschehen können. Eine solche Diskussion würde aber den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten und konnte daher hier nicht in Frage kommen. Aus den abgeleiteten Differentialformeln sieht man, daß erstens sämtliche Prozentfehler dem Prozentgehalt selbst direkt proportional sind und zweitens, daß bei konzentrierter Säure schon ein ganz geringer Atomgewichtsfehler hinreicht, um die Prozentzahl um einige Hundertstel zu verfälschen.

Dieser letzte Punkt scheint bei den meisten Beobachtern nicht die gebührende Würdigung erfahren zu haben, was schon daraus hervorgeht, daß sie nicht einmal die ihren Untersuchungen zugrunde liegenden Atomzahlen angeben. Hinweise, wie: „mit den gebräuchlichen Atomgewichten“ u. dergl. genügen hier nicht, denn man findet in verschiedenen Werken durchaus abweichende, als „gebräuchlich“ bezeichnete Werte.

Stellt man z. B. die in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 1891 Band 1, veröffentlichten „Genauen Atomgewichte“ den Zahlen der Kommission gegenüber, so erhält man folgende Tabelle:

	Ostw.	Komm.	Diff.
<i>Ag</i> . . . .	107,938	107,93	+ 0,008
<i>H</i> . . . .	1,0032	1,01	− 0,0068
<i>O</i> . . . .	16,000	16,00	0,00
<i>S</i> . . . .	32,063	32,06	+ 0,003
<i>C</i> . . . .	12,003	12,00	+ 0,003
<i>Cl</i> . . . .	35,453	35,45	+ 0,003
<i>Na</i> . . . .	23,058	23,05	+ 0,008

Es ist anzunehmen, daß bei den Festsetzungen der Kommission die Ostwaldschen Werte mit den ihnen gebührenden hohen Gewichten eingegangen sind, und es kann daher nicht auffallen, wenn die abgeleiteten Differenzen durchweg nur ganz geringe Beträge erreichen. Aber trotz dieser guten Übereinstimmung bewirken die kleinen Differenzen im Prozentresultat bereits Unterschiede, welche von unseren inneren Beobachtungsfehlern nur wenig übertroffen werden. Man findet für die Einstellung mit

$$\text{Oxalsäure: } dp = -0,000\ 17\ p$$

$$\text{Salzsäure: } dp = -0,000\ 19\ p.$$

Bei 100 % Säure ergibt sich so bereits eine Differenz von 0,02 %.

Man wird jedoch nicht fehlgehen in der Annahme, daß die wirklichen Atomgewichtsfehler sehr wohl größer sein können als die oben angegebenen, sodaß die den ermittelten Prozentzahlen anhaftenden Unsicherheiten unter ungünstigen Umständen das Resultat in höherem Maße verfälschen als die Beobachtungsfehler selbst. Wir kommen daher zu folgendem Schlußergebnis dieser Betrachtung:

Die von uns ausgeführten Untersuchungen sind mit Unsicherheiten behaftet, welche ungefähr denselben Fehler im Resultat zur Folge haben wie die zu befürchtenden Abweichungen der Atomgewichtszahlen von ihren tatsächlichen Werten.

Dieser Satz ist insofern wichtig, als er zeigt, daß auf Grund der jetzt üblichen Atomgewichte eine wesentlich genauere absolute Bestimmung des Prozentgehalts nicht erreichbar ist.

---

## ZWEITER TEIL.

---

### **Die thermische Ausdehnung von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen.**

#### **a) Die benutzten Materialien.**

Für die Ausdehnungsbestimmungen sind besondere Lösungen aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasser hergestellt worden. Die Säure wurde als chemisch reines Präparat aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen; sie war wasserhell und hatte bei 15 ° C. die Dichte 1,838. Einer eingehenden Prüfung auf Reinheit ist sie nicht unterworfen worden, da nicht anzunehmen war, daß, wenn etwa Spuren fremder Bestandteile nachgewiesen werden konnten, hiervon die Ausdehnung merklich in Mitleidenschaft gezogen wäre. Dasselbe gilt von dem destillierten Wasser, welches ebenfalls so benutzt ist, wie es von der Fabrik bezogen wurde.

### b) Die Anordnung und Ausführung der Versuche.

Die Beobachtungen bestehen im wesentlichen aus einer großen Zahl von Dichtenbestimmungen, welche in dem Temperaturbereich zwischen 0° und 50° C. mit 12 verschiedenen Flüssigkeiten genau in der Art ausgeführt wurden, wie sie in der von der Normal-Eichungs-Kommission veröffentlichten Arbeit über Zuckerlösungen beschrieben ist.\*)

Von jeder Flüssigkeit wurden zwei Ausdehnungsreihen an zwei verschiedenen, auf einander folgenden Tagen beobachtet und zwar in folgender Anordnung:

1. Tag: Temperaturen 15°, 38°, 50°, 26°, 15°,
2. Tag: „ 15°, 5°, 0°, 10°, 15°.

Von einer Bedeckung der Flüssigkeiten mit einer Schicht von Vaselineöl wurde Abstand genommen, wie wünschenswert ein solcher Abschluß gegen die äußere Luft auch erscheinen mußte. Denn es zeigte sich bei Vorversuchen, daß dies Öl, welches bei gewöhnlicher Zimmertemperatur den Säuren hinreichend standhält, bei höheren Wärmegraden von konzentrierten Säuren stark angegriffen wird und die Flüssigkeiten bei längerer Einwirkung bräunt. Infolgedessen mußte nach einem Mittel gesucht werden, durch welches die ziemlich starke Konzentrationsänderung während der Versuche zwar nicht vermieden, aber rechnerisch berücksichtigt werden konnte.

Dieser Zweck wurde auf folgende Art erreicht:

vier Säuren von der Dichte	1,195
	1,395
	1,630
	1,838

wurden in je ein Becherglas von 55 mm lichter Weite gebracht, und zwar von jeder Flüssigkeit 221 g. Dieselben kamen in ein Wasserbad und wurden auf 15°, 38°, 50°, 26° und wieder 15° C. sukzessive temperiert und zwar in möglichst denselben Zeitintervallen, wie die Versuchsflüssigkeiten bei den Ausdehnungsbestimmungen selbst. Es folgten fünf Wägungen, welche zeitlich mit den Dichtenbestimmungen zusammenfielen, sodaß man also zu den Hauptversuchen parallele Verdunstungsversuche hatte. Bei den Wägungen der erwähnten Bechergläser war der an dem Glase hochsteigende warme Luftstrom unschädlich zu machen; dies geschah mit genügender Sicherheit auf folgende Weise: eine starke Korkplatte wurde mit Drahtbügeln versehen und unter der hydrostatischen Wage mittelst eines etwa 50 cm langen Drahtes an die rechte Schale gehängt. Die Korkplatte nahm das Becherglas auf und außerdem noch ein zweites, etwas größeres Glas, welches über das erstere

\*) Wiss. Abhandlungen der Kais. Normal-Aichungs-Kommission, II. Heft. 1900.

gestülpt wurde und dies gut von der äußeren Luft abschloß. Die Anordnung sah dann schematisch skizziert etwa so aus:

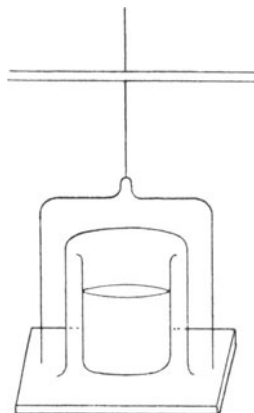


Fig. 5.

Bei den vier Flüssigkeiten wurden die folgenden Massenveränderungen in mg festgestellt (das — Zeichen bedeutet eine Abnahme, das + Zeichen eine Zunahme):

Temp.	Dichte bei 15° C (bezogen auf 4°)			
	1,195	1,395	1,630	1,838
15 °	0	0	0	0
38 °	— 428	— 30	+ 303	+ 333
50 °	— 2518	— 700	+ 723	+ 995
26 °	— 4223	— 1025	+ 1238	+ 1635
15 °	— 4298	— 960	+ 1368	+ 1775

Aus diesen Massenveränderungen lassen sich ohne Schwierigkeiten die entsprechenden Dichtenänderungen ableiten: die Masse  $M$  einer Flüssigkeit und das dazu gehörige  $dM$  sind bekannt, ebenso der Prozentgehalt  $p$  und der Wert  $\frac{ds}{dp}$ , nämlich

$p = 26,7$	$\frac{ds}{dp} = 0,0080$
49,6	0,0097
71,3	0,0117
94,6	0,0024

Die Masse der reinen Säure sei  $S$ , diejenige des Wassers  $W$ , dann ist

$$M = S + W, \quad \frac{p}{100} = \frac{S}{M}, \quad \frac{dp}{p} = - \frac{dM}{M},$$

$$ds = \frac{ds}{dp} \cdot dp = - \frac{ds}{dp} \cdot \frac{p}{M} \cdot dM.$$

Rechnet man mittelst dieser Formel die Dichtenänderungen aus, dann ergibt sich folgende Tabelle:

Temp.	Dichte bei 15°			
	1,195	1,395	1,630	1,838
15°	0,000 00	0,000 00	0,000 00	0,000 00
38°	+ 0,000 41	+ 0,000 07	− 0,001 08	− 0,000 29
50°	+ 0,002 37	+ 0,001 50	− 0,002 58	− 0,000 85
26°	+ 0,003 97	+ 0,002 20	− 0,004 42	− 0,001 39
15°	+ 0,004 04	+ 0,002 06	− 0,004 88	− 0,001 51

Die Dichtenänderungen während der Hauptversuche werden infolge der bedeutend größeren Masse weit geringer ausfallen als die hier gefundenen Werte, aber sie werden den letzteren sehr nahe proportional sein. Setzt man die Gesamtänderung der Dichte, welche sowohl positiv (Verdunstung), als negativ (Wasseraufnahme) sein kann, am Schluß einer jeden Reihe der Hilfsversuche gleich 1, so erhält man folgende Tafel der „Verdunstungskoeffizienten“. Das Vorzeichen der Gesamtänderung ist für den Gang gleichgültig.

Temp.	Dichte bei 15°			
	1,195	1,395	1,630	1,838
15°	0,00	0,00	0,00	0,00
38°	0,10	0,03	0,22	0,19
50°	0,59	0,73	0,53	0,56
26°	0,98	1,07	0,91	0,92
15°	1,00	1,00	1,00	1,00

Trägt man diese so erhaltenen Beträge graphisch auf, so findet man die folgenden 5 Kurven:

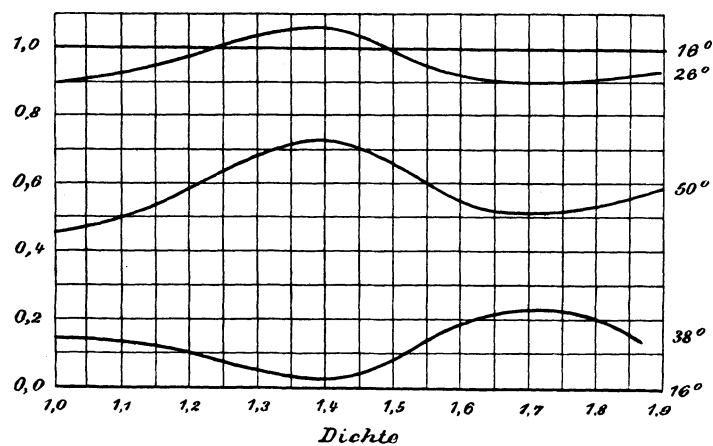


Fig. 6.

Aus diesen Kurven ergibt sich folgende in 0,1 der Dichte fortschreitende Verdunstungstafel:

Temp.	Dichte bei 15°									
	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	(1,85)
15°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38°	0,15	0,13	0,10	0,06	0,03	0,10	0,20	0,23	0,20	0,18
50°	0,47	0,51	0,59	0,68	0,73	0,69	0,56	0,50	0,53	0,57
26°	0,91	0,93	0,98	1,04	1,06	1,03	0,93	0,89	0,91	0,92
10°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Mit den so ermittelten Verdunstungskoeffizienten ist der rechnerischen Behandlung der Ausdehnungen die Möglichkeit gegeben, die während einer Versuchsreihe stattfindenden Dichtenänderungen selbst zu berücksichtigen. In welcher Weise dies geschehen ist, wird weiter unten erörtert. Hier sei noch bemerkt, daß bei der am zweiten Tage ausgeführten Reihe mit den niedrigen Temperaturen die Dichtenänderungen so gering sind, daß es genügt, sie der Nummer der Beobachtung oder, was nahezu auf dasselbe hinausläuft, der Zeit proportional zu setzen.

Bei den obigen Ableitungen ist stillschweigend vorausgesetzt, daß die Schwefelsäure selbst nicht verdunstet und daher ihrer Menge nach unverändert bleibt. Nach einer Beobachtung von C. Marangoni<sup>1)</sup> wäre konzentrierte Schwefelsäure in trockener Luft flüchtig, in feuchter bildet sich aber eine Schicht verdünnterer Säure, welche nicht flüchtig ist, schwer diffundiert und daher als Decke die Verdampfung der konzentrierten Säure hindert. Nach Dittmar<sup>2)</sup> könnte diese Verdampfung nur bei der stärksten Säure eintreten und in einer Abgabe von Schwefelsäure-Anhydrid bestehen. Dumas<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß die von Berzelius auf Grund von Versuchen von Vogel und v. Vréde behauptete Flüchtigkeit des Schwefelsäuredampfes auf den Gehalt der benutzten Säure an schwefliger Säure zurückgeführt werden muß. Letztere oxydiert sich zu Schwefelsäure. Leitet man 20 l Luft erst durch reine Säure, dann durch Chlorbaryumlösung, so tritt nicht die geringste Trübung von schwefelsaurem Baryt auf. Wasser neben Säure in einem Exsikkator aufbewahrt, gibt auch nach 8 Tagen noch keine Spur von Niederschlag mit Chlorbaryum. E. W. Morley<sup>4)</sup> hat diese Versuche vervollständigt und gezeigt, daß 1 l Luft beim Durchstreichen durch Schwefelsäure der Dichte  $s_{20/4} = 1,8344$

<sup>1)</sup> Las Novedades Scientific. 1, 241, 1881, Fortschr. Physik 1881, 808.

<sup>2)</sup> ZS Chemie 13, 1, 1870.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. (3) 8, 204, 1843.

<sup>4)</sup> ZS anal. Chem. 24, 533, 1884.

höchstens  $\frac{1}{2000}$  mg  $\text{SO}_3$  aufnehmen könnte, nach einer späteren Arbeit<sup>1)</sup> sogar noch erheblich weniger. Nach G. König<sup>2)</sup> wäre nur nach Wochen eine geringe Verflüchtigung der starken Säure zu bemerken, da sich ein Stück blankes Eisen, in einem mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator aufbewahrt, allmählich mit einer Kruste von schwefelsaurem Eisen überzieht. G. Johnson<sup>3)</sup> führt aber diese Verflüchtigung auf die Bildung von flüchtigen,  $\text{SO}_3$  haltigen Produkten zurück, welche bei der Berührung von Fettdämpfen (aus der Abdichtung des Exsikkators) mit der Schwefelsäure entstehen. E. Aston und W. Ramsay<sup>4)</sup> haben gefunden, daß nicht einmal die Legierung von Kalium und Natrium sich mit einer Haut von Schwefelsäure bedeckt, auch nach Monaten ist die Legierung im Vakuum blank. Die Dampfspannung muß daher noch erheblich kleiner sein, als die des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur, da ein Goldblatt im Exsikkator neben Quecksilber schon nach kurzer Zeit weiß wird durch absorbiertes Quecksilber.

Nach Perkins<sup>5)</sup> beträgt die Dampfspannung der konzentrierten Säure im Barometervakuum weniger als 0,01 mm.

Eine Verflüchtigung von Säure irgend welcher Konzentration ist daher sehr unwahrscheinlich. F. L. Kortright<sup>6)</sup> hat die Dampfspannung der Verbindung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  zu nur 0,15 mm festgestellt bei 20 °.

### c) Die benutzten Instrumente und Normale.

Die Ausdehnungsbestimmungen sind sämtlich mit der hydrostatischen Wage von Hasemann unter Benutzung der Schwimmkörper  $F_{III}$  und  $N_{VII}$  ausgeführt. Es mag hier gleich mitgeteilt werden, daß bei keinem der beiden Schwimmkörper trotz ihrer lang andauernden Berührung mit heißen Säuren der verschiedensten Konzentration eine das Resultat in merklichem Grade beeinflussende Massen- oder Volumenveränderung stattgefunden hat. Der Vollständigkeit halber mögen die Ergebnisse sämtlicher Wägungen und Voluminisierungen beider Schwimmkörper hier Platz finden; sie sind in den folgenden Zusammenstellungen übersichtlich nach der Zeit geordnet.

---

1) Sill. J. (3) **30**, 140, 1885.

Chem. News **54**, 31, 1886.

2) Chem. News **63**, 151, 1891.

3) Chem. News **68**, 211, 1893.

4) J. Chem. Soc. **65**, 167, 1894.

5) Sill. J. **40**, 301, 1890.

6) J. Phys. Chem. **3**, 323, 1899.



1. Schwimmkörper  $F_{III}$  aus Thüringer Glas,

angefertigt von Fueß im Dezember 1902.

## a) Wägungen.

Zeit	Beobachter	Gewichtsatz	Masse in mg	Art der Wägung	Wage	Empfindl. 1 mg =
1893 Jan.	Stadthagen	8	149 988,17	Borda	Westphal I	3 partes
"	"	8	8,24	"	"	"
"	"	8	8,28	"	"	"
1894 Nov.	Domke	5	8,26	"	Hasemann- Alkoholometerwage	0,7 partes "
"	"	5	8,31	"	"	"
Dez.	"	5	8,25	"	"	"
"	"	5	8,19	"	"	"
"	"	5	8,30	"	"	"
1896 Jan.	Harting	5	8,32	Gauß	Westphal I	4 partes
"	"	5	8,49	"	"	"
1897 Nov.	Bode	576	8,69	"	Westphal II	3 partes
"	"	576	8,55	"	"	"
"	"	576	8,67	"	"	"
"	"	576	8,71	"	"	"
1898 März	"	1	8,70	"	"	"
"	Domke	1	8,78	"	"	"
"	Bode	1	8,84	"	"	"
"	Domke	1	8,80	"	"	"
1898 Okt.	"	8	8,26	"	Hasemann- Hydrostatische W.	1 pars
"	Fischer	8	7,97	"	"	"
"	Domke	8	8,01	"	"	"
"	"	8	8,16	"	"	"
"	Fischer	8	8,10	"	"	"
1900 Dez.	Domke	7	8,18	"	"	"
1901 Febr.	"	7	8,18	"	"	"

## b) Volumenbestimmungen.

Zeit	Volumenformel (Einheit: wahre cmm)	zu Grunde gelegte Masse
1893 Jan.	$v_t = 48\,726,045 + 1,4454 t$ $v_t = 48\,726,045 (1 + 0,000\,029\,66 t)$	149 988,23 mg " "
1897 Nov.	$v_t = 48\,724,44 + 1,3731 t + 0\,000\,551 t^2$ $v_t = 48\,724,44 (1 + 0,000\,023\,13 t + 0,000\,000\,011 t^2)$	149 988,69 " " "
1898 Okt.	$v_t = 48\,723,58 + 1,279 t + 0,00556 t^2$ $v_t = 48\,723,58 (1 + 0,000\,026\,25 t + 0,000\,000\,115 t^2)$	149 988,10 " " "
1901 Jan.	$v_t = 48\,722,69 + 1,412 t - 0,00022 t^2$ $v_t = 48\,722,69 (1 + 0,000\,023\,98 t - 0,000\,000\,005 t^2)$	149 988,18 " " "

2. Schwimmkörper  $N_{VII}$  aus Jenaer Glas,

angefertigt von W. Niehls im Mai 1893 (zerbrochen am 1. März 1898).

## a) Wägungen.

Zeit	Beobachter	Gewichtszahl	Masse in mg	Art der Wägung	Wage	Empfindl. 1 mg
1893 Juni	Domke	8	124 934,90	Gauß	Westphal II	6 partes
„	„	8	,78	„	„	„
„	„	8	,82	„	„	„
„	„	8	,89	„	„	„
Juli	„	13	,67	„	„	„
„	„	13	,71	„	„	„
Okt.	„	8	,61	„	„	„
„	„	8	,63	„	„	„
„	„	8	,62	„	„	„
„	„	8	,58	„	„	„
1894 Nov.	Plato	5	,71	„	Hasemann-Alkoholometerwage	1 pars
„	„	5	,60	„	„	„
1896 Jan.	Harting	5	,40	„	Westphal II	5 partes
„	„	5	,39	„	„	„
„	„	5	,59	„	„	„
„	„	5	,47	„	„	„
„	„	5	,29	„	„	„
1897 Juli	Bode	576	,27	„	„	4 partes
„	„	576	,22	„	„	„
„	Domke	576	,26	„	„	„
„	„	576	,28	„	„	„

## b) Volumenbestimmungen.

Zeit	Volumenformel (wahre cmm)	zu Grunde gelegte Masse
1893 Juli	$v_t = 51\,241,07 + 1,1352 t + 0,003\,645 t^2$ $v_t = 51\,241,07 (1 + 0,000\,022\,15 t + 0,000\,000\,071 t^2)$	124 934,80 mg
1893 Okt.	$v_t = 51\,241,92 + 1,1245 t + 0,003\,589 t^2$ $v_t = 51\,241,92 (1 + 0,000\,021\,94 t + 0,000\,000\,070 t^2)$	124 934,61 „
1897 Nov.	$v_t = 51\,240,61 + 1,2154 t + 0,000\,697 t^2$ $v_t = 51\,240,61 (1 + 0,000\,023\,72 t + 0,000\,000\,014 t^2)$	124 934,26 „

Von November 1897 ab sind für die Berechnung der Ausdehnung die Wasserwerte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt benutzt worden.

Bei der Berechnung der Dichten ist das Resultat der Bestimmung vom Jahre 1897 zugrunde gelegt. Mit Hilfe der Volumenformel

$$\text{für } F_{III} \quad v_t = 48\,724,44 + 1,3731 t + 0,000\,551 t^2$$

$$\text{für } N_{VII} \quad v_t = 51\,240,61 + 1,2154 t + 0,000\,697 t^2$$

ist dann eine Tafel gerechnet worden, welche für alle Wärmegrade zwischen  $-10$  und  $+60$  ° C die Logarithmen der reziproken Volumina beider Schwimmkörper liefert.

$t$	$N_{VII}$	$F_{III}$	$t$	$N_{VII}$	$F_{III}$
- 10	5,290 488	5,312 375	+ 25	5,290 124	5,311 944
9	478	363	26	114	932
8	468	351	27	103	919
7	458	339	28	093	907
- 6	447	326	29	082	894
- 5	5,290 437	5,312 314	30	5,290 071	5,311 882
4	427	302	31	061	869
3	417	290	32	050	857
2	406	278	33	040	844
- 1	396	265	34	029	832
0	5,290 386	5,312 253	35	5,290 018	5,311 819
+ 1	375	241	36	007	807
2	365	229	37	5,289 997	794
3	355	217	38	986	781
+ 4	344	205	39	975	769
+ 5	5,290 334	5,312 193	40	5,289 964	5 311 756
6	324	180	41	954	743
7	313	168	42	943	731
8	303	155	43	932	718
+ 9	292	143	44	921	705
+ 10	5,290 282	5,312 130	45	5,289 910	5,311 693
11	272	118	46	900	680
12	261	106	47	889	668
13	251	093	48	878	655
+ 14	240	081	49	867	642
+ 15	5,290 230	5,312 069	50	5,289 856	5,311 629
16	219	056	51	845	617
17	209	044	52	834	604
18	198	031	53	823	591
+ 19	188	019	54	813	578
+ 20	5,290 177	5,312,007	55	5,289 802	5,311 566
21	167	311 994	56	791	553
22	156	982	57	780	540
23	146	969	58	769	527
+ 24	135	957	59	758	515
+ 25	5,290 124	5,311 944	60	5,289 747	5,311 502

Als Thermometer dienten bei den Ausdehnungsbestimmungen die Normale Fueß No. 222 und Geißler No. 104, beides Einschlußthermometer, deren Skale in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C. geteilt ist. Die Eispunkte dieser Instrumente wurden häufig kontrolliert, ebenso die Depression derselben bei verschiedenen Temperaturen.

Bei den Wägungen wurde der Hauptnormal-Gewichtssatz No. 8 aus vergoldetem Messing benutzt. Es ist dies ein alter, häufig bestimmter Satz, dessen Stücke nur sehr geringen Änderungen unterworfen sind.

## d) Die Berechnung und Ausgleichung der Beobachtungsreihen.

Um die Art der Berechnung der Einzelversuche zu zeigen, sei hier ein vollständiges Beobachtungsprotokoll, welches aus der Mitte herausgegriffen ist, abgedruckt.

## Ausdehnungs-Bestimmung für Schwefelsäure.

Beobachtet: Bode Wage: Hasemann.

Datum: 25. 2. 98.

Berechnet: Domke Thermometer: F 222.

Tara: 80 550 mg.

Kontrolliert: Bode Empfindlichkeit  $m$  für 1 mg = 1,0  $pt$ .

Während der Teilwägung  $A$  befindet sich rechts der Schwimmkörper  $N_{VII}$  im Gehänge, links die Tara.

Während der Teilwägung  $B$  ist das Gewicht des Schwimmkörpers durch die Zulage  $D$  ersetzt; die Tara bleibt unverändert.

Das absolute Gewicht des Schwimmkörpers ist unten mit  $S$ , sein Volumen bei der Beobachtungstemperatur mit  $V_t$  bezeichnet.

Teilwägung	Temperatur	Ableseungen an der Wagenskala	Gleichgewicht	$A - B$	$\frac{A - B}{m}$
$A + 5 \text{ mg}$	14,79	+ 4,3 + 9,6 + 3,5	+ 6,75		$\frac{+ 0,69}{100}$
$A$	14,80	+ 3,4 + 0,2 + 3,1	+ 1,72		$= + 0,69 \text{ mg}$
$B$	14,80	+ 6,6 - 1,7 + 6,6	+ 2,45	+ 0,73	
$B$	14,80	+ 3,8 0,0 + 3,2	+ 1,75		
$A$	14,80	+ 2,3 0,0 + 2,1	+ 1,10	+ 0,65	

$$\begin{aligned}
 D + \frac{B - A}{m} & \dots 53\,103,89 \\
 - \gamma V_D & \dots 7,75 \\
 \hline
 \Sigma & \dots 53\,096,14 \\
 S & \dots 124\,934,26 \\
 \hline
 S - \Sigma & \dots 71\,838,12 \\
 \lg S - \Sigma & \dots 4,85\,6355 \\
 \lg 1/V_t & \dots 5,29\,0233 \\
 \hline
 \lg s & \dots 0,14\,6588 \\
 s_{t/4} & \dots 1,40\,148
 \end{aligned}$$

Zulage  $D$  aus Satz 8.

Gewichte	Fehler	Volumen
	der Gewichte	
	in mg	in ccm
50 g	- 1,30	6,044
2 . .	- 0,28	0,236
1	- 0,20	0,118
100 . mg	- 0,034	0,005
5 .	+ 0,010	0,002
53 105	- 1,81	6,405

Lesung des Therm. .	14,80
Fehler „ „ .	- 0,15
Berichtigte Lesung .	14,65

Bemerkungen: Bei jeder Teilwägung wird die Flüssigkeit gerührt.

Derartige Einzelbestimmungen liegen im Ganzen 219 vor; sie setzen sich zu 11 Reihen zusammen, welche 9 bis 10 Temperaturen umfassen.

Die Ausgleichung einer jeden Reihe erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate vermittelst der Formel:

$$s_{t_4} = s_{15_4} + \alpha (t-15) + \beta (t-15)^2 + x c_n + z n' + y.$$

Durch die Ausgleichung ermittelt wurden:  $s_{15_4}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .  $c_n$  ist hier die auf S. 48 gefundene, Verdunstungskoeffizient genannte Grösse.  $x \cdot c_n$  gibt die absolute Grösse der Veränderung der Dichte durch Wasser-Abgabe oder -Aufnahme. Das Glied  $zn'$  stellt die „Verdunstung“ während der am zweiten Tage ausgeführten Beobachtungsreihe bei Temperaturen unter 15°C dar; sie ist stets so gering, dass es vollständig genügt,  $n'$  gleich der Nummer des Versuches während des Beobachtungstages, also die Verdunstung der Zeit proportional zu setzen ohne Rücksicht auf die Temperatur.  $y$  endlich ist die Grösse der Verdunstung zwischen den beiden Reihen.

Es mögen nunmehr die Beobachtungsergebnisse der einzelnen Reihen und die Resultate ihrer Ausgleichung hier Platz finden.

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung von der Dichte 1,05.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t_4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t_4}$	$s_{t_4}$	
14,06	1,050 20	14	1,050 21	1,050 15	+ 6
14,06	1,050 19	14	1,050 20	15	+ 5
38,50	1,040 44	38	1,040 68	1,040 77	- 9
38,69	1,040 35	39	1,040 20	1,040 30	- 10
51,48	1,034 13	51	1,030 40	1,034 43	- 3
52,32	1,033 75	52	1,033 93	1,033 89	+ 4
25,24	1,046 42	25	1,046 51	1,046 56	- 5
25,18	1,046 43	25	1,046 50	56	- 6
15,47	1,050 06	15	1,050 22	1,050 18	+ 4
15,40	1,050 10	15	1,050 23	18	+ 5
15,02	1,050 27	15	1,050 28	1,050 25	+ 3
14,97	1,050 26	15	1,050 25	25	0
4,69	1,053 36	5	1,053 28	1,053 28	0
4,71	1,053 38	5	1,053 30	28	+ 2
0,32	1,054 43	0	1,054 51	1 054 53	- 7
0,22	1,054 45	0	1,054 50	58	- 8
10,41	1,051 75	10	1,051 87	1,051 84	+ 3
10,26	1,051 80	10	1,051 87	84	+ 3
15,22	1,050 20	15	1,050 27	1,050 26	+ 1
15,10	1,050 25	15	1,050 28	26	+ 2

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,049\,819 + 330,890 (15^\circ - t) - 2,822\,707 (15^\circ - t)^2 \\ + 365,5 c_n + 4,3 n' (+426).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,050 124, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,050\,124 + 330,890 (15^\circ - t) - 2,822\,707 (15^\circ - t)^2 *).$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,064$ , die Summe der Fehlerquadrate  $[vv] = 577 \cdot 10^{-10}$ .

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung von der Dichte 1,10.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte $s_{t/4}$	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t/4}$		
15,27	1,100 62	15	1,100 75	1,100 74	+1
15,25	1,100 63	15	75	74	+1
38,11	1,088 87	38	1,088 93	1,088 87	-4
38,20	1,088 86	38	98	97	+1
50,10	1,082 43	50	1,082 49	1,082 53	-4
50,20	1,082 37	50	50	53	-3
50,50	1,082 31	50	62	53	+9
16,14	1,100 93	16	1,101 00	1,101 00	0
16,06	1,100 97	16	00	00	0
16,13	1,100 92	16	1,100 98	00	-2
15,34	1,101 39	15	1,101 56	1,101,58	-2
15,30	1,101 44	15	59	58	+1
4,97	1,106 34	5	1,106 33	1,106 31	+2
4,98	1,106 34	5	33	31	+2
0,26	1,108 45	0	1,108 56	1,108 58	-2
0,20	1,108 47	0	56	58	-2
9,86	1,104 06	10	1,103 99	1,103 98	+1
9,80	1,104 08	10	99	98	+1
14,57	1,101 78	15	1,101 57	1,101 57	0
14,60	1,101 77	15	57	57	0

\*) Die Mitnahme der letzten Dezimalstellen hat nur rechnerischen Wert, da sie die Möglichkeit einer strengen Kontrolle der Ausgleichsrechnung bietet.

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,100\,738 + 486,170 (15^0 - t) - 1,283\,627 (15^0 - t)^2 + 744,3 c_n - 1,5 n' (+842).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,101 345, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,101\,345 + 486,170 (15^0 - t) - 1,283\,627 (15^0 - t)^2 \\ [vv] = 157 \cdot 10^{-10},$$

daher beträgt der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung  $\pm 0,000\,032$ .

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung von der Dichte 1,20.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/4}$	
14,22	1,197 67	14	1,197 81	1,197 83	- 2
14,19	1,197 70	14	82	83	- 1
37,54	1,182 11	38	1,181 80	1,181 81	- 1
38,66	1,181 43	39	1,181 20	1,181 15	+ 5
50,33	1,174 11	50	1,174 34	1,174 40	- 6
49,81	1,174 53	50	39	40	- 1
49,84	1,174 57	50	46	40	+ 6
25,52	1,191 14	26	1,190 82	1,190 85	- 3
25,37	1,191 26	25	1,191 50	1,191 53	- 3
14,55	1,198 61	15	1,198 32	1,198 30	+ 2
14,54	1,198 62	15	33	30	+ 3
14,86	1,198 43	15	1,198 34	1,198 36	- 2
14,85	1,198 46	15	36	36	0
5,13	1,205 08	5	1,205 16	1,205 14	+ 2
5,12	1,205 09	5	16	14	+ 2
0,30	1,208 34	0	1,208 52	1,208 55	- 3
0,23	1,208 42	0	56	55	+ 1
9,90	1,201 78	10	1,201 72	1,201 74	- 2
9,90	1,201 81	10	75	74	+ 1
15,04	1,198 31	15	1,198 34	1,198 35	- 1
15,05	1,198 33	15	36	35	+ 1

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,197\,153 + 676,824 (15^0 - t) + 0,214\,669 (15^0 - t)^2 + 1\,142,2 c_n - 2,5 n' (+1\,203).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,198 039, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,198\,039 + 676,824 (15^\circ - t) + 0,214\,669 (15^\circ - t)^2.$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,034$ .

$$[vv] = 171 \cdot 10^{-10}.$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung von der Dichte 1,33.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/4}$	
13,66	1,333 06	14	1,332 80	1,332 84	-4
13,66	1,333 08	14	1,332 82	1,332 84	-2
38,11	1,314 78	38	1,314 87	1,314 81	+6
38,56	1,314 42	39	1,314 08	1,314 07	+1
50,60	1,306 02	51	1,305 70	1,305 77	-7
50,34	1,306 28	50	1,306 55	1,306 51	+4
26,41	1,324 32	26	1,324 63	1,324 66	-3
26,26	1,324 44	26	1,324 64	1,324 66	-2
13,58	1,334 09	14	1,333 77	1,333 72	+5
13,56	1,334 05	14	1,333 72	1,333 72	0
14,33	1,333 44	14	1,333 69	1,333 72	-3
14,33	1,333 45	14	1,333 70	1,333 72	-2
4,60	1,340 92	5	1,340 62	1,340 60	+2
4,60	1,340 92	5	1,340 62	1,340 60	+2
0,35	1,344 19	0	1,344 45	1,344 44	+1
0,25	1,344 25	0	1,344 43	1,344 44	-1
9,19	1,337 33	9	1,337 47	1,337 50	-3
9,30	1,337 29	9	1,337 51	1,337 50	+1
14,28	1,333 47	14	1,333 68	1,333 67	+1
14,23	1,333 51	14	1,333 68	1,333 67	+1

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,332\,080 + 761,625 (15^\circ - t) + 0,384\,726 (15^\circ - t)^2 + 873,2 c_n - 14,1 n' (+879).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,332 735, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,332\,735 + 761,625 (15^\circ - t) + 0,384\,726 (15^\circ - t)^2.$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,037$ ;

$$[vv] = 190 \cdot 10^{-10}.$$



**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung  
von der Dichte 1,40.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_t$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte $s_{t_4}$	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t_4}$		
13,63	1,402 04	14	1,401 75	1,407 77	- 2
13,65	1,402 03	14	75	77	- 2
38,09	1,383 00	38	1,383 07	1,383 03	+ 4
38,04	1,383 03	38	06	03	+ 3
50,97	1,373 27	51	1,373 24	1,373 32	- 8
51,29	1,373 12	51	36	32	+ 4
25,44	1,393 17	25	1,393 53	1,393 44	+ 9
25,24	1,393 24	25	43	44	- 1
14,86	1,401 37	15	1,401 26	1,401 29	- 3
14,95	1,401 32	15	28	29	- 1
14,67	1,401 46	15	1,401 20	1,401 21	- 1
14,65	1,401 48	15	20	21	- 1
4,93	1,409 23	5	1,409 17	1,409 18	- 1
5,00	1,409 20	5	20	18	+ 2
0,37	1,412 94	0	1,413 23	1,413 19	+ 4
0,23	1,413 03	0	21	19	+ 2
9,92	1,405 21	10	1,405 15	1,405 16	- 1
9,96	1,405 17	10	14	16	- 2
15,24	1,401 00	15	1,401 19	1,401 18	+ 1
15,23	1,400 99	15	17	18	- 1

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t_4} \cdot 10^6 = 1\,400\,983 + 792,192 (15^\circ - t) + 0,486\,267 (15^\circ - t)^2 + 312,4 c_n - 8,3 n' (+ 232,0).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,401 175, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t_4} \cdot 10^6 = 1\,401\,175 + 792,192 (15^\circ - t) + 0,486\,267 (15^\circ - t)^2.$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,043$ ;

$$[vv] = 256 \cdot 10^{-10}.$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung  
von der Dichte 1,49.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/4}$	
15,35	1,493 44	15	1,493 74	1,493 73	+ 1
15,35	1,493 44	15	74	73	+ 1
38,13	1,474 45	38	1,474 56	1,474 59	- 3
38,19	1,474 44	38	61	59	+ 2
50,27	1,464 65	50	1,464 89	1,464 93	- 4
50,60	1,464 51	51	1,464 15	1,464 14	+ 1
27,29	1,483 45	27	1,483 70	1,483 63	+ 7
27,07	1,483 64	27	70	63	+ 7
15,20	1,493 50	15	1,493 67	1,493 72	- 5
15,31	1,493 38	15	64	72	- 8
15,46	1,493 18	15	1,493 57	1,493 58	- 1
15,45	1,493 19	15	57	58	- 1
5,00	1,502 10	5	1,502 10	1,502 13	- 3
5,01	1,502 17	5	18	13	+ 5
0,30	1,506 21	0	1,506 46	1,506 44	+ 2
0,18	1,506 31	0	46	44	+ 2
9,95	1,497 80	10	1,497 76	1,497 77	- 1
9,97	1,497 77	10	74	77	- 3
15,10	1,493 40	15	1,493 48	1,493 48	0
15,04	1,493 45	15	48	48	0

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,493\,727 + 849,342 (15^\circ - t) + 0,761\,670 (15^\circ - t)^2 - 10,6 c_n - 26,6 n' (-143).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,493 646, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,493\,646 + 849,342 (15^\circ - t) + 0,761\,670 (15^\circ - t)^2.$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,043$ ;

$$[v] = 255 \cdot 10^{-10}.$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung  
von der Dichte 1,61.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/4}$	
14,46	1,612 67	14	1,613 09	1,613 11	— 2
14,52	1,612 63	15	1,612 19	1,612 18	+ 1
38,47	1,591 00	38	1,591 46	1,591 32	+ 14
38,55	1,590 76	39	1,590 32	1,590 44	— 12
51,21	1,579 68	51	1,579 89	1,579 88	+ 1
51,61	1,579 39	52	1,579 00	1,579 02	— 2
51,40	1,579 47	51	1,579 87	1,579 88	— 1
26,85	1,600 94	27	1,600 80	1,600 77	+ 3
26,97	1,600 86	27	83	77	+ 6
14,56	1,612 07	15	1,611 66	1,611 71	— 5
14,72	1,611 94	15	68	71	— 3
14,47	1,612 06	14	1,612 49	1,612 51	— 2
14,46	1,612 07	14	49	51	— 2
4,76	1,621 16	5	1,620 94	1,620 91	+ 3
4,72	1,621 17	5	92	91	+ 1
0,35	1,625 33	0	1,625 65	1,625 64	+ 1
0,26	1,625 42	0	65	64	+ 1
10,02	1,616 13	10	1,616 15	1,616 15	0
9,98	1,616 17	10	15	15	0
15,75	1,610 74	16	1,610 51	1,610 54	— 3
15,82	1,610 71	16	54	54	0

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 + 1\,612\,184 + 926,046 (15^\circ - t) + 0,998\,247 (15^\circ - t)^2 \\ - 477,2 c_n - 30,1 n' (-602)$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,611 756, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,611\,756 + 926,046 (15^\circ - t) + 0,998\,247 (15^\circ - t)^2$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,055$ ;

$$[v] = 455 \cdot 10^{-10}$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung von der Dichte 1,70.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. $10^{-5}$
		$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/4}$	
13,70	1,700 17	14	1,699 87	1,699 89	— 2
13,76	1,700 13	14	89	89	0
37,58	1,676 83	38	1,676 39	1,676 35	+ 4
37,65	1,676 70	38	33	35	— 2
51,78	1,663 17	52	1,662 93	1,663 01	— 8
51,98	1,663 13	52	1,663 11	01	+ 10
51,65	1,663 35	52	1,662 97	01	— 4
26,09	1,687 47	26	1,687 56	1,687 57	— 1
26,24	1,687 38	26	62	57	+ 5
14,86	1,698 39	15	1,698 25	1,698 35	— 10
14,87	1,698 56	15	43	35	+ 8
14,95	1,698 22	15	1,698 17	1,698 18	— 1
14,95	1,698 23	15	18	18	0
4,90	1,708 31	5	1,708 21	1,708 18	+ 3
4,85	1,708 30	5	15	18	— 3
0,33	1,712 93	0	1,713 25	1,713 23	+ 2
0,25	1,713 00	0	24	23	+ 1
10,12	1,702 95	10	1,703 07	1,703 06	+ 1
10,12	1,702 88	10	00	06	— 6
14,98	1,698 15	15	1,698 13	1,698 03	+ 10
14,97	1,697 97	15	1,697 94	03	— 9

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,698\,892 + 995,097 (15^\circ - t) + 0,880\,690 (15^\circ - t)^2 - 538,2 c_n - 38,4 n' (-713)$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,698 391, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,698\,391 + 995,097 (15^\circ - t) + 0,880\,690 (15^\circ - t)^2$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,063$ ;

$$[e v] = 641 \cdot 10^{-10}.$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-  
Mischung von der Dichte 1,8r.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte $s_{t/4}$	Beob. weniger Rechn. 10 <sup>-5</sup>
		$t$	$s_{t/4}$		
14,10	1,810 50	14	1,810 61	1,810 58	+ 3
14,12	1,810 43	14	56	58	- 2
39,24	1,783 43	39	1,783 70	1,783 67	+ 3
39,25	1,783 32	39	60	67	- 7
50,90	1,771 16	51	1,771 04	1,771 03	+ 1
50,82	1,771 24	51	03	03	0
26,43	1,796 68	26	1,797 16	1,797 12	+ 4
26,38	1,796 72	26	14	12	+ 2
15,22	1,808 69	15	1,808 93	1 808 99	- 6
15,31	1,808 65	15	99	99	0
13,82	1,810 17	14	1,809 97	1,809 94	+ 3
13,83	1,810 10	14	91	94	- 3
4,12	1,820 82	4	1,820 95	1,820 95	0
4,21	1,820 74	4	96	95	+ 1
10,07	1,814 21	10	1,814 29	1,814 28	+ 1
10,07	1,814 18	10	26	28	- 2
15,66	1,808 04	16	1,807 67	1,807 67	0
15,67	1,808 04	16	68	67	+ 1

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,809\,482 + 1\,092,625 (15^\circ - t) + 0,883\,762 (15^\circ - t)^2 \\ - 494,8 c_n - 27,9 n' (-632)$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,809 036, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1\,809\,036 + 1\,092,625 (15^\circ - t) + 0,883\,762 (15^\circ - t)^2$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,035$ ;

$$[ev] = 150 \cdot 10^{-10}.$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-Mischung von der Dichte 1,84.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte $s_{t/4}$	Beob. weniger Rechn. 10 <sup>-5</sup>
		$t$	$s_{t/4}$		
14,88	1,838 21	15	1,838 09	1,838 10	— 1
14,78	1,838 29	15	1,838 06	10	— 4
38,24	1,814 65	38	1,814 91	1,814 85	+ 6
38,16	1,814 68	38	1,814 85	85	0
50,64	1,802 43	51	1,802 03	1,802 02	+ 1
50,69	1,802 30	51	1,801 96	02	— 6
26,10	1,826 64	26	1,826 75	1,826 65	+ 10
26,11	1,826 58	26	1,826 70	65	+ 5
15,42	1,837 38	15	1,837 82	1,837 84	— 2
15,26	1,837 47	15	1,837 74	84	— 10
15,04	1,837 80	15	1,837 84	1,837 84	0
15,04	1,837 80	15	1,837 84	84	0
9,23	1,843 76	9	1,844 00	1,844 04	— 4
9,24	1,843 77	9	1,844 02	04	— 2
0,27	1,853 22	0	1,853 49	1,853 45	+ 4
0,20	1,853 30	0	1,853 50	45	+ 5
4,37	1,848 89	4	1,849 27	1,849 26	+ 1
4,36	1,848 89	4	1,849 26	26	0
15,50	1,837 26	15	1,837 78	1,837 84	— 6
15,41	1,837 43	15	1,837 86	84	+ 2

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1838\,097 + 1028,165 (15^\circ - t) + 0,837555 (15^\circ - t)^2 - 258,1 c_n + 0,3 n' (-255).$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,837 905, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1,837\,905 + 1,028,165 (15^\circ - t) + 0,837\,555 (15^\circ - t)^2.$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000\,055$ ;

$$[vv] = 415 \cdot 10^{-10}.$$

**Bestimmung der thermischen Ausdehnung einer Schwefelsäure-Wasser-  
Mischung von der Dichte 1,84.**

Gegeben waren die Beobachtungen:

$t$	$s_{t/4}$	Beob. auf volle Grade reduziert		Berechnete Dichte	Beob. weniger Rechn. 10-5
		$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/4}$	
13,81	1,842 70	14	1,842 51	1,842 53	- 2
13,78	1,842 74	14	52	53	- 1
30,01	1,826 50	30	1,826 51	1,826 48	+ 3
29,92	1,826 50	30	42	48	- 6
47,42	1,809 62	47	1,810 08	1,810 00	+ 8
47,08	1,810 02	47	11	00	+ 11
53,06	1,804 16	53	1,804 23	1,804 33	- 11
52,67	1,804 65	53	29	33	- 4
36,19	1,820 33	36	1,820 53	1,820 54	- 1
36,34	1,820 21	36	57	54	+ 3
21,55	1,834 80	22	1,834 34	1,834 36	- 2
21,60	1,834 75	22	34	36	- 2
6,79	1,849 82	7	1,849 61	1,849 64	- 3
6,82	1,849 87	7	69	64	+ 5
0,42	1,856 58	0	1,857 00	1,856 94	+ 6
0,30	1,856 61	0	1,856 91	94	- 3
14,52	1,841 85	15	1,841 36	6,841 45	- 9
14,53	1,841 99	15	51	45	+ 6

Die ausgeglichene Formel, welche zur Ermittlung der in der fünften Spalte enthaltenen „berechneten Dichte“ führte, lautet:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1841511 + 1017,413 (15^\circ - t) + 1,065 158 (15^\circ - t)^2 - 83,0 c_n + 6,4 n'.$$

Das Argument für die Glieder der Ausdehnung ist unter Berücksichtigung der Verdunstung: 1,841 470, und es entsteht die allgemein gültige Formel:

$$s_{t/4} \cdot 10^6 = 1841470 + 1017,413 (15^\circ - t) + 1,065 158 (15^\circ - t)^2.$$

Der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung beträgt  $\pm 0,000 065$ ;

$$[vv] = 543 \cdot 10^{-10}.$$

Interessant ist es, die durch Verdunstung entstandene Dichtenänderung, wie sie aus den ausgeglichenen Formeln hervorgeht, einer genaueren Betrachtung zu unterwerfen. Die Größen sind ohne weiteres mit einander zu vergleichen, da die Volumina der einzelnen untersuchten Säuren sehr nahe

einander gleich waren. Ich habe die gesamten Änderungen  $x$  und  $4z$  bzw.  $3z$  für einen Tag graphisch aufgetragen und die folgenden ziemlich glatt verlaufenden Kurven erhalten:

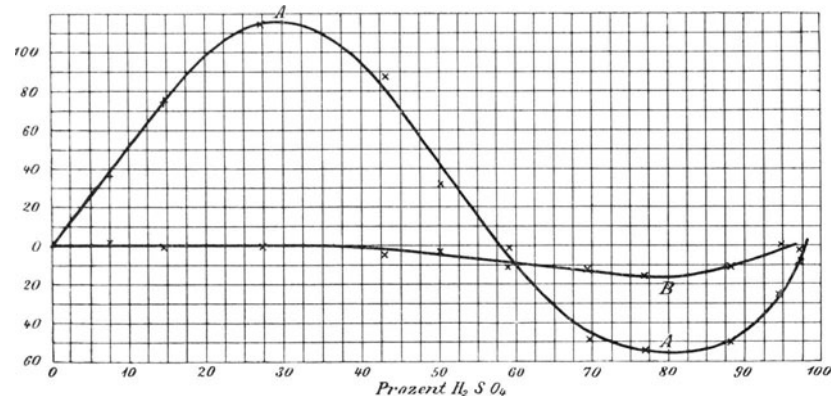


Fig. 7.

Die Kurve A stellt die Verdunstung während der ersten Reihe mit Temperaturen über  $15^\circ$  dar, während die Kurve B die Reihe des zweiten Tages betrifft.

Die Dichtenänderung von Tag zu Tag ist gleichfalls aufgetragen und zwar zu dem Argument: Prozent Schwefelsäure, entnommen aus der vorläufigen Tafel. Bemerkenswert ist bei dieser Kurve folgendes: von 0 ausgehend (bei Wasser ändert sich die Dichte natürlich nicht) steigt sie steil aufwärts bis zum Maximum bei etwa 30%, geht dann wieder abwärts, schneidet bei 55% die Axe, erreicht bei 80% das Minimum, wendet sich wieder aufwärts und

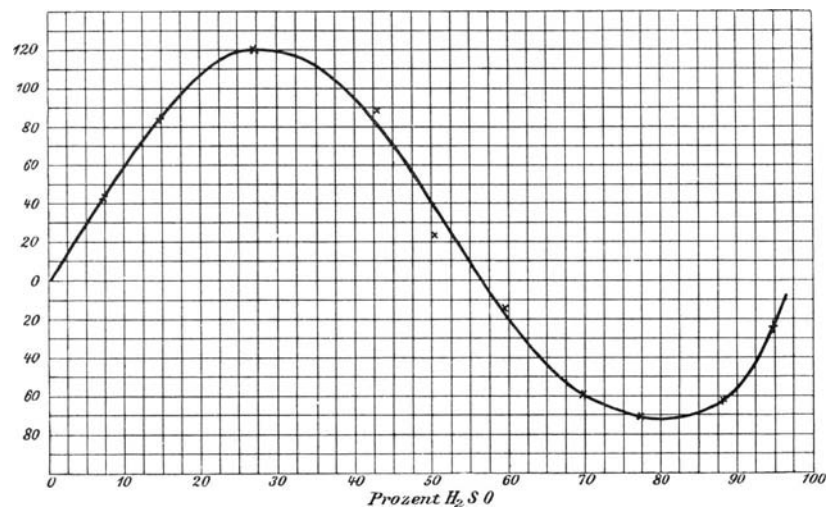


Fig. 8.



schneidet die Axe abermals und zwar bei  $97\frac{1}{2}\%$ . Dieser letzte Punkt bezeichnet aber zugleich das Dichtenmaximum der Schwefelsäure, bei welchem eine relativ große Wasseranziehung oder Änderung des Prozentgehalts eine verschwindend kleine Änderung der Dichte bewirkt. Diesen Punkt haben wir somit auf zwei grundverschiedene Arten gefunden. Daß die Festlegung desselben durch rechnerische Behandlung der Verdunstung nur ungenau ausfallen kann, bedarf kaum der Erwähnung.

Der Konzentrationsgrad, bei welchem weder eine Verdunstung noch eine Anziehung von Wasser stattfindet, war oben (S. 26) zu etwa 40% ermittelt worden, während die Kurve, welche die Dichtenänderung zwischen zwei auf einander folgenden Beobachtungstagen darstellt, etwa 55% angibt. Der Unterschied erklärt sich daraus, daß beide Bestimmungen zu ganz verschiedenen Jahreszeiten, wo die Feuchtigkeit der Luft in dem Beobachtungsraum verschieden war, ausgeführt wurden. Er läßt erkennen, daß der singuläre Punkt mit dem Wassergehalt der Luft und sicherlich auch mit der Temperatur der Flüssigkeit stark variiert.

Da sich die Konzentrationen der Lösungen während der Beobachtungen stetig geändert haben, so ist eine Entscheidung darüber zu treffen, welcher Prozentgehalt, oder welche Dichte als Argument für die durch die Ausgleichung ermittelte thermische Ausdehnung zu nehmen ist. Ich habe das Argument nach folgender Erwägung festgesetzt:

Die ausgeglichene Formel lautet:

$$s_{t/4} = s_{15/4} + \alpha (t - 15) + \beta (t - 15)^2 + x c_n + z n' + y.$$

Für den ersten Tag fällt das letzte Glied, die Verdunstung von Tag zu Tag, natürlich fort. Am ersten Tage ist die mittlere Dichte

$$\sigma'_{15/4} = s_{15/4} + \frac{x}{2},$$

am zweiten Tage

$$\sigma''_{15/4} = s_{15/4} + 2z + y,$$

sodaß als Mittelwert gesetzt werden darf

$$\sigma_{15/4} = s_{15/4} + \frac{1}{4}x + \frac{1}{2}y + z.$$

$\sigma_{15/4}$  stellt dann das Argument für das Ausdehnungsergebnis dar.

Mit Hilfe der abgeleiteten Formel wurde für jede Doppelreihe der Wert  $\sigma_{15/4}$  berechnet und mit Hilfe der Tafel 1 der dazu gehörige Prozentgehalt er-

mittelt. Damit erhält man folgende Zusammenstellung, welche nunmehr lediglich die thermische Ausdehnung der 11 Flüssigkeiten mit den mittleren Argumenten angibt. Dabei ist gesetzt:  $15^\circ - t = \tau$ .

$\% H_2SO_4$	$s_{t/4}$		
7,45	$1,050\ 127$	$+ 333,890 \cdot 10^{-6} \cdot \tau$	$- 2,822\ 71 \cdot 10^{-6} \cdot \tau^2$
14,57	$1,101\ 344$	$+ 486,170$	$- 1,283\ 63$
27,05	$1,198\ 037$	$+ 676,824$	$+ 0,214\ 67$
42,95	$1,332\ 724$	$+ 761,625$	$+ 0,384\ 73$
50,22	$1,401\ 169$	$+ 792,192$	$+ 0,486\ 27$
59,19	$1,493\ 626$	$+ 849,342$	$+ 0,761\ 67$
69,71	$1,611\ 733$	$+ 926,046$	$+ 0,998\ 25$
77,06	$1,698\ 362$	$+ 995,097$	$+ 0,880\ 69$
88,20	$1,809\ 015$	$+ 1092,625$	$+ 0,883\ 76$
94,69	$1,837\ 905$	$+ 1028,165$	$+ 0,837\ 55$
97,25	$1,841\ 475$	$+ 1017,413$	$+ 1,065\ 16$

Zu bemerken ist hierbei folgendes: Die den Dichtenargumenten beigefügten Prozentwerte sind einer vorläufigen Tafel entnommen worden und weichen gegen die endgültige Tafel zuweilen um wenige Hundertstel Prozente ab.

Mit Hilfe der obigen Formeln wurden sodann für jede Flüssigkeit die Dichtenänderungen zwischen 0 und  $15^\circ C.$ , sowie diejenigen zwischen 15 und  $60^\circ C.$  ausgerechnet; es ergab sich folgendes:

$\% H_2SO_4$	$s_{0/4} - s_{15/4}$	$s_{15/4} - s_{60/4}$
7,45	0,004 3282	0,020 6060
14,57	0,007 0037	0,024 4770
27,05	0,010 2007	0,030 0224
42,95	0,011 5109	0,033 4940
50,22	0,011 9923	0,034 6640
59,19	0,012 9115	0,036 6780
69,71	0,014 1153	0,039 6506
77,06	0,015 1246	0,042 9960
88,20	0,016 5882	0,047 3785
94,69	0,015 6109	0,044 5714
97,25	0,015 5009	0,043 6266

Von Wichtigkeit ist der Umstand, daß alle 11 Beobachtungsreihen (abgesehen von der Verdunstung) durch eine Parabel mit dem Argument

„Temperatur“ dargestellt werden. Wenn daher die Ausdehnungszahlen  $s_{0,4} - s_{15,4}$  und  $s_{15,4} - s_{60,4}$  bekannt sind, so lassen sich alle anderen Dichtenänderungen in dem Temperaturbereich zwischen 0 und 60° rechnerisch ableiten.

Die weitere Behandlung der Beobachtungsergebnisse bestand nun darin, die beiden Ausdehnungsreihen  $s_{0,4} - s_{15,4}$  und  $s_{15,4} - s_{60,4}$  in sich auszugleichen. Es war von vornherein klar, daß als Argument nicht die Dichten sondern die Prozentwerte einzuführen sind, da in der Nähe von 97½% ein Dichtenargument die Konzentration nicht eindeutig wiedergibt. Da alle Versuche, die Ausgleichung auf rein rechnerischem Wege durchzuführen, zu einem befriedigenden Resultat nicht führten, so wurde auch hier das graphische Verfahren zu Hilfe genommen.

Die Dichtenänderungen selbst aufzutragen, war mangels eines hinreichend großen Maßstabes nicht tunlich. Es wurde deshalb zunächst eine rohe Näherungsformel gesucht und dann die übrig bleibenden Abweichungen graphisch ausgeglichen. Für die erste Reihe genügte es, näherungsweise zu setzen:

$$A = \overline{s_{0,4} - s_{15,4}} = 0,000\,741 + 0,029\,55 \frac{p}{100} - 0,014\,30 \left(\frac{p}{100}\right)^2.$$

Bei der zweiten Reihe mußte von einer Funktion dritten Grades ausgegangen werden:

$$B = \overline{s_{15,4} - s_{60,4}} = 0,015\,814 + 0,059\,085 \frac{p}{100} - 0,051\,075 \left(\frac{p}{100}\right)^2 + 0,022\,680 \left(\frac{p}{100}\right)^3.$$

Rechnet man für die 11 Prozentargumente die beiden Ausdehnungsbeträge genähert aus, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

$p$	$A \cdot 10^6$	$\Delta A \cdot 10^6$	$B \cdot 10^6$	$\Delta B \cdot 10^6$
7,45	2 864	+ 1464	19 943	+ 663
14,57	4 745	+ 2259	23 412	+ 1065
27,05	7 690	+ 2511	28 511	+ 1511
42,95	10 794	+ 717	33 565	- 71
50,22	11 975	+ 17	35 479	- 815
59,19	13 222	- 310	37 595	- 917
69,71	14 392	- 277	39 866	- 215
77,06	15 022	+ 103	41 396	+ 1600
88,20	15 683	+ 905	43 772	+ 3607
94,69	15 897	- 286	45 191	- 620
97,25	15 947	- 446	45 734	- 2107

Die Werthe  $\Delta A$  und  $\Delta B$  sind die Differenzen gegen die beobachteten Dichtenänderungen; sie wurden mit dem Argument „Prozentgehalt“ graphisch aufgetragen und durch eine zwanglose Kurve ausgeglichen.

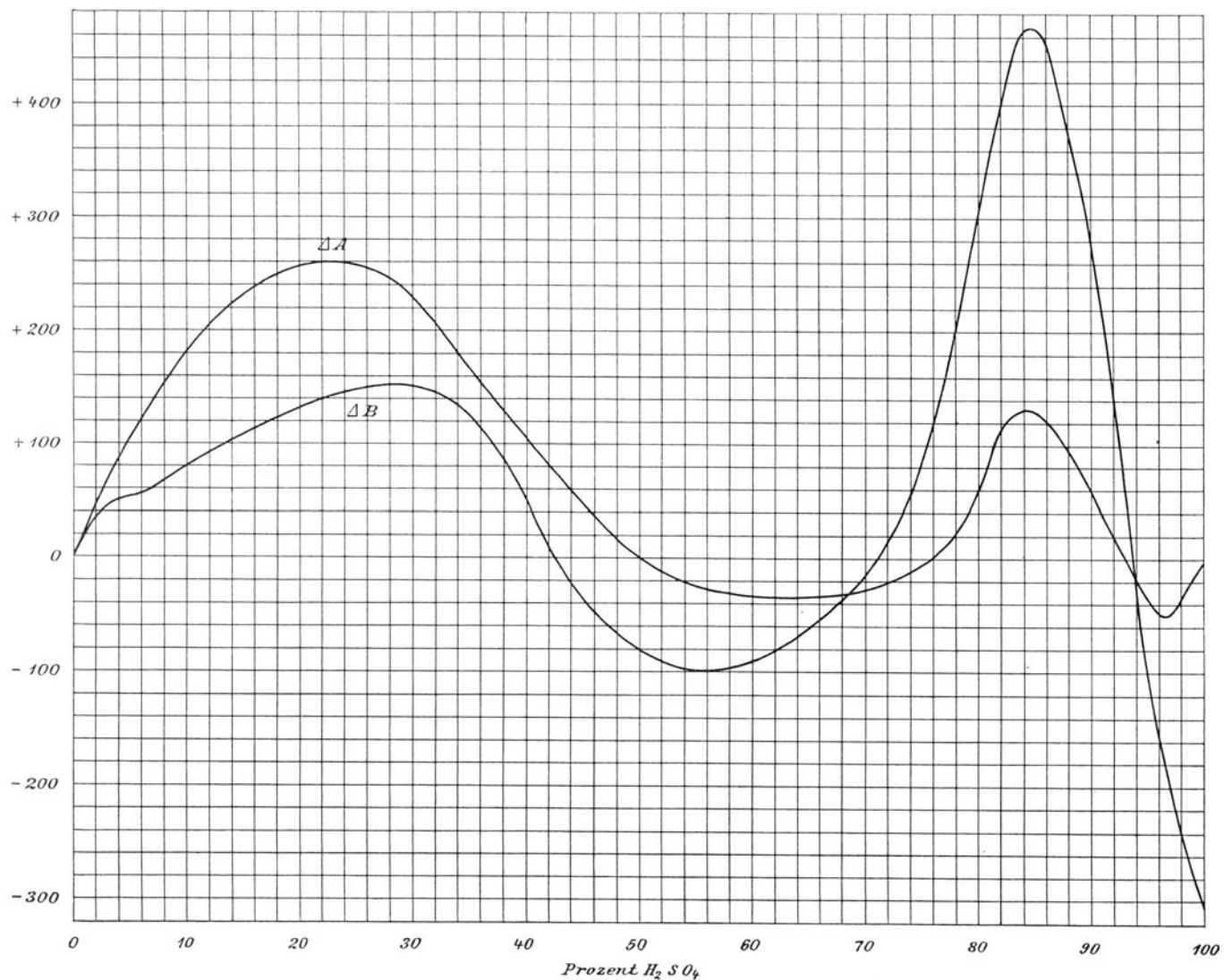


Fig. 9.

Schwierigkeiten stellten sich beim Zeichnen der Kurve in der Nähe von 84% ein, denn es liegen hier Maxima, deren Größe sich auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit angeben läßt. Es blieb daher nichts übrig, als noch eine weitere Aus-

dehnungsbestimmung mit einer Flüssigkeit von etwa 84 0/0 vorzunehmen.\*) Da der bisherige Verlauf der Untersuchung über die Ausdehnung die Annahme rechtfertigt, daß die Dichten dieser Säure durch eine quadratische Funktion mit der Temperatur als Argument darstellbar sind, so konnte die neue Bestimmung auf 3 Temperaturen beschränkt werden. Es ergaben sich folgende Dichten:

$s_{t/4}$	$t$
1,77 975	8,14
1,75 516	30,65
1,73 330	51,54

Hieraus folgt die Interpolationsformel:

$$s_{t/4} \cdot 10^5 = 177\,214 - 110,17 (t - 15) + 0,106 (t - 15)^2$$

und man findet

$$\begin{array}{ll} s_{8/4} = 1,78\,890 & s_{9/15} = 1,79\,045 \\ s_{15/4} = 1,77\,214 & s_{15/15} = 1,77\,368 \\ s_{20/4} = 1,72\,471 & s_{20/15} = 1,72\,621 \end{array}$$

Der zu dieser Flüssigkeit gehörige Prozentgehalt ist nach Tafel 1: 83,72. Mit Hilfe dieser letzten Zahl sind nunmehr die Größen  $A$  und  $B$  zu ermitteln, es ist

$$\begin{aligned} A \cdot 10^6 &= 15\,457 & \text{und } B \cdot 10^6 &= 42\,790 \\ (s_{8/4} - s_{15/4}) \cdot 10^6 &= 16\,760, & (s_{15/4} - s_{20/4}) \cdot 10^6 &= 47\,430 \\ \Delta A \cdot 10^6 &= +1303, & \Delta B \cdot 10^6 &= +4\,640. \end{aligned}$$

Diese Beträge sind der graphischen Darstellung hinzugefügt worden und der Verlauf der Kurven an dem fraglichen Punkte erscheint nunmehr gesichert.

---

\*) Die Flüssigkeit war aus reinster konzentrierter Säure, bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO., durch Zusatz von Wasser hergestellt worden. Über der Flüssigkeit befand sich eine Schicht von Vaselineöl, sodaß sich die Zusammensetzung während des Versuches, bei dem mit den Beobachtungen bei 52° begonnen wurde, nicht änderte. Bei dieser nur drei Temperaturen umfassenden Beobachtungsreihe war kaum eine Einwirkung der Säure auf das Vaselineöl zu bemerken.

## Dichtenänderung zwischen 0° und 15° C. in Einheiten der 5. Dezimale.

$\frac{0}{100}$ $H_2SO_4$	A	Kurve	$s_{0/4} - s_{15/4}$	$\frac{0}{100}$ $H_2SO_4$	A	Kurve	$s_{0/4} - s_{15/4}$
0	74	0	74	50	1194	+ 3	1197
1	104	+ 31	135	51	1209	- 3	1206
2	133	49	182	52	1224	10	1214
3	162	64	226	53	1239	15	1224
4	190	83	273	54	1253	19	1234
5	218	+ 104	322	55	1267	- 12	1245
6	246	123	369	56	1281	25	1256
7	274	139	413	57	1294	27	1267
8	301	155	456	58	1307	30	1277
9	329	168	497	59	1320	31	1289
10	355	+ 181	536	60	1332	- 32	1300
11	382	192	574	61	1344	33	1311
12	408	203	611	62	1356	33	1323
13	434	213	647	63	1368	33	1335
14	460	222	682	64	1380	34	1346
15	485	+ 230	715	65	1391	- 34	1357
16	510	237	747	66	1402	33	1369
17	535	242	777	67	1412	32	1380
18	560	247	807	68	1422	31	1391
19	584	251	836	69	1432	30	1402
20	608	+ 255	864	70	1442	- 27	1415
21	632	257	889	71	1451	23	1428
22	655	259	914	72	1460	20	1440
23	678	259	937	73	1469	16	1453
24	701	258	959	74	1478	11	1467
25	724	+ 256	980	75	1486	- 5	1481
26	746	254	1000	76	1494	+ 1	1495
27	768	251	1019	77	1502	10	1512
28	789	246	1035	78	1509	22	1531
29	811	238	1049	79	1516	38	1554
30	832	+ 229	1061	80	1523	+ 60	1583
31	853	219	1072	81	1529	85	1614
32	873	207	1080	82	1536	112	1648
33	894	194	1088	83	1542	127	1669
34	914	181	1095	84	1547	132	1679
35	933	+ 169	1102	85	1553	+ 129	1682
36	953	156	1109	86	1558	121	1679
37	972	143	1115	87	1563	109	1672
38	991	130	1121	88	1567	95	1662
39	1009	118	1127	89	1571	79	1650
40	1027	+ 106	1133	90	1575	+ 60	1635
41	1045	94	1139	91	1579	40	1619
42	1063	82	1145	92	1582	20	1602
43	1080	71	1151	93	1585	+ 1	1586
44	1098	60	1158	94	1588	- 17	1571
45	1114	+ 49	1163	95	1591	- 34	1557
46	1131	38	1169	96	1593	46	1547
47	1147	28	1175	97	1595	47	1548
48	1163	19	1182	98	1597	37	1560
49	1179	11	1190	99	1598	21	1577
50	1194	+ 3	1197	100	1599	0	1599

## Dichtenänderung zwischen 15° und 60° C. in Einheiten der 5. Dezimale.

$\frac{0}{100}$ $H_2SO_4$	$B$	Kurve	$s_{15/4} - s_{60/4}$	$\frac{0}{100}$ $H_2SO_4$	$B$	Kurve	$s_{15/4} - s_{60/4}$
0	1581	0	1581	50	3542	- 80	3462
1	1640	+ 22	1662	51	3567	87	3480
2	1698	37	1735	52	3592	92	3500
3	1754	47	1801	53	3616	95	3521
4	1810	51	1861	54	3640	97	3543
5	1864	+ 56	1920	55	3663	- 98	3565
6	1918	58	1976	56	3687	98	3589
7	1971	62	2033	57	3710	97	3613
8	2023	69	2092	58	3733	95	3638
9	2073	76	2149	59	3755	92	3663
10	2123	+ 82	2205	60	3778	- 90	3688
11	2173	87	2260	61	3800	86	3714
12	2221	92	2313	62	3822	80	3742
13	2268	98	2366	63	3844	75	3769
14	2315	103	2418	64	3865	68	3797
15	2360	+ 109	2469	65	3887	- 62	3825
16	2405	113	2518	66	3908	54	3854
17	2449	118	2567	67	3930	47	3883
18	2493	122	2615	68	3951	38	3913
19	2535	127	2662	69	3972	28	3944
20	2577	+ 131	2708	70	3993	- 17	3976
21	2618	135	2753	71	4014	- 2	4012
22	2658	139	2797	72	4034	+ 14	4048
23	2698	141	2839	73	4055	33	4088
24	2737	145	2882	74	4076	56	4132
25	2775	+ 147	2922	75	4097	+ 81	4178
26	2812	150	2962	76	4117	113	4230
27	2849	151	3000	77	4138	153	4291
28	2885	152	3037	78	4159	204	4363
29	2921	152	3073	79	4180	250	4430
30	2956	+ 151	3107	80	4201	+ 300	4501
31	2990	149	3139	81	4222	349	4571
32	3023	146	3169	82	4243	398	4641
33	3057	140	3197	83	4264	437	4701
34	3089	134	3223	84	4285	464	4749
35	3121	+ 125	3246	85	4306	+ 468	4774
36	3152	115	3267	86	4328	454	4782
37	3183	103	3286	87	4349	416	4765
38	3214	89	3303	88	4371	375	4746
39	3243	73	3316	89	4393	333	4726
40	3273	+ 52	3325	90	4415	+ 287	4702
41	3302	32	3334	91	4438	228	4666
42	3330	+ 11	3341	92	4460	154	4614
43	3358	- 7	3351	93	4483	+ 70	4553
44	3386	22	3364	94	4506	- 16	4490
45	3413	- 36	3377	95	4530	- 89	4441
46	3439	48	3391	96	4553	149	4404
47	3466	58	3408	97	4577	200	4377
48	3492	66	3426	98	4601	242	4359
49	3517	73	3444	99	4626	278	4348
50	3542	- 80	3462	100	4650	- 305	4345

Die vorstehenden Tafeln erhalten für jedes Prozent die aus den Näherungsformeln resultierenden Dichtenänderungen zwischen  $0^\circ$  und  $15^\circ$  bzw.  $15^\circ$  und  $60^\circ$ , ferner die durch Ablesung der Kurvenordinaten sich ergebenden Werte  $\Delta A$  und  $\Delta B$  und endlich die Summen der entsprechenden Beträge als definitiv ausgeglichene Dichtenänderungen. Zu bemerken ist dabei, daß nur für Säuren von 8 bis 100% Monohydrat die Dichtenänderung mit der Temperatur durch eine Funktion zweiten Grades darstellbar ist, so daß die korrigierten Ausdehnungsbeträge  $A$  und  $B$  nur in diesem Konzentrationsintervall die Dichtenänderung innerhalb des Temperaturbereichs von  $0$  bis  $60^\circ$  für jede Wärmeänderung hinreichend sicher darstellen.

Setzt man

$$\alpha = s_0 - s_{15}$$

$$\beta = s_{15} - s_{60}$$

und

$$s_t = s_{15} + \varepsilon_1(15 - t) + \varepsilon_2(15 - t)^2,$$

so ergibt sich:

$$\varepsilon_1 = \frac{9\alpha + \beta}{180}, \quad \varepsilon_2 = \frac{3\alpha - \beta}{2700},$$

und es läßt sich für jeden Prozentgehalt zwischen 8 und 100 die thermische Dichtenänderung gegen  $15^\circ$  aus der Formel berechnen:

$$s_t - s_{15} = \frac{9\alpha + \beta}{180} (15 - t) + \frac{3\alpha - \beta}{2700} (15 - t)^2.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung sind für jedes Prozent von 8 bis 100 die Dichtenänderungen von  $5$  zu  $5^\circ$  in dem Intervall  $0$  bis  $60^\circ$  ermittelt und die Zwischenwerte durch Interpolation ausgerechnet.



Tabelle der Werte  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ .

Einheit: 6. Dezimale.

$\frac{0}{0}$ $H_2SO_4$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\frac{0}{0}$ $H_2SO_4$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
			50	791	+ 0,5
			51	796	0,5
			52	801	0,5
			53	807	0,6
			54	814	+ 0,6
			55	820	+ 0,6
			56	827	0,7
			57	834	0,7
			58	841	0,7
			59	848	+ 0,8
			60	855	+ 0,8
			61	862	0,8
			62	869	0,8
			63	876	0,9
			64	884	+ 0,9
			65	891	+ 0,9
			66	899	0,9
			67	906	1,0
			68	913	1,0
			69	920	+ 1,0
			70	928	+ 1,0
			71	936	1,0
			72	945	1,0
			73	954	1,0
			74	963	+ 1,0
			75	972	+ 1,0
			76	982	0,9
			77	994	0,9
			78	1008	0,9
			79	1023	+ 0,9
			80	1042	+ 0,9
			81	1061	1,0
			82	1082	1,1
			83	1096	1,1
			84	1103	+ 1,0
			85	1106	+ 1,0
			86	1105	0,9
			87	1101	0,9
			88	1095	0,9
			89	1088	+ 0,8
			90	1079	+ 0,8
			91	1068	0,7
			92	1057	0,7
			93	1046	0,8
			94	1035	+ 0,8
			95	1025	+ 0,9
			96	1018	0,9
			97	1017	1,0
			98	1022	1,2
			99	1030	+ 1,4
			100	1041	+ 1,7
8	344	- 2,7			
9	368	- 2,4			
10	390	- 2,2			
11	408	2,0			
12	434	1,8			
13	455	1,6			
14	475	1,4			
15	495	- 1,2			
16	513	1,0			
17	531	0,9			
18	549	0,7			
19	565	0,6			
20	582	- 0,4			
21	597	0,3			
22	612	0,2			
23	626	- 0,1			
24	640	0,0			
25	653	+ 0,1			
26	665	0,1			
27	676	0,2			
28	686	0,2			
29	695	+ 0,3			
30	703	+ 0,3			
31	710	0,3			
32	716	0,3			
33	722	0,2			
34	727	+ 0,2			
35	732	+ 0,2			
36	736	0,2			
37	740	0,2			
38	744	0,2			
39	748	+ 0,3			
40	751	+ 0,3			
41	755	0,3			
42	758	0,4			
43	762	0,4			
44	766	+ 0,4			
45	770	+ 0,4			
46	773	0,4			
47	777	0,4			
48	781	0,4			
49	785	+ 0,5			
50	791	+ 0,5			

Einige Ausdehnungsbestimmungen mit 99 $\frac{1}{2}$ % Säure lassen einen Vergleich der berechneten mit den beobachteten Zahlen zu. Da bei diesen Versuchen die Erwärmung nur bis 30° ausgedehnt wurde, so konnte die Lösung mit Vaselineöl bedeckt untersucht werden,

Aus der Tafel der Werte  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  folgt für 99 $\frac{1}{2}$ % die Ausdehnungsgleichung  $s'_t = s_{15} - 0,001035 (t - 15) + 0,0000015 (t - 15)^2$ . (Einheit: Wasserdichte bei 4°.) Doch würde in diesem Falle auch eine lineare Gleichung die Beobachtungen hinreichend genau darstellen. In der Spalte  $s''_t$  (ber.) finden sich die Werte verzeichnet, welche nach der Gleichung

$$s''_t = s''_{15} - 0,001019 (t - 15^\circ)$$

berechnet sind, wobei

$$s''_{15} = 1,83773$$

angenommen ist,

$t$	$s_t$ beobachtet	$s'_t$ berechnet	Differenz	$s''_t$ berechnet	Differenz
10,90 °	1,84198	1,84190	+ 8	1,84191	- 1
16,79 °	1,83587	1,83589	- 2	1,83591	- 2
16,80 °	1,83585	1,83588	- 3	1,83590	+ 2
23,68 °	1,82889	1,82887	+ 2	1,82889	- 2
29,75 °	1,82274	1,82279	- 5	1,82271	+ 8

Besondere Schwierigkeiten verursachten die schwachen Säuren von 0 bis 8% durch die Anomalien der Wasserausdehnung, deren Einfluß mit zunehmender Konzentration ziemlich schnell abnimmt und bei 8% schon auf einen Betrag herabgesunken ist, welcher den zu erwartenden Beobachtungsfehler nicht erreicht. Da es sich bald zeigte, daß eine rechnerische Behandlung zur Ermittlung der Dichtenänderungen dieser wasserreichen Mischungen nicht genügende Sicherheit bot, so wurden vier Flüssigkeiten von 1, 2, 3 und 4% auf ihre Ausdehnung nachträglich untersucht. Es geschah dies unter Anwendung einer dünnen Vaselineölschicht, welche die Verdunstung vollständig verhinderte und andererseits auch bei hohen Temperaturen von den Säuren nicht angegriffen wurde. Eine eingehendere Beschreibung dieser Versuche erscheint überflüssig, da sie im übrigen genau in der S. 54 dargestellten Art ausgeführt sind. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Schwefelsäure von 1,003 %  $H_2SO_4$ .

Gegeben waren die Beobachtungen:

Temp. $t$	Dichte $s_{t/4}$
2,87	1,00741
2,44	741
2,12	742
2,23	743
2,55	743
14,75	1,00615
14,73	618
14,70	620
14,66	620
24,62	1,00388
24,56	389
24,54	392
24,58	393
34,76	1,00065
34,84	060
34,56	071
34,74	066
45,95	0,99617
46,23	603

Vereinigt man die zu einer Temperaturgruppe gehörigen Dichten zu Mittelwerten, so ergibt sich:

$t$	$s_{t/4}$	$\bar{s}_{t/4}$	$(s - \bar{s}) 10^5$
2,44	1,00742	1,00743	- 1
14,71	1,00618	1,00606	+ 12
24,57 <sub>5</sub>	1,00391	1,00393	- 2
34,72 <sub>5</sub>	1,00065	1,00077	- 12
46,09	0,99610	0,99608	+ 2

Diese Dichten lassen sich näherungsweise durch folgende Parabel darstellen:

$$\bar{s}_{t/4} \cdot 10^5 = 100754 - 3,11 t - 0,472 t^2,$$

jedoch zeigen die übrig bleibenden Differenzen  $s - \bar{s}$  ganz deutlich einen den Einfluß der Wasser-

Ausdehnungsanomalie darstellende Wellenlinie. Trotzdem wird die aus der Formel abgeleitete Differentialgleichung:

$$\frac{ds}{dt} \cdot 10^5 = - 3,11 - 0,944 t$$

zur Reduktion von Dichten auf benachbarte Temperaturen Anwendung finden dürfen. Man erhält:

$$s_{15,4} = s_{14,71/4} - 0,29 \cdot 0,00017 = 1,00613$$

Aus der Tafel 1 findet man für  $s_{15,4}$  den dazu gehörigen Prozentgehalt 1,003.

Für die runden Temperaturgrade 0, 15, 25, 35, 45 ergibt sich mit Hilfe der Differentialformel:

$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/15}$
0	1,00752	1,00839
15	1,00613	1,00700
25	1,00380	1,00467
35	1,00055	1,00142
45	0,99660	0,99746

2. Schwefelsäure von 2,042 %  $H_2SO_4$ .

Gegeben waren die Beobachtungen:

Temp. $t$	Dichte $s_{t/4}$
2,57	1,01490
2,56	491
2,99	496
2,59	496
15,09	1,01317
15,16	316
14,93	326
14,92	327
24,81	1,01069
24,82	071
25,18	061
25,21	062
34,94	1,00724
34,98	722
35,08	724
35,21	718
45,47	1,00299
45,33	305

Durch Mittelbildung in den Temperaturgruppen ergibt sich:

$t$	$s_{t/4}$	$\bar{s}_{t/4}$	$(s - \bar{s}) 10^5$
2,68	1,01493	1,01493	0
15,02 <sub>5</sub>	1,01321	1,01310	+ 11
25,00 <sub>5</sub>	1,01066	1,01067	- 1
35,05	1,00722	1,00735	- 13
45,40	1,00302	1,00302	0

Eine Näherungsformel zur Darstellung dieser Dichten als Funktionen der Temperatur lautet:

$$\bar{s}_{t/4} \cdot 10^5 = 101516 - 7,25t - 0,429t^2.$$

Die aus dieser Formel folgenden Werte sind oben eingetragen, ebenso die Differenzen derselben gegen die beobachteten Zahlen. Die Abweichungen stellen dieselbe Wellenlinie dar, welche sich bei der einprozentigen Flüssigkeit ergab. Mit Hilfe der Differentialformel:

$$\frac{ds}{dt} \cdot 10^5 = -7,25 - 0,858t$$

werden die beobachteten Dichten auf runde Temperaturgrade reduziert und man findet:

$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/15}$
0	1,01516	1,01604
15	1,01321	1,01409
25	1,01066	1,01154
35	1,00724	1,00811
45	1,00320	1,00407.

Aus der Prozenttafel 1 ergibt sich für das ermittelte  $s_{15/4}$  der Wert

$$p = 2,042.$$

3. Schwefelsäure von 3,124 %  $H_2SO_4$ .

Gegeben waren die Beobachtungen:

Temp. $t$	Dichte $s_{t/4}$
0,44	1,02280
0,40	278
14,77	1,02055
14,83	053
17,12	1,02001
17,05	000
24,27	1,01792
24,23	793
33,11	1,01482
33,11	485
43,37	1,01058
43,25	062
53,96	1,00561
53,99	554

Durch Mittelbildung der zusammengehörigen Werte ergibt sich:

$t$	$s_{t/4}$	$\bar{s}_{t/4}$	$(s - \bar{s}) \cdot 10^5$
0,42	1,02279	1,02278	+ 1
14,80	1,02054	1,02038	+ 16
17,08	1,02000	1,01985	+ 15
24,25	1,01792	1,01791	+ 1
33,11	1,01483	1,01496	- 13
43,31	1,01060	1,01080	- 20
53,98	1,00557	1,00557	0

Als Näherungsformel zur Berechnung der Größen  $\bar{s}_{t/4}$  diene die Gleichung:

$$\bar{s}_{t/4} \cdot 10^5 = 102283 - 10,72 t - 0,394 t^2.$$

Die übrig bleibenden Differenzen zeigen wiederum die bei den vorigen Flüssigkeiten beobachtete Welle. Daß ihre Amplitude hier erheblich größer erscheint, liegt offenbar daran, daß die Schlußtemperatur in dem vorliegenden Falle um etwa  $9^\circ$  höher ist. Mit Hilfe der Differentialformel:

$$\frac{ds}{dt} \cdot 10^5 = 10,72 - 0,788 t$$

ergeben sich im Anschluß an die beobachteten Werte die folgenden Dichten:

$t$	$s_t$	$s_{t/16}$
0	1,02283	1,02372
15	{ 1,02050	1,02139
	{ 1,02048	0,02137
25	1,01770	1,01858
35	1,01412	1,01500
45	1,00983	1,01071
55	1,00503	1,00590.

Aus  $s_{16/4}$  findet man mit Hilfe der Prozenttafel 1

$$p = 3,124.$$

4. Schwefelsäure von 4,050 %  $H_2SO_4$ .

Gegeben waren die Beobachtungen:

Temp. $t$	Dichte $s_{t/4}$
0,41	1,02947
0,26	947
16,05	1,02647
16,08	645
25,26	1,02364
25,28	363
35,47	1,01980
35,47	980
45,95	1,01519
46,19	509
57,38	1,00954
57,33	954

Die Mittelwerte sind folgende:

$t$	$s_{t/4}$	$\bar{s}_{t/4}$	$(s - \bar{s}) 10^5$
0,33	1,02947	1,02944	+ 3
16,06	1,02646	1,02628	+ 18
25,27	1,02363	1,02360	+ 3
35,47	1,01980	1,01993	- 13
46,07	1,01514	1,01531	- 17
57,35	1,00954	1,00951	+ 3

Als Näherungsformel zur Berechnung der Größen  $\bar{s}_{t/4}$  diene die Gleichung:

$$\bar{s}_{t/4} \cdot 10^5 = 102949 - 14,20 t - 0,360 t^2.$$

Mit Hilfe der Differentialformel:

$$\frac{ds}{dt} \cdot 10^5 = -14,20 - 0,720 t$$

ergab sich die an die beobachteten Dichten zum Übergang auf runde Temperaturgrade anzubringende Reduktion und man fand:

$t$	$s_{t/4}$	$s_{t/15}$
0	1,02952	1,03041
15	1,02673	1,02762
25	1,02372	1,02461
35	1,01999	1,02087
45	1,01564	1,01652
55	1,01083	1,01171.

Die Prozenttafel 1 liefert für den Wert  $s_{15/4} = 1,02673$  die zugehörige Prozentzahl

$$p = 4,050.$$

Die für die vier Flüssigkeiten ermittelten Dichten  $s_{t/15}$  sollen nunmehr auf die vollen Prozentzahlen umgerechnet werden; wir stellen zunächst die bisherigen Ergebnisse tabellarisch zusammen:

Dichte	0%	$\frac{\Delta s}{\Delta p}$	1,003%	$\frac{\Delta s}{\Delta p}$	2,042%	$\frac{\Delta s}{\Delta p}$	3,124%	$\frac{\Delta s}{\Delta p}$	4,050%
$s_{0/15}$	1,00074	763	1,00839	736	1,01604	710	1,02372	722	1,03041
$s_{5/15}$	1,00087	729	(1,00818)	714	(1,01556)	697	(1,02313)	704	(1,02964)
$s_{15/15}$	1,00000	698	1,00700	682	1,01409	675	1,02139	673	1,02762
$s_{25/15}$	0,99794	671	1,00467	661	1,01154	651	1,01858	651	1,02461
$s_{35/15}$	0,99493	647	1,00142	644	1,00811	637	1,01500	634	1,02087
$s_{45/15}$	0,99111	633	0,99746	636	1,00407	614	1,01071	627	1,01652
$s_{55/15}$	0,98663						1,00590	627	1,01171

Die Interpolation auf die ganzen Prozente liefert die folgende Tabelle:

Dichte	0%	Diff.	1%	Diff.	2%	Diff.	3%	Diff.	4%
$s_{0/15}$	1,00074	763	1,00837	737	1,01574	709	1,02283	723	1,03006
$s_{5/15}$	1,00087	729	1,00816	714	1,01530	697	1,02227	704	1,02931
$s_{15/15}$	1,00000	698	1,00698	682	1,01380	675	1,02055	673	1,02728
$s_{25/15}$	0,99794	671	1,00465	661	1,01126	651	1,01777	651	1,02428
$s_{35/15}$	0,99493	647	1,00140	644	1,00784	637	1,01421	634	1,02055
$s_{45/15}$	0,99111	633	0,99744	637	1,00381	613	1,00994	627	1,01621
$s_{55/15}$	0,98663						1,00514	626	1,01140

Diese Werte sind ev. mit geringen Änderungen der letzten Dezimalen zugleich mit den Ergebnissen der anderen Ausdehnungsbestimmungen der auf S. 131 bis 148 gegebenen Dichtentafel 8 zugrunde gelegt worden.

Durch Formeln ist diese Verwertung nicht erfolgt, es wurde vielmehr der graphische Weg als der sicherere und einfachere benutzt. Hierbei ist das

Dichtenmaximum so angenommen worden, wie es aus den Beobachtungen von Despretz<sup>1)</sup> bzw. de Coppet<sup>2)</sup> folgt:

g Säure auf 100 g Wasser	Dichtenmaximum	Gefrierpunkt
0,62	+ 2,18°	— 0,21°
1,24	+ 0,60	— 0,44
2,47	— 1,92	— 1,09
3,71	— 5,02	— 1,39
7,43	— 13,72	— 2,75

Die spezifischen Gewichte des Wassers in dem Temperaturbereiche von 40 bis 60° sind einer auf der Normal-Eichungs-Kommission gebräuchlichen Tafel entnommen, deren Zahlen aus Mittelwerten der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Dichten bestehen.

Dabei sind die an die Wasserzahlen der Reichsanstalt unmittelbar anschließenden Dichten um wenige Einheiten der 5. Dezimale geändert worden, damit beide Reihen stetig in einander übergehen. Die Dichtentafel (Tafel 8) gibt für jedes Prozent und jeden Wärmegrad von 0 bis 60 die zugehörige Dichte, bezogen auf die Wasserdichte bei 15° als Einheit, und zwar auf Einheiten der fünften Dezimale. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die letzte Dezimalstelle eine Rechenzahl ist und keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit machen soll. Dennoch schien es zweckmäßig, sie mitzunehmen, umso mehr, als die Tafelwerte im allgemeinen durch Interpolation in beiden Richtungen entnommen werden und die Abkürzung der Dichtenzahl auf vier Dezimalen dann nach der Interpolation erfolgen kann. Um eine generelle Kontrolle für die Richtigkeit der Tafel zu gewinnen, wurden die bei Ausdehnungsbestimmungen ermittelten Dichten auf die nächstliegenden ganzen Temperaturgrade reduziert, von der Verdunstung befreit und auf die Dichte des Wassers bei 15° umgerechnet. Zu diesen Dichten sind dann aus der Tafel 8 die zugehörigen Prozentzahlen durch Interpolation unter Berücksichtigung der zweiten Differenzen entnommen worden. Die folgende Zusammenstellung läßt erkennen, daß überall eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung der ermittelten Prozentzahlen vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (2), 70 75, 1839.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Vaudoise 29, 30 1893. Ann. Chim. Phys. (7), 3, 246, 1894.



Temp. <i>t</i>	Dichte $s_{t/15}$ wegen Ver- dunstung korr.	Prozent- gehalt aus Tafel 8	Temp. <i>t</i>	Dichte $s_{t/15}$ wegen Ver- dunstung korr.	Prozent- gehalt aus Tafel 8	Temp. <i>t</i>	Dichte $s_{t/15}$ wegen Ver- dunstung korr.	Prozent- gehalt aus Tafel 8	Temp. <i>t</i>	Dichte $s_{t/15}$ wegen Ver- dunstung korr.	Prozent- gehalt aus Tafel 8
15	1,83970	94,68	15	1,70037	77,11	14	1,40297	50,20	15	110,168	14,49
15	83967	67	15	70038	11	14	40297	20	15	10171	49.
38	81654	71	5	71045	11	38	38427	20.	5	10646	50
38	81648	68	5	71039	10.	38	38426	20.	5	10646	50
51	80374.	68	0	71553	11	51	37421	19.	0	10869	49.
51	80367.	65	0	71552	11	51	37433	20.	0	10869	49.
26	82859	72.	10	70539	11	25	39441	21	10	10411	49.
26	82854	70.	10	70532	10	25	39431	20	10	10411	49.
15	83969	68	15	70048	12	15	40217	20	15	10169	49
15	83961	65	15	70029	10	15	40219	20	15	10169	49
15	1,83970.	94,68.	14	1,61450	69,73	15	1,40219	50,20	14	1,19886	26,94
15	83970.	67	15	61360	75	15	40219	20	14	19887	94
9	84586.	67	38	59294.	76	5	41017.	20	38	18272	94
9	84588.	68	39	59180.	74	5	41020.	20.	38	18279	95
0	85536.	70	51	58153	75	0	41424.	21	50	17468	93.
0	85537.	71	52	58064	75	0	41422.	20.	50	17473	94
4	85114	71	51	58151	75	10	40616	20	50	17480	94.
4	85113	70.	27	60264	75	10	40615	20	26	19074	94
15	83964	66	27	60267	75.	15	40221	20.	25	19142	94
15	83972	62	15	61355	74.	15	40219	20	15	16823	94.
			15	61357	74.				15	19824	95
14	1,81219	88,27.	14	1,61450	69,74.	14	1,05113	7,42	15	1,19819	26,94
14	81214	27	14	61450	74.	14	05112	42	15	19821	94.
39	78536	27.	5	62299	75	38	04154	40	5	20501	94.
39	78526	26	5	62297	75	39	04106	40	5	20501	94.
51	77285	27	0	62773	75	51	03512	40.	0	20838	94
51	77284	27	0	62773	75	52	03465	41.	0	20840	94.
26	79918	28	10	61826	75	25	04709	40.	10	20157	94
26	70916	27	10	61826	75	25	04708	40	10	20160	94.
15	81100	26	16	61264	75	15	05077.	41.	15	19820	94.
15	81106	27	16	61267	75	15	05078.	42	15	19822	94.
14	1,81218	88,27.	15	1,49504	59,20	15	1,05077.	7,41.	14	1,33396	42,87
14	81212	26.	15	49504	20	15	05074.	41	14	33398	87.
4	82320	27	38	47584	19	5	05377	41.	38	31596	88
4	82321	27.	38	47589	19.	5	05379	42	39	31517	88
10	81656	27	50	46618	19	0	05500	40.	51	30624	87
10	81653	27	51	46544	20	0	05499	40.	50	30709	88
16	80997	27	27	48500	20	10	05235	41.	26	32487	87
16	80998	27	27	48500	20	10	05235	41.	26	32488	87.
			15	49498	19	15	05075	41	14	33406	88.
			15	49495	19	15	05076	41.	14	33401	88
14	1,70136	77,10.	15	1,49501	59,19.	15	1,10169	14,49	14	1,33397	42,87.
14	70138	11	15	49501	19.	15	10169	49	14	33398	87.
38	67798	11	5	50358	19	38	08978	48.	5	34092	89
38	67792	10.	5	50366	20	38	08983	49	5	34092	89
52	66465	10	0	50798	20	50	08305	47.	0	34477	88
52	66483	11.	0	50798	20	50	08306	48.	0	34475	88
52	66469	10	10	49929	19.	50	08318	50	9	33780	88
26	68952	11	10	49927	19	16	10122	52.	9	33784	88
26	68958	11	15	49503	19.	16	10122	49.	14	33402	88
15	70028	10	15	49503	19.	16	10120	49	14	33402	88
15	70046	11									

Ein Punkt hinter einer Zahl bedeutet, daß in der nächsten Dezimalstelle eine 5 steht.

## DRITTER TEIL.

## Die Hydrattheorie im Verhältnis zu den vorliegenden Beobachtungen.

Wir können diese Untersuchungen nicht abschließen, ohne auf die von Mendeleeff und Pickering aufgestellten Hypothesen über die Bedeutung der Unstetigkeitspunkte im Verlauf der die Dichten von Schwefelsäure-Wassermischungen darstellenden Funktion näher einzugehen.

### Die Mendeleeffsche Hydrattheorie.

Mendeleeff\*) kommt auf Grund der Diskussion eines umfangreichen aus der Litteratur zusammengetragenen Beobachtungsmaterials zu dem Schluß, daß der Wert des Differentialquotienten  $\frac{ds}{dt}$  eine lineare Funktion der Konzentration  $p$  ist, aber an einigen Punkten, die mit gewissen Hydraten zusammenfallen, Unstetigkeiten erleidet. Die erste Unterbrechung der Kontinuität entspricht dem Monohydrat selbst, die zweite dem Dihydrat  $H_4SO_5$ , die dritte dem Trihydrat  $H_6SO_6$ , die vierte kommt wahrscheinlich dem Hydrat  $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$  zu, und endlich die fünfte, nur unsicher festgelegte, der Zusammensetzung  $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$ . Diese fünf Konzentrationen gehören zu folgenden Prozentstärken:

$$100,00; 84,48; 73,13; 47,57; 3,50 \% H_2SO_4$$

---

\*) ZS. phys. Chem. 1. 275. 1887. Lösungen S. 201 ff. Ber. Chem. Ges. 19, 380. 1886. Er weist nach, daß andere Funktionen, wie sie Ure (logarithmisch) Langberg (Potenzreihe 4. Grades), Thomsen (Funktionen mit gebrochenen Exponenten) angenommen haben, den Verlauf im ganzen Intervall nicht darstellen können. Die der Mendeleeff'schen ähnlichste Zerlegung hat bereits auf Grund der Parkes-Ureschen Beobachtungen Langberg (Pogg. Ann. 60, 56, 1843) angegeben. Bis auf 0,001 der Dichte genau lassen sich alle Beobachtungen zwischen 0% und 57% sowohl nach der Langberg'schen Potenzreihe mit 4 Gliedern, als nach der von Ure aufgestellten logarithmischen Formel mit einer Konstanten darstellen. Über 57% hinaus versagen diese Formeln. Einen Hauptknickpunkt bei 81½% hat bereits Langberg mit der Bildung des Hydrats  $H_2SO_4 + H_2O$  in Verbindung gebracht. Ure hat selbst schon gefunden (Quaterl. J. Science 4, 126. 1818), daß die Abweichung 0,003 betragen könne.

Mendeleeff gelangt dann zu folgenden Gleichungen, indem er die auf Wasser größter Dichte bezogenen spezifischen Gewichte bei 0° stets in Einheiten der vierten Dezimale angibt:

$$\text{I. } \frac{ds}{dp} = 76,51 - 2,650 p, \text{ für } 0 < p < 3,50$$

$$\text{II. } \frac{ds}{dp} = 71,16 + 0,407 p, \text{ für } 3,50 < p < 47,57$$

$$\text{III. } \frac{ds}{dp} = 61,90 + 0,796 p, \text{ für } 47,57 < p < 73,13$$

$$\text{IV. } \frac{ds}{dp} = 326,65 - 2,705 p, \text{ für } 73,13 < p < 84,48$$

$$\text{V. } \frac{ds}{dp} = 728,755 - 7,492 p, \text{ für } 84,48 < p < 100,00$$

Für die Dichten selbst findet er die nachstehenden Gleichungen\*)

$$\text{I. } s_{0,4} = 9998,7 + 76,51 p - 1,325 p^2,$$

$$\text{II. } s_{0,4} = 9998,7 + 71,16 p + 0,2035 p^2,$$

$$\text{III. } s_{0,4} = 9998,7 + 61,908 p + 0,3980 p^2,$$

$$\text{IV. } s_{0,4} = 326,65 p - 1,3525 p^2,$$

$$\text{V. } s_{0,4} = 18528 + 20,445 (100 - p) - 3,746 (100 - p)^2$$

Die in den drei ersten Gleichungen auftretende Konstante 9998,7 ist dabei die Dichte des Wassers bei 0°.

Wenn die Hydrattheorie in der von Mendeleeff aufgestellten Form genügend streng wäre, dann hätte man sofort eine analytische Form zur Darstellung der Beobachtungen und könnte den Konstanten durch Ausgleichung ihren günstigsten Wert zuerteilen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß an den Unstetigkeitspunkten selbst die aus zwei zugehörigen Formeln folgenden Dichten übereinstimmen müßten. Es zeigt sich jedoch sofort, daß auf diese Weise ein zufriedenstellendes Ergebnis nicht zu erlangen ist. Ich habe unter Zugrundelegung der in der Tafel 8 gegebenen Daten Formeln

---

\*) Gegen diese Teilung in 5 Parabeln hat sich A. Heritsch erklärt. (Verhdl. Phys. Abt. Kaiserl. Gesell. Freunde Naturw. Charkow 3 (1) 18, 1890. Fortschr. Phys. 90, 1, 459). Doch ist auch die von diesem Forscher vorgeschlagene Darstellung mit Zerlegung in 3 Teile nicht geeignet, die Beobachtungen richtig wiederzugeben.

$\frac{0}{100} H_2SO_4$	$s_{0/4}$ Rech.	Differenzen- reihe	$s_{0/4}$ Tafelwert	Differenzen- reihe	$\Delta s_{0/4}$ Rech.-Tafel 5. Dez.	$\Delta s_{0/4}$ Rech.-Tafel 0/0
0	0,99987		0,99987		0	0,00
2	1,01477	+ 0,01490	1,01475	+ 0,01488	+ 2	0,00
		1409		1436		
4	1,02886		1,02911		- 25	- 0,04
6	1,04360	+ 0,01474	1,04370	1459	- 10	- 0,01
8	1,05850	1490	1,05850	1480	0	0,00
10	1,07357	1507	1,07346	1496	+ 11	+ 0,01
12	1,08880	1523	1,08860	1514	+ 20	+ 0,03
14	1,10420	1540	1,10392	1532	+ 28	+ 0,04
16	1,11976	1556	1,11943	1551	+ 33	+ 0,04
18	1,13548	1572	1,13512	1569	+ 36	+ 0,05
20	1,15137	1589	1,15099	1587	+ 38	+ 0,05
22	1,16742	1605	1,16702	1603	+ 40	+ 0,05
24	1,18364	1622	1,18321	1619	+ 43	+ 0,05
26	1,20002	1638	1,19957	1636	+ 45	+ 0,06
28	1,21656	1654	1,21604	1647	+ 52	+ 0,06
30	1,23327	1671	1,23263	1659	+ 64	+ 0,08
32	1,25014	1687	1,24930	1667	+ 84	+ 0,10
34	1,26718	1704	1,26613	1683	+ 105	+ 0,12
36	1,28438	1720	1,28313	1700	+ 125	+ 0,15
38	1,30174	1736	1,30036	1723	+ 138	+ 0,16
40	1,31927	1753	1,31787	1751	+ 140	+ 0,16
42	1,33696	1769	1,33567	1780	+ 129	+ 0,14
44	1,35482	1786	1,35384	1817	+ 98	+ 0,11
46	1,37284	1802	1,37249	1865	+ 35	+ 0,04
		1865		1895		
48	1,39149		1,39146		+ 3	0,00
50	1,41162	+ 0,02013	1,41097	+ 0,01951	+ 65	+ 0,07
52	1,43205	2043	1,43096	1999	+ 109	+ 0,11
54	1,45279	2074	1,45143	2047	+ 136	+ 0,13
56	1,47383	2104	1,47236	2093	+ 147	+ 0,14
58	1,49518	2135	1,49369	2133	+ 149	+ 0,14
60	1,51683	2165	1,51545	2176	+ 138	+ 0,13
62	1,53879	2196	1,53756	2211	+ 123	+ 0,11
64	1,56105	2226	1,56000	2244	+ 105	+ 0,09
66	1,58361	2256	1,58277	2277	+ 84	+ 0,07
68	1,60648	2287	1,60585	2308	+ 63	+ 0,05
70	1,62966	2318	1,62927	2342	+ 41	+ 0,03
72	1,65314	2348	1,65296	2369	+ 18	+ 0,02
		2367		2390		
74	1,67685		1,67686		- 1	0,00
76	1,70193	+ 0,02508	1,70080	2394	+ 113	+ 0,10
78	1,72594	2401	1,72465	2385	+ 129	+ 0,11
80	1,74890	2296	1,74818	2353	+ 72	+ 0,06
82	1,77078	2188	1,77090	2272	- 12	- 0,01
84	1,79159	2081	1,79160	2070	- 1	0,00
		1794		1791		
86	1,80953		1,80951		+ 2	
88	1,82441	+ 0,01488	1,82431	+ 0,01480	+ 10	
90	1,83634	1193	1,83612	1181	+ 22	
92	1,84532	898	1,84531	919	+ 1	
94	1,85134	602	1,85202	671	- 68	
96	1,85441	307	1,85604	402	- 163	
98	1,85452	11	1,85675	71	- 223	
100	1,85169	- 0,00283	1,85169	- 0,00506	0	

berechnet, die den Mendeleeffschen nachgebildet sind; es sind dies die folgenden:

$$\begin{aligned} \text{I. } s_{o/4} &= 9998,7 + 76,4 p - 0,96 p^2 \\ \text{II. } s_{o/4} &= 9998,7 + 71,65 p + 0,205 p^2 \\ \text{III. } s_{o/4} &= 9998,7 + 63,30 p + 0,381 p^2 \\ \text{IV. } s_{o/4} &= \quad \quad + 325,140 p - 1,3316 p^2 \\ \text{V. } s_{o/4} &= 18516,9 + 21,57 (100 - p) - 3,692 (100 - p)^2. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind nicht durch Ausgleichung gewonnen, sondern nur aus zwei (V aus 3) Einzelwerten berechnet, und zwar

I	aus	1,5	und	3 %
II	"	8	"	47 "
III	"	48	"	73 "
IV	"	74	"	84 "
V	"	86,92	"	100 "

Wäre die Hydrattheorie hinreichend streng, so müßten die obigen fünf Gleichungen für sämtliche Konzentrationen nahezu richtige Dichten liefern.

In nebenstehender Tabelle ist diese Rechnung von 2 zu 2 % durchgeführt und die so berechneten Dichten sind den der Tafel entnommenen gegenübergestellt.

Wie man sieht, ist die Darstellung der Tafelwerte durch die oben mitgeteilten Formeln keineswegs befriedigend; es zeigen sich in den einzelnen Gruppen systematisch verlaufende Differenzen, die bei einer Ausgleichung naturgemäß bestehen bleiben müssen. So einfach, wie Mendeleeff annimmt, scheinen demnach die Bildungsgesetze nicht zu sein. Dennoch ist nicht zu verkennen, daß gewisse Hydrate bei einigen Funktionen der Konzentration, welche die Dichten und die thermische Ausdehnung darstellen, mit singulären Punkten nahe zusammenfallen.

Um dies zu zeigen, ist eine Tabelle gerechnet, welche für die geraden Prozentzahlen bei 15° die Werte für folgende Größen enthält:

$$1. \frac{ds}{dt}, \quad 2. p : \frac{ds}{dt}, \quad 3. \frac{ds}{dt} : s, \quad 4. \frac{ds}{dp}$$

und 5. die Kontraktion auf 1 Liter Mischung; die Einheiten, auf welche es im übrigen hier nicht ankommt, sind so gewählt, daß die Zahlen in bequemer Größenordnung erscheinen.

% $H_2SO_4$	1.	2.	3.	4.	5.	Differenzenreihen					n (Tafel 6)
	$\frac{ds}{dt}$	$p: \frac{ds}{dt}$	$\frac{ds}{dt}$ s	$\frac{ds}{dp}$	Kontr. für 11 (Taf. 5)						
0	150	0	150	720	0	+60	+95	+58	-42	+46	∞
2	210	95	208	678	46	+45	+62	+40	-3	+40	267
4	255	157	248	675	86	+40	+47	+35	+15	+39	131
6	295	204	283	690	125	+49	+29	+43	+12	+39	85,3
8	344	233	326	702	164	+46	+23	+39	+11	+39	62,6
10	390	256	365	713	203	+44	+21	+36	+12	+39	49,0
12	434	277	401	725	242	+41	+18	+32	+12	+38	39,9
14	475	295	433	737	280	+38	+17	+28	+12	+38	33,4
16	513	312	461	749	318	+36	+16	+26	+11	+37	28,6
18	549	328	487	760	355	+33	+16	+22	+10	+36	24,8
20	582	344	509	770	391	+30	+15	+20	+11	+36	21,8
22	612	359	529	781	427	+28	+16	+16	+11	+35	19,3
24	640	375	545	792	462	+25	+16	+14	+10	+33	17,2
26	665	391	559	802	495	+21	+17	+10	+10	+33	15,5
28	686	408	569	812	528	+17	+19	+6	+8	+31	14,0
30	703	427	575	820	559	+13	+20	+3	+8	+29	12,7
32	716	447	578	828	588	+11	+21	+1	+10	+28	11,6
34	727	468	579	838	616	+9	+21	0	+11	+27	10,6
36	736	489	579	849	643	+8	+22	-2	+14	+25	9,68
38	744	511	577	863	668	+7	+22	-2	+14	+25	8,88
40	751	533	575	877	693	+7	+21	-3	+15	+24	8,16
42	758	554	572	892	717	+8	+20	-1	+21	+23	7,52
44	766	574	571	913	740	+7	+21	-3	+22	+24	6,93
46	773	595	568	935	764	+8	+20	-2	+22	+24	6,39
48	781	615	566	957	788	+10	+17	-1	+23	+24	5,90
50	791	632	565	980	812	+10	+17	0	+22	+23	5,44
52	801	649	565	1002	835	+13	+14	+1	+23	+24	5,02
54	814	663	566	1025	859	+13	+14	+1	+21	+23	4,64
56	827	677	567	1046	882	+14	+13	+1	+20	+22	4,28
58	841	690	568	1066	904	+14	+12	+1	+19	+22	3,94
60	855	702	569	1085	926	+14	+11	+1	+18	+20	3,63
62	869	713	570	1103	946	+15	+11	+2	+16	+18	3,34
64	884	724	572	1119	964	+15	+10	+1	+16	+17	3,06
66	899	734	573	1135	981	+14	+11	+1	+16	+15	2,80
68	913	745	574	1151	996	+15	+9	+1	+15	+12	2,56
70	928	754	575	1166	1008	+17	+8	+2	+12	+11	2,33
72	945	762	577	1178	1019	+18	+6	+2	+5	+7	2,12
74	963	768	579	1183	1026	+19	+6	+4	-2	+3	1,91
76	982	774	583	1181	1029	+26	0	+9	-16	-2	1,72
78	1008	774	592	1165	1027	+34	-6	+10	-35	-10	1,54
80	1042	768	602	1130	1017	+40	-10	+15	-63	-19	1,36
82	1082	758	617	1067	998	+22	+3	+5	-105	-34	1,19
84	1104	761	622	962	964	+1	+17	-6	-139	-53	1,04
86	1105	778	616	823	911	-20	+26	-10	-148	-74	0,89
88	1095	804	606	675	837	-16	+30	-13	-136	-94	0,74
90	1079	834	593	539	743	-22	+36	-15	-125	-110	0,60
92	1057	870	578	414	633	-22	+38	-14	-130	-127	0,47
94	1035	908	564	284	506	-17	+35	-11	-152	-144	0,35
96	1018	943	553	132	362	+4	+16	+2	-238	-164	0,23
98	1022	959	555	106	198	+19	+2	+12		-198	0,11
100	1041	961	567		0						0,00

Die Differenzenreihen sind dann graphisch aufgetragen und zu Kurven ergänzt. Die Abszissen werden durch die Prozentzahlen gebildet und außerdem sind noch die Punkte der nach Mendeleeff wichtigen Hydrate besonders kenntlich gemacht. Bei der Betrachtung des Verlaufs der Kurven ist zu berücksichtigen, daß die aufgetragenen Differenzen nicht sehr genau sein können, sodaß man im allgemeinen eine Unsicherheit im Argument von 1 bis 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> annehmen darf.

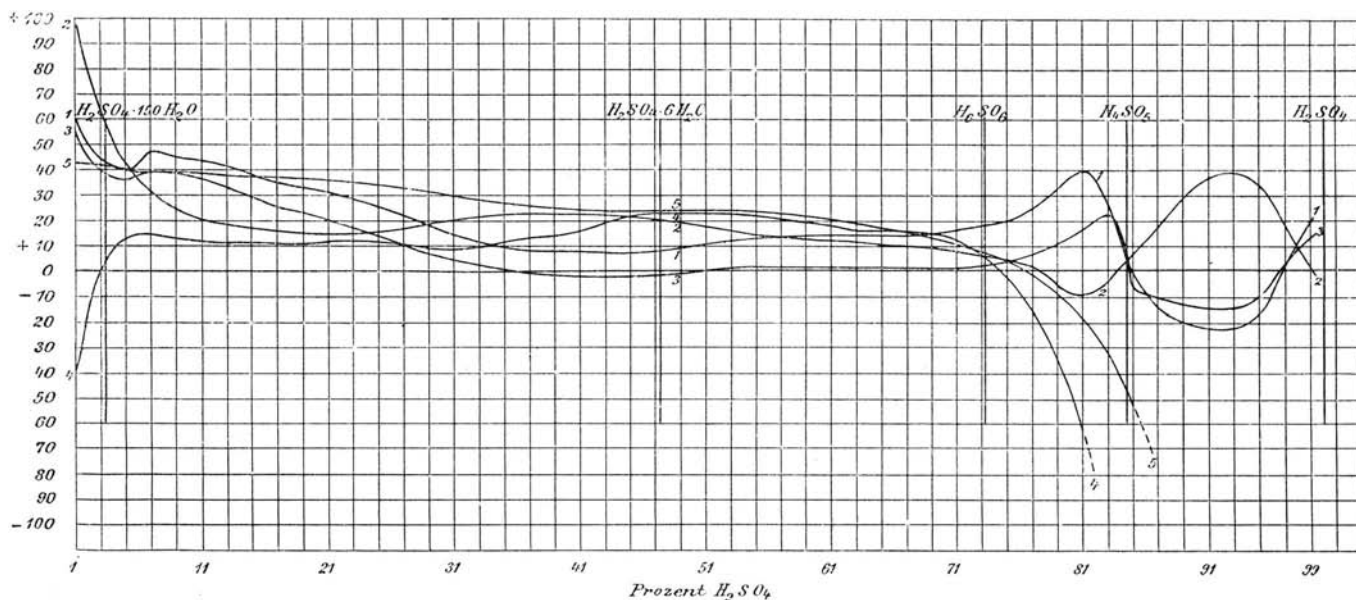


Fig. 10.

Unter Berücksichtigung des Verlaufs der 5 Funktionen sowie der graphisch aufgetragenen Differenzreihen, ferner unter Heranziehung der Dichtentafel 1, der Ausdehnungstafel ( $\epsilon$ , S. 75) und der Kontraktion (Tafel 5 = Funktion 5), ergibt sich im einzelnen folgende Lage der singulären Punkte, d. h. der Punkte mit scharf feststellbarem Maximum oder Minimum:

1. das **Dichtenmaximum** liegt bei 97<sup>1</sup>/<sub>4</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>,
2. das **Ausdehnungsmaximum** bei 84<sup>0</sup>/<sub>0</sub>,
3. das **Kontraktionsmaximum** für 1 l bei 76<sup>0</sup>/<sub>0</sub>,  
für 1 kg bei 68<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Außerdem weist auf:

- Funktion 2 ( $p : \frac{ds}{dt}$ ) ein Max. bei 77<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, ein Min. bei 84<sup>0</sup>/<sub>0</sub>
- „ 3 ( $\frac{ds}{dt} : s$ ) „ „ „ 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, „ „ „ 49<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  
„ „ „ 84<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, „ „ „ 97<sup>0</sup>/<sub>0</sub>
- „ 4 ( $\frac{ds}{dp}$ ) „ „ „ 74<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>0</sub>, „ „ „ 3,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Differenzreihe 1 . . . .	ein Max. bei 7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	ein Min. bei 3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	„ „ „ 81 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	„ „ „ 45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
		„ „ „ 91 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 2 . . . .	„ „ „ 20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	„ „ „ 41 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	„ „ „ 81 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	„ „ „ 93 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 3 . . . .	„ „ „ 8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	„ „ „ 5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	„ „ „ 83 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ,	„ „ „ 92 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 4 . . . .	„ „ „ 7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
	„ „ „ 47 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	

Es ist aber darauf aufmerksam zu machen, daß von diesen Punkten entweder das Maximum oder das Minimum ein Indikator für die Änderung der Flüssigkeitsbeschaffenheit durch Bildung von Hydraten ist.

Konstitutionsänderungen sind wahrscheinlich bei 3—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 45—49<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 68—76<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 81—84<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 91—92<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und 97<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zu suchen

Was zunächst die Konstitution des wasserreichsten Hydrats anlangt, so ist nicht zu entscheiden, ob seine Konstitution  $H_2SO_4 + 200 \text{ aq}$ , oder  $100 \text{ aq}$ , oder  $50 \text{ aq}$  ist. Möglicherweise handelt es sich garnicht um ein Hydrat, sondern um eine Änderung in der Dissoziation, in dem Aufhören der Abspaltung von 2 Wasserstoffionen, sodaß also in höheren Konzentrationen\*) die Konstitution  $H/HSO_4$  wäre, also die Schwefelsäure die Beschaffenheit einer einbasischen Säure annähme.

Nahe dem wichtigsten Hydrat  $H_4SO_5$  ist der Wert  $\frac{ds}{dt}$  ein Maximum oder genähert

$$\frac{d^2s}{dt \cdot dp} = 0.$$

Ferner ist nahezu:

$$\frac{p}{ds} \text{ ein Minimum und}$$

$$\frac{ds}{dt} \cdot \frac{1}{s} \text{ ein Maximum,}$$

denn die Differenzkurven ergeben

$$\frac{d}{dp} \left( \frac{p}{ds} \right) = 0 \text{ und}$$

$$\frac{d}{dp} \left( \frac{ds}{dt} \cdot \frac{1}{s} \right) = 0.$$

\*) Vgl. J. Barnes: Trans. Roy. Soc. Canada, Section III. 6, 37. 1902, aus Gefrierpunkts-erniedrigungen; ferner Drucker: ZS. phys. Chem. 38 602 190.



Der Punkt 73% oder das Hydrat  $H_6SO_6$  zeigt ein Maximum in der Kontraktion  $C$ , es wird nämlich

$$\frac{dC}{dp} = 0,$$

und ferner ist daselbst  $\frac{d^2s}{dp^2} = 0$  oder  $\frac{ds}{dp}$  ein Maximum.

Zugunsten des Hydrats  $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (etwa 47%) sprechen zwei Besonderheiten der Kurven. Es wird:

$$\frac{d^2s}{dp^2} \text{ ein Maximum,}$$

und

$$\frac{d}{dp} \left( \frac{ds}{dt} \cdot \frac{1}{s} \right) = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{ds}{dt} \cdot \frac{1}{s} \text{ ein Minimum.}$$

Ferner wird nahezu  $\frac{d}{dp} \left( \frac{ds}{dt} \right)$  ein Minimum.

Zu ähnlichen Resultaten ist Mendeleeff in einer anderen Abhandlung\*) gekommen. Seine Untersuchungen ergaben folgendes:

Bei dem Hydrat  $H_4SO_5$  ist  $\frac{ds}{dt} \cdot \frac{1}{s}$  ein Maximum und

$$\frac{p}{ds} \frac{dp}{dt} \text{ ein Minimum.}$$

Bei dem Hydrat  $H_6SO_6$  ist  $\frac{ds}{dp}$  ein Maximum und die Kontraktion wird gleichfalls ein Maximum.

Bei dem Punkt der Zusammensetzung  $2 H_2SO_4 \cdot 25 H_2O$  (d. i. 30,3%) ist der

$$\text{Wert } \frac{ds}{dt} \cdot \frac{1}{s} \text{ konstant und}$$

bei der Konzentration  $H_2SO_4 \cdot 100 H_2O$  (oder  $p = 5,16$ ) ist

$$\frac{p}{ds} \frac{dp}{dt} \text{ ein Maximum}$$

$$\frac{ds}{dp} \text{ ein Minimum.}$$

Diese Ergebnisse stimmen im allgemeinen mit den unsrigen überein. Wie weit man berechtigt ist, auf Grund dieser Diskussion von wirklichen Bildungsgesetzen zu sprechen, lässt sich bei der für solche Untersuchungen nur unzureichenden Genauigkeit der Beobachtungen kaum angeben. Dazu kommt noch eine Schwierigkeit, die bisher wenig Beachtung gefunden

\*) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 19, 379, 1886; Lösungen S. 174.

hat<sup>1)</sup>, nämlich die Wahl der Temperatur, bei welcher ev. die Gesetzmäßigkeiten genaue Geltung haben. Mendeleeff hat als Temperatur bei seiner Diskussion 0° angenommen; nun ist es aber klar, daß die behandelten Größen und ihr Verlauf mit der Temperatur veränderlich sind. Man bringt also in die Untersuchung eine willkürlich angenommene Variable hinein, welche unter Umständen den Tatbestand wesentlich ändern oder verschleiern kann.

Die erhebliche Verschiebung der Lage der singulären Punkte mit der Temperatur tritt am klarsten am Kontraktionsmaximum zutage. In einer besonderen Notiz<sup>2)</sup> führt Pickering folgende Zahlen an:

bei 38,2°	fällt das Maximum	auf 70,1 %	und wird =	0,05991
„ 28,1°	„ „ „	„ 69,1 %	„ „ =	6104
„ 17,9°	„ „ „	„ 67,5 %	„ „ =	6183
„ 8,0°	„ „ „	„ 67,0 %	„ „ =	6283

Wir finden bei 15° an den Stellen 67 % und 68 % gleiche Werte (0,06249).

Außer diesen Beobachtungen zeigen auch diejenigen von Bineau, Kolb und auch Ure, wie schwer es ist, die Lage eines solchen Punktes einwandfrei festzulegen.

Ure<sup>3)</sup> behauptet, daß das Maximum genau bei einer Säure der Zusammensetzung  $H_2SO_4 + 2H_2O$  läge. Nun ist aber seine Ausgangssäure nicht 100 %, sondern nur 98 %; aus dieser Angabe berechnet sich der kritische Punkt zu

$$\frac{98 \cdot 0,98}{98 + 36} = 72 \%.$$

Aus der Dichteangabe ( $s_{t,t} = 1,6321$  uncorr.;  $t = 60^\circ \text{ F.}$ ;  $s_{15,15} = 1,6316$  korr.) folgt dieser Wert zu 71,3 %.

Bineau<sup>4)</sup> findet für:

63,4 %	$s_{15,15} = 1,5396$	also $1-v = 0,3505$ ;	$0,4557 \cdot \frac{p}{100} = 0,2889$ ;	$C = 0,0616$
67,6	1,5861	0,3695	0,3081	614
68,2	1,5941	0,3727	0,3108	619
70,3	1,6178	0,3819	0,3204	615

Kolbs<sup>5)</sup> Beobachtungen sind nicht zahlreich genug, um eine Berechnung des Dichtenmaximums zu ermöglichen.

Nach diesen Beobachtungen ist es also kaum angängig, eine zutreffende Zerlegung der Kurven in Einzelparabeln vorzunehmen.

1) Abgesehen von der eingehenden Erörterung Pickerings: J. Chem. Soc. 57, 134. 1890.

2) Chem. News 65, 14, 1892.

3) Quarterly J. Science 4, 123. 1818.

4) Ann. Chem. Phys. (3) 24, 337, 1848.

5) Bull. Soc. Mulh. 42, 209, 1872.

### Die Pickeringsche Hydrattheorie.

Hiermit wollen wir die Mendeleeffsche Hydrattheorie verlassen und die von Pickering<sup>1)</sup> aus einer sehr großen Anzahl von Beobachtungen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten in dem Verlauf der Dichtenfunktion von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen einer näheren Betrachtung unterziehen. Die Schlüsse, welche Pickering aus seinen Dichtenbestimmungen zieht, sind folgende: „Der erste Differentialquotient ( $\frac{ds}{dp}$ ) bildet eine kontinuierliche, aber komplizierte Kurve, welche nur in bestimmten Abschnitten gezogen werden kann; hieraus folgt nicht, daß jeder Abschnitt eine für sich abgeschlossene Kurve darstellt; wenn aber ein jeder Abschnitt bei der Bildung der höheren Differentialquotienten<sup>2)</sup> auf eine Gerade führt, und wenn die Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen stets bei denselben Punkten eine Änderung im Charakter der Kurve anzeigen, so ist es höchst wahrscheinlich, daß solches der Fall ist. Aber diese Wahrscheinlichkeit kann zur Gewißheit werden, wenn es sich herausstellt, daß andere physikalische Eigenschaften in ihrem Verlauf ähnliche Änderungen bei diesen nämlichen Punkten erkennen lassen.“

Pickering geht also noch einen Schritt weiter als Mendeleeff, welcher

1) J. Chem. Soc. **57**, 63, 1890.

2) Pickering hat sich berechtigt geglaubt, auch die Werte des zweiten Differentialquotienten für sehr genau bestimmt zu erklären auf Grund der eigenartigen Benutzung eines biegsamen Lineals zur Herstellung „geglätteter“, d. h. von den zufälligen Beobachtungsfehlern auf rein graphischem Wege befreiten Kurven. Über die Zuverlässigkeit und Größe der wahrscheinlichen Fehler dieser Methoden hat sich eine längere Diskussion entsponnen:

Lupton: Phil. Mag. (5) **31**, 418, 1891.

Pickering: Phil. Mag. (5) **32**, 90, 1891.

Hayes: Phil. Mag. (5) **32**, 99, 1891.

Pickering: Chem. News. **63**, 305, 1891.

„ „ „ **64**, 1, 311, 1891.

Rücker: Phil. Mag. (5) **32**, 304, 1891.

„ „ „ (5) **33**, 204, 1892.

Pickering: Phil. Mag. (5) **33**, 132, 436, 1892.

„ Ber. Chem. Ges. **25**, 1104, 1892.

Aber nicht bloß die Methode selbst, sondern auch die Schlußfolgerungen aus ihren Resultaten sind bekämpft worden. Es dürfte jetzt wohl niemand geben, der die Krümmungswechsel des ersten und zweiten Differentials einer Eigenschaft als Funktion des Gehalts als strenge Beweise für das Vorhandensein der Hydrate ansieht. Über diese Fragen siehe:

Pickering: Chem. News. **60**, 278, 1889.

Arrhenius: Phil. Mag. (5) **28**, 30, 1889.

Pickering: „ „ (5) **29**, 427, 1890.

„ J. Chem. Soc. **57**, 64, 1890.

„ ZS. phys. Chemie **6**, 10, 1890.

„ Phil. Mag. (5) **29**, 490, 1890.

„ „ „ (5) **30**, 400, 1890.

„ Ber. Chem. Ges. **24**, 3629, 1891.

„ ZS. phys. Chem. **7**, 378, 1891.

„ J. Chem. Soc. **63**, 141, 1893.

die zweiten Differentialquotienten für gewisse Abschnitte der Kurve konstant setzte. Ersterer<sup>1)</sup> findet aus seinen Dichtenbestimmungen und aus der daraus abgeleiteten Kontraktion die Krümmungsänderungen bei folgenden Konzentrationen (für 18° C.):

aus Dichten	aus Kontraktion
%	%
1,05	0,95
4,0	3,9
18,5	19,0
29,5	31,0
51,0	47,0
58,0	60,0
72,8	74,0
78,0	78,8
84,5	85,5
93,6	93,6
97,2	97,9.

Bemerkt sei, daß wir auch hier die Hydrate:



wiederfinden. Für die ersten vier Punkte die nächstgelegenen Hydrate festzustellen, hat wenig Zweck, da sie nur unsicher definiert sind. Daß die beiden Reihen der singulären Punkte nahezu übereinstimmen, will im übrigen nicht viel sagen, da ja die Kontraktionen aus den Dichten berechnet sind; nun hat aber Pickering auch andere physikalische Eigenschaften der Schwefelsäure-Wassermischungen studiert, nämlich die elektrische Leitfähigkeit, die spezifische Wärme, Lösungswärme, thermische Ausdehnung und die Gefrierpunkte<sup>2)</sup>.

Außer diesen Eigenschaften ist aber noch eine größere Reihe anderer Eigenschaften von verschiedenen Forschern und auch von Pickering selbst untersucht worden. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

Für die Wärme-Kapazität (spezif. Wärme) bei Zimmertemperatur konnte Pickering nur die wenig zahlreichen Resultate Pfaunders,<sup>3)</sup> Marignacs<sup>4)</sup> und Thomsens<sup>5)</sup> benutzen. Unbekannt sind ihm die Resultate Persons<sup>6)</sup> und Bodes<sup>7)</sup> geblieben.

Die genauesten Beobachtungen, welche einen sehr guten Einblick in die molekularen Veränderungen gewähren, die die Säure bei allmählicher Verdünnung erleidet, rühren von Biron<sup>8)</sup> her. Da diese Versuche an sehr un-

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. **57**, 83, 1890.

<sup>2)</sup> J. Chem. Soc. **57**, 127, 331, 1890.

<sup>3)</sup> Wien. Szber. (2) **56**, 126, 1867. Ber. Chem. Ges. **3**, 798, 1870.

<sup>4)</sup> Archiv. Genève **39**, 217, 1870. Ann. Chim. Phys. (5) **8**, 410, 1876.

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. **90**, 274, 1853. Ber. Chem. Ges. **3**, 496, 1870. Thermochem. Untersuchungen Bd. **1**, 46, 1882.

<sup>6)</sup> Ann. Chim. Phys. (3) **33**, 437, 1851.

<sup>7)</sup> Z. S. angew. Chem. **2**, 244, 1889.

<sup>8)</sup> J. russ. Phys. Chem. Ges. **31**, 190, 1899.

zugänglicher Stelle mitgeteilt sind, so geben wir sie im Auszuge wieder (der Gehalt der Säuren ist analytisch als schwefelsaurer Baryt bestimmt worden):

%	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>MC'</i>	<i>D</i>
100,0	0	0,3352	32,88	0
97,44	0,1428	0,3404	35,45	+ 1,19
94,82	0,2976	0,3554	38,24	+ 1,48
91,81	0,4856	0,3786	41,63	+ 1,19
89,36	0,6483	0,4016	44,56	+ 0,48
85,48	0,9246	0,4345	49,54	− 0,31
84,48	1	0,4408	50,90	− 0,27
82,48	1,1555	0,4466	53,70	+ 0,60
77,91	1,5439	0,4517	60,70	+ 3,84
73,13	2	0,4628	68,90	+ 6,83
64,47	3	0,5012	86,93	10,68
57,64	4	0,5420	104,94	12,72
52,13	5	0,5805	122,96	13,74
47,57	6	0,6152	140,98	14,14
43,75	7	0,6475	158,99	13,83
40,49	8	0,6776	177,01	12,89
37,69	9	0,7020	195,02	12,35
35,25	10	0,7231	213,04	11,85
33,11	11	0,7412	231,06	11,48
31,21	12	0,7584	249,07	10,74
30,34	12 <sup>1/2</sup>	0,7647	258,08	10,87
29,52	13	0,7717	267,09	10,67
28,00	14	0,7837	285,10	10,57
26,63	15	0,7948	303,12	10,38
25,39	16	0,8041	321,14	10,49
24,26	17	0,8122	349,15	10,74
23,22	18	0,8203	357,17	10,70
22,27	19	0,8277	375,18	10,68
21,38	20	0,8339	393,20	10,94
15,36	30	0,8768	573,36	13,47
9,82	50	0,9171	933,68	17,61
5,16	100	0,9551	1834,48	20,10
3,50	150	0,9688	2735,28	22,13
2,65	200	0,9763	3636,08	22,53
1,34	400	0,9877	7239,28	24,65
0,676	800	0,9937	14445,7	26,2
0,339	1600	0,9968	28858,5	28,8

Hierbei bedeutet:

$n$  : Anzahl gr mol. (18,016) Wasser auf 1 Mol. (98,076) Schwefelsäure.

$M$  : das Molekulargewicht der Mischung, z. B.  $H_2SO_4 + H_2O = 116,092$ ,

$H_2SO_4 + 12 H_2O = 314,268$ .

$D$  ist =  $MC' - MC$ .

$MC$  ist das Produkt aus  $M$  und der spez. Wärme  $C$  für die Gewichtseinheit bei Zimmertemperatur.

$MC'$  ist die spez. Wärme der Mischung berechnet nach der Mischungsregel, z. B.:

$H_2SO_4 + H_2O$ : für  $H_2SO_4$   $C = 0,3352$   $M = 98,078$   $MC = 32,88$

$H_2O$   $C = 1$   $18,016$   $18,02$

$MC' = 50,90$   $MC = 51,17$ .

Trägt man  $D$  als Funktion von  $p$  auf, so zeigen sich Minima bei 85,6 und 26,5 %; also nahe an  $H_2SO_4 + H_2O$  und  $H_2SO_4 + 12 H_2O$ . Die Maxima liegen bei 47 und 95 %, also bei  $3 H_2SO_4 + H_2O$ ,  $H_2SO_4 + 6 H_2O$ .

Zum Vergleiche mögen die Werte Marignacs, Thomsens und Bodes hier angeführt werden:

$n$	$C$ (Marignac)	$n$	$MC$ (Thomsen)	$n$	$MC$ (Bode)
0	0,3315	—	—	—	—
5	0,5764	4	92,7	5	108,4
10	0,7212	9	182,0	10	200,5
15	0,7919	19	460,8	15	291,4
25	0,8537	—	—	25	468
50	0,9155	49	899,6	50	914
100	0,9545	99	1795	100	1812
200	0,9747	199	3591	200	3604
400	0,9878	—	—	400	7209

Die Verwendbarkeit der spezifischen Wärme zum Nachweis von Konstitutionsänderungen beruht nach Marignac darauf, daß die spezifische Wärme der Lösung geringer ist, als diejenige der Komponenten. Für Salzlösungen kann aber die Mischungsregel angewendet werden, wenn man annimmt, daß entsprechend dem Hydratwasser in den Kristallen das in Lösung gebundene Wasser nur die halbe spezifische Wärme, wie das freie Wasser besitzt. Man kommt dann zu Hydraten bis zu 9  $H_2O$ -Molen. Allerdings haben gerade die keine Hydrate liefernden  $K$ -Salze geringere spezifische Wärme, als die  $Na$ -Salze. Daß die spezifische Wärme der Lösungen in der Regel so stark mit der Temperatur steigt, läßt sich auch nur erklären, wenn man annimmt,

daß Hydrate vorhanden sind, welche sich wie andere Molekularverbindungen bei steigender Temperatur stark dissoziieren. Handelte es sich nicht um Molen, sondern Ionenhydrate (über diese Theorie siehe weiter unten), so würde sich auch die Stellung des Kaliums erklären lassen. *K*-Ionen binden ebenso gut wie *Na*-Ionen Wassermoleküle, wie aus der Größe ihrer elektrolitischen Reibung folgt.

Die Lösungs- bzw. Mischungswärmen hat Pickering<sup>1)</sup> selbst untersucht. Die von Thomsen<sup>2)</sup> mitgeteilten Zahlen genügen nicht, um einwandfreie Schlußfolgerungen zu ziehen. Mendeleeff<sup>3)</sup> hat freilich aus diesen Zahlen geschlossen, daß bei dem Hydrat  $H_2SO_4 + 2H_2O$  ein singulärer Punkt vorhanden ist. Pickering hat ausgezeichnete Punkte für folgende Prozentwerte gefunden: 99,4; 97,3; 93,8; 89, 84, 79, 73, 59, 49, 38, 28, 19, 9, 4 0/0. Die Werte Pickerings weichen von denen Thomsens erheblich ab. Mit Pfaundler<sup>4)</sup> ist die Übereinstimmung größer. Dagegen ist wiederum mit Knietsch,<sup>5)</sup> der die Lösungswärme im größten Maßstabe (mit 500 l) ermittelte, die Übereinstimmung nur gut bis 10 0/0. Andererseits ist die Zunahme der Lösungswärme zwischen 64 und 80 0/0 bei Pickering zu klein.

Sicher scheinen sich nur 2 singuläre Punkte bei 2 und bei 1  $H_2O$  durch die Lösungswärme nachweisen zu lassen.<sup>6)</sup> Die Existenz dieser Hydrate — dem Monohydrat entspricht kein ausgezeichneter Punkt — hat auch Berthelot<sup>7)</sup> aus seinen und den erwähnten Untersuchungen von Favre nachzuweisen versucht. Doch hat sich gegen die Zulässigkeit dieses Beweises Thomsen<sup>8)</sup> sehr energisch ausgesprochen, da die Beobachtungen besonders von Favre nicht genau genug wären, andererseits aber die Kurve der Wärmetönung an den Hydratpunkten keine Unstetigkeiten oder Richtungsänderungen aufweist und aufzuweisen braucht.

Die Lösungswärme kann nach Berthelot<sup>7)</sup> nicht über die Existenz bestimmter Hydrate Aufschluß geben, da wahrscheinlich in der Lösung ver-

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. 57, 94, 1890, vgl. auch Phil. Mag. (5) 40, 472, 1895.

<sup>2)</sup> Thermochem. Untersuchungen Bd. 3, 9, 1882, vgl. J. Chem. Soc. 55, 323, 1889.

<sup>3)</sup> Ber. Chem. Ges. 19, 400, 1886, Lösungen p. 190 ff.

<sup>4)</sup> Festschrift Naturforscher-Ges. Innsbruck 1869; Umrechnung: Ber. Chem. Ges. 3, 798, 1870; Szber. Wien. Akad. (2) 71, 155, 1875.

<sup>5)</sup> Ber. Chem. Ges. 34, 4104, 1901.

<sup>6)</sup> Zu ähnlichen wenig sicheren Resultaten führen die Beobachtungen von Andrews: Ann. Chim. Phys. (3) 4, 316, 1842; Favre und Silbermann: Ann. Chim. Phys. (3) 37, 418, 1853 (Kurve der Lösungswärme verläuft anscheinend stetig), Favre und de Quillard C. R. 50, 1150, 1860.

<sup>7)</sup> C. R. 77, 24, 1873, Ann. Chim. Phys. (4) 30, 442, 1873 (Lösungswärme der festen Hydrate und der wasserfreien Säure), C. R. 78, 716, 1873 (Lösungs- und Verdünnungswärme). Ann. Chim. Phys. (5) 4, 460, 488, 531, 1875.

<sup>8)</sup> Ber. Chem. Ges. 7, 772, 1873, vgl. auch Thermochem. Untersuchungen 2, 438, 1882 und Pogg. Ann. 90, 261, 1853.

schiedene Hydrate neben einander existieren können. Dafür spricht auch, daß für die Bildung eines jeden Moleküls bei den verschiedensten Salzen ganz verschiedene Wärmemengen entwickelt werden. Nur die Lösung des pyrophosphorsauren Natrons bindet alle 10 Wassermoleküle mit derselben Intensität.<sup>1)</sup> Nicol hat überhaupt in verdünnten ( $\frac{1}{100}$  normal) Lösungen auf Grund der Wärmetönungen bei der Neutralisation von Säuren durch Basen jede Hydratbildung für ausgeschlossen erklärt. Die Wärmetönung ist dieselbe, gleichgültig ob die gebildeten Salze Hydrate bilden oder nicht. Für konzentrierte Lösungen von  $MgSO_4$  und  $MnCl_2$  hat andererseits Pickering den Versuch gemacht, festzustellen, ob die Wassermoleküle symmetrisch oder unsymmetrisch gebunden werden.

Das Molekularvolumen weist nach Pickering<sup>2)</sup> Unstetigkeitspunkte (bzw. Wendepunkte in der Ausgangskurve) auf bei 83,5%, 60% und 30%.

In ähnlicher Weise hat Maey<sup>3)</sup> das Vorhandensein von Verbindungen des Quecksilbers mit den Metallen *Li*, *Na* und *K* gefolgert aus den Knicken der Kurven, welche die Abhängigkeit des spezifischen Volumens oder der Kontraktion von der Zusammensetzung darstellen.

Die Ausdehnungsbestimmungen führten Pickering zu Krümmungswechseln bei 97,3; 93,8; 88,7; 83,4; 78,6; 72,7; 56,7; 49,0; 39,1; 28,8; 19,5; 10,5 und 4,0%. Am besten definiert sind auch hier nur die Richtungswechsel bei 84% und 73%. Beeinträchtigt wird die Verwendung dieser Eigenschaft durch ihre große Abhängigkeit von der Temperatur.

Eine große Zahl von Krümmungsänderungen weist auch die Kurve der Gefrierpunkte auf.<sup>4)</sup> Die genauere Festlegung dieser Kurve und eingehendere Diskussion<sup>5)</sup> könnte die einwandfreiesten Schlüsse über das Vorhandensein der Hydrate ergeben. Leider aber stimmen die Beobachtungen sehr schlecht miteinander überein. Am wenigsten zuverlässig scheinen die Beobachtungen von Thilo, bzw. Pictet und Altschul<sup>6)</sup> zu sein. Am sonderbarsten ist das Ergebnis, daß der Gefrierpunkt der Lösungen von 1 bis 7% über 0° liegt und bei 1,8% das Maximum von +4,5° erreicht. Die verdünnten Lösungen sind nicht leicht zu überschmelzen und geben scharfe Gefrier-

<sup>1)</sup> Thomsen: J. pr. Chem. (2) **18**, 1, 1882. Nicol: Chem. News **54**, 53, 191, 1886. Pickering: J. Chem. Soc. **49**, 411, 1886.

<sup>2)</sup> J. Chem. Soc. **63**, 102, 1893.

<sup>3)</sup> ZS. phys. Chem. **29**, 119, 1899.

<sup>4)</sup> J. Chem. Soc. **57**, 331, 1890. Vgl. Ber. Chem. Ges. **24**, 3317, 1891.

<sup>5)</sup> Vgl. Meyerhoffer Ber. Chem. Ges. **26**, 2475, 1893, dagegen Pickering: Ber. Chem. Ges. **27**, 30, 1894.

<sup>6)</sup> Chem. Ztg. **16**, 1688, 1892; C. R. **119**, 642, 1894; ZS. gesamte Kälteindustrie **4**, 11, 1897.



punkte. Daher stimmen auch die zahlreichen übrigen Beobachter<sup>1)</sup>, welche die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen untersucht haben, gut überein, und zwar fällt der Gefrierpunkt erst langsam, dann immer schneller. Nach Pfaundler und Schnegg<sup>2)</sup> ist zwar nirgends eine Unstetigkeit oder ein singulärer Punkt zu erkennen, doch kann man nur dann eine der gelösten Anzahl Moleküle proportionale Erniedrigung des Gefrierpunkts errechnen, wenn man annimmt, daß bis 12% das Hydrat  $H_2SO_4 + 10H_2O$ , darüber hinaus bis 34% das Hydrat  $H_2SO_4 + 6H_2O$  in Lösung ist. Hillmayr<sup>3)</sup> ein Schüler Pfaunders bestätigte die Richtigkeit der mit einem an das Luftthermometer angeschlossenen Alkoholthermometer erhaltenen Pfaunderschen Zahlen, sowie die Unzuverlässigkeit der Thiloschen. Er spricht sich aber dagegen aus, daß das Hydrat  $H_2SO_4 + 10H_2O$  sicher nachgewiesen sei, da sich auch bei Annahme dieses Hydrates die beobachtete Depression dem Raoult'schen Gesetze nicht fügt.

Der Verlauf der Depression in verdünnteren Lösungen ist vielfach, nicht ohne gegenseitige Widersprüche untersucht worden. Ponsot findet von 7% bis zu etwa 3% eine geringe Abnahme des Dissoziationsgrades  $i$  (bis 3,7). Bei weiterer Verdünnung bis zu  $i =$  einem Prozent steigt dann  $i$  wieder bis 4,7. Von da ab fällt nach Wildermann (bei  $0,02 n = 0,1\%$ )  $i$  wiederum, wie auch für die aus der Leitfähigkeit berechneten  $i$  jenseits  $1/500 n$ . Jones findet für die Konzentrationen 0,1 g bis 11 g im Liter einen stetigen Verlauf ohne Wendepunkte, bei dem  $i$  sich von 4,0 bis 2,9 ändert. Das Minimum fällt nach Drucker auf eine etwa 0,1 normale Lösung (0,5 g im Liter) und scheidet die Lösungen, bei denen die Säure in nur 2 Ionen gespalten ist, also als einbasische Säure fungiert, von den Lösungen, bei denen die Spaltung in 3 Ionen sich vollzieht. Ein solches Minimum von  $i$ , welches Dieterici (vgl. Seite 104) auch für die Dampfspannungserniedrigung der Säure bei  $0,1 n$  auf-

1) z. B. Raoult. C. R. **100**, 982, 1535, 1885.

Pickering. Ber. Chem. Ges. **25**, 1099, 1892 (0—1,8%)

Ponsot. Ann. Chim. Phys (7), **10**, 79, 1897; Sur la congélation des dissolutions étendues, Paris 1896, besonders pag. 50.

Abegg. Wied. Ann. **64**, 686, 1898.

Mc.Gregor. Trans. Royal Soc. Canada **6**, 3, 1900.

Barnes. Trans. Royal Soc. Canada **6**, 37, 1900.

Jones. ZS. phys. Chem. **12**, 629, 1893.

Wildermann. ZS. phys. Chem. **15**, 348, 1894; **19**, 241, 1896; und Phil. Mag. (5) **40**, 119, 1895.

Drucker. ZS. phys. Chem. **38**, 602, 1901.

Jones und Chambers. Amer. Chem. J. **23**, 89, 1900.

Jones und Getman. Amer. Chem. J. **27**, 433, 1902.

Chambers und Frazer. Amer. Chem. J. **23**, 512, 1900.

2) Wien Szber, (2) **71**, 351, 1875.

3) Wien Szber, (2a) **106**, 5, 1897.

gefunden hat, ist nach Jones, Chambers und Frazer, sowie Biltz für viele ternäre Elektrolyte ( $H_3 PO_4$ ,  $Cd J_2$ ,  $Sn J_2$ ,  $Zn Cl_2$  u. s. w.), welche Hydrate bilden können, aber auch für  $HCl$ ,  $Cu SO_4$  vorhanden. Durch die neuesten und genauesten Untersuchungen von Jones und Getman ist allerdings die Sicherheit, mit welcher das Auftreten des Minimums erkannt werden kann, sehr erheblich herabgedrückt. Für  $H_2 SO_4$  ergibt sich die Dissoziation  $i$  zu 3,97 (0,1  $n$ ); 4,09 (0,2  $n$ ); 3,91 (0,3  $n$ ); 3,98 (0,4  $n$ ); 4,06 (0,5  $n$ ); 4,19 (1,0  $n$ ); 4,96 (1,5  $n$ ). Neu untersucht wurden außerdem  $H$ ,  $K$ ,  $Na NO_3$ ;  $KOH$ . Das Minimum liegt für die Chloride und Bromide von  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  und  $Mg$  zwischen Konzentrationen von 0,1 und 0,2 normal. Es bezeichnet die Grenze, bis zu welcher Hydrate in der Lösung vorhanden sind. Bereits Raoult hat in seinen Untersuchungen erwähnt, daß die Gefrierpunktskurve im Gebiete der großen Depressionen ( $4^0$  bis  $2^0$ ) ohne Wendepunkte zu verlaufen pflegt; daß aber fast bei allen Substanzen bei weiterer Verdünnung der Lösung Krümmungsänderungen in den Kurven auftreten. Diese singulären Punkte deuten immer darauf hin, daß ein Zerfall von komplexen Molekülen (Doppelmolekülen oder Hydraten) in einfachere sich vollzieht. Bis zu 3% dürfte demgemäß das Vorhandensein von einigen Hydratmolekülen kaum zu bestreiten sein. Bei weiterer Verdünnung müssen aber diese Hydrate fast verschwinden, denn sonst könnte nicht, wie Barnes festgestellt hat, die Depression eines Gemenges von Salzsäure und Schwefelsäure nach dem Dissoziationsgesetze aus der Dissoziation der ungemischten Substanzen berechnet werden.

Über den Gefrierpunkt von Schwefelsäurelösungen über 30% liegen ebenfalls, abgesehen von den bereits erwähnten aus dem Institut Pictet, größere Beobachtungsreihen vor. Zum großen Teil erstrecken sich diese Untersuchungen auch über das Gebiet der verdünnten Säuren, wenn auch dann die Untersuchungen nicht so eingehend sind. Die wichtigsten Bestimmungen rühren von Pfaundler und Schnegg her. Gemessen wurden die Gefrierpunkte der Lösungen von 75 bis 100%. Zwischen 35 und 75% lagen die Gefrierpunkte entweder zu tief, als daß sie noch mit dem Alkoholthermometer erreicht werden konnten; in den meisten Fällen jedoch bildeten sich zähe Lösungen, bei welchen die Kristallisation nicht ausgelöst werden konnte. Außer dem Gefrierpunkt wurde auch, wie später bei Pictet, die Zusammensetzung der Mutterlaugen und der Kristalle untersucht. Nur an den Stellen des Maximums, also bei 84,5% genau entsprechend dem Hydrat  $H_2 SO_4 + H_2 O$ , und in der Nähe von 100% (Hydrat  $H_2 SO_4 + \frac{1}{2} H_2 O$ ?) haben Kristalle und Mutterlauge dieselbe Zusammensetzung. Von 75% bis 84,5% (+  $8,81^0$  statt  $8,53^0$  nach Marignac und Biron) steigt die Gefrierpunktskurve an und fällt dann steil herab bis etwa 93%. In diesem Gebiete scheiden sich wahrscheinlich nur Kristalle des Dihydrats aus. Jenseits 93% steigt der

Gefrierpunkt stetig bis zu einem Maximum, das statt zu  $10,45^\circ$  nur zu  $6,8^\circ$  gefunden wurde.

Die Gefrierpunkte sind also offenbar nicht sehr genau. Die Kristalle besaßen nur einen Gehalt von  $99,2\%$ , während die Mutterlauge nach der Analyse  $100\%$  zeigte. Am Punkt  $93\%$  bestehen beide Hydrate nebeneinander und besitzen dieselbe Löslichkeit. Ihre Löslichkeit ist sonst sehr verschieden. Das Dihydrat schmilzt bei  $8,8^\circ$  in seinem Kristallwasser wie Eis.

Ebenso ausführliche Beobachtungen, wie Pfaundler hat Pickering<sup>1)</sup> mitgeteilt. Ihm ist es gelungen, auch für einen großen Teil des Intervalles von  $35\text{--}75\%$  Gefrierpunkte festzustellen. Leider scheint auch hier die Genauigkeit nicht sehr groß zu sein für die konzentrierteren Lösungen, da noch nicht die von Nernst und Abegg angegebene Methode zur Feststellung der wahren Gefriertemperatur benutzt werden konnte.

Außer diesen Beobachtungen wären noch größere Reihen von Lunge<sup>2)</sup> und Knietsch<sup>3)</sup> zu erwähnen, welche bis  $10\%$  mit Pickering befriedigend übereinstimmen. Bei größeren Konzentrationen bewirkt die leichte Unterkühlbarkeit<sup>4)</sup> welche sogar ermöglicht Dichtenbestimmungen des Dihydrats bei  $0^\circ$  auszuführen, sehr große systematische Unterschiede, wahrscheinlich auch dadurch bedingt, daß nicht immer der richtige Bodenkörper ( $+1, +2, +4 H_2O$ ) am Boden lag, wodurch ein Ungleichgewicht auftritt. Bei der Zähigkeit der konzentrierteren Lösungen ist dasselbe schwer aufzuheben.

Nach Pictet liegt ein Minimum bei  $35\%$  und zwar von  $-88^\circ$ , sowie bei  $89\%$  nämlich von  $-55^\circ$ .

Pickering findet scharfe Krümmungsänderungen bei  $100\%$  ( $=99,7\%$  absoluten Gehalts),  $89,8$ ;  $86,0$ ;  $82,0$ ;  $79,0$ ;  $57,6$ ;  $29,5$ . Nahe zusammen fallen diese Punkte nur mit dem Hydrat mit 1 und mit 4 Wasser.

Knietsch erhält einen sehr wichtigen Punkt auch bei  $97\frac{1}{2}\%$  ( $H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ ). Das Maximum von  $+8,0^\circ$  liegt bei  $83,3$  statt bei  $84,6\%$  (Pickering), das Minimum von  $-34^\circ$  fällt auf  $91,9^\circ$  statt auf  $93,6^\circ$  (Pickering).

Noch größer ist die Abweichung gegen die Beobachtungen Birons,<sup>5)</sup> welcher die Gefrierpunkte nach der Nernst-Abeggschen Methode (Ermittelung der Konvergenztemperatur) bestimmt hat. Seine Resultate sind folgende:

---

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. 57, 331, 1890.

<sup>2)</sup> Ber. Chem. Ges. 14, 2649, 1881.

<sup>3)</sup> Ber. Chem. Ges. 34, 4088, 4100, 1901.

<sup>4)</sup> Jacquelin. Ann. Chim. Phys. (3) 30, 343, 1850. Pierre und Puchot. Ann. Chim. Phys. (5) 2, 164, 1874; in luftfreien Räumen kann das Dihydrat bis  $-35^\circ$  unterkühlt werden. Bei Luftzutritt erfolgt sofort die Erstarrung.

<sup>5)</sup> J. russ. Phys. Chem. Ges. 31, 521, 1899.

68,9 %	—	44,6 °	
71,2	—	39,5	
72,6	—	39,6	
73,13	—	38,9	Maximum ( $H_2SO_4 + H_2O$ )
73,8	—	39,9	
74,8	—	40,8	
74,3	—	39,3	
74,8	—	39,0	
76,6	—	39,4	
77,0	—	39,4	

Der Schmelzpunkt des Tetrahydrats (57,64 %) fällt auf  $-29,0^\circ$  statt  $-40^\circ$  (Pickering).

Von Hydraten sind nach Biron kristallinisch darstellbar das Monohydrat (Schmelzpunkt:  $+10,35^\circ$ ), das Dihydrat ( $+8,53^\circ$ ),<sup>1)</sup> das Trihydrat ( $H_2SO_4 + 2 aq$ :  $-38,9^\circ$ ) und das Pentahydrat ( $H_2SO_4 + 4 aq$ :  $-29,0^\circ$ ). Die ersten beiden Hydrate sind in fester Form schon sehr lange bekannt und waren eine Zeit lang sogar im Handel käuflich. Die Ausscheidung des Dihydrats wurde von Lunge auch als Mittel benutzt zur Darstellung stark konzentrierter Säure.

Keir<sup>2)</sup> ist wohl der erste, der das Gefrieren von starken Schwefelsäuren über  $0^\circ$  näher untersucht hat. Eingehendere Untersuchungen sind dann über die physikalischen Eigenschaften dieser festen Hydrate von Morveau, Dalton, Chaptal, Gay Lussac, Jacquelin<sup>3)</sup> (einschließlich der Hydrate der rauchenden Säuren), Pelouze und Frémy, und besonders Pierre und Puchot<sup>4)</sup> angestellt worden. Der Schmelzpunkt ergab sich sehr verschieden. Beim Abkühlen einer etwa 84 % Lösung durch ein äußeres Bad von  $-4^\circ$  schießen die Kristalle sofort an, wobei durch Auslösung der latenten Schmelzwärme die Temperatur auf etwa  $8^\circ$  steigt. Da die Schmelzwärme größer ist als die Lösungswärme, so kann ein Gemisch von Eis und Dihydrat als starkes Kältemittel ( $-26^\circ$ ) benutzt werden. Die latente Schmelzwärme ist von Berthelot<sup>6)</sup> und Hammerl<sup>7)</sup> bestimmt worden.

Marignacs Arbeit<sup>5)</sup> hat die genaue Lage einzelner dieser singulären Punkte festgestellt. Charakterisiert sind nach Thilo die singulären Punkte der Ge-

<sup>1)</sup> Vergl. Lespieau: Bull. Soc. Chim. 11, 71, 1899.

<sup>2)</sup> Phil. Transactions 1787. Vergl. Parkes Essays, Weimar 1821, p. 154.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. (3) 30, 343, 1850.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. (5) 2, 164, 1874.

<sup>5)</sup> Arch. Genève (2) 22, 225, 1853. Ann. Chim. Phys. (3) 39, 184, 1853, J. prakt. Chem. 61, 45, 1854.

<sup>6)</sup> C. R. 78, 716, 1874.

<sup>7)</sup> Wien. Szber. 72 (II), 11, 1876.

frierpunktskurve wesentlich dadurch, daß Kristalle und Mutterlauge dieselbe Zusammensetzung aufweisen.

Faßt man die Gefrierpunktskurven als Löslichkeitskurven auf, so braucht dieses Zusammenfallen des Gehalts nicht notwendig stattzufinden.

Bei der großen Abweichung der einzelnen Beobachtungsreihen ist von einer eingehenden Vergleichung Abstand genommen. Trotz des erheblichen Zeitaufwandes haben alle diese Beobachtungen keine abschließenden Resultate geliefert. Es sind genauere Bestimmungen in der Art der Bironschen von Prozent zu Prozent verbunden mit Analyse der Mutterlauge und der Kristalle nötig, um festzustellen, 1. welche Hydrate sich mit konstanter Zusammensetzung ausscheiden, 2. welche Löslichkeit sie bei verschiedenen Temperaturen besitzen, 3. ob Mischkristalle vorhanden sind; 4. ist die Feststellung erforderlich, inwieweit der Gefrierpunkt der Hydrate entsprechend dem Raoult'schen Gesetze proportional der Anzahl der übrigen vorhandenen Moleküle herabgedrückt wird. Dabei ist das Molekulargewicht des Wassers wahrscheinlich zu  $(H_2O)_2 = 36$  anzunehmen. Diese allerdings schwierige und umfangreiche Untersuchung würde unzweideutig erkennen lassen, bis zu welchem Prozentgehalt Hydrate in Lösung vorhanden sind.

Alle übrigen physikalischen Eigenschaften können die Existenz der Hydrate nur wahrscheinlich machen, aber keine zwingenden Beweise abgeben.

Weiter eingehend untersucht ist die Dampfspannung der Säurelösungen, doch reichen selbst die genauen Beobachtungen von Regnault<sup>1)</sup> und Tammann<sup>2)</sup> nicht aus, um singuläre Punkte festzustellen. Kopp<sup>3)</sup> hat auf Grund der damals vorhandenen Werte darauf hingewiesen, daß gerade diejenige Mischung, welche die größte Differenz gegen den nach der Mischungsregel berechneten Siedepunkt zeigt, nicht mit einem bestimmten Hydrat zusammenfällt. Knietsch<sup>4)</sup> hat einen ausgezeichneten Siedepunkt nur bei der Konzentration 98 $\frac{1}{2}$  % gefunden. Der Dampfdruck, gemessen im Vakuum eines Barometers, ist für die Konzentrationen von 89—100 % und zwischen 20 ° und 100 ° < 1 mm; nach Perkins<sup>5)</sup>, Johnson<sup>6)</sup>, Aston und Ramsay<sup>7)</sup> sogar < 0,01 mm für konzentrierte Säure.

Kortright<sup>8)</sup> hat den Dampfdruck der Verbindung  $H_2SO_4 + H_2O$  zu 0,15 mm,

---

1) Ann. Chim. Phys. (3) 15, 173, 1845, bestätigt durch R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27, 532, 1886.

2) Mém. Akademie Petersburg 35, No. 9, 1887. Wied. Ann. 36, 706, 1889.

3) Über die Modifikation der mittleren Eigenschaft, Frankfurt a. M. 1841, p. 55.

4) Ber. Chem. Ges. 34, 4110, 1901.

5) Sill. J. 40, 301, 1890.

6) Chem. News 68, 211, 1893.

7) J. Chem. Soc. 65, 171, 1894.

8) J. Phys. Chem. 3, 328, 1899.

$H_2SO_4 + 2H_2O$  zu 0,85 mm bei 20° festgestellt. Ausführliche Untersuchungen über die Dampfdrucke verdünnter Lösungen liegen von Smits<sup>1)</sup> (0,05—2 fach normal, bzw. 0,1—1 normal) und von Dieterici<sup>2)</sup> (0,05—1 normal) vor. Dieterici<sup>3)</sup> hat auch einige stärkere Lösungen untersucht. Das Resultat ist, daß die molekulare Dampfdruckerniedrigung analog der Gefrierpunktsdepression ein Minimum bei 0,1 — normal Gehalt aufweist, sonst aber sich ganz regelmäßig und stetig verändert.<sup>4)</sup>

Ebenso stetig verläuft das molekulare Brechungsvermögen (siehe weiter unten).

Knietsch hat ferner auch die innere Reibung bestimmt. Ein Maximum liegt bei 84 %, ein Minimum bei 92 %; 100 % ist kein ausgezeichneter Punkt. Das Maximum der inneren Reibung fällt bereits nach Beobachtungen von Grotrian<sup>5)</sup> mit dem Dihydratpunkt (84,8 %) zusammen.

Die Kompressibilität ist von Röntgen und Schneider<sup>6)</sup> studiert worden. Die relative Kompressibilität erreicht ein Minimum bei 78 %, die relative molekulare Kompressibilität dagegen ein Minimum bei 46 % ( $H_2SO_4 + 4$  oder  $5 H_2O$ ).

Ein ähnliches Verhalten weist auf Grund des inneren Zusammenhanges zwischen Kompressibilität und Kapillarität die Oberflächenspannung auf, worauf Whatmough<sup>7)</sup> aufmerksam macht. Außer von Whatmough, Röntgen und Schneider, Knietsch (in den oben erwähnten Arbeiten) ist auch von Linebarger<sup>8)</sup> die Oberflächenspannung sehr genau besonders in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht worden. Eine eingehende Erörterung der Oberflächenspannung selbst dürfte aber kaum andere Resultate, als das Minimum bei 50 %, einwandfrei abzuleiten gestatten.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Kapillarität läßt sich nach Ramsay und Aston<sup>9)</sup> das Molekulargewicht  $M$  jeder Flüssigkeit berechnen. Ist  $\gamma$  die Oberflächenspannung in Dynen,  $v$  das spezifische Volumen, so ist:

$$M = \frac{k \cdot (t' - t)}{\gamma v^{\frac{2}{3}} - \gamma' v'^{\frac{2}{3}}}; \quad k = \frac{4\mathfrak{R}}{d^2 t}; \quad \mathfrak{R} = \gamma (M v)^{2/3}$$

$k$  ist eine Konstante = 0,21. Die Linebargerschen Werte sind nicht zahlreich genug, um stetig die Veränderung des Molekulargewichtes mit der Konzentration

1) Proc. Amsterd. Akad. 2, 88, 1899, 4, 163, 1901. ZS. phys. Chem. 39, 385, 1902.

2) Wied. Ann. 67, 859, 1899.

3) Wied. Ann. 62, 616, 1897.

4) Siedepunktsbestimmungen liegen vor von Lunge: Ber. Chem. Ges. 11, 370, 1878.

5) Wied. Ann. 8, 529, 1879.

6) Wied. Ann. 29, 196, 208, 1886.

7) ZS. phys. Chem. 39, 129, 1900.

8) J. Amer. Chem. Soc. 22, 5, 1900.

9) J. Chem. Soc. 65, 167, 1899.

festzustellen und damit auch etwas über den Zerfall der Molenkomplexe, welche für die Säure  $H_2SO_4 + \frac{1}{12} H_2O$  (das Monohydrat ist nach Ramsay nicht existenzfähig) zu dem 32fachen der Formel führen, und die Bildung von Hydraten zu ergeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure ist von Knietsch für den Fall der Auflösung von Gußeisen durch Säuren verschiedenster Zusammensetzung festgestellt. Scharf ausgeprägte Minima liegen bei  $73\frac{1}{2}\%$ ,  $93\frac{1}{2}\%$  und  $99,2\%$ , entsprechend den Hydraten  $H_2SO_4 + 2$  und  $+\frac{1}{12} H_2O$  (?)

Die optischen Eigenschaften (Brechungsexponenten) sind wiederum oft untersucht. Wir erwähnen hier die Arbeiten von Handl und Weiß<sup>1)</sup>, van der Willigen<sup>2)</sup>, J. H. Gladstone<sup>3)</sup> bzw. Gladstone und Hibbert<sup>4)</sup>, Leblanc<sup>5)</sup>, Hallwachs<sup>6)</sup> ( $\frac{1}{2} - \frac{1}{200}$  normal). Die Molekularrefraktion erweist sich über den ganzen Prozentbereich als fast konstant.

Allerdings treten scheinbar singuläre Punkte in der einfachen Kurve der Brechungsexponenten auf. Ein Maximum der Brechung liegt nahe bei  $84\%$ , entsprechend dem Dihydrat. Auch die Koeffizienten der Cauchyschen Gleichung, durch welche die Brechung als Funktion der Wellenlänge dargestellt wird, zeigen an dieser Stelle ein Maximum (van der Willigen). Handl und Weiß fanden auch noch für andere optische Funktionen der Konzentration singuläre Punkte. Pickering<sup>7)</sup> und Bary<sup>8)</sup> haben daraus Schlüsse über die Existenz der Hydrate gezogen; Pickering weist auf Unstetigkeiten bei  $60\%$  (Tetrahydrat) und  $24\%$  hin. Doch scheinen sich in der Brechung nur die Eigentümlichkeiten der Dichtenkurven wiederzuspiegeln, indem die Dichte implicite in die Bestimmung des Brechungsvermögens eingeht. Eine selbständige Bedeutung für die Frage der Hydratbildung kommt den optischen Untersuchungen wohl nicht zu.

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene hat Perkin<sup>9)</sup> sehr eingehend untersucht. Sowohl die spezifische, als auch die molekulare Drehung verlaufen stetig, doch weisen die Kurven einige Wendepunkte auf bei  $84\%$  und  $55-60\%$ , welche nach Perkin auf die Hydratbildung hindeuten.

Die elektrische Leitfähigkeit haben zuerst F. Kohlrausch und

---

1) Szber. Wien. Akad. **30**, 389, 1858.

2) Archiv. Musée Teyler Harlem **1**, 74, 1867. Archiv. Néerland. **3**, 122, 1868.

3) Phil. Trans. **160**, 30, 1870.

4) J. Chem. Soc. **67**, 831, 1895.

5) ZS. phys. Chem. **4**, 553, 1889.

6) Wied. Ann. **53**, 1, 1894.

7) J. Chem. Soc. **63**, 99, 1893.

8) C. R. **118**, 71, 1894.

9) J. Chem. Soc. **63**, 57, 1893.

W. Nippoldt<sup>1)</sup> untersucht und ein Maximum bei etwa 30 % gefunden. Grotrian<sup>2)</sup>, W. Kohlrausch<sup>3)</sup>, Bouty<sup>4)</sup>, Henrichsen<sup>5)</sup>, Guthrie und Boys<sup>6)</sup> haben diese Untersuchungen weitergeführt und den Kurvenverlauf bestätigt. F. Kohlrausch hat bereits in diesen Arbeiten, sodann aber ausführlich in der umfangreichen Veröffentlichung vom Jahre 1885<sup>7)</sup> darauf hingewiesen, daß aus der Art der Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration für die verschiedensten Substanzen auf Konstitutionsänderungen geschlossen werden könne. Mehr aber als qualitative Nachweise lassen sich durch diese Methode für die Hydratbildung nicht erhalten. Das erste Minimum der molekularen Leitfähigkeit fällt auf 84,7 %, also ziemlich scharf mit dem Hydrat  $H_2SO_4 + H_2O$  zusammen; das zweite Minimum fällt nahezu auf 100 % (Monohydrat). Ein Maximum liegt bei 92 % nahe  $H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Nach Bouty<sup>8)</sup> fällt das erste Maximum auf die Verbindung  $H_2SO_4 + 15 H_2O$ . Bouty macht als energischer Verfechter der Ableitung der Hydrattheorie aus den physikalischen Eigenschaften auf den Umstand aufmerksam, daß sich die Maxima und Minima mit der Temperatur nicht verschieben. Doch hat Henrichsen gefunden, daß das Maximum bei 0° auf 30,3 %, bei 30° auf 33 % fällt (vergl. weiter unten Armstrong). Das Hydrat  $H_2SO_4 + H_2O$  ist noch in Lösungen vorhanden, welche 6 bis 7 Molen  $H_2O$  enthalten. Das folgt aus den Vorgängen bei der elektrolitischen Zersetzung. Aus der Art der Zersetzungsprodukte ( $H_2O_2$ , Ozon, Überschwefelsäure) hat auch bereits lange Jahre vorher Bourgoin<sup>9)</sup> den Schluß gezogen, daß die Verbindung  $H_2SO_4 + 2 H_2O$  in der Lösung vorhanden sein müsse. Bildet man nach Bouty das Verhältnis der Leitfähigkeiten äquivalenter Lösungen von Schwefelsäure und Chlorkalium, so erhält man Werte, welche sich stetig dem Verhältnis der Äquivalente nähern; wenn man annimmt, daß das Äquivalent der Säure  $H_2SO_4 + 2H_2O$  ist.

Die Frage der Verwertbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit für die Feststellung von Hydraten ist auch bereits eingehend genug bei der Diskussion über die Zuverlässigkeit der Leitfähigkeitsmethoden zwischen Quincke, Wiedemann, Arrhenius, Lenz und Bouty erörtert worden, ohne aber zu weiteren Schlußfolgerungen geführt zu haben, als daß durch die Leitfähigkeit die Existenz des Hydrats  $H_2SO_4 + H_2O$  wahrscheinlich wurde. Crompton<sup>10)</sup> hat

1) Pogg. Ann. 138, 238, 370, 1869.

2) Pogg. Ann. 151, 378, 1874.

3) Wied. Ann. 17, 69, 82, 1882.

4) C. R. 108, 393, 1889; ferner: Ann. Chim. Phys. (6) 3, 433—500, 1884.

5) Forhdl. Kristiania 1878.

6) Phil. Mag. (5) 10, 328, 1880.

7) Wied. Ann. 26, 161, 1885.

8) C. R. 108, 393, 1889.

9) Bull. Soc. Chim. (2) 12, 433, 1869.

10) J. Chem. Soc. 53, 116, 1888.



veranlaßt durch Armstrong<sup>1)</sup> die Beobachtungen zu verwerten gesucht, durch eingehendere Betrachtungen nicht bloß der Kurve, sondern in Erweiterung der Darlegungen Mendeleeffs<sup>2)</sup> auch des ersten und des zweiten Differentials. Darnach liegen ausgezeichnete Punkte bei 99,6 ‰; 92 ‰; 84,4 ‰; 73,1 ‰; 47,6 ‰; 30 ‰; 18,5 ‰ und 3,5 ‰ und bestehen die Hydrate mit 1, 2 und 6  $H_2O$ . Armstrong hat aber, wie auch Pickering für das Kontraktionsmaximum, darauf aufmerksam gemacht, daß diese ausgezeichneten Punkte sich meist sehr stark mit der Temperatur verschieben. In der Tat würde eine eingehende Betrachtung der von Kunz<sup>3)</sup> für sehr tiefe Temperaturen (bis  $-75^\circ$ ) bestimmte Leitfähigkeiten nach der Cromptonschen Methode zu ganz anders liegenden singulären Punkten führen. Gegen die Verwertung der Leitfähigkeit zum Nachweis der Hydrate spricht auch der Umstand, daß die erneuten Betrachtungen Pickerings über dieselben Beobachtungen, welche der Abhandlung von Crompton zugrunde liegen, zu anderen Resultaten, zu ausgezeichneten Punkten bei 94; 84; 73 oder 63; 9,5 und 3,5 ‰ führen. Die Leitfähigkeit einer Lösung setzt sich aus der Leitfähigkeit der sämtlichen vorhandenen Arten von Ionen zusammen; welche aber im einzelnen Fall vorhanden sind, läßt sich ohne weiteres nicht entscheiden.

Nach Knietschs neuesten Bestimmungen<sup>4)</sup>, welche die W. Kohlrauschschen bestätigen und ergänzen, fällt das Maximum des Widerstandes auf 84,7 ‰ ( $H_2SO_4 + H_2O$ ), ein Minimum auf 92 ‰ ( $H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ ) und ein weiteres sehr ausgeprägtes Maximum auf genau 100 ‰. Armstrong<sup>5)</sup> weist hin auf den gleichartigen Verlauf der Kohlrausch'schen Kurve für die Leitfähigkeit der Säure mit der Kurve, welche die spez. Leitfähigkeit eines Gemisches von Kupfer und Zink bei wechselnder Konzentration darstellt. Hier fallen die Knickpunkte mit festen Verbindungen zusammen.

Die Werte der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen, wie sie außer Kohlrausch<sup>6)</sup> bei  $18^\circ$  auch Whetham<sup>7)</sup> für  $0^\circ$  ermittelt hat, zeigen, daß sich die Säure regelmäßig dissoziiert (bis  $\frac{1}{2000} n$  vollständig). Jenseits dieser Konzentration nimmt die Dissociation wieder ab. Nach Bouty (bei  $\frac{1}{500} n$ ) wäre dies ein Anzeichen für Hydratersetzung. Eine Notwendigkeit, Hydratbildung anzunehmen, liegt nicht vor. Im Gegenteil führen gerade die Untersuchungen von Barnes<sup>8)</sup> zum Ausschluß von Hydraten. Es setzt sich nämlich die Leit-

1) J. Chem. Soc. 53, 125, 1888.

2) Außer in seinem Buch über Lösungen: ZS. phys. Chem. 1, 273, 1887.

3) ZS. phys. Chem. 42, 591, 1901.

4) Ber. Chem. Ges. 34, 4108, 1901.

5) Proc. Royal Soc. Lond. 40, 268, 1886. Chem. News. 53, 229, 241. 253, 1886.

6) Vgl. dagegen Bouty. Ann. Chim. Phys. (6), 3, 433, 1884.

7) Proc. Roy. Soc. 66, 192, 1900. Phil. Trans. A. 194, 321, 1900.

8) Trans. Nova Scot. Akad. 10, 129, 1899. Neuburg. El. Chem. ZS. 7, 195, 1900.

fähigkeit gemischter Lösungen von Schwefelsäure (1,7—3%) und Salzsäure additiv aus der Leitfähigkeit der Komponenten zusammen. Für die Berechnung ist nur die Kenntnis des Dissoziationsgrades<sup>1)</sup> erforderlich.

Die Gesamtheit der Untersuchungen über die Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der Konzentration macht die Existenz einiger Hydrate, welche krystallisiert erhalten werden können, auch in Lösung wahrscheinlich:  $H_2SO_4 + H_2O$ ,  $2H_2O$  und  $4H_2O$ . Das Monohydrat ist nicht in Lösung vorhanden, zumal da fast alle Kurven glatt über die 100% Säure zu den rauchenden Säuren übergehen. Zu gunsten der niedrigeren Hydrate (über  $6H_2O$ ) sprechen nur unsichere Annahmen. Daß die freie Energie (gemessen durch den Logarithmus des Dampfspannungsverhältnisses) sich ebenso mit der Verdünnung im Gebiete der Lösungen vom Tetrahydrat abwärts ändert wie die Gesamtenergie (gemessen nach Kirchhoff<sup>2)</sup> und Nernst<sup>3)</sup> durch die Verdünnungswärme) spricht gegen das Auftreten neuer Hydrate bei der Verdünnung. Die einmal vorhandenen Hydrate (also Di- und Trihydrat) müssen aber weiter bestehen, und zwar muß nach Nernst<sup>4)</sup> sobald das Guldberg-Waage'sche Gesetz gilt, das Verhältnis der Zahl der gebundenen zu denjenigen der freien Moleküle konstant bleiben. Betrachtungen, wie sie ferner Barnes in den oben erwähnten Untersuchungen über den Gefrierpunkt gemischter Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure angestellt hat, sprechen überhaupt gegen die Existenz von Hydraten in Lösungen unter 3%. Auch für die übrigen Hydrate mit Ausnahme des Dihydrats sind die obigen Beweise nicht zwingend. In den meisten Fällen liegen die singulären Punkte weiter entfernt von den Hydratstellen, als dem wahrscheinlichen Fehler<sup>5)</sup> der zu grunde gelegten Beobachtungen entspricht, sodaß man oft nicht weiß, für welches Hydrat eigentlich die Punkte in Anspruch genommen werden. Die Verschiebung dieser Punkte gibt am besten die große Übersichtstafel von Knietsch<sup>6)</sup> wieder. Auffällig ist, daß einem ausgezeichneten Punkt, wie bei 98% kein bestimmtes Hydrat entspricht. Nach Knietsch liegt in der Nähe: das Dichtenmaximum, findet dort die schnellste Absorption der wasserfreien Säure statt, wird Gußeisen am wenigsten angegriffen, steigt die Leitfähigkeit stark an, wird die Dampfspannung selbst bei 100° unmeßbar klein, bleibt die Konzentration, wie bereits Marignac<sup>7)</sup> ausführlich nachgewiesen hat, beim Eindampfen und Destillieren immer erhalten.

1) Trans. Roy. Soc. Canada 6, 37, 1900.

2) Pogg. Ann. 104, 612, 1858.

3) Gött. Nachr. 12, 428, 1892.

4) ZS. phys. Chem. 11, 345, 1893.

5) Über das Verhältnis der Beobachtungsfehler zu der Abweichung der singulären Punkte von den Hydratstellen siehe Pickering: Phil. Mag. (5) 33, 132, 436, 1892.

6) Ber. Chem. Ges. 34, 4089, 1901.

7) J. prakt. Chem. 61, 45, 1854.

Auf die Veränderung der rein physikalischen Eigenschaften selbst in ihrer Gesamtheit kann man daher keine sicheren Schlüsse bauen, dagegen gestatten die neueren physiko-chemischen Untersuchungen einen strengen Nachweis einiger Hydrate, insbesondere des Di- und Trihydrats. Lespieau<sup>1)</sup> hat die Kristallschwefelsäure (das Dihydrat) als Lösungsmittel benutzt und seine Gefrierpunktserniedrigung bei Auflösung von Essigsäure, Harnsäure u. s. w. festgestellt. Sie verhält sich als vollkommen einheitliche Substanz, welche eine Molekularerniedrigungskonstante von 48 besitzt und dem van't Hoff'schen Gesetz über den Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Depressionskonstante gehorcht. Pickering<sup>2)</sup> stellte fest, daß der Gefrierpunkt der reinsten Essigsäure durch ein Gemisch von Schwefelsäure und viel Wasser ( $H_2SO_4 + 100 H_2O$ ) erheblich weniger herabgedrückt wird, als durch die beiden Substanzen allein. Eine Erklärung gab er damals nicht. Jones<sup>3)</sup> nahm diese Versuche wieder auf, erweiterte dieselben und zeigte, daß die molekulare Herabsetzung des Gefrierpunkts sich streng berechnen läßt, wenn man annimmt, daß 2 Molen Wasser durch eine Mole Schwefelsäure gebunden werden. Nimmt die Menge des Wassers ab, so wird nur noch eine Mole Wasser durch eine Mole Säure gebunden. Die Ursache, warum auch bei größerer Wassermenge gemäß Pickering's oben zitiertes Arbeit die Depression nicht der theoretischen entspricht, wurde in einer Polemik zwischen Pickering<sup>4)</sup> und Whetham<sup>5)</sup> dahin aufgeklärt, daß die Zahl der Wassermoleküle falsch angenommen war. Wasser ist in den meisten Lösungsmitteln bimolekular ( $H_2O$ )<sub>2</sub>. Auf Hydratbildung kann diese Erscheinung nicht zurückgeführt werden. Zaitschek<sup>6)</sup> untersuchte das Gleichgewicht zwischen Schwefelsäure, Wasser, Äthylalkohol und Äthylschwefelsäure bei überschüssigem Alkohol. Die Menge des Wassers zu derjenigen der Säure wurde erheblich variiert. Nach dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz müssen die Mengen der reagierenden Stoffe in konstanten Beziehungen stehen. Eine solche Konstante erhält man nur, wenn man annimmt, daß wiederum ein Teil des Wassers (2 oder bei viel Schwefelsäure 1 Molekül) durch die Säure gebunden wird. Gleichzeitig ist damit auch die Nichtexistenz der Alkoholhydrate nachgewiesen. Bei weniger Alkohol und viel Säure komplizieren sich diese Verhältnisse durch Esterbildung. Schließlich wären noch zu erwähnen die Arbeiten von Schneider<sup>7)</sup> und von Aston-Ramsay<sup>8)</sup>. Schneider findet, daß bei allen Salzen, welche Wasser

1) Bull. Soc. Chim. 11, 75, 1894.

2) Ber. Chem. Ges. 24, 1579, 1891.

3) ZS. phys. Chem. 13, 419, 1894. Vgl. dagegen Ostwald, Lehrbuch, IIa 801, 1893.

4) Nat. 55, 223, 56, 29, 1897.

5) Nat. 55, 606, 56, 29, 1897.

6) ZS. phys. Chem. 24, 1, 1897.

7) Szber. Wien. Akad. 99 (26) 186, 1890.

8) J. Chem. Soc. 65, 167, 1894.

chemisch binden, die Dichte sich nicht additiv aus den Bestandteilen zusammensetzt, sondern daß eine Volumenverminderung eintritt, durch welche das gebundene Wasser auf  $\frac{5}{6}$  oder  $\frac{3}{4}$  seines Anfangsvolumens verdichtet ist. Bei der Schwefelsäure stimmen beobachtete und aus der Zusammensetzung berechnete Dichte bis auf Einheiten der dritten Dezimale überein, wenn man annimmt, daß die beiden Hydrate  $H_2SO_4 + H_2O$  und  $+2H_2O$  gebildet sind. Alles übrige Wasser wird nicht mehr verdichtet, ist also chemisch nicht gebunden. Aston und Ramsay leiten aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung die Molekularconstitution der reinsten Säure ab zu  $(H_2SO_4 + \frac{1}{12}H_2O)_{32}$ . Bis etwa  $200^\circ$  bleibt diese Assoziation erhalten, dann findet ein Zerfall statt und am Siedepunkt ist die Säure nur noch 3fach molekular. Ein möglicher Zerfall in  $SO_3$ ,  $H_2O$  und  $H_2S_2O_7$  ist hierbei nicht berücksichtigt. Eine Ausdehnung dieser Untersuchung auf anders zusammengesetzte Säuren würde auch deren Constitution unzweideutig aufklären.

Der Nachweis des Vorhandenseins der Hydrate  $H_2SO_4 + H_2O$  und  $H_2SO_4 + 2H_2O$  ist also unschwer zu führen.

Von einer Unvereinbarkeit mit den Folgerungen aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie kann keine Rede sein. Die Iontentheorie gilt nur für das Gebiet der verdünnten Lösungen, also bis höchstens  $3\%$ , wo die Ionen überwiegen und die Hydrate und Molenkomplexe fehlen oder ganz zurücktreten. Der eigentümliche Verlauf der  $i$ -Werte für Gefrierpunkt und Dampfdruck läßt allerdings auch in diesen Lösungen auf das Vorhandensein von Hydraten schließen, worauf bereits sogar energische Vertreter der Iontentheorie<sup>1)</sup> aufmerksam machten. Vom Standpunkt der Iontentheorie läßt sich auch nichts Stichhaltiges gegen die Existenz der Hydrate einwenden. Sie läßt nach Nernst<sup>2)</sup> diese Frage völlig in der Schwebe. Die Beweisgründe Berthelots<sup>3)</sup>, welche allgemein für das Auftreten von Hydraten in konzentrierten Salz-, Säure- und Basenlösungen sprechen, dürften dagegen

<sup>1)</sup> Raoult: C. R. **100**, 982, 1335, 1585; Jones und Chambers: Amer. Chem. J. **23**, 89, 1900; Biltz: ZS. phys. Chem. **40**, 185, 1902.

<sup>2)</sup> ZS. phys. Chem. **11**, 345, 1893.

<sup>3)</sup> C. R. **78**, 716, 769, 1874. Ann. Chim. Phys. (5) **4**, 460, 488 (*HCl*, *HBr*, *HJ*), 534 (*KOH*, *NaOH*), 1875. Die folgenden Arbeiten enthalten kaum mehr, als eine Vertiefung der Darlegungen in einzelnen Punkten.

Pfaundler und Schnegg: Wien Szber. (2), **71**, 351, 1875.

Thomsen: J. pr. Chem. (2), **18**, 1, 1882; Ber. Chem. Ges. **7**, 772, 1873.

Erste Diskussion über die Lösungstheorie auf der British Association 1886 zwischen Tilden, Pickering, Armstrong, Durham, Hartley, Gladstone: Chem. News **54**, 215, Nature **35**, 20, 64, 1886.

Zweite Diskussion 1891 (besonderes Referat Pickering's Reports of the B. A. 1891); Übersetzung: ZS. phys. Chem. **7**, 378, 1891.

Charpy: Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 5, 1893.

Flawitzky: Kasan 1894.

Bary: C. R. **118**, 71, 1894.

einleuchtend genug sein. Die Beweise sind kurz folgende: 1. Die Dampfspannungskurve einer Lösung erfährt bei der Temperatur oder der Konzentration einen scharfen Knick, bei welcher sich ein Hydrat bildet ( $HCl + 6aq$  bei  $12^{\circ}$ ). 2. Hydratlösung und unverbundene Lösung sind in ihrer chemischen Affinität sehr verschieden: Antimon wird nur von solcher Salzsäure gelöst, welche freie  $HCl$  enthält, wo also nicht mehr Wasser genug vorhanden ist, um alle Säure zu binden. Analog hängt der Verlauf der umkehrbaren Reaktion zwischen Schwefel und Jodwasserstoff von dem Hydratzustand der Säure ab. Die Reaktion zwischen Cyanquecksilber und Salzsäure hat eine andere Wärmetönung, als die umgekehrte zwischen Blausäure und Quecksilberchlorid. Gleichheit berechnet sich aber, sobald man annimmt, daß ein Teil der Salzsäure als  $HCl + 6H_2O$  an der Reaktion nicht mitwirkt. 3) Chlorkalium ist fast nicht löslich in dem Hydrat  $HCl + 6aq$ . Eine gesättigte  $KCl$ -Lösung wird durch Salzsäure ausgefällt, weil die Säure sich mit dem Lösungswasser verbindet und dadurch für das Salz zu wenig Wasser vorhanden ist. Vielfach sind auch die Änderungen der Farbe und die Änderung der Absorption gesättigter Salzlösungen ( $CoCl_2$ ,  $CuCl_2$  usw.) mit der Temperatur und der Konzentration nur auf die Bildung oder Zersetzung von Hydraten zurückführbar. Die große Veränderlichkeit des Absorptionskoeffizienten<sup>1)</sup> der Kohlensäure mit der Konzentration der Salzlösungen läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß die konzentrierte Lösung eine Art (allerdings leicht zerlegbarer) Verbindung von Salz und Wassermolen darstellt. Werner<sup>1)</sup> weist hin auf die Ähnlichkeit der Bindung des Wassers mit dem des Ammoniaks in gewissen Metallsalzlösungen, ferner auf die Bindung des Lösungsmittels durch den gelösten Körper in verschiedenen organischen Verbindungen, schließlich auf das Zusammentreffen von großer Löslichkeit mit Hydratbildung. Die Verbindungen des Ammoniaks sowie einiger Aminbasen, wie Trimethylamin und Piperidin mit Wasser lassen sich nach Hantsch<sup>1)</sup> einwandfrei durch die Verteilung nachweisen, welche die Basen bei ihrer Verteilung zwischen 2 Lösungsmitteln erfahren. Der Verteilungskoeffizient ist ein stark mit der Temperatur wechselnder. Die Anzahl der gebundenen Moleküle läßt sich nicht auf ganze Zahlen zurückführen. Schließlich hat Rothmund<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Löslichkeitserniedrigung des Phenylthiocarbamid durch diejenigen Salze eine anomale wird, welche Hydrate bilden können.

Auch die Anhänger der Ionentheorie sind zu einer Ergänzung der

---

<sup>1)</sup> Setschenow: ZS. phys. Chem. 4, 117, 1889.

Werner: ZS. anorg. Chem. 3, 294, 1893; 15, 3, 1897.

Hantsch und Sebaldt: ZS. phys. Chem. 30, 292, 1899.

Rothmund: ZS. phys. Chem. 33, 413, 1901.

Theorie durch die Annahme der Ionenhydrate<sup>1)</sup> geführt worden. Dieselbe besagt, daß Kationen, wie *K*, *Na*, *Li*, *NH<sub>4</sub>*, vielleicht auch *Ba*, *Mg* sich mit einer unbekanntem Zahl von Wassermolekülen umgeben und dadurch die Menge des Lösungsmittels vermindern. *H* und *OH*-Ionen sind unverbunden. Den Anstoß gaben Betrachtungen Ciamicians. Um sich vorzustellen, warum das Wasser die Dissoziationsvorgänge der Säuren und Basen fördert, nimmt er an, daß die Wassermoleküle auf die Kationen anziehend wirken, dadurch das Salzmolekül zerreißen und das Ion gleichsam im polarisierten Zustande halten, wenn sie es einhüllen. Die Theorie van der Waals<sup>1)</sup> von den coexistierenden Phasen und der Zustandgleichung sind mit der Ionentheorie nur vereinbar, wenn man annimmt, daß das Lösungsmittel auf den gelösten Stoff eine starke Wirkung ausübt. Aus der Ionisationswärme folgt, daß die Anziehung des Lösungsmittels auf die Ionen in verdünnter Lösung in der Regel größer ist, als auf die Salzmoleküle. Van Laar<sup>1)</sup> hat nähere Untersuchungen über diese Kräfte angestellt. Es braucht nicht notwendig die Anziehung auf die Ionen größer zu sein, als auf die Salzmoleküle (sodaß also Hydratbildung auch möglich ist). Ostwald<sup>1)</sup> will auf diese Ionenhydrate die Kontraktionserscheinungen in Lösungen zurückführen. Die Kontraktion ist aber gerade so gut in konzentrierten Lösungen vorhanden, auf welche die Ionenhydrattheorie kaum angewendet werden darf, da die Zahl der Ionen gegen die der übrigen Salzmoleküle sehr klein ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit und innere Reibung von Ionen großer Masse zeigt einen einfachen Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Beweglichkeit; ebenso für nicht dissoziierte Stoffe die innere Reibung und das Molekulargewicht. Bei den einfachen Ionen *K*, *Na*, *Li*, *NH<sub>4</sub>* verschwindet der Einfluß der Masse vollständig. Eine Erklärung ist nach Euler<sup>1)</sup> nur möglich, wenn man annimmt, daß die Ionen mit einer Zahl von Wassermolekülen verbunden sind, die ihre Atommasse vergrößern. Die Ionen *H* und *OH* besitzen abnorm große Beweglichkeit (gefolgert aus Überführungszahlen, Diffusionsgeschwindigkeit und innerer Reibung). Das Wasser kann auf seine eigenen Ionen nicht einwirken. Schließlich weist Euler darauf hin, daß sich die vielfach beobachtete katalytische Steigerung der Inversion des Rohrzuckers, sowie die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester durch Neutralsalze nur erklären lasse, wenn man annimmt, daß die Reaktionsfähigkeit des Wassers gesteigert werde durch

<sup>1)</sup> Ciamician: ZS. phys. Chem. **6**, 405, 1890.

van der Waals: ZS. phys. Chem. **8**, 215, 1890.

van Laar: ZS. phys. Chem. **10**, 248, 1892.

Ostwald: Lehrbuch IIa 801, 1893.

Euler: Wied. Ann. **63**, 273, 1897; ZS. phys. Chem. **25**, 541, 1898; **32**, 348, 1900.

Abegg und Bodländer: ZS. anorg. Chem. **20**, 471, 490, 1899.

Biltz: ZS. phys. Chem. **40**, 185, 1902.

Gegenwart der Ionen, mit welchen es Hydratverbindungen eingeht; dieses gebundene Wasser übt einen stärkeren elektrostatischen Zug auf die Umgebung aus, als freies Wasser, und ist sein eigener Dissoziationsgrad stark vermehrt. Abegg und Bodländer haben gezeigt, daß es viele komplexe Salze giebt, bei denen ein Ion (in der Regel das Anion) aus einem der gewöhnlichen Ionen in Verbindung mit einem Neutralteil besteht. Dieser Neutralteil kann Ammoniak (Metallammoniakverbindungen) oder auch Wasser (Hydrate) sein.

Aus allen diesen Arbeiten dürfte wohl nur die Bindung des Wassers als solche an das Molekül, oder seine Teile als gesicherte Hypothese anzunehmen sein. Die Zahl der gebundenen Moleküle, die Art der Bindung (ob an das Salzmol, oder an das Anion, oder das Kation) ist dagegen bisher noch nicht festgestellt.

Bei der Schwefelsäure kommt zunächst nur die einfache Hydratbildung in Frage, und zwar die Bildung von  $H_2SO_4 + H_2O$  und  $+ 2H_2O$ .

Die Existenz anderer Hydrate dürfte sich aber schwer sicher nachweisen lassen, da es sehr wahrscheinlich ist, daß sie ebenso wie das Monohydrat nur bei ganz tiefer Temperatur in der Nähe ihres Erstarrungspunkts beständig sein können. Bei steigender Temperatur findet leicht Dissoziation statt. Unter diesen Umständen ist in der vorliegenden Arbeit davon abgesehen, die Dichtenbeobachtungen zugunsten der Existenz der Hydrate zu verwerten, da ja doch eine solche Verwertung, wie wir gesehen haben, nie einwandfrei möglich ist.

Wir können aber auch den Anhängern der Hydrattheorie mit unseren Beobachtungsergebnissen schon deswegen nicht folgen, weil diese Untersuchungen in erster Linie auf eine möglichst grosse absolute Genauigkeit hinzielen. Sie zerfallen infolgedessen in eine Reihe von einander gänzlich unabhängiger Einzelbeobachtungen. Darunter leidet naturgemäß die innere Übereinstimmung und die unvermeidlichen zufälligen Fehler, besonders diejenigen in der Bestimmung des Prozentgehalts, lassen die inneren Eigenschaften der Funktion nicht mit der für den vorliegenden Zweck erforderlichen Sicherheit erkennen. Im übrigen bedarf es nicht eines besonderen Nachweises, daß wir unsere Beobachtungsergebnisse ohne Schwierigkeit in das Pickeringsche System einfügen können. Es bringt dies jedoch keinen Nutzen und würde nicht als eine unabhängige Bestätigung der Hydrattheorie aufzufassen sein.

## Bemerkungen zu den Tafeln.

**Tafel 1** gibt zu dem Argument Prozentgehalt, fortschreitend nach Zehntel-Prozent, die Dichte bei 15° bezogen auf Wasser von 4° auf 5 Dezimalstellen. Die letzte Stelle ist als Rechenzahl zu betrachten und macht keinen Anspruch auf Richtigkeit.

**Tafel 2** liefert zu den gleichen Argumenten die Dichten bei 15° bezogen auf Wasser von 15°. Über die fünfte Dezimalstelle gilt das bei Tafel 1 Gesagte.

**Tafel 3** vermittelt den Übergang von wahren Dichten auf Baumé-Grade der rationalen Skale. Aus der Gleichung

$$s_{15/15} = \frac{144,30}{144,30 - B}$$

folgt, wenn  $s_{15/4} = 0,999127 \cdot s_{15/15}$  gesetzt wird:

$$s_{15/4} = \frac{144,174}{144,30 - B}$$

**Tafel 4** gibt rationale Grade Baumé zu dem Argument Prozentgehalt.

**Tafel 5** enthält die Kontraktion der Schwefelsäure-Wasser-Mischungen für jedes Prozent bei einer Gesamtmenge von 1 kg und 1 l Mischung. Sie ist nach den auf S. 40 abgeleiteten Formeln berechnet:

$$C_{kg} = 1,00087 - 0,45612 \cdot \frac{p}{100} - \frac{1}{s_t}$$

$$C_l = C_{kg} \cdot s_t$$

**Tafel 6** vermittelt den Übergang von Gewichtsprozenten auf molekulare Konzentration (Anzahl  $g$ -Mole im Liter Lösung bei 15°). Zugrunde gelegt ist die Formel:

$$m = \frac{p \cdot s_{15/4}}{4,904}$$

Ferner ist bei jedem Prozent angegeben, wieviel Moleküle Wasser mit einem Molekül Monohydrat vereinigt sind. Es ist  $n = 5,4428 \left( \frac{100}{p} - 1 \right)$

**Tafel 7** ist speziell für aräometrische Konzentrationsbestimmungen zur Ermittlung der Temperatur-Reduktion eingerichtet. Sie gibt zu den Argumenten: Dichte, Prozentgehalt und Baumégrad die für ein Grad Temperaturänderung gültigen Änderungen der aräometrischen Ablesungen in der Nähe von 15° und zwar unter Berücksichtigung der Ausdehnung des gläsernen Aräometers, also die Größen  $\frac{ds}{dt}$ ,  $\frac{dp}{dt}$  und  $\frac{dB}{dt}$ . Die Differentialquotienten sind streng berechenbar aus der Differenz von je 2 benachbarten Intervallen.  $\frac{ds}{dt} = \varepsilon_1 - 0,000025$  vgl. S. 75;  $\frac{dp}{dt} = \frac{ds}{dt} \cdot \frac{ds}{dp}$ ;  $\frac{dB}{dt} = \frac{dB}{ds} \cdot \frac{ds}{dt}$



**Tafel 8** gibt für jedes Prozent die auf Wasser von 15° bezogenen Dichten bei allen Temperaturen von 0° bis 60°. Die Einheit der 5. Dezimale ist dabei als Rechenzahl mitgegeben worden, sie erhebt keinen Anspruch auf Richtigkeit.

Bei der Reduktion aräometrisch gefundener Dichten ist die Ausdehnung des Glases besonders zu berücksichtigen. Die Tafel ist auch bei 84% und 100% bis 0° ausgedehnt, weil diese Lösungen leicht unterkühlt werden können. Vgl. die Auseinandersetzungen über Gefrierpunkte auf S. 98.

**Tafel 9, 10 und 11** erleichtern das Mischen von Schwefelsäure und Wasser. Die erstere gibt an, wieviel ( $v$ ) ccm konzentrierter Säure ( $s_{15/4} = 1,84$ ;  $p = 95,64\%$ ) zu 1000 ccm Wasser hinzuzufügen sind, um eine Säure von gegebenem spezifischen Gewicht  $s'$  bzw. Prozentgehalt  $p'$  zu erhalten und wie groß ( $V$ ccm) der Raumgehalt der Mischung wird. Es ist

$$v = \frac{p' \cdot 1000}{(p - p') s_{15/15}}$$

$$V = \frac{1000 + v \cdot s_{15/15}}{s'_{15/15}}$$

$$= \frac{1000}{s'_{15/15}} \cdot \frac{p}{p - p'}$$

In Tafel 10 ist in diesen Formeln  $s_{15/15} = 1,84040$  und  $p = 95$  gesetzt. Tafel 11 liefert das Quantum Wasser ( $v$ ) in ccm, welches zu 1000 ccm Säure von verschiedener Konzentration  $p$  bzw.  $s_{15/15}$  hinzuzusetzen ist, wenn diese Säure in geringem Maße (um  $p'\%$ ) verdünnt werden soll.

**Sämtliche Tafel-Angaben beziehen sich auf chemisch reine Säuren. Den Temperaturen ist die Skale des Internationalen hundertteiligen Wasserstoffthermometers zugrunde gelegt.**

## Tafel I

zur Bestimmung der Dichte reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen  
aus dem Prozentgehalt.

Prozent Schwefel- säure	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
0	0,99913	0,99983	1,00053	1,00123	1,00194	1,00264	1,00334	1,00404	1,00474	1,00543
1	1,00611	1,00680	1,00748	1,00817	1,00885	1,00953	1,01022	1,01090	1,01158	1,01225
2	1,01293	1,01360	1,01428	1,01495	1,01563	1,01630	1,01698	1,01765	1,01832	1,01900
3	1,01967	1,02034	1,02101	1,02169	1,02236	1,02303	1,02371	1,02438	1,02506	1,02573
4	1,02639	1,02707	1,02774	1,02842	1,02909	1,02977	1,03045	1,03112	1,03180	1,03248
5	1,03316	1,03384	1,03453	1,03521	1,03590	1,03658	1,03727	1,03796	1,03865	1,03933
6	1,04002	1,04071	1,04140	1,04209	1,04279	1,04348	1,04417	1,04486	1,04556	1,04625
7	1,04695	1,04765	1,04835	1,04905	1,04975	1,05045	1,05115	1,05185	1,05255	1,05325
8	1,05395	1,05465	1,05536	1,05606	1,05677	1,05747	1,05818	1,05888	1,05959	1,06029
9	1,06100	1,06171	1,06242	1,06313	1,06384	1,06455	1,06526	1,06597	1,06668	1,06739
10	1,06810	1,06881	1,06953	1,07024	1,07096	1,07167	1,07239	1,07311	1,07383	1,07454
11	1,07526	1,07598	1,07670	1,07742	1,07814	1,07886	1,07959	1,08031	1,08103	1,08176
12	1,08248	1,08321	1,08393	1,08466	1,08539	1,08611	1,08684	1,08757	1,08830	1,08903
13	1,08976	1,09049	1,09122	1,09196	1,09269	1,09342	1,09416	1,09489	1,09563	1,09636
14	1,09710	1,09784	1,09858	1,09932	1,10006	1,10080	1,10154	1,10228	1,10302	1,10376
15	1,10450	1,10524	1,10599	1,10673	1,10748	1,10822	1,10897	1,10971	1,11046	1,11121
16	1,11196	1,11271	1,11346	1,11421	1,11496	1,11571	1,11647	1,11722	1,11797	1,11873
17	1,11948	1,12023	1,12099	1,12174	1,12250	1,12326	1,12401	1,12477	1,12553	1,12629
18	1,12705	1,12781	1,12857	1,12933	1,13010	1,13086	1,13162	1,13238	1,13315	1,13391
19	1,13468	1,13545	1,13621	1,13698	1,13775	1,13851	1,13928	1,14005	1,14082	1,14159
20	1,14236	1,14313	1,14390	1,14467	1,14545	1,14622	1,14699	1,14776	1,14854	1,14931
21	1,15009	1,15086	1,15164	1,15242	1,15320	1,15398	1,15476	1,15554	1,15632	1,15710
22	1,15788	1,15866	1,15944	1,16023	1,16101	1,16180	1,16258	1,16337	1,16415	1,16493
23	1,16572	1,16651	1,16730	1,16809	1,16888	1,16967	1,17046	1,17125	1,17204	1,17283
24	1,17362	1,17441	1,17521	1,17600	1,17680	1,17759	1,17839	1,17918	1,17998	1,18077
25	1,18157	1,18237	1,18317	1,18397	1,18477	1,18557	1,18637	1,18717	1,18797	1,18877
26	1,18957	1,19037	1,19117	1,19198	1,19278	1,19358	1,19439	1,19519	1,19600	1,19680
27	1,19761	1,19841	1,19922	1,20003	1,20084	1,20165	1,20246	1,20327	1,20408	1,20489
28	1,20570	1,20651	1,20732	1,20814	1,20895	1,20976	1,21058	1,21139	1,21221	1,21302
29	1,21384	1,21465	1,21547	1,21628	1,21710	1,21792	1,21874	1,21956	1,22038	1,22120
30	1,22202	1,22284	1,22366	1,22448	1,22530	1,22613	1,22695	1,22777	1,22859	1,22942
31	1,23024	1,23106	1,23189	1,23271	1,23354	1,23436	1,23519	1,23601	1,23684	1,23767
32	1,23850	1,23933	1,24016	1,24099	1,24182	1,24265	1,24348	1,24431	1,24514	1,24597
33	1,24681	1,24764	1,24848	1,24931	1,25015	1,25098	1,25182	1,25265	1,25349	1,25433
34	1,25517	1,25601	1,25685	1,25769	1,25853	1,25937	1,26021	1,26105	1,26189	1,26273
35	1,26358	1,26442	1,26527	1,26611	1,26696	1,26780	1,26865	1,26949	1,27034	1,27119

## Tafel 1

zur Bestimmung der Dichte reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen  
aus dem Prozentgehalt.

Prozent Schwefel- säure	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Dichten bei + 15°C. für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4°C.									
35	1,26358	1,26442	1,26527	1,26611	1,26696	1,26780	1,26865	1,26949	1,27034	1,27119
36	1,27204	1,27289	1,27374	1,27459	1,27544	1,27629	1,27715	1,27800	1,27885	1,27970
37	1,28056	1,28141	1,28227	1,28313	1,28399	1,28485	1,28571	1,28657	1,28743	1,28829
38	1,28915	1,29001	1,29088	1,29174	1,29261	1,29347	1,29434	1,29520	1,29607	1,29694
39	1,29781	1,29868	1,29955	1,30043	1,30130	1,30217	1,30304	1,30392	1,30479	1,30566
40	1,30654	1,30742	1,30830	1,30918	1,31006	1,31094	1,31182	1,31270	1,31358	1,31446
41	1,31534	1,31623	1,31711	1,31800	1,31888	1,31977	1,32066	1,32155	1,32244	1,32333
42	1,32422	1,32511	1,32601	1,32690	1,32780	1,32869	1,32959	1,33049	1,33139	1,33229
43	1,33319	1,33409	1,33500	1,33590	1,33681	1,33771	1,33862	1,33953	1,34044	1,34135
44	1,34226	1,34317	1,34409	1,34500	1,34592	1,34684	1,34776	1,34868	1,34960	1,35052
45	1,35144	1,35236	1,35329	1,35422	1,35515	1,35608	1,35701	1,35794	1,35887	1,35980
46	1,36073	1,36167	1,36261	1,36355	1,36449	1,36543	1,36637	1,36731	1,36825	1,36919
47	1,37013	1,37108	1,37203	1,37298	1,37393	1,37488	1,37583	1,37678	1,37773	1,37868
48	1,37964	1,38060	1,38156	1,38252	1,38348	1,38444	1,38541	1,38637	1,38733	1,38829
49	1,38926	1,39023	1,39120	1,39217	1,39314	1,39412	1,39509	1,39606	1,39704	1,39802
50	1,39900	1,39998	1,40097	1,40195	1,40294	1,40392	1,40491	1,40589	1,40688	1,40786
51	1,40885	1,40984	1,41083	1,41182	1,41281	1,41381	1,41481	1,41581	1,41681	1,41782
52	1,41882	1,41982	1,42083	1,42183	1,42284	1,42385	1,42486	1,42587	1,42688	1,42789
53	1,42890	1,42991	1,43093	1,43195	1,43297	1,43399	1,43501	1,43603	1,43705	1,43807
54	1,43909	1,44012	1,44115	1,44218	1,44321	1,44424	1,44527	1,44630	1,44733	1,44836
55	1,44939	1,45043	1,45147	1,45251	1,45355	1,45459	1,45563	1,45667	1,45771	1,45875
56	1,45980	1,46085	1,46190	1,46295	1,46400	1,46505	1,46610	1,46715	1,46820	1,46925
57	1,47031	1,47137	1,47243	1,47349	1,47455	1,47561	1,47667	1,47773	1,47879	1,47985
58	1,48092	1,48199	1,48306	1,48413	1,48520	1,48627	1,48734	1,48841	1,48948	1,49055
59	1,49163	1,49271	1,49379	1,49487	1,49595	1,49703	1,49811	1,49919	1,50027	1,50135
60	1,50244	1,50353	1,50462	1,50571	1,50680	1,50789	1,50898	1,51007	1,51116	1,51225
61	1,51334	1,51443	1,51552	1,51662	1,51772	1,51882	1,51992	1,52102	1,52212	1,52322
62	1,52432	1,52542	1,52652	1,52762	1,52873	1,52984	1,53095	1,53206	1,53317	1,53428
63	1,53539	1,53650	1,53761	1,53873	1,53984	1,54096	1,54207	1,54319	1,54430	1,54542
64	1,54654	1,54766	1,54878	1,54990	1,55102	1,55214	1,55326	1,55438	1,55551	1,55664
65	1,55777	1,55890	1,56003	1,56116	1,56229	1,56342	1,56455	1,56568	1,56681	1,56794
66	1,56908	1,57021	1,57135	1,57249	1,57363	1,57477	1,57591	1,57705	1,57819	1,57933
67	1,58047	1,58161	1,58275	1,58389	1,58504	1,58619	1,58734	1,58849	1,58964	1,59079
68	1,59194	1,59309	1,59424	1,59540	1,59655	1,59770	1,59886	1,60001	1,60117	1,60233
69	1,60349	1,60465	1,60581	1,60697	1,60813	1,60929	1,61045	1,61162	1,61278	1,61394
70	1,61511	1,61627	1,61744	1,61861	1,61978	1,62095	1,62212	1,62329	1,62446	1,62563



## Tafel 2

zur Bestimmung der Dichte reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen aus dem Prozentgehalt.

Prozent Schwefel- säure	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.									
0	1,00000	1,00070	1,00140	1,00210	1,00281	1,00351	1,00421	1,00491	1,00560	1,00629
1	1,00698	1,00767	1,00836	1,00905	1,00973	1,01041	1,01109	1,01177	1,01245	1,01313
2	1,01381	1,01448	1,01516	1,01583	1,01651	1,01718	1,01785	1,01853	1,01920	1,01987
3	1,02055	1,02122	1,02190	1,02257	1,02324	1,02392	1,02459	1,02527	1,02594	1,02662
4	1,02728	1,02796	1,02863	1,02931	1,02998	1,03066	1,03134	1,03202	1,03270	1,03338
5	1,03406	1,03474	1,03543	1,03611	1,03680	1,03748	1,03817	1,03885	1,03954	1,04023
6	1,04092	1,04162	1,04231	1,04300	1,04369	1,04439	1,04507	1,04577	1,04646	1,04716
7	1,04786	1,04856	1,04926	1,04996	1,05066	1,05136	1,05206	1,05276	1,05346	1,05416
8	1,05486	1,05557	1,05627	1,05698	1,05768	1,05839	1,05909	1,05980	1,06050	1,06121
9	1,06192	1,06263	1,06334	1,06405	1,06476	1,06547	1,06618	1,06689	1,06760	1,06831
10	1,06903	1,06974	1,07046	1,07117	1,07189	1,07260	1,07332	1,07403	1,07475	1,07547
11	1,07619	1,07691	1,07763	1,07835	1,07907	1,07980	1,08052	1,08125	1,08197	1,08270
12	1,08342	1,08415	1,08487	1,08560	1,08633	1,08706	1,08779	1,08852	1,08925	1,08998
13	1,09071	1,09144	1,09217	1,09291	1,09364	1,09437	1,09511	1,09584	1,09657	1,09731
14	1,09805	1,09879	1,09953	1,10027	1,10101	1,10175	1,10249	1,10323	1,10397	1,10472
15	1,10546	1,10621	1,10695	1,10770	1,10844	1,10919	1,10993	1,11068	1,11142	1,11217
16	1,11292	1,11367	1,11442	1,11517	1,11592	1,11667	1,11743	1,11818	1,11894	1,11969
17	1,12045	1,12120	1,12196	1,12271	1,12347	1,12423	1,12499	1,12575	1,12651	1,12727
18	1,12803	1,12879	1,12955	1,13031	1,13107	1,13184	1,13260	1,13337	1,13413	1,13490
19	1,13566	1,13643	1,13719	1,13796	1,13873	1,13950	1,14027	1,14104	1,14181	1,14258
20	1,14335	1,14412	1,14489	1,14567	1,14644	1,14722	1,14799	1,14877	1,14954	1,15032
21	1,15109	1,15187	1,15264	1,15342	1,15420	1,15498	1,15576	1,15654	1,15732	1,15810
22	1,15888	1,15966	1,16045	1,16123	1,16202	1,16280	1,16359	1,16437	1,16516	1,16594
23	1,16673	1,16752	1,16831	1,16910	1,16989	1,17068	1,17147	1,17226	1,17306	1,17385
24	1,17464	1,17544	1,17623	1,17703	1,17782	1,17862	1,17941	1,18021	1,18100	1,18180
25	1,18260	1,18340	1,18420	1,18500	1,18580	1,18660	1,18740	1,18820	1,18900	1,18980
26	1,19060	1,19140	1,19221	1,19301	1,19382	1,19462	1,19543	1,19623	1,19704	1,19784
27	1,19865	1,19946	1,20027	1,20108	1,20189	1,20270	1,20351	1,20432	1,20513	1,20594
28	1,20675	1,20756	1,20837	1,20919	1,21000	1,21082	1,21163	1,21245	1,21326	1,21408
29	1,21489	1,21571	1,21652	1,21734	1,21816	1,21898	1,21980	1,22062	1,22144	1,22226
30	1,22308	1,22390	1,22472	1,22554	1,22636	1,22719	1,22801	1,22883	1,22966	1,23048
31	1,23131	1,23213	1,23296	1,23378	1,23461	1,23543	1,23626	1,23708	1,23791	1,23874
32	1,23957	1,24040	1,24123	1,24206	1,24289	1,24372	1,24455	1,24539	1,24622	1,24705
33	1,24789	1,24872	1,24956	1,25039	1,25123	1,25206	1,25290	1,25374	1,25458	1,25542
34	1,25626	1,25710	1,25794	1,25878	1,25962	1,26046	1,26131	1,26215	1,26299	1,26384
35	1,26468	1,26552	1,26637	1,26721	1,26806	1,26890	1,26975	1,27059	1,27144	1,27229

## Tafel 2

zur Bestimmung der Dichte reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen  
aus dem Prozentgehalt.

Prozent Schwefel- säure	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Dichten bei +15° C. für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei +15° C.									
35	1,26468	1,26552	1,26637	1,26721	1,26806	1,26890	1,26975	1,27059	1,27144	1,27229
36	1,27314	1,27399	1,27484	1,27569	1,27654	1,27740	1,27825	1,27910	1,27996	1,28081
37	1,28167	1,28253	1,28339	1,28425	1,28511	1,28597	1,28683	1,28769	1,28855	1,28941
38	1,29027	1,29114	1,29200	1,29287	1,29373	1,29460	1,29546	1,29633	1,29720	1,29807
39	1,29894	1,29981	1,30068	1,30155	1,30243	1,30330	1,30417	1,30505	1,30592	1,30679
40	1,30767	1,30855	1,30943	1,31031	1,31119	1,31207	1,31295	1,31383	1,31471	1,31560
41	1,31648	1,31737	1,31825	1,31914	1,32003	1,32092	1,32181	1,32270	1,32359	1,32448
42	1,32537	1,32627	1,32716	1,32806	1,32895	1,32985	1,33075	1,33165	1,33255	1,33345
43	1,33435	1,33525	1,33616	1,33706	1,33797	1,33888	1,33979	1,34069	1,34160	1,34251
44	1,34342	1,34433	1,34524	1,34615	1,34707	1,34799	1,34891	1,34983	1,35075	1,35168
45	1,35261	1,35353	1,35446	1,35539	1,35632	1,35725	1,35818	1,35911	1,36004	1,36097
46	1,36191	1,36285	1,36379	1,36473	1,36567	1,36661	1,36755	1,36849	1,36943	1,37038
47	1,37132	1,37227	1,37322	1,37417	1,37512	1,37607	1,37702	1,37798	1,37893	1,37989
48	1,38084	1,38180	1,38276	1,38372	1,38469	1,38565	1,38661	1,38758	1,38854	1,38950
49	1,39047	1,39144	1,39241	1,39338	1,39436	1,39533	1,39631	1,39728	1,39826	1,39923
50	1,40021	1,40119	1,40218	1,40316	1,40415	1,40513	1,40612	1,40710	1,40809	1,40908
51	1,41007	1,41106	1,41206	1,41305	1,41405	1,41505	1,41605	1,41705	1,41805	1,41905
52	1,42005	1,42106	1,42206	1,42307	1,42408	1,42509	1,42610	1,42711	1,42812	1,42913
53	1,43014	1,43116	1,43218	1,43320	1,43422	1,43524	1,43626	1,43728	1,43830	1,43932
54	1,44034	1,44137	1,44240	1,44343	1,44446	1,44548	1,44652	1,44755	1,44858	1,44962
55	1,45065	1,45169	1,45273	1,45377	1,45481	1,45585	1,45690	1,45794	1,45898	1,46003
56	1,46107	1,46212	1,46317	1,46422	1,46527	1,46633	1,46738	1,46843	1,46949	1,47054
57	1,47159	1,47265	1,47371	1,47477	1,47583	1,47689	1,47796	1,47902	1,48008	1,48115
58	1,48221	1,48328	1,48435	1,48542	1,48649	1,48756	1,48863	1,48970	1,49077	1,49185
59	1,49292	1,49400	1,49508	1,49616	1,49724	1,49832	1,49940	1,50049	1,50157	1,50265
60	1,50374	1,50483	1,50592	1,50701	1,50810	1,50919	1,51028	1,51137	1,51246	1,51356
61	1,51465	1,51575	1,51684	1,51794	1,51904	1,52014	1,52124	1,52234	1,52344	1,52454
62	1,52564	1,52674	1,52785	1,52895	1,53006	1,53117	1,53228	1,53339	1,53450	1,53561
63	1,53672	1,53783	1,53895	1,54006	1,54118	1,54229	1,54341	1,54452	1,54564	1,54676
64	1,54788	1,54900	1,55013	1,55125	1,55237	1,55350	1,55462	1,55575	1,55687	1,55799
65	1,55912	1,56025	1,56138	1,56251	1,56364	1,56477	1,56591	1,56704	1,56817	1,56931
66	1,57044	1,57158	1,57271	1,57385	1,57499	1,57613	1,57727	1,57841	1,57955	1,58070
67	1,58184	1,58299	1,58413	1,58528	1,58642	1,58757	1,58872	1,58987	1,59102	1,59217
68	1,59332	1,59447	1,59563	1,59678	1,59794	1,59909	1,60025	1,60140	1,60256	1,60372
69	1,60488	1,60604	1,60720	1,60836	1,60953	1,61069	1,61185	1,61302	1,61418	1,61535
70	1,61651	1,61768	1,61885	1,62002	1,62119	1,62236	1,62353	1,62470	1,62587	1,62704



## Tafel 3

zur Umwandlung der Dichte  $s_{15/4}$  in Baumégrade der rationellen Skale.

$s_{15/4}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,99										-0,018
1,00	0,126	0,270	0,414	0,557	0,700	0,843	0,986	1,128	1,270	1,412
01	1,553	1,694	1,835	1,976	2,117	2,257	2,397	2,536	2,675	2,814
02	2,953	3,091	3,229	3,367	3,505	3,643	3,780	3,917	4,053	4,189
03	4,325	4,461	4,596	4,731	4,866	5,001	5,135	5,269	5,403	2,537
04	5,671	5,804	5,937	6,070	6,202	6,334	6,466	6,598	6,729	6,860
1,05	6,991	7,122	7,252	7,382	7,512	7,642	7,771	7,900	8,029	8,158
06	8,287	8,415	8,543	8,671	8,798	8,925	9,052	9,179	9,306	9,432
07	9,558	9,684	9,809	9,934	10,059	10,184	10,309	10,433	10,557	10,681
08	10,805	10,929	11,052	11,175	11,298	11,421	11,543	11,665	11,787	11,909
09	12,030	12,151	12,272	12,393	12,514	12,634	12,754	12,874	12,994	13,114
1,10	13,233	13,352	13,471	13,590	13,708	13,826	13,944	14,062	14,179	14,296
11	14,413	14,530	14,647	14,764	14,880	14,996	15,112	15,228	15,343	15,458
12	15,573	15,688	15,803	15,917	16,031	16,145	16,259	16,373	16,486	16,599
13	16,712	16,825	16,938	17,050	17,162	17,274	17,386	17,498	17,610	17,721
14	17,832	17,943	18,054	18,164	18,274	18,384	18,494	18,604	18,713	18,822
1,15	18,931	19,040	19,149	19,258	19,366	19,474	19,582	19,690	19,798	19,905
16	20,012	20,119	20,226	20,333	20,439	20,545	20,651	20,757	20,863	20,969
17	21,074	21,179	21,284	21,389	21,494	21,599	21,703	21,807	21,911	22,015
18	22,119	22,222	22,325	22,428	22,531	22,634	22,737	22,839	22,941	23,043
19	23,145	23,247	23,349	23,450	23,551	23,652	23,753	23,854	23,955	24,055
1,20	24,155	24,255	24,355	24,455	24,554	24,653	24,752	24,851	24,950	25,049
21	25,148	25,246	25,344	25,442	25,540	25,638	25,736	25,834	25,931	26,028
22	26,125	26,222	26,319	26,415	26,511	26,607	26,703	26,799	26,895	26,990
23	27,085	27,180	27,275	27,370	27,465	27,560	27,655	27,749	27,843	27,937
24	28,031	28,125	28,219	28,312	28,405	28,498	28,591	28,684	28,777	28,869
1,25	28,961	29,053	29,145	29,237	29,329	29,420	29,512	29,603	29,694	29,785
26	29,876	29,967	30,058	30,149	30,239	30,329	30,419	30,509	30,599	30,688
27	30,777	30,866	30,955	31,044	31,133	31,222	31,311	31,400	31,488	31,576
28	31,664	31,752	31,840	31,928	32,015	32,102	32,189	32,276	32,363	32,450
29	32,537	32,624	32,711	32,797	32,883	32,969	33,055	33,141	33,227	33,312
1,30	33,397	33,482	33,567	33,652	33,737	33,822	33,907	33,991	34,075	34,159
31	34,243	34,327	34,411	34,495	34,579	34,662	34,745	34,828	34,911	34,994
32	35,077	35,160	35,243	35,325	35,407	35,489	35,571	35,653	35,735	35,817
33	35,899	35,981	36,062	36,143	36,224	36,305	36,386	36,467	36,548	36,628
34	36,708	36,788	36,868	36,948	37,028	37,107	37,187	37,267	37,346	37,425
1,35	37,504	37,583	37,662	37,741	37,820	37,898	37,977	38,056	38,134	38,212
36	38,290	38,368	38,446	38,524	38,601	38,678	38,755	38,832	38,909	38,986
37	39,063	39,140	39,217	39,294	39,370	39,446	39,522	39,598	39,674	39,750
38	39,826	39,902	39,978	40,053	40,128	40,203	40,278	40,353	40,428	40,503
39	40,578	40,653	40,727	40,801	40,875	40,949	41,023	41,097	41,171	41,245
1,40	41,318	41,392	41,466	41,539	41,612	41,685	41,758	41,831	41,904	41,977
41	42,049	42,122	42,194	42,266	42,338	42,410	42,482	42,554	42,626	42,698
42	42,769	42,840	42,912	42,983	43,054	43,125	43,196	43,267	43,338	43,409





## Tafel 4

zur Umwandlung der Prozente Schwefelsäure in  
Baumégrade der rationellen Skale.

Prozent Schwefel- säure	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Baumégrade für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure.									
0	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
1	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50	1,59	1,69	1,78	1,88
2	1,97	2,07	2,16	2,26	2,35	2,45	2,54	2,64	2,73	2,82
3	2,91	3,01	3,10	3,19	3,29	3,38	3,47	3,56	3,65	3,74
4	3,83	3,93	4,02	4,11	4,20	4,30	4,39	4,48	4,57	4,66
5	4,75	4,84	4,93	5,02	5,11	5,21	5,30	5,39	5,49	5,58
6	5,67	5,77	5,86	5,95	6,04	6,14	6,23	6,32	6,41	6,50
7	6,59	6,69	6,78	6,87	6,96	7,05	7,15	7,24	7,33	7,42
8	7,51	7,60	7,69	7,78	7,88	7,97	8,06	8,15	8,24	8,33
9	8,42	8,51	8,60	8,69	8,78	8,87	8,96	9,05	9,14	9,23
10	9,32	9,41	9,50	9,59	9,68	9,77	9,86	9,95	10,04	10,13
11	10,22	10,31	10,40	10,49	10,58	10,66	10,75	10,84	10,93	11,02
12	11,11	11,20	11,29	11,38	11,47	11,55	11,64	11,73	11,82	11,91
13	12,00	12,09	12,18	12,27	12,36	12,44	12,53	12,62	12,71	12,80
14	12,89	12,98	13,07	13,15	13,24	13,33	13,42	13,50	13,59	13,68
15	13,77	13,86	13,94	14,03	14,12	14,20	14,29	14,38	14,46	14,55
16	14,64	14,73	14,81	14,90	14,99	15,07	15,16	15,25	15,33	15,42
17	15,51	15,60	15,68	15,77	15,86	15,94	16,03	16,12	16,20	16,29
18	16,38	16,47	16,55	16,64	16,73	16,81	16,90	16,98	17,07	17,15
19	17,24	17,32	17,41	17,49	17,58	17,66	17,75	17,83	17,92	18,00
20	18,09	18,17	18,26	18,34	18,43	18,51	18,60	18,68	18,77	18,85
21	18,94	19,02	19,11	19,19	19,28	19,36	19,45	19,53	19,62	19,70
22	19,78	19,87	19,95	20,04	20,12	20,21	20,29	20,37	20,46	20,54
23	20,62	20,70	20,79	20,87	20,95	21,04	21,12	21,20	21,29	21,37
24	21,45	21,53	21,62	21,70	21,78	21,87	21,95	22,03	22,12	22,20
25	22,28	22,36	22,44	22,53	22,61	22,69	22,77	22,85	22,94	23,02
26	23,10	23,18	23,26	23,34	23,43	23,51	23,59	23,67	23,75	23,83
27	23,91	24,00	24,08	24,16	24,24	24,32	24,40	24,48	24,56	24,64
28	24,72	24,80	24,88	24,96	25,04	25,12	25,20	25,28	25,36	25,44
29	25,52	25,60	25,68	25,76	25,84	25,92	26,00	26,08	26,16	26,24
30	26,32	26,40	26,48	26,56	26,64	26,72	26,80	26,88	26,95	27,03
31	27,11	27,19	27,27	27,35	27,43	27,51	27,59	27,66	27,74	27,82
32	27,89	27,97	28,05	28,13	28,21	28,29	28,37	28,44	28,52	28,60
33	28,67	28,75	28,83	28,90	28,98	29,06	29,14	29,21	29,29	29,37
34	29,44	29,52	29,60	29,67	29,75	29,82	29,90	29,97	30,05	30,12
35	30,20	30,28	30,35	30,43	30,50	30,58	30,65	30,73	30,81	30,88

## Tafel 4

zur Umwandlung der Prozente Schwefelsäure in  
Baumégrade der rationellen Skale.

Prozent Schwefel- säure	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	Baumégrade für die nebenstehenden Ganzen- und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure.									
35	30,20	30,28	30,35	30,43	30,50	30,58	30,65	30,73	30,81	30,88
36	30,96	31,03	31,11	31,18	31,26	31,33	31,41	31,48	31,56	31,63
37	31,71	31,78	31,86	31,93	32,01	32,08	32,16	32,23	32,31	32,38
38	32,46	32,53	32,61	32,68	32,76	32,83	32,91	32,98	33,06	33,13
39	33,21	33,28	33,36	33,43	33,51	33,58	33,66	33,73	33,81	33,88
40	33,95	34,03	34,10	34,18	34,25	34,33	34,40	34,47	34,55	34,62
41	34,69	34,77	34,84	34,91	34,99	35,06	35,14	35,21	35,28	35,35
42	35,42	35,50	35,57	35,65	35,72	35,79	35,87	35,94	36,01	36,09
43	36,16	36,23	36,31	36,38	36,45	36,53	36,60	36,67	36,75	36,82
44	36,89	36,96	37,04	37,11	37,18	37,26	37,33	37,40	37,48	37,55
45	37,62	37,69	37,77	37,84	37,91	37,99	38,06	38,13	38,21	38,28
46	38,35	38,42	38,50	38,57	38,64	38,71	38,78	38,86	38,93	39,00
47	39,07	39,14	39,22	39,29	39,36	39,44	39,51	39,58	39,66	39,73
48	39,80	39,87	39,94	40,02	40,09	40,16	40,23	40,31	40,38	40,45
49	40,52	40,59	40,67	40,74	40,81	40,88	40,96	41,03	41,10	41,17
50	41,24	41,32	41,39	41,46	41,53	41,61	41,68	41,75	41,82	41,90
51	41,97	42,04	42,11	42,19	42,26	42,33	42,40	42,47	42,54	42,61
52	42,68	42,76	42,83	42,90	42,97	43,04	43,12	43,19	43,26	43,33
53	43,40	43,47	43,55	43,62	43,69	43,76	43,83	43,90	43,98	44,05
54	44,12	44,19	44,26	44,33	44,40	44,48	44,55	44,62	44,69	44,76
55	44,83	44,90	44,97	45,04	45,11	45,19	45,26	45,33	45,40	45,47
56	45,54	45,61	45,68	45,75	45,82	45,89	45,96	46,03	46,10	46,17
57	46,24	46,31	46,38	46,45	46,52	46,60	46,67	46,74	46,81	46,88
58	46,95	47,02	47,09	47,16	47,23	47,30	47,37	47,44	47,51	47,58
59	47,64	47,71	47,78	47,85	47,92	47,99	48,06	48,13	48,20	48,27
60	48,34	48,41	48,48	48,55	48,62	48,69	48,75	48,82	48,89	48,96
61	49,03	49,10	49,17	49,24	49,31	49,38	49,44	49,51	49,58	49,65
62	49,72	49,79	49,86	49,92	49,99	50,06	50,13	50,20	50,27	50,33
63	50,40	50,47	50,54	50,60	50,67	50,74	50,81	50,88	50,95	51,01
64	51,08	51,15	51,21	51,28	51,35	51,41	51,48	51,55	51,61	51,68
65	51,75	51,82	51,88	51,95	52,02	52,08	52,15	52,22	52,28	52,35
66	52,42	52,48	52,55	52,62	52,68	52,75	52,81	52,88	52,95	53,01
67	53,08	53,15	53,21	53,28	53,34	53,41	53,47	53,54	53,60	53,67
68	53,73	53,80	53,86	53,93	53,99	54,06	54,12	54,19	54,25	54,32
69	54,39	54,45	54,52	54,58	54,65	54,71	54,78	54,84	54,91	54,97
70	55,03	55,10	55,16	55,23	55,30	55,36	55,43	55,49	55,56	55,62



## Tafel 5

zur Ermittlung der Kontraktion von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen.

Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kon- traktion auf 1 kg	Kon- traktion auf 1 l	Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kon- traktion auf 1 kg	Kon- traktion auf 1 l
	ccm	ccm		ccm	ccm
0	0,0	0,0	50	58,0	81,2
1	2,4	2,4	51	58,5	82,3
2	4,5	4,6	52	58,9	83,5
3	6,5	6,6	53	59,3	84,7
4	8,3	8,6	54	59,7	85,9
5	10,1	10,5	55	60,1	87,0
6	12,0	12,5	56	60,4	88,2
7	13,8	14,4	57	60,8	89,3
8	15,6	16,4	58	61,1	90,4
9	17,3	18,4	59	61,4	91,5
10	19,0	20,3	60	61,6	92,6
11	20,7	22,2	61	61,8	93,6
12	22,3	24,2	62	62,0	94,6
13	24,0	26,1	63	62,2	95,5
14	25,5	28,0	64	62,3	96,4
15	27,1	29,9	65	62,4	97,3
16	28,6	31,8	66	62,5	98,1
17	30,1	33,6	67	62,5	98,8
18	31,5	35,5	68	62,5	99,6
19	32,9	37,3	69	62,5	100,2
20	34,3	39,1	70	62,4	100,8
21	35,6	40,9	71	62,3	101,4
22	36,9	42,7	72	62,2	101,9
23	38,1	44,4	73	62,0	102,3
24	39,3	46,2	74	61,7	102,6
25	40,5	47,9	75	61,4	102,8
26	41,6	49,5	76	61,0	102,9
27	42,7	51,2	77	60,6	102,9
28	43,8	52,8	78	60,1	102,7
29	44,8	54,3	79	59,5	102,3
30	45,7	55,9	80	58,7	101,7
31	46,6	57,4	81	57,9	100,9
32	47,5	58,8	82	56,9	99,8
33	48,3	60,2	83	55,7	98,3
34	49,1	61,6	84	54,3	96,4
35	49,8	63,0	85	52,7	94,0
36	50,5	64,3	86	50,8	91,1
37	51,2	65,6	87	48,7	87,6
38	51,9	66,8	88	46,3	83,7
39	52,5	68,1	89	43,7	79,2
40	53,0	69,3	90	40,8	74,3
41	53,6	70,5	91	37,8	69,0
42	54,1	71,7	92	34,6	63,3
43	54,7	72,9	93	31,1	57,1
44	55,2	74,0	94	27,5	50,6
45	55,7	75,2	95	23,7	43,6
46	56,2	76,4	96	19,7	36,2
47	56,6	77,6	97	15,4	28,3
48	57,1	78,8	98	10,7	19,8
49	57,6	80,0	99	5,6	10,4
50	58,0	81,2	100	0,0	0,0

**Tafel 6**  
zur Ermittlung der molekularen Konzentration aus dem Gehalt  
in Gewichtsprozent.

Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	m 15°	n	Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	m 15°	n
0	0,000	∞	50	14,264	5,44
1	0,205	538,84	51	14,652	5,23
2	0,413	266,70	52	15,045	5,02
3	0,624	175,99	53	15,443	4,83
4	0,837	130,63	54	15,846	4,64
5	1,053	103,41	55	16,255	4,45
6	1,272	85,27	56	16,670	4,28
7	1,494	72,31	57	17,090	4,11
8	1,719	62,59	58	17,515	3,94
9	1,947	55,03	59	17,946	3,78
10	2,178	48,99	60	18,382	3,63
11	2,412	44,04	61	18,824	3,48
12	2,649	39,91	62	19,272	3,34
13	2,889	36,43	63	19,725	3,20
14	3,132	33,43	64	20,183	3,06
15	3,378	30,84	65	20,647	2,93
16	3,628	28,58	66	21,117	2,80
17	3,881	26,57	67	21,593	2,68
18	4,137	24,80	68	22,075	2,56
19	4,396	23,20	69	22,562	2,44
20	4,659	21,77	70	23,054	2,33
21	4,925	20,48	71	23,553	2,22
22	5,194	19,30	72	24,057	2,12
23	5,467	18,22	73	24,567	2,01
24	5,744	17,24	74	25,082	1,91
25	6,024	16,33	75	25,602	1,81
26	6,307	15,49	76	26,126	1,72
27	6,594	14,72	77	26,655	1,62
28	6,884	14,00	78	27,188	1,53
29	7,178	13,33	79	27,724	1,45
30	7,476	12,70	80	28,261	1,36
31	7,777	12,12	81	28,799	1,28
32	8,082	11,57	82	29,336	1,19
33	8,390	11,05	83	29,871	1,11
34	8,702	10,56	84	30,401	1,04
35	9,018	10,11	85	30,924	0,96
36	9,338	9,68	86	31,438	0,89
37	9,662	9,27	87	31,943	0,81
38	9,989	8,88	88	32,438	0,74
39	10,322	8,51	89	32,922	0,67
40	10,657	8,16	90	33,397	0,60
41	10,997	7,83	91	33,862	0,54
42	11,341	7,52	92	34,318	0,47
43	11,690	7,22	93	34,764	0,41
44	12,043	6,93	94	35,199	0,35
45	12,401	6,65	95	35,622	0,29
46	12,764	6,39	96	36,030	0,23
47	13,131	6,14	97	36,421	0,17
48	13,504	5,90	98	36,791	0,11
49	13,881	5,67	99	37,132	0,05
50	14,264	5,44	100	37,433	0,00

## Tafel 7

zur Reduktion der Angaben von Schwefelsäure-Arätometern in der Nähe  
von 15° C. auf die Normaltemperatur 15° C.

Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>p</i>	$\frac{dp}{dt}$	Dichte <i>s</i>	$\frac{ds}{dt}$	Grade Baumé <i>B</i>	$\frac{dB}{dt}$	Proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>p</i>	$\frac{dp}{dt}$	Dichte <i>s</i>	$\frac{ds}{dt}$	Grade Baumé <i>B</i>	$\frac{dB}{dt}$
0	0,019	0,999	0,00013	0,0	0,018	50	0,078	1,399	0,00077	41,2	0,057
1	023	1,006	16	1,0	022	51	077	1,409	77	42,0	056
2	026	1,013	18	2,0	025	52	077	1,419	78	42,7	055
3	030	1,020	21	2,9	028	53	077	1,429	78	43,4	054
4	034	1,026	23	3,8	031	54	077	1,439	79	44,1	054
5	036	1,033	25	4,7	034	55	077	1,449	79	44,8	054
6	039	1,040	27	5,7	036	56	077	1,460	80	45,5	054
7	042	1,047	30	6,6	039	57	077	1,470	81	46,2	054
8	045	1,054	32	7,5	041	58	077	1,481	82	46,9	054
9	048	1,061	34	8,4	044	59	077	1,492	82	47,6	054
10	0,051	1,068	0,00036	9,3	0,046	60	0,077	1,502	0,00083	48,3	0,054
11	054	1,075	39	10,2	048	61	077	1,513	84	49,0	053
12	056	1,082	41	11,1	050	62	077	1,524	84	49,7	053
13	059	1,090	43	12,0	052	63	077	1,535	85	50,4	052
14	061	1,097	45	12,9	054	64	077	1,547	86	51,1	052
15	063	1,105	47	13,8	056	65	077	1,558	87	51,7	052
16	065	1,112	49	14,6	057	66	077	1,569	87	52,4	051
17	067	1,119	51	15,5	059	67	077	1,580	88	53,1	051
18	069	1,127	52	16,4	060	68	077	1,592	88	53,7	051
19	071	1,135	54	17,2	061	69	077	1,603	89	54,4	051
20	0,072	1,142	0,00056	18,1	0,062	70	0,077	1,615	0,00090	55,0	0,051
21	074	1,150	57	18,9	063	71	078	1,627	91	55,7	050
22	075	1,158	59	19,8	063	72	078	1,639	92	56,3	049
23	077	1,166	60	20,6	064	73	079	1,650	93	56,9	049
24	078	1,174	61	21,4	065	74	079	1,662	94	57,6	049
25	079	1,182	63	22,3	065	75	080	1,674	95	58,2	049
26	080	1,190	64	23,1	065	76	081	1,686	96	58,8	049
27	081	1,198	65	23,9	065	77	082	1,698	97	59,4	049
28	081	1,206	66	24,7	065	78	084	1,709	98	60,0	049
29	082	1,214	67	25,5	066	79	086	1,721	99	60,5	049
30	0,082	1,222	0,00068	26,3	0,066	80	0,090	1,732	0,00102	61,1	0,049
31	083	1,230	68	27,1	066	81	094	1,744	104	61,6	048
32	083	1,239	69	27,9	065	82	099	1,754	106	62,1	048
33	084	1,247	69	28,7	065	83	105	1,765	107	62,6	048
34	084	1,255	70	29,4	064	84	112	1,775	108	63,1	048
35	084	1,264	70	30,2	064	85	121	1,784	108	63,5	048
36	084	1,272	71	31,0	063	86	132	1,793	108	63,9	048
37	084	1,281	71	31,7	063	87	144	1,801	107	64,2	047
38	083	1,289	72	32,5	062	88	158	1,808	107	64,5	047
39	083	1,298	72	33,2	062	89	176	1,814	106	64,8	046
40	0,083	1,307	0,00073	34,0	0,061	90	0,196	1,820	0,00105	65,1	0,046
41	082	1,315	73	34,7	061	91	219	1,825	104	65,3	045
42	082	1,324	73	35,4	060	92	249	1,829	103	65,5	044
43	081	1,333	74	36,2	060	93	287	1,833	102	65,7	044
44	081	1,342	74	36,9	059	94	355	1,836	101	65,8	043
45	080	1,351	74	37,6	059	95		1,839	100	65,9	043
46	080	1,361	75	38,4	058	96		1,841	099	66,0	043
47	079	1,370	75	39,1	058	97		1,841	099	66,0	043
48	079	1,380	76	39,8	058	98		1,841	100	66,0	043
49	078	1,389	76	40,5	057	99		1,839	101	65,9	043
50	0,078	1,399	0,00077	41,2	0,057	100		1,836	0,00102	65,8	0,044

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
0	1,00074	1,00080	1,00084	1,00087	1,00087	1,00087	1,00084	1,00080	1,00075	1,00068	1,00060
1	1,00833	1,00836	1,00835	1,00831	1,00824	1,00816	1,00808	1,00800	1,00791	1,00782	1,00773
2	1,01563	1,01561	1,01556	1,01548	1,01538	1,01526	1,01514	1,01502	1,01490	1,01478	1,01466
3	1,02281	1,02273	1,02263	1,02251	1,02239	1,02226	1,02213	1,02199	1,02184	1,02169	1,02153
4	1,03001	1,02989	1,02976	1,02961	1,02945	1,02929	1,02912	1,02895	1,02877	1,02859	1,02841
5	1,03728	1,03712	1,03695	1,03677	1,03658	1,03638	1,03618	1,03597	1,03576	1,03555	1,03533
6	1,04461	1,04441	1,04420	1,04398	1,04376	1,04353	1,04330	1,04306	1,04282	1,04255	1,04232
7	1,05199	1,05176	1,05152	1,05127	1,05102	1,05076	1,05050	1,05023	1,04996	1,04968	1,04939
8	1,05942	1,05914	1,05888	1,05860	1,05832	1,05804	1,05774	1,05744	1,05714	1,05683	1,05652
9	1,06689	1,06659	1,06629	1,06599	1,06568	1,06536	1,06504	1,06471	1,06438	1,06404	1,06370
10	1,07439	1,07407	1,07373	1,07340	1,07306	1,07271	1,07237	1,07201	1,07165	1,07129	1,07093
11	1,08194	1,08158	1,08122	1,08086	1,08049	1,08012	1,07975	1,07937	1,07899	1,07860	1,07821
12	1,08954	1,08915	1,08877	1,08838	1,08798	1,08758	1,08718	1,08678	1,08637	1,08596	1,08555
13	1,09718	1,09677	1,09636	1,09594	1,09552	1,09510	1,09468	1,09425	1,09382	1,09338	1,09294
14	1,10488	1,10444	1,10400	1,10356	1,10312	1,10267	1,10222	1,10177	1,10132	1,10086	1,10040
15	1,11261	1,11215	1,11169	1,11123	1,11076	1,11029	1,10982	1,10934	1,10887	1,10839	1,10790
16	1,12040	1,11992	1,11943	1,11894	1,11845	1,11796	1,11747	1,11697	1,11647	1,11597	1,11547
17	1,12823	1,12772	1,12721	1,12670	1,12619	1,12568	1,12516	1,12465	1,12413	1,12361	1,12309
18	1,13610	1,13558	1,13505	1,13452	1,13398	1,13345	1,13291	1,13238	1,13184	1,13130	1,13076
19	1,14402	1,14347	1,14292	1,14237	1,14182	1,14126	1,14071	1,14015	1,13960	1,13904	1,13848
20	1,15199	1,15142	1,15085	1,15028	1,14970	1,14913	1,14856	1,14798	1,14741	1,14683	1,14625
21	1,15998	1,15940	1,15881	1,15822	1,15763	1,15704	1,15644	1,15585	1,15526	1,15466	1,15407
22	1,16803	1,16743	1,16682	1,16621	1,16560	1,16499	1,16438	1,16377	1,16316	1,16255	1,16194
23	1,17611	1,17549	1,17486	1,17424	1,17361	1,17299	1,17236	1,17174	1,17111	1,17049	1,16986
24	1,18424	1,18360	1,18296	1,18232	1,18168	1,18104	1,18040	1,17976	1,17912	1,17848	1,17784
25	1,19240	1,19175	1,19109	1,19044	1,18979	1,18913	1,18848	1,18782	1,18717	1,18651	1,18586
26	1,20061	1,19994	1,19927	1,19860	1,19794	1,19727	1,19660	1,19593	1,19526	1,19460	1,19393
27	1,20885	1,20816	1,20748	1,20680	1,20612	1,20544	1,20476	1,20408	1,20340	1,20272	1,20204
28	1,21710	1,21641	1,21572	1,21502	1,21433	1,21364	1,21295	1,21226	1,21157	1,21087	1,21019
29	1,22539	1,22469	1,22398	1,22328	1,22258	1,22188	1,22118	1,22048	1,21978	1,21908	1,21838
30	1,23370	1,23299	1,23228	1,23157	1,23086	1,23015	1,22944	1,22873	1,22802	1,22731	1,22661
31	1,24204	1,24132	1,24060	1,23988	1,23916	1,23844	1,23773	1,23701	1,23630	1,23558	1,23487
32	1,25038	1,24966	1,24894	1,24821	1,24749	1,24677	1,24605	1,24532	1,24460	1,24388	1,24316
33	1,25878	1,25805	1,25732	1,25659	1,25586	1,25514	1,25441	1,25368	1,25295	1,25223	1,25151
34	1,26723	1,26649	1,26576	1,26502	1,26429	1,26356	1,26283	1,26209	1,26136	1,26063	1,25990
35	1,27571	1,27497	1,27423	1,27349	1,27275	1,27202	1,27128	1,27054	1,26981	1,26908	1,26834

g\*



## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
35	1,27571	1,27497	1,27423	1,27349	1,27275	1,27202	1,27128	1,27054	1,26981	1,26908	1,26834
36	1,28424	1,28350	1,28275	1,28201	1,28127	1,28053	1,27979	1,27905	1,27831	1,27757	1,27683
37	1,29283	1,29209	1,29134	1,29059	1,28985	1,28910	1,28836	1,28761	1,28686	1,28612	1,28538
38	1,30149	1,30074	1,29999	1,29924	1,29849	1,29774	1,29699	1,29624	1,29549	1,29474	1,29400
39	1,31022	1,30946	1,30871	1,30795	1,30720	1,30645	1,30569	1,30494	1,30419	1,30344	1,30268
40	1,31901	1,31825	1,31750	1,31674	1,31598	1,31522	1,31446	1,31370	1,31294	1,31219	1,31144
41	1,32788	1,32711	1,32635	1,32559	1,32483	1,32407	1,32331	1,32254	1,32178	1,32102	1,32027
42	1,33683	1,33606	1,33529	1,33452	1,33375	1,33299	1,33223	1,33146	1,33070	1,32993	1,32917
43	1,34587	1,34510	1,34433	1,34355	1,34278	1,34201	1,34124	1,34047	1,33970	1,33893	1,33817
44	1,35501	1,35424	1,35346	1,35268	1,35190	1,35113	1,35036	1,34958	1,34881	1,34803	1,34727
45	1,36425	1,36347	1,36269	1,36191	1,36114	1,36036	1,35958	1,35881	1,35803	1,35725	1,35647
46	1,37361	1,37283	1,37204	1,37126	1,37048	1,36969	1,36891	1,36813	1,36735	1,36657	1,36579
47	1,38308	1,38229	1,38150	1,38071	1,37993	1,37914	1,37835	1,37757	1,37678	1,37600	1,37522
48	1,39267	1,39188	1,39108	1,39029	1,38949	1,38870	1,38791	1,38712	1,38634	1,38555	1,38476
49	1,40238	1,40158	1,40078	1,39998	1,39918	1,39839	1,39759	1,39680	1,39600	1,39521	1,39441
50	1,41219	1,41138	1,41058	1,40978	1,40898	1,40818	1,40738	1,40658	1,40578	1,40498	1,40418
51	1,42214	1,42133	1,42052	1,41971	1,41890	1,41809	1,41728	1,41648	1,41567	1,41487	1,41407
52	1,43220	1,43138	1,43057	1,42975	1,42894	1,42813	1,42732	1,42651	1,42570	1,42489	1,42408
53	1,44239	1,44156	1,44074	1,43992	1,43910	1,43828	1,43746	1,43664	1,43583	1,43501	1,43420
54	1,45269	1,45186	1,45103	1,45020	1,44937	1,44854	1,44771	1,44689	1,44607	1,44525	1,44443
55	1,46311	1,46227	1,46143	1,46060	1,45976	1,45893	1,45809	1,45726	1,45643	1,45560	1,45477
56	1,47364	1,47279	1,47195	1,47110	1,47026	1,46942	1,46858	1,46774	1,46690	1,46606	1,46523
57	1,48427	1,48341	1,48256	1,48171	1,48086	1,48001	1,47916	1,47832	1,47747	1,47663	1,47578
58	1,49499	1,49413	1,49327	1,49241	1,49155	1,49069	1,48983	1,48898	1,48813	1,48728	1,48643
59	1,50583	1,50496	1,50409	1,50322	1,50235	1,50149	1,50063	1,49977	1,49891	1,49805	1,49719
60	1,51676	1,51588	1,51501	1,51413	1,51326	1,51238	1,51151	1,51064	1,50977	1,50890	1,50804
61	1,52778	1,52689	1,52601	1,52512	1,52424	1,52336	1,52248	1,52161	1,52073	1,51986	1,51899
62	1,53889	1,53799	1,53710	1,53621	1,53532	1,53443	1,53355	1,53266	1,53178	1,53090	1,53002
63	1,55008	1,54918	1,54828	1,54738	1,54648	1,54559	1,54470	1,54380	1,54291	1,54202	1,54113
64	1,56135	1,56044	1,55954	1,55863	1,55773	1,55682	1,55592	1,55502	1,55412	1,55322	1,55233
65	1,57270	1,57178	1,57087	1,56995	1,56904	1,56813	1,56722	1,56631	1,56541	1,56450	1,56360
66	1,58414	1,58321	1,58229	1,58137	1,58045	1,57953	1,57861	1,57770	1,57678	1,57587	1,57496
67	1,59565	1,59472	1,59379	1,59286	1,59193	1,59100	1,59008	1,58916	1,58824	1,58732	1,58640
68	1,60724	1,60630	1,60536	1,60443	1,60349	1,60256	1,60163	1,60070	1,59977	1,59884	1,59792
69	1,61892	1,61797	1,61702	1,61608	1,61513	1,61419	1,61325	1,61231	1,61138	1,61044	1,60951
70	1,63068	1,62972	1,62877	1,62781	1,62686	1,62591	1,62496	1,62401	1,62307	1,62212	1,62118

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
70	1,63068	1,62972	1,62877	1,62781	1,62686	1,62591	1,62496	1,62401	1,62307	1,62212	1,62118
71	1,64251	1,64154	1,64057	1,63961	1,63865	1,63769	1,63673	1,63578	1,63483	1,63388	1,63293
72	1,65439	1,65341	1,65244	1,65147	1,65050	1,64953	1,64857	1,64761	1,64665	1,64569	1,64473
73	1,66633	1,66535	1,66437	1,66339	1,66241	1,66143	1,66046	1,65949	1,65852	1,65755	1,65658
74	1,67831	1,67732	1,67633	1,67534	1,67435	1,67336	1,67238	1,67140	1,67042	1,66944	1,66847
75	1,69030	1,68930	1,68830	1,68730	1,68631	1,68531	1,68432	1,68333	1,68234	1,68135	1,68037
76	1,70228	1,70127	1,70026	1,69925	1,69824	1,69724	1,69624	1,69524	1,69424	1,69325	1,69225
77	1,71424	1,71322	1,71220	1,71118	1,71016	1,70915	1,70814	1,70713	1,70612	1,70512	1,70411
78	1,72615	1,72512	1,72409	1,72305	1,72202	1,72100	1,71998	1,71895	1,71793	1,71691	1,71589
79	1,73798	1,73693	1,73589	1,73484	1,73380	1,73276	1,73172	1,73068	1,72965	1,72861	1,72758
80	1,74970	1,74863	1,74756	1,74650	1,74543	1,74437	1,74331	1,74225	1,74120	1,74014	1,73909
81	1,76120	1,76010	1,75901	1,75793	1,75684	1,75576	1,75468	1,75360	1,75252	1,75145	1,75038
82	1,77244	1,77133	1,77022	1,76910	1,76799	1,76689	1,76579	1,76469	1,76359	1,76249	1,76140
83	1,78312	1,78198	1,78086	1,77973	1,77861	1,77749	1,77638	1,77526	1,77414	1,77303	1,77193
84	1,79316	1,79202	1,79089	1,78976	1,78863	1,78751	1,78638	1,78527	1,78415	1,78303	1,78191
85	1,80250	1,80136	1,80022	1,79909	1,79796	1,79683	1,79570	1,79458	1,79347	1,79235	1,79123
86	1,81108	1,80994	1,80881	1,80768	1,80655	1,80542	1,80430	1,80318	1,80206	1,80094	1,79982
87	1,81887	1,81774	1,81661	1,81549	1,81436	1,81324	1,81212	1,81101	1,80989	1,80878	1,80767
88	1,82589	1,82477	1,82365	1,82253	1,82141	1,82030	1,81919	1,81808	1,81697	1,81586	1,81476
89	1,83216	1,83105	1,82994	1,82883	1,82772	1,82661	1,82551	1,82441	1,82331	1,82221	1,82111
90	1,83771	1,83661	1,83551	1,83441	1,83331	1,83222	1,83113	1,83004	1,82895	1,82786	1,82677
91	1,84263	1,84154	1,84045	1,83936	1,83827	1,83719	1,83611	1,83503	1,83395	1,83287	1,83179
92	1,84691	1,84583	1,84475	1,84367	1,84260	1,84153	1,84046	1,83939	1,83832	1,83725	1,83619
93	1,85059	1,84952	1,84845	1,84738	1,84632	1,84526	1,84420	1,84314	1,84208	1,84102	1,83997
94	1,85363	1,85257	1,85151	1,85045	1,84940	1,84835	1,84730	1,84625	1,84520	1,84415	1,84311
95	1,85598	1,85493	1,85388	1,85283	1,85178	1,85074	1,84970	1,84866	1,84762	1,84658	1,84555
96	1,85765	1,85661	1,85557	1,85453	1,85349	1,85245	1,85141	1,85038	1,84935	1,84832	1,84729
97	1,85854	1,85749	1,85645	1,85541	1,85437	1,85333	1,85229	1,85125	1,85022	1,84919	1,84816
98	1,85836	1,85730	1,85625	1,85520	1,85415	1,85310	1,85205	1,85101	1,84997	1,84893	1,84789
99	1,85671	1,85564	1,85457	1,85350	1,85244	1,85138	1,85032	1,84927	1,84822	1,84717	1,84612
100	(1,85330)	(1,85221)	(1,85112)	(1,85004)	(1,84896)	(1,84788)	(1,84681)	(1,84574)	(1,84467)	(1,84361)	(1,84255)

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
0	1,00060	1,00051	1,00040	1,00028	1,00014	1,00000	0,99984	0,99967	0,99949	0,99930	0,99910
1	1,00773	1,00762	1,00749	1,00733	1,00716	1,00698	1,00679	1,00659	1,00638	1,00616	1,00594
2	1,01466	1,01453	1,01438	1,01421	1,01402	1,01381	1,01359	1,01337	1,01314	1,01290	1,01266
3	1,02153	1,02136	1,02117	1,02097	1,02076	1,02055	1,02033	1,02009	1,01984	1,01957	1,01928
4	1,02841	1,02822	1,02801	1,02778	1,02754	1,02728	1,02702	1,02675	1,02648	1,02620	1,02590
5	1,03533	1,03510	1,03486	1,03460	1,03433	1,03406	1,03378	1,03349	1,03319	1,03289	1,03258
6	1,04232	1,04204	1,04177	1,04149	1,04120	1,04092	1,04062	1,04031	1,03999	1,03967	1,03934
7	1,04939	1,04910	1,04880	1,04849	1,04818	1,04786	1,04754	1,04721	1,04687	1,04653	1,04618
8	1,05652	1,05620	1,05587	1,05554	1,05521	1,05486	1,05452	1,05417	1,05381	1,05345	1,05308
9	1,06370	1,06335	1,06300	1,06265	1,06229	1,06192	1,06155	1,06117	1,06079	1,06041	1,06002
10	1,07093	1,07055	1,07018	1,06980	1,06942	1,06903	1,06863	1,06824	1,06784	1,06743	1,06702
11	1,07821	1,07781	1,07741	1,07701	1,07660	1,07619	1,07578	1,07536	1,07494	1,07451	1,07408
12	1,08555	1,08513	1,08471	1,08428	1,08385	1,08342	1,08298	1,08255	1,08210	1,08166	1,08120
13	1,09294	1,09250	1,09206	1,09161	1,09116	1,09071	1,09025	1,08979	1,08933	1,08886	1,08839
14	1,10040	1,09993	1,09947	1,09900	1,09853	1,09805	1,09758	1,09710	1,09662	1,09613	1,09564
15	1,10790	1,10742	1,10693	1,10644	1,10595	1,10546	1,10496	1,10447	1,10397	1,10346	1,10295
16	1,11547	1,11497	1,11446	1,11395	1,11344	1,11292	1,11241	1,11189	1,11137	1,11085	1,11033
17	1,12309	1,12257	1,12204	1,12151	1,12098	1,12045	1,11992	1,11938	1,11885	1,11831	1,11777
18	1,13076	1,13022	1,12967	1,12912	1,12858	1,12803	1,12748	1,12693	1,12637	1,12582	1,12526
19	1,13848	1,13792	1,13736	1,13679	1,13623	1,13566	1,13510	1,13453	1,13396	1,13339	1,13282
20	1,14625	1,14567	1,14509	1,14451	1,14393	1,14335	1,14276	1,14218	1,14160	1,14101	1,14043
21	1,15407	1,15348	1,15288	1,15228	1,15169	1,15109	1,15049	1,14989	1,14929	1,14869	1,14809
22	1,16194	1,16133	1,16072	1,16011	1,15950	1,15888	1,15827	1,15766	1,15704	1,15643	1,15581
23	1,16986	1,16924	1,16861	1,16798	1,16736	1,16673	1,16611	1,16548	1,16485	1,16422	1,16359
24	1,17784	1,17720	1,17656	1,17592	1,17528	1,17464	1,17400	1,17336	1,17272	1,17208	1,17143
25	1,18586	1,18521	1,18456	1,18391	1,18326	1,18260	1,18195	1,18129	1,18064	1,17998	1,17933
26	1,19393	1,19327	1,19260	1,19193	1,19127	1,19060	1,18994	1,18927	1,18861	1,18794	1,18728
27	1,20204	1,20136	1,20068	1,20000	1,19933	1,19865	1,19798	1,19730	1,19662	1,19594	1,19527
28	1,21019	1,20950	1,20881	1,20812	1,20744	1,20675	1,20606	1,20538	1,20469	1,20400	1,20332
29	1,21838	1,21769	1,21699	1,21629	1,21559	1,21489	1,21420	1,21350	1,21281	1,21211	1,21142
30	1,22661	1,22591	1,22520	1,22449	1,22379	1,22308	1,22238	1,22167	1,22097	1,22027	1,21957
31	1,23487	1,23416	1,23345	1,23273	1,23202	1,23131	1,23060	1,22989	1,22918	1,22847	1,22776
32	1,24316	1,24245	1,24173	1,24101	1,24029	1,23957	1,23886	1,23814	1,23743	1,23671	1,23600
33	1,25151	1,25078	1,25006	1,24934	1,24861	1,24789	1,24717	1,24645	1,24573	1,24501	1,24429
34	1,25990	1,25917	1,25844	1,25771	1,25699	1,25626	1,25553	1,25481	1,25408	1,25335	1,25263
35	1,26834	1,26761	1,26687	1,26614	1,26541	1,26468	1,26395	1,26321	1,26248	1,26175	1,26102

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei +15° C.										
35	1,26834	1,26761	1,26687	1,26614	1,26541	1,26468	1,26395	1,26321	1,26248	1,26175	1,26102
36	1,27683	1,27609	1,27536	1,27462	1,27388	1,27314	1,27241	1,27167	1,27094	1,27020	1,26947
37	1,28538	1,28464	1,28389	1,28315	1,28241	1,28167	1,28093	1,28019	1,27945	1,27871	1,27797
38	1,29400	1,29326	1,29251	1,29176	1,29102	1,29027	1,28953	1,28878	1,28804	1,28729	1,28655
39	1,30268	1,30193	1,30118	1,30043	1,29969	1,29894	1,29819	1,29745	1,29670	1,29595	1,29520
40	1,31144	1,31068	1,30993	1,30918	1,30842	1,30767	1,30692	1,30617	1,30542	1,30467	1,30392
41	1,32027	1,31951	1,31875	1,31799	1,31724	1,31648	1,31573	1,31497	1,31422	1,31346	1,31271
42	1,32917	1,32841	1,32765	1,32689	1,32613	1,32537	1,32462	1,32386	1,32310	1,32234	1,32158
43	1,33817	1,33741	1,33664	1,33587	1,33511	1,33435	1,33358	1,33282	1,33206	1,33130	1,33054
44	1,34727	1,34650	1,34573	1,34496	1,34419	1,34342	1,34266	1,34190	1,34113	1,34037	1,33960
45	1,35647	1,35569	1,35492	1,35415	1,35338	1,35261	1,35184	1,35107	1,35031	1,34954	1,34877
46	1,36579	1,36501	1,36424	1,36346	1,36269	1,36191	1,36114	1,36036	1,35959	1,35882	1,35805
47	1,37522	1,37444	1,37366	1,37288	1,37210	1,37132	1,37055	1,36977	1,36900	1,36822	1,36744
48	1,38476	1,38397	1,38319	1,38240	1,38162	1,38084	1,38006	1,37928	1,37850	1,37772	1,37694
49	1,39441	1,39362	1,39283	1,39204	1,39126	1,39047	1,38969	1,38890	1,38812	1,38733	1,38654
50	1,40418	1,40338	1,40259	1,40180	1,40100	1,40021	1,39942	1,39863	1,39785	1,39706	1,39627
51	1,41407	1,41327	1,41247	1,41167	1,41087	1,41007	1,40927	1,40848	1,40768	1,40689	1,40610
52	1,42408	1,42327	1,42246	1,42166	1,42085	1,42005	1,41925	1,41845	1,41765	1,41685	1,41605
53	1,43420	1,43338	1,43257	1,43176	1,43095	1,43014	1,42933	1,42852	1,42772	1,42691	1,42611
54	1,44443	1,44361	1,44279	1,44197	1,44115	1,44034	1,43952	1,43871	1,43790	1,43709	1,43628
55	1,45477	1,45394	1,45311	1,45229	1,45147	1,45065	1,44983	1,44901	1,44819	1,44737	1,44656
56	1,46523	1,46439	1,46356	1,46273	1,46190	1,46107	1,46024	1,45941	1,45859	1,45777	1,45695
57	1,47578	1,47494	1,47410	1,47326	1,47242	1,47159	1,47075	1,46992	1,46909	1,46826	1,46743
58	1,48643	1,48558	1,48473	1,48389	1,48305	1,48221	1,48137	1,48053	1,47969	1,47885	1,47802
59	1,49719	1,49633	1,49547	1,49462	1,49377	1,49292	1,49207	1,49122	1,49038	1,48954	1,48870
60	1,50804	1,50718	1,50632	1,50546	1,50460	1,50374	1,50289	1,50204	1,50119	1,50034	1,49949
61	1,51899	1,51812	1,51725	1,51638	1,51551	1,51465	1,51379	1,51293	1,51207	1,51121	1,51036
62	1,53002	1,52914	1,52826	1,52739	1,52651	1,52564	1,52477	1,52390	1,52304	1,52218	1,52132
63	1,54113	1,54024	1,53936	1,53848	1,53760	1,53672	1,53584	1,53497	1,53410	1,53323	1,53236
64	1,55233	1,55144	1,55055	1,54966	1,54877	1,54788	1,54700	1,54612	1,54524	1,54436	1,54348
65	1,56360	1,56270	1,56181	1,56091	1,56001	1,55912	1,55823	1,55734	1,55645	1,55557	1,55469
66	1,57496	1,57405	1,57315	1,57224	1,57134	1,57044	1,56954	1,56864	1,56775	1,56686	1,56597
67	1,58640	1,58549	1,58457	1,58366	1,58275	1,58184	1,58093	1,58003	1,57913	1,57823	1,57733
68	1,59792	1,59700	1,59608	1,59516	1,59424	1,59332	1,59241	1,59150	1,59059	1,58968	1,58878
69	1,60951	1,60858	1,60765	1,60673	1,60580	1,60488	1,60396	1,60304	1,60212	1,60121	1,60030
70	1,62118	1,62024	1,61930	1,61837	1,61744	1,61651	1,61558	1,61465	1,61373	1,61281	1,61189

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
70	1,62118	1,62024	1,61930	1,61837	1,61744	1,61651	1,61558	1,61465	1,61373	1,61281	1,61189
71	1,63293	1,63198	1,63104	1,63009	1,62915	1,62821	1,62727	1,62634	1,62541	1,62448	1,62355
72	1,64473	1,64377	1,64282	1,64187	1,64092	1,63997	1,63903	1,63809	1,63715	1,63621	1,63527
73	1,65658	1,65562	1,65466	1,65370	1,65274	1,65178	1,65083	1,64988	1,64893	1,64798	1,64704
74	1,66847	1,66750	1,66653	1,66556	1,66459	1,66362	1,66266	1,66170	1,66074	1,65978	1,65883
75	1,68037	1,67939	1,67841	1,67743	1,67645	1,67547	1,67450	1,67353	1,67256	1,67159	1,67063
76	1,69225	1,69126	1,69027	1,68928	1,68829	1,68731	1,68633	1,68535	1,68437	1,68339	1,68242
77	1,70411	1,70311	1,70211	1,70111	1,70011	1,69911	1,69812	1,69713	1,69614	1,69515	1,69416
78	1,71589	1,71487	1,71386	1,71285	1,71184	1,71083	1,70983	1,70882	1,70782	1,70682	1,70582
79	1,72758	1,72655	1,72551	1,72448	1,72346	1,72243	1,72141	1,72039	1,71937	1,71836	1,71735
80	1,73909	1,73804	1,73699	1,73595	1,73490	1,73386	1,73282	1,73178	1,73074	1,72970	1,72868
81	1,75038	1,74931	1,74824	1,74718	1,74611	1,74504	1,74398	1,74293	1,74188	1,74083	1,73979
82	1,76140	1,76030	1,75922	1,75813	1,75704	1,75595	1,75487	1,75379	1,75272	1,75164	1,75057
83	1,77193	1,77082	1,76972	1,76862	1,76752	1,76642	1,76533	1,76423	1,76314	1,76205	1,76097
84	1,78191	1,78079	1,77968	1,77857	1,77747	1,77636	1,77526	1,77415	1,77305	1,77196	1,77087
85	1,79123	1,79011	1,78899	1,78788	1,78677	1,78567	1,78456	1,78345	1,78235	1,78125	1,78016
86	1,79982	1,79871	1,79760	1,79649	1,79539	1,79428	1,79318	1,79208	1,79098	1,78988	1,78878
87	1,80767	1,80656	1,80545	1,80434	1,80324	1,80214	1,80104	1,79994	1,79885	1,79775	1,79666
88	1,81476	1,81366	1,81256	1,81146	1,81036	1,80926	1,80817	1,80708	1,80599	1,80490	1,80381
89	1,82111	1,82001	1,81891	1,81782	1,81673	1,81564	1,81455	1,81346	1,81238	1,81130	1,81022
90	1,82677	1,82568	1,82459	1,82351	1,82243	1,82135	1,82027	1,81919	1,81811	1,81704	1,81597
91	1,83179	1,83071	1,82963	1,82856	1,82749	1,82642	1,82535	1,82428	1,82321	1,82215	1,82109
92	1,83619	1,83512	1,83406	1,83300	1,83194	1,83088	1,82982	1,82876	1,82771	1,82666	1,82561
93	1,83997	1,83891	1,83786	1,83681	1,83576	1,83471	1,83366	1,83262	1,83158	1,83054	1,82950
94	1,84311	1,84206	1,84102	1,83998	1,83894	1,83790	1,83687	1,83584	1,83481	1,83378	1,83275
95	1,84555	1,84452	1,84349	1,84246	1,84143	1,84040	1,83937	1,83834	1,83731	1,83628	1,83526
96	1,84729	1,84626	1,84523	1,84421	1,84319	1,84217	1,84115	1,84013	1,83911	1,83810	1,83709
97	1,84816	1,84713	1,84611	1,84509	1,84407	1,84305	1,84203	1,84101	1,84000	1,83899	1,83798
98	1,84789	1,84686	1,84583	1,84480	1,84377	1,84275	1,84173	1,84071	1,83969	1,83867	1,83766
99	1,84612	1,84508	1,84404	1,84300	1,84196	1,84093	1,83990	1,83887	1,83785	1,83683	1,83581
100	(1,84255)	(1,84149)	(1,84043)	(1,83938)	(1,83833)	(1,83729)	(1,83625)	(1,83522)	(1,83419)	(1,83316)	(1,83213)

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	20 °	21 °	22 °	23 °	24 °	25 °	26 °	27 °	28 °	29 °	30 °
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Prozente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei +15 ° C.										
0	0,99910	0,99889	0,99867	0,99844	0,99819	0,99794	0,99768	0,99741	0,99713	0,99684	0,99654
1	1,00594	1,00571	1,00546	1,00520	1,00493	1,00465	1,00436	1,00406	1,00375	1,00344	1,00312
2	1,01266	1,01240	1,01213	1,01185	1,01156	1,01126	1,01095	1,01063	1,01030	1,00997	1,00963
3	1,01928	1,01899	1,01869	1,01839	1,01808	1,01777	1,01745	1,01712	1,01678	1,01643	1,01607
4	1,02590	1,02559	1,02527	1,02495	1,02462	1,02428	1,02394	1,02359	1,02324	1,02288	1,02251
5	1,03258	1,03226	1,03193	1,03158	1,03122	1,03086	1,03050	1,03014	1,02977	1,02940	1,02902
6	1,03934	1,03900	1,03865	1,03829	1,03793	1,03756	1,03719	1,03681	1,03643	1,03604	1,03565
7	1,04618	1,04582	1,04546	1,04509	1,04472	1,04434	1,04395	1,04356	1,04316	1,04276	1,04235
8	1,05308	1,05270	1,05232	1,05194	1,05155	1,05116	1,05077	1,05037	1,04997	1,04956	1,04910
9	1,06002	1,05962	1,05922	1,05882	1,05841	1,05799	1,05757	1,05715	1,05672	1,05629	1,05585
10	1,06702	1,06660	1,06618	1,06576	1,06533	1,06490	1,06446	1,06402	1,06357	1,06312	1,06267
11	1,07408	1,07364	1,07320	1,07276	1,07231	1,07186	1,07141	1,07095	1,07049	1,07002	1,06955
12	1,08120	1,08075	1,08029	1,07983	1,07937	1,07890	1,07843	1,07795	1,07747	1,07699	1,07650
13	1,08839	1,08792	1,08744	1,08696	1,08648	1,08600	1,08551	1,08502	1,08452	1,08403	1,08352
14	1,09564	1,09515	1,09465	1,09416	1,09366	1,09316	1,09265	1,09215	1,09164	1,09113	1,09061
15	1,10295	1,10245	1,10194	1,10142	1,10091	1,10039	1,09987	1,09934	1,09882	1,09829	1,09776
16	1,11033	1,10980	1,10928	1,10875	1,10822	1,10768	1,10715	1,10661	1,10607	1,10553	1,10498
17	1,11777	1,11723	1,11669	1,11614	1,11560	1,11505	1,11450	1,11395	1,11339	1,11284	1,11228
18	1,12526	1,12471	1,12415	1,12359	1,12303	1,12246	1,12190	1,12133	1,12077	1,12020	1,11963
19	1,13282	1,13225	1,13167	1,13110	1,13052	1,12995	1,12937	1,12879	1,12821	1,12763	1,12704
20	1,14043	1,13984	1,13925	1,13866	1,13807	1,13748	1,13689	1,13630	1,13570	1,13511	1,13451
21	1,14809	1,14749	1,14689	1,14628	1,14568	1,14508	1,14447	1,14387	1,14326	1,14265	1,14205
22	1,15581	1,15520	1,15458	1,15397	1,15335	1,15273	1,15212	1,15150	1,15088	1,15026	1,14964
23	1,16359	1,16297	1,16234	1,16171	1,16108	1,16045	1,15982	1,15919	1,15856	1,15793	1,15731
24	1,17143	1,17079	1,17015	1,16951	1,16887	1,16823	1,16759	1,16695	1,16631	1,16567	1,16503
25	1,17933	1,17868	1,17803	1,17737	1,17672	1,17607	1,17542	1,17477	1,17412	1,17347	1,17282
26	1,18728	1,18661	1,18595	1,18529	1,18463	1,18396	1,18330	1,18264	1,18198	1,18132	1,18066
27	1,19527	1,19459	1,19392	1,19325	1,19257	1,19190	1,19123	1,19056	1,18989	1,18922	1,18854
28	1,20332	1,20263	1,20195	1,20127	1,20058	1,19990	1,19922	1,19854	1,19786	1,19718	1,19650
29	1,21142	1,21073	1,21004	1,20934	1,20865	1,20796	1,20727	1,20658	1,20589	1,20520	1,20452
30	1,21957	1,21887	1,21817	1,21747	1,21677	1,21607	1,21537	1,21468	1,21398	1,21328	1,21259
31	1,22776	1,22705	1,22634	1,22564	1,22493	1,22423	1,22352	1,22282	1,22211	1,22141	1,22071
32	1,23600	1,23528	1,23457	1,23386	1,23315	1,23244	1,23172	1,23101	1,23030	1,22958	1,22887
33	1,24429	1,24357	1,24285	1,24213	1,24141	1,24069	1,23998	1,23926	1,23854	1,23783	1,23712
34	1,25263	1,25190	1,25118	1,25046	1,24973	1,24901	1,24829	1,24757	1,24684	1,24612	1,24540
35	1,26102	1,26029	1,25956	1,25883	1,25811	1,25738	1,25665	1,25592	1,25520	1,25447	1,25375

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	20 °	21 °	22 °	23 °	24 °	25 °	26 °	27 °	28 °	29 °	30 °
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
35	1,26102	1,26029	1,25956	1,25883	1,25811	1,25738	1,25665	1,25592	1,25520	1,25447	1,25375
36	1,26947	1,26873	1,26800	1,26727	1,26653	1,26580	1,26507	1,26434	1,26361	1,26287	1,26214
37	1,27797	1,27723	1,27650	1,27576	1,27502	1,27429	1,27355	1,27281	1,27208	1,27134	1,27061
38	1,28655	1,28581	1,28507	1,28432	1,28358	1,28284	1,28210	1,28136	1,28063	1,27989	1,27915
39	1,29520	1,29445	1,29371	1,29297	1,29222	1,29148	1,29073	1,28999	1,28925	1,28851	1,28776
40	1,30392	1,30317	1,30242	1,30168	1,30093	1,30018	1,29944	1,29869	1,29795	1,29720	1,29646
41	1,31271	1,31196	1,31121	1,31046	1,30971	1,30896	1,30821	1,30746	1,30671	1,30597	1,30522
42	1,32158	1,32083	1,32007	1,31932	1,31857	1,31782	1,31707	1,31631	1,31557	1,31482	1,31407
43	1,33054	1,32979	1,32903	1,32827	1,32752	1,32676	1,32601	1,32525	1,32450	1,32375	1,32300
44	1,33960	1,33884	1,33808	1,33732	1,33656	1,33580	1,33505	1,33429	1,33353	1,33277	1,33202
45	1,34877	1,34801	1,34725	1,34648	1,34572	1,34496	1,34420	1,34344	1,34268	1,34192	1,34116
46	1,35805	1,35729	1,35652	1,35575	1,35499	1,35422	1,35345	1,35269	1,35193	1,35117	1,35040
47	1,36744	1,36667	1,36590	1,36513	1,36436	1,36359	1,36282	1,36205	1,36129	1,36052	1,35975
48	1,37694	1,37616	1,37539	1,37461	1,37384	1,37306	1,37229	1,37152	1,37075	1,36998	1,36921
49	1,38654	1,38576	1,38498	1,38420	1,38342	1,38264	1,38187	1,38109	1,38031	1,37954	1,37877
50	1,39627	1,39548	1,39470	1,39391	1,39313	1,39235	1,39157	1,39079	1,39001	1,38923	1,38845
51	1,40610	1,40531	1,40452	1,40373	1,40294	1,40215	1,40136	1,40057	1,39979	1,39901	1,39823
52	1,41605	1,41525	1,41445	1,41366	1,41287	1,41208	1,41129	1,41050	1,40971	1,40892	1,40814
53	1,42611	1,42531	1,42451	1,42371	1,42291	1,42211	1,42131	1,42051	1,41972	1,41893	1,41814
54	1,43628	1,43547	1,43466	1,43385	1,43305	1,43225	1,43145	1,43065	1,42985	1,42905	1,42825
55	1,44656	1,44574	1,44493	1,44412	1,44331	1,44250	1,44169	1,44088	1,44007	1,43927	1,43847
56	1,45695	1,45613	1,45531	1,45449	1,45367	1,45285	1,45204	1,45123	1,45042	1,44961	1,44880
57	1,46743	1,46660	1,46577	1,46495	1,46413	1,46331	1,46249	1,46167	1,46085	1,46003	1,45922
58	1,47802	1,47719	1,47636	1,47553	1,47470	1,47387	1,47304	1,47221	1,47139	1,47057	1,46975
59	1,48870	1,48786	1,48702	1,48618	1,48535	1,48452	1,48369	1,48286	1,48203	1,48120	1,48037
60	1,49949	1,49864	1,49779	1,49695	1,49611	1,49527	1,49443	1,49359	1,49275	1,49192	1,49109
61	1,51036	1,50951	1,50866	1,50781	1,50696	1,50611	1,50526	1,50442	1,50358	1,50274	1,50190
62	1,52132	1,52046	1,51960	1,51874	1,51788	1,51703	1,51618	1,51533	1,51448	1,51363	1,51278
63	1,53236	1,53149	1,53062	1,52976	1,52890	1,52804	1,52718	1,52632	1,52546	1,52461	1,52376
64	1,54348	1,54261	1,54174	1,54087	1,54000	1,53913	1,53826	1,53739	1,53653	1,53567	1,53481
65	1,55469	1,55381	1,55293	1,55205	1,55117	1,55030	1,54943	1,54856	1,54769	1,54682	1,54595
66	1,56597	1,56508	1,56419	1,56330	1,56242	1,56154	1,56066	1,55978	1,55890	1,55803	1,55716
67	1,57733	1,57643	1,57554	1,57465	1,57376	1,57287	1,57198	1,57110	1,57022	1,56934	1,56846
68	1,58878	1,58787	1,58697	1,58607	1,58517	1,58427	1,58337	1,58248	1,58159	1,58070	1,57981
69	1,60030	1,59939	1,59848	1,59757	1,59667	1,59577	1,59487	1,59397	1,59307	1,59218	1,59129
70	1,61189	1,61097	1,61005	1,60914	1,60823	1,60732	1,60641	1,60550	1,60460	1,60370	1,60280

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	20 °	21 °	22 °	23 °	24 °	25 °	26 °	27 °	28 °	29 °	30 °
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
70	1,61189	1,61097	1,61005	1,60914	1,60823	1,60732	1,60641	1,60550	1,60460	1,60370	1,60280
71	1,62355	1,62262	1,62170	1,62078	1,61986	1,61894	1,61802	1,61710	1,61619	1,61528	1,61437
72	1,63527	1,63434	1,63341	1,63248	1,63155	1,63062	1,62969	1,62877	1,62785	1,62693	1,62601
73	1,64704	1,64610	1,64516	1,64422	1,64328	1,64234	1,64141	1,64048	1,63955	1,63862	1,63769
74	1,65883	1,65788	1,65693	1,65598	1,65503	1,65408	1,65314	1,65220	1,65126	1,65032	1,64939
75	1,67063	1,66967	1,66871	1,66775	1,66679	1,66584	1,66489	1,66394	1,66299	1,66204	1,66109
76	1,68242	1,68145	1,68048	1,67951	1,67854	1,67757	1,67661	1,67565	1,67469	1,67373	1,67278
77	1,69416	1,69318	1,69220	1,69122	1,69024	1,68926	1,68828	1,68730	1,68633	1,68536	1,68439
78	1,70582	1,70482	1,70383	1,70283	1,70184	1,70085	1,69986	1,69887	1,69788	1,69689	1,69591
79	1,71735	1,71634	1,71533	1,71432	1,71331	1,71231	1,71131	1,71031	1,70931	1,70831	1,70731
80	1,72868	1,72766	1,72663	1,72561	1,72458	1,72356	1,72253	1,72151	1,72049	1,71948	1,71847
81	1,73979	1,73874	1,73770	1,73666	1,73562	1,73458	1,73354	1,73251	1,73147	1,73044	1,72942
82	1,75057	1,74950	1,74842	1,74736	1,74630	1,74524	1,74418	1,74313	1,74208	1,74103	1,73998
83	1,76097	1,75988	1,75879	1,75772	1,75664	1,75557	1,75450	1,75344	1,75237	1,75130	1,75022
84	1,77087	1,76977	1,76868	1,76759	1,76651	1,76543	1,76435	1,76327	1,76220	1,76113	1,76006
85	1,78016	1,77906	1,77796	1,77687	1,77578	1,77470	1,77361	1,77252	1,77144	1,77037	1,76929
86	1,78878	1,78768	1,78659	1,78550	1,78440	1,78331	1,78223	1,78115	1,78007	1,77898	1,77789
87	1,79666	1,79557	1,79448	1,79340	1,79231	1,79123	1,79015	1,78907	1,78800	1,78692	1,78584
88	1,80381	1,80272	1,80164	1,80055	1,79947	1,79839	1,79731	1,79624	1,79516	1,79409	1,79302
89	1,81022	1,80914	1,80806	1,80698	1,80591	1,80484	1,80377	1,80270	1,80163	1,80056	1,79950
90	1,81597	1,81490	1,81383	1,81276	1,81169	1,81063	1,80956	1,80850	1,80744	1,80638	1,80532
91	1,82109	1,82003	1,81897	1,81791	1,81685	1,81580	1,81474	1,81369	1,81265	1,81159	1,81054
92	1,82561	1,82456	1,82351	1,82246	1,82141	1,82037	1,81932	1,81828	1,81724	1,81620	1,81516
93	1,82950	1,82846	1,82742	1,82638	1,82535	1,82432	1,82329	1,82226	1,82123	1,82020	1,81918
94	1,83275	1,83172	1,83069	1,82967	1,82865	1,82763	1,82661	1,82559	1,82457	1,82356	1,82255
95	1,83526	1,83425	1,83324	1,83223	1,83122	1,83022	1,82922	1,82821	1,82721	1,82620	1,82520
96	1,83709	1,83609	1,83508	1,83408	1,83307	1,83207	1,83107	1,83007	1,82908	1,82808	1,82708
97	1,83798	1,83698	1,83597	1,83497	1,83397	1,83297	1,83197	1,83098	1,82998	1,82899	1,82800
98	1,83766	1,83666	1,83565	1,83465	1,83364	1,83264	1,83164	1,83065	1,82965	1,82866	1,82767
99	1,83581	1,83480	1,83379	1,83278	1,83177	1,83076	1,82976	1,82876	1,82777	1,82677	1,82578
100	(1,83213)	(1,83111)	(1,83009)	(1,82907)	(1,82806)	(1,82705)	(1,82605)	(1,82505)	(1,82405)	(1,82305)	(1,82205)



## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	30°	31°	32°	33°	34°	35°	36°	37°	38°	39°	40°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
0	0,99654	0,99624	0,99592	0,99560	0,99527	0,99493	0,99458	0,99422	0,99386	0,99349	0,99311
1	1,00312	1,00279	1,00245	1,00211	1,00176	1,00140	1,00103	1,00066	1,00028	0,99989	0,99950
2	1,00963	1,00929	1,00894	1,00858	1,00821	1,00784	1,00746	1,00707	1,00667	1,00626	1,00585
3	1,01607	1,01571	1,01534	1,01497	1,01459	1,01421	1,01382	1,01342	1,01301	1,01259	1,01216
4	1,02251	1,02214	1,02176	1,02137	1,02098	1,02058	1,02017	1,01976	1,01934	1,01891	1,01848
5	1,02902	1,02863	1,02824	1,02784	1,02743	1,02702	1,02660	1,02618	1,02575	1,02531	1,02487
6	1,03565	1,03525	1,03484	1,03443	1,03401	1,03358	1,03315	1,03271	1,03227	1,03183	1,03138
7	1,04235	1,04193	1,04151	1,04108	1,04065	1,04022	1,03978	1,03933	1,03888	1,03842	1,03796
8	1,04910	1,04867	1,04824	1,04780	1,04736	1,04691	1,04645	1,04599	1,04553	1,04506	1,04458
9	1,05585	1,05540	1,05495	1,05550	1,05404	1,05358	1,05311	1,05264	1,05216	1,05168	1,05119
10	1,06267	1,06221	1,06174	1,06127	1,06080	1,06032	1,05984	1,05936	1,05887	1,05837	1,05787
11	1,06955	1,06908	1,06860	1,06811	1,06763	1,06714	1,06664	1,06614	1,06564	1,06513	1,06462
12	1,07650	1,07601	1,07552	1,07502	1,07452	1,07402	1,07351	1,07300	1,07249	1,07197	1,07145
13	1,08352	1,08302	1,08251	1,08200	1,08148	1,08097	1,08045	1,07993	1,07940	1,07887	1,07834
14	1,09061	1,09009	1,08956	1,08904	1,08851	1,08798	1,08745	1,08692	1,08638	1,08584	1,08530
15	1,09776	1,09723	1,09669	1,09616	1,09562	1,09508	1,09453	1,09398	1,09343	1,09288	1,09233
16	1,10498	1,10444	1,10389	1,10334	1,10279	1,10224	1,10168	1,10112	1,10056	1,10000	1,09944
17	1,11228	1,11172	1,11116	1,11060	1,11003	1,10947	1,10890	1,10833	1,10776	1,10719	1,10661
18	1,11963	1,11906	1,11848	1,11791	1,11733	1,11676	1,11618	1,11559	1,11501	1,11443	1,11385
19	1,12704	1,12646	1,12588	1,12529	1,12470	1,12411	1,12352	1,12293	1,12234	1,12175	1,12115
20	1,13451	1,13392	1,13332	1,13272	1,13212	1,13152	1,13092	1,13032	1,12972	1,12912	1,12851
21	1,14205	1,14144	1,14083	1,14022	1,13961	1,13900	1,13839	1,13778	1,13716	1,13655	1,13594
22	1,14964	1,14902	1,14840	1,14778	1,14716	1,14654	1,14592	1,14530	1,14468	1,14406	1,14343
23	1,15731	1,15668	1,15604	1,15541	1,15478	1,15415	1,15352	1,15289	1,15226	1,15163	1,15100
24	1,16503	1,16439	1,16375	1,16311	1,16247	1,16183	1,16118	1,16054	1,15990	1,15926	1,15862
25	1,17282	1,17217	1,17151	1,17086	1,17021	1,16956	1,16891	1,16826	1,16761	1,16696	1,16631
26	1,18066	1,18000	1,17933	1,17867	1,17801	1,17735	1,17669	1,17604	1,17538	1,17472	1,17406
27	1,18854	1,18787	1,18720	1,18653	1,18586	1,18520	1,18453	1,18386	1,18320	1,18253	1,18186
28	1,19650	1,19582	1,19514	1,19446	1,19379	1,19311	1,19243	1,19176	1,19108	1,19041	1,18973
29	1,20452	1,20383	1,20314	1,20246	1,20177	1,20109	1,20040	1,19972	1,19903	1,19835	1,19767
30	1,21259	1,21189	1,21120	1,21051	1,20981	1,20912	1,20842	1,20773	1,20704	1,20635	1,20566
31	1,22071	1,22000	1,21930	1,21860	1,21790	1,21720	1,21650	1,21580	1,21510	1,21441	1,21371
32	1,22887	1,22816	1,22745	1,22674	1,22603	1,22532	1,22462	1,22391	1,22320	1,22250	1,22179
33	1,23712	1,23640	1,23569	1,23497	1,23426	1,23354	1,23283	1,23212	1,23141	1,23070	1,22999
34	1,24540	1,24468	1,24396	1,24324	1,24253	1,24181	1,24109	1,24037	1,23966	1,23894	1,23822
35	1,25375	1,25302	1,25230	1,25157	1,25085	1,25012	1,24940	1,24868	1,24796	1,24724	1,24652

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	30°	31°	32°	33°	34°	35°	36°	37°	38°	39°	40°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
35	1,25375	1,25302	1,25230	1,25157	1,25085	1,25012	1,24940	1,24868	1,24796	1,24724	1,24652
36	1,26214	1,26142	1,26069	1,25996	1,25923	1,25850	1,25777	1,25705	1,25632	1,25559	1,25487
37	1,27061	1,26988	1,26914	1,26841	1,26768	1,26694	1,26621	1,26548	1,26475	1,26402	1,26329
38	1,27915	1,27841	1,27767	1,27694	1,27620	1,27546	1,27473	1,27400	1,27326	1,27253	1,27179
39	1,28776	1,28702	1,28628	1,28554	1,28480	1,28407	1,28333	1,28259	1,28185	1,28111	1,28038
40	1,29646	1,29571	1,29497	1,29423	1,29349	1,29275	1,29201	1,29127	1,29053	1,28979	1,28905
41	1,30522	1,30447	1,30373	1,30298	1,30224	1,30150	1,30075	1,30001	1,29927	1,29853	1,29779
42	1,31407	1,31332	1,31257	1,31183	1,31108	1,31033	1,30959	1,30884	1,30810	1,30736	1,30662
43	1,32300	1,32225	1,32150	1,32075	1,32000	1,31925	1,31850	1,31776	1,31701	1,31627	1,31553
44	1,33202	1,33127	1,33051	1,32976	1,32901	1,32826	1,32751	1,32676	1,32601	1,32526	1,32452
45	1,34116	1,34040	1,33965	1,33889	1,33814	1,33738	1,33663	1,33588	1,33513	1,33438	1,33363
46	1,35040	1,34964	1,34889	1,34813	1,34737	1,34661	1,34586	1,34510	1,34435	1,34359	1,34284
47	1,35975	1,35899	1,35823	1,35747	1,35670	1,35594	1,35518	1,35442	1,35367	1,35291	1,35215
48	1,36921	1,36844	1,36767	1,36691	1,36614	1,36538	1,36461	1,36385	1,36309	1,36233	1,36157
49	1,37877	1,37799	1,37722	1,37645	1,37568	1,37491	1,37415	1,37338	1,37261	1,37185	1,37108
50	1,38845	1,38767	1,38690	1,38612	1,38535	1,38458	1,38380	1,38303	1,38226	1,38149	1,38073
51	1,39823	1,39745	1,39667	1,39589	1,39511	1,39434	1,39356	1,39278	1,39201	1,39124	1,39047
52	1,40814	1,40735	1,40656	1,40578	1,40500	1,40422	1,40344	1,40266	1,40188	1,40110	1,40033
53	1,41814	1,41735	1,41656	1,41577	1,41499	1,41420	1,41341	1,41262	1,41184	1,41106	1,41028
54	1,42825	1,42745	1,42665	1,42586	1,42507	1,42428	1,42349	1,42270	1,42191	1,42112	1,42034
55	1,43847	1,43767	1,43687	1,43607	1,43527	1,43448	1,43368	1,43289	1,43209	1,43130	1,43051
56	1,44880	1,44799	1,44718	1,44638	1,44557	1,44477	1,44397	1,44317	1,44237	1,44157	1,44078
57	1,45922	1,45841	1,45760	1,45679	1,45598	1,45517	1,45437	1,45356	1,45276	1,45195	1,45115
58	1,46975	1,46893	1,46811	1,46730	1,46648	1,46567	1,46486	1,46405	1,46324	1,46243	1,46162
59	1,48037	1,47954	1,47871	1,47789	1,47707	1,47625	1,47543	1,47461	1,47380	1,47299	1,47218
60	1,49109	1,49026	1,48943	1,48860	1,48777	1,48695	1,48613	1,48531	1,48449	1,48367	1,48285
61	1,50190	1,50106	1,50022	1,49939	1,49856	1,49773	1,49690	1,49607	1,49524	1,49442	1,49360
62	1,51278	1,51194	1,51110	1,51026	1,50942	1,50858	1,50774	1,50691	1,50608	1,50525	1,50442
63	1,52376	1,52291	1,52206	1,52121	1,52036	1,51952	1,51868	1,51784	1,51700	1,51616	1,51533
64	1,53481	1,53395	1,53310	1,53225	1,53140	1,53055	1,52970	1,52885	1,52800	1,52716	1,52632
65	1,54595	1,54509	1,54423	1,54337	1,54251	1,54165	1,54080	1,53995	1,53910	1,53825	1,53740
66	1,55716	1,55629	1,55542	1,55455	1,55369	1,55283	1,55197	1,55111	1,55025	1,54939	1,54854
67	1,56846	1,56758	1,56670	1,56583	1,56496	1,56409	1,56322	1,56236	1,56150	1,56064	1,55978
68	1,57981	1,57893	1,57805	1,57717	1,57629	1,57541	1,57453	1,57365	1,57278	1,57191	1,57104
69	1,59129	1,59040	1,58951	1,58862	1,58773	1,58685	1,58597	1,58509	1,58421	1,58334	1,58247
70	1,60280	1,60190	1,60100	1,60011	1,59922	1,59833	1,59744	1,59655	1,59567	1,59479	1,59391

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	30°	31°	32°	33°	34°	35°	36°	37°	38°	39°	40°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
70	1,60280	1,60190	1,60100	1,60011	1,59922	1,59833	1,59744	1,59655	1,59567	1,59479	1,59391
71	1,61437	1,61346	1,61256	1,61166	1,61076	1,60986	1,60896	1,60807	1,60718	1,60629	1,60540
72	1,62601	1,62510	1,62419	1,62328	1,62237	1,62146	1,62056	1,61966	1,61876	1,61786	1,61696
73	1,63769	1,63677	1,63585	1,63493	1,63401	1,63310	1,63219	1,63128	1,63037	1,62946	1,62855
74	1,64939	1,64846	1,64753	1,64660	1,64567	1,64474	1,64382	1,64290	1,64198	1,64106	1,64015
75	1,66109	1,66015	1,65921	1,65827	1,65733	1,65640	1,65547	1,65454	1,65361	1,65268	1,65175
76	1,67278	1,67182	1,67087	1,66992	1,66897	1,66802	1,66708	1,66614	1,66520	1,66426	1,66332
77	1,68439	1,68342	1,68246	1,68150	1,68054	1,67958	1,67862	1,67766	1,67671	1,67576	1,67481
78	1,69591	1,69493	1,69395	1,69297	1,69199	1,69102	1,69005	1,68908	1,68811	1,68714	1,68616
79	1,70731	1,70631	1,70532	1,70432	1,70332	1,70233	1,70134	1,70036	1,69937	1,69839	1,69741
80	1,71847	1,71746	1,71645	1,71544	1,71443	1,71343	1,71243	1,71143	1,71042	1,70942	1,70842
81	1,72942	1,72839	1,72736	1,72634	1,72531	1,72430	1,72328	1,72226	1,72125	1,72023	1,71921
82	1,73998	1,73893	1,73789	1,73685	1,73580	1,73477	1,73374	1,73271	1,73168	1,73065	1,72962
83	1,75022	1,74916	1,74810	1,74704	1,74598	1,74494	1,74389	1,74285	1,74180	1,74077	1,73972
84	1,76006	1,75898	1,75791	1,75684	1,75578	1,75472	1,75366	1,75260	1,75154	1,75048	1,74943
85	1,76929	1,76821	1,76714	1,76607	1,76500	1,76394	1,76287	1,76181	1,76075	1,75969	1,75863
86	1,77789	1,77681	1,77574	1,77466	1,77359	1,77253	1,77147	1,77040	1,76934	1,76828	1,76721
87	1,78584	1,78476	1,78370	1,78263	1,78157	1,78050	1,77943	1,77837	1,77731	1,77625	1,77519
88	1,79302	1,79195	1,79088	1,78981	1,78875	1,78769	1,78663	1,78558	1,78452	1,78347	1,78242
89	1,79950	1,79844	1,79738	1,79632	1,79526	1,79421	1,79315	1,79210	1,79105	1,79000	1,78895
90	1,80532	1,80426	1,80321	1,80216	1,80111	1,80006	1,79901	1,79796	1,79691	1,79587	1,79483
91	1,81054	1,80949	1,80844	1,80740	1,80636	1,80532	1,80428	1,80324	1,80220	1,80116	1,80013
92	1,81516	1,81412	1,81309	1,81206	1,81103	1,81000	1,80897	1,80794	1,80691	1,80589	1,80487
93	1,81918	1,81816	1,81714	1,81612	1,81510	1,81408	1,81306	1,81205	1,81103	1,81002	1,80902
94	1,82255	1,82154	1,82053	1,81953	1,81852	1,81752	1,81652	1,81552	1,81452	1,81352	1,81253
95	1,82520	1,82420	1,82320	1,82220	1,82121	1,82021	1,81922	1,81823	1,81725	1,81626	1,81528
96	1,82708	1,82609	1,82510	1,82411	1,82312	1,82214	1,82116	1,82018	1,81920	1,81822	1,81724
97	1,82800	1,82701	1,82603	1,82504	1,82406	1,82308	1,82210	1,82113	1,82016	1,81919	1,81822
98	1,82767	1,82668	1,82570	1,82472	1,82374	1,82276	1,82179	1,82082	1,81985	1,81888	1,81792
99	1,82578	1,82480	1,82382	1,82284	1,82186	1,82088	1,81991	1,81894	1,81797	1,81700	1,81604
100	(1,82205)	(1,82106)	(1,82007)	(1,81909)	(1,81811)	(1,81713)	(1,81616)	(1,81519)	(1,81423)	(1,81327)	(1,81231)

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	40°	41°	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°	49°	50°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
0	0,99311	0,99272	0,99233	0,99193	0,99152	0,99111	0,99069	0,99027	0,98983	0,98939	0,98895
1	0,99950	0,99910	0,99870	0,99829	0,99787	0,99744	0,99701	0,99657	0,99613	0,99568	0,99522
2	1,00585	1,00544	1,00502	1,00459	1,00415	1,00371	1,00327	1,00282	1,00236	1,00190	1,00143
3	1,01216	1,01173	1,01129	1,01084	1,01039	1,00994	1,00948	1,00902	1,00855	1,00808	1,00761
4	1,01848	1,01804	1,01759	1,01714	1,01668	1,01622	1,01575	1,01528	1,01480	1,01432	1,01383
5	1,02487	1,02442	1,02396	1,02350	1,02303	1,02256	1,02209	1,02161	1,02112	1,02063	1,02013
6	1,03138	1,03092	1,03045	1,02997	1,02949	1,02901	1,02853	1,02804	1,02754	1,02704	1,02653
7	1,03796	1,03749	1,03701	1,03653	1,03605	1,03556	1,03506	1,03456	1,03405	1,03354	1,03302
8	1,04458	1,04410	1,04361	1,04312	1,04262	1,04212	1,04161	1,04110	1,04058	1,04005	1,03952
9	1,05119	1,05070	1,05020	1,04970	1,04919	1,04868	1,04816	1,04764	1,04711	1,04658	1,04605
10	1,05787	1,05737	1,05686	1,05635	1,05583	1,05531	1,05478	1,05425	1,05372	1,05318	1,05264
11	1,06462	1,06411	1,06359	1,06307	1,06254	1,06201	1,06148	1,06094	1,06040	1,05985	1,05930
12	1,07145	1,07092	1,07039	1,06986	1,06933	1,06879	1,06825	1,06770	1,06715	1,06659	1,06604
13	1,07834	1,07780	1,07726	1,07672	1,07618	1,07563	1,07508	1,07452	1,07396	1,07340	1,07284
14	1,08530	1,08475	1,08420	1,08365	1,08310	1,08254	1,08198	1,08142	1,08085	1,08028	1,07971
15	1,09233	1,09177	1,09121	1,09065	1,09009	1,08953	1,08896	1,08839	1,08781	1,08724	1,08666
16	1,09944	1,09887	1,09830	1,09773	1,09716	1,09659	1,09601	1,09543	1,09485	1,09427	1,09368
17	1,10661	1,10604	1,10546	1,10488	1,10430	1,10372	1,10313	1,10254	1,10195	1,10136	1,10077
18	1,11385	1,11326	1,11267	1,11208	1,11149	1,11090	1,11031	1,10971	1,10912	1,10852	1,10792
19	1,12115	1,12056	1,11996	1,11936	1,11876	1,11816	1,11756	1,11696	1,11636	1,11575	1,11514
20	1,12851	1,12791	1,12730	1,12670	1,12609	1,12548	1,12487	1,12426	1,12365	1,12304	1,12242
21	1,13594	1,13533	1,13471	1,13409	1,13348	1,13286	1,13224	1,13163	1,13101	1,13039	1,12977
22	1,14343	1,14281	1,14219	1,14156	1,14094	1,14031	1,13969	1,13906	1,13843	1,13781	1,13718
23	1,15100	1,15036	1,14973	1,14910	1,14847	1,14784	1,14720	1,14657	1,14593	1,14530	1,14467
24	1,15862	1,15798	1,15734	1,15670	1,15606	1,15541	1,15477	1,15413	1,15349	1,15285	1,15221
25	1,16631	1,16566	1,16501	1,16436	1,16372	1,16307	1,16242	1,16177	1,16112	1,16047	1,15982
26	1,17406	1,17340	1,17274	1,17208	1,17143	1,17077	1,17012	1,16946	1,16881	1,16815	1,16749
27	1,18186	1,18119	1,18053	1,17986	1,17920	1,17853	1,17787	1,17721	1,17654	1,17588	1,17522
28	1,18973	1,18905	1,18838	1,18771	1,18704	1,18637	1,18570	1,18503	1,18436	1,18369	1,18302
29	1,19767	1,19698	1,19630	1,19562	1,19494	1,19426	1,19359	1,19291	1,19223	1,19155	1,19087
30	1,20566	1,20497	1,20429	1,20360	1,20291	1,20223	1,20154	1,20085	1,20017	1,19948	1,19879
31	1,21371	1,21301	1,21232	1,21162	1,21093	1,21024	1,20954	1,20885	1,20816	1,20746	1,20677
32	1,22179	1,22109	1,22038	1,21968	1,21898	1,21827	1,21757	1,21687	1,21616	1,21546	1,21476
33	1,22999	1,22928	1,22857	1,22786	1,22715	1,22645	1,22574	1,22503	1,22433	1,22362	1,22292
34	1,23822	1,23750	1,23679	1,23608	1,23536	1,23465	1,23394	1,23322	1,23251	1,23180	1,23109
35	1,24652	1,24580	1,24508	1,24436	1,24364	1,24292	1,24220	1,24148	1,24077	1,24005	1,23933

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	40°	41°	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°	49°	50°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
35	1,24652	1,24580	1,24508	1,24436	1,24364	1,24292	1,24220	1,24148	1,24077	1,24005	1,23933
36	1,25487	1,25414	1,25341	1,25269	1,25196	1,25124	1,25052	1,24980	1,24908	1,24836	1,24763
37	1,26329	1,26256	1,26183	1,26110	1,26037	1,25965	1,25892	1,25819	1,25747	1,25674	1,25601
38	1,27179	1,27105	1,27032	1,26959	1,26886	1,26813	1,26740	1,26667	1,26594	1,26521	1,26448
39	1,28038	1,27964	1,27891	1,27817	1,27744	1,27670	1,27597	1,27524	1,27450	1,27377	1,27304
40	1,28905	1,28831	1,28758	1,28684	1,28610	1,28537	1,28463	1,28390	1,28316	1,28243	1,28169
41	1,29779	1,29705	1,29631	1,29557	1,29483	1,29410	1,29336	1,29263	1,29189	1,29116	1,29042
42	1,30662	1,30588	1,30514	1,30440	1,30366	1,30292	1,30218	1,30144	1,30071	1,29997	1,29924
43	1,31553	1,31478	1,31404	1,31330	1,31256	1,31182	1,31108	1,31034	1,30961	1,30887	1,30813
44	1,32452	1,32377	1,32303	1,32228	1,32154	1,32079	1,32005	1,31931	1,31857	1,31783	1,31710
45	1,33363	1,33288	1,33213	1,33138	1,33064	1,32989	1,32915	1,32841	1,32766	1,32692	1,32618
46	1,34284	1,34209	1,34134	1,34059	1,33984	1,33909	1,33834	1,33760	1,33685	1,33611	1,33536
47	1,35215	1,35139	1,35064	1,34989	1,34913	1,34838	1,34763	1,34688	1,34613	1,34539	1,34464
48	1,36157	1,36081	1,36005	1,35929	1,35853	1,35777	1,35702	1,35626	1,35551	1,35476	1,35401
49	1,37108	1,37032	1,36956	1,36880	1,36804	1,36728	1,36652	1,36576	1,36500	1,36425	1,36349
50	1,38073	1,37996	1,37920	1,37843	1,37767	1,37690	1,37614	1,37538	1,37462	1,37386	1,37310
51	1,39047	1,38970	1,38893	1,38816	1,38739	1,38662	1,38585	1,38508	1,38432	1,38355	1,38280
52	1,40033	1,39955	1,39877	1,39800	1,39723	1,39646	1,39569	1,39492	1,39415	1,39338	1,39262
53	1,41028	1,40950	1,40872	1,40794	1,40717	1,40640	1,40562	1,40485	1,40408	1,40331	1,40254
54	1,42034	1,41955	1,41877	1,41799	1,41721	1,41643	1,41565	1,41487	1,41410	1,41332	1,41255
55	1,43051	1,42972	1,42893	1,42814	1,42736	1,42658	1,42580	1,42502	1,42424	1,42346	1,42268
56	1,44078	1,43998	1,43919	1,43840	1,43761	1,43682	1,43603	1,43524	1,43446	1,43368	1,43290
57	1,45115	1,45035	1,44955	1,44876	1,44796	1,44717	1,44638	1,44559	1,44480	1,44401	1,44322
58	1,46162	1,46081	1,46001	1,45921	1,45841	1,45761	1,45681	1,45601	1,45522	1,45443	1,45364
59	1,47218	1,47137	1,47056	1,46975	1,46894	1,46814	1,46734	1,46654	1,46574	1,46494	1,46415
60	1,48285	1,48203	1,48121	1,48040	1,47959	1,47878	1,47797	1,47716	1,47636	1,47556	1,47476
61	1,49360	1,49278	1,49196	1,49114	1,49032	1,48951	1,48870	1,48789	1,48708	1,48627	1,48546
62	1,50442	1,50359	1,50276	1,50194	1,50112	1,50030	1,49948	1,49866	1,49785	1,49703	1,49622
63	1,51533	1,51450	1,51367	1,51284	1,51201	1,51118	1,51036	1,50954	1,50872	1,50790	1,50708
64	1,52632	1,52548	1,52464	1,52381	1,52298	1,52215	1,52132	1,52049	1,51966	1,51883	1,51801
65	1,53740	1,53655	1,53571	1,53487	1,53403	1,53319	1,53235	1,53152	1,53069	1,52986	1,52903
66	1,54854	1,54769	1,54684	1,54599	1,54515	1,54431	1,54347	1,54263	1,54179	1,54095	1,54011
67	1,55978	1,55892	1,55806	1,55720	1,55635	1,55550	1,55465	1,55380	1,55296	1,55212	1,55128
68	1,57104	1,57017	1,56931	1,56845	1,56759	1,56673	1,56587	1,56501	1,56416	1,56331	1,56246
69	1,58247	1,58160	1,58073	1,57986	1,57899	1,57813	1,57727	1,57641	1,57555	1,57469	1,57384
70	1,59391	1,59303	1,59215	1,59127	1,59040	1,58953	1,58866	1,58779	1,58693	1,58607	1,58521

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	40°	41°	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°	49°	50°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
70	1,59391	1,59303	1,59215	1,59127	1,59040	1,58953	1,58866	1,58779	1,58693	1,58607	1,58521
71	1,60540	1,60451	1,60363	1,60275	1,60187	1,60099	1,60011	1,59924	1,59837	1,59750	1,59663
72	1,61696	1,61607	1,61518	1,61429	1,61340	1,61251	1,61163	1,61075	1,60987	1,60899	1,60811
73	1,62855	1,62765	1,62675	1,62585	1,62495	1,62405	1,62316	1,62227	1,62138	1,62049	1,61961
74	1,64015	1,63924	1,63833	1,63742	1,63651	1,63560	1,63470	1,63380	1,63290	1,63200	1,63111
75	1,65175	1,65083	1,64991	1,64899	1,64807	1,64715	1,64624	1,64533	1,64442	1,64351	1,64260
76	1,66332	1,66238	1,66145	1,66052	1,65959	1,65866	1,65773	1,65681	1,65589	1,65497	1,65405
77	1,67481	1,67386	1,67291	1,67196	1,67102	1,67008	1,66914	1,66820	1,66726	1,66633	1,66540
78	1,68616	1,68519	1,68423	1,68327	1,68231	1,68135	1,68039	1,67943	1,67848	1,67753	1,67658
79	1,69741	1,69642	1,69544	1,69445	1,69347	1,69249	1,69152	1,69055	1,68959	1,68863	1,68767
80	1,70842	1,70743	1,70644	1,70545	1,70446	1,70347	1,70248	1,70149	1,70050	1,69952	1,69854
81	1,71921	1,71820	1,71719	1,71618	1,71518	1,71417	1,71317	1,71217	1,71117	1,71017	1,70916
82	1,72962	1,72859	1,72757	1,72655	1,72553	1,72451	1,72350	1,72249	1,72148	1,72046	1,71945
83	1,73972	1,73868	1,73765	1,73662	1,73558	1,73455	1,73352	1,73250	1,73148	1,73045	1,72943
84	1,74943	1,74838	1,74733	1,74628	1,74523	1,74420	1,74316	1,74212	1,74108	1,74005	1,73902
85	1,75863	1,75757	1,75651	1,75546	1,75441	1,75337	1,75232	1,75127	1,75023	1,74920	1,74816
86	1,76721	1,76615	1,76510	1,76404	1,76299	1,76195	1,76090	1,75986	1,75881	1,75777	1,75674
87	1,77519	1,77413	1,77308	1,77203	1,77098	1,76994	1,76889	1,76785	1,76681	1,76577	1,76473
88	1,78242	1,78137	1,78031	1,77926	1,77822	1,77718	1,77614	1,77510	1,77405	1,77302	1,77199
89	1,78895	1,78790	1,78686	1,78582	1,78478	1,78374	1,78270	1,78166	1,78062	1,77959	1,77856
90	1,79483	1,79379	1,79275	1,79171	1,79067	1,78964	1,78860	1,78757	1,78654	1,78551	1,78448
91	1,80013	1,79909	1,79806	1,79703	1,79600	1,79497	1,79394	1,79291	1,79189	1,79087	1,78985
92	1,80487	1,80385	1,80283	1,80181	1,80079	1,79977	1,79876	1,79774	1,79673	1,79572	1,79471
93	1,80902	1,80801	1,80700	1,80600	1,80499	1,80399	1,80299	1,80199	1,80099	1,80000	1,79900
94	1,81253	1,81153	1,81054	1,80955	1,80856	1,80757	1,80658	1,80560	1,80462	1,80364	1,80266
95	1,81528	1,81430	1,81332	1,81234	1,81136	1,81038	1,80941	1,80844	1,80747	1,80650	1,80553
96	1,81724	1,81627	1,81530	1,81433	1,81336	1,81239	1,81142	1,81046	1,80950	1,80854	1,80758
97	1,81822	1,81725	1,81628	1,81532	1,81436	1,81340	1,81244	1,81148	1,81053	1,80958	1,80863
98	1,81792	1,81696	1,81600	1,81504	1,81408	1,81313	1,81218	1,81123	1,81028	1,80934	1,80840
99	1,81604	1,81508	1,81413	1,81318	1,81223	1,81128	1,81034	1,80940	1,80846	1,80752	1,80658
100	(1,81231)	(1,81135)	(1,81040)	(1,80945)	(1,80850)	(1,80755)	(1,80661)	(1,80567)	(1,80474)	(1,80381)	(1,80288)

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50°	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°
	Dichten für die nebenstehenden Prozente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
0	0,98895	0,98850	0,98804	0,98758	0,98711	0,98663	0,98615	0,98566	0,98517	0,98468	0,98418
1	0,99522	0,99476	0,99429	0,99382	0,99334	0,99285	0,99236	0,99186	0,99136	0,99085	0,99034
2	1,00143	1,00096	1,00048	1,00000	0,99951	0,99901	0,99851	0,99800	0,99748	0,99696	0,99644
3	1,00761	1,00713	1,00664	1,00615	1,00565	1,00514	1,00463	1,00411	1,00359	1,00306	1,00252
4	1,01383	1,01334	1,01284	1,01234	1,01183	1,01131	1,01079	1,01026	1,00973	1,00919	1,00865
5	1,02013	1,01963	1,01912	1,01861	1,01809	1,01756	1,01703	1,01649	1,01595	1,01540	1,01484
6	1,02653	1,02602	1,02550	1,02498	1,02445	1,02391	1,02337	1,02282	1,02227	1,02171	1,02114
7	1,03302	1,03250	1,03197	1,03143	1,03089	1,03034	1,02979	1,02923	1,02867	1,02810	1,02752
8	1,03952	1,03899	1,03845	1,03790	1,03735	1,03679	1,03623	1,03566	1,03509	1,03451	1,03393
9	1,04605	1,04551	1,04496	1,04441	1,04385	1,04329	1,04273	1,04216	1,04158	1,04100	1,04041
10	1,05264	1,05209	1,05154	1,05098	1,05042	1,04985	1,04928	1,04870	1,04812	1,04754	1,04696
11	1,05930	1,05875	1,05819	1,05763	1,05706	1,05649	1,05591	1,05533	1,05475	1,05416	1,05357
12	1,06604	1,06548	1,06492	1,06435	1,06378	1,06320	1,06262	1,06204	1,06145	1,06086	1,06027
13	1,07284	1,07227	1,07170	1,07113	1,07055	1,06997	1,06939	1,06880	1,06821	1,06762	1,06703
14	1,07971	1,07914	1,07856	1,07798	1,07740	1,07682	1,07623	1,07564	1,07505	1,07445	1,07385
15	1,08666	1,08608	1,08549	1,08491	1,08432	1,08373	1,08314	1,08254	1,08195	1,08135	1,08075
16	1,09368	1,09309	1,09250	1,09191	1,09132	1,09073	1,09013	1,08953	1,08893	1,08832	1,08772
17	1,10077	1,10018	1,09958	1,09899	1,09839	1,09779	1,09719	1,09658	1,09598	1,09537	1,09476
18	1,10792	1,10732	1,10673	1,10612	1,10552	1,10491	1,10430	1,10369	1,10308	1,10247	1,10186
19	1,11514	1,11454	1,11393	1,11332	1,11271	1,11210	1,11149	1,11087	1,11026	1,10964	1,10902
20	1,12242	1,12181	1,12120	1,12058	1,11997	1,11935	1,11873	1,11811	1,11749	1,11687	1,11625
21	1,12977	1,12915	1,12853	1,12791	1,12729	1,12666	1,12604	1,12541	1,12479	1,12416	1,12353
22	1,13718	1,13655	1,13593	1,13530	1,13467	1,13404	1,13341	1,13278	1,13215	1,13152	1,13089
23	1,14467	1,14403	1,14340	1,14276	1,14213	1,14149	1,14086	1,14022	1,13959	1,13895	1,13832
24	1,15221	1,15157	1,15093	1,15028	1,14964	1,14900	1,14836	1,14771	1,14707	1,14643	1,14579
25	1,15982	1,15918	1,15853	1,15789	1,15724	1,15659	1,15595	1,15530	1,15465	1,15400	1,15335
26	1,16749	1,16684	1,16618	1,16553	1,16487	1,16422	1,16357	1,16291	1,16226	1,16161	1,16096
27	1,17522	1,17456	1,17390	1,17324	1,17258	1,17192	1,17126	1,17060	1,16994	1,16928	1,16862
28	1,18302	1,18235	1,18168	1,18102	1,18035	1,17968	1,17902	1,17835	1,17769	1,17702	1,17635
29	1,19087	1,19020	1,18952	1,18885	1,18817	1,18750	1,18683	1,18615	1,18548	1,18481	1,18414
30	1,19879	1,19811	1,19742	1,19674	1,19606	1,19538	1,19470	1,19402	1,19334	1,19266	1,19198
31	1,20677	1,20608	1,20539	1,20470	1,20401	1,20332	1,20264	1,20195	1,20127	1,20058	1,19989
32	1,21476	1,21406	1,21336	1,21267	1,21197	1,21127	1,21058	1,20988	1,20918	1,20849	1,20779
33	1,22292	1,22221	1,22151	1,22080	1,22010	1,21940	1,21869	1,21799	1,21729	1,21659	1,21589
34	1,23109	1,23038	1,22967	1,22896	1,22825	1,22754	1,22683	1,22612	1,22542	1,22471	1,22400
35	1,23933	1,23861	1,23790	1,23718	1,23647	1,23575	1,23504	1,23433	1,23361	1,23290	1,23219

## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	50°	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
35	1,23933	1,23861	1,23790	1,23718	1,23647	1,23575	1,23504	1,23433	1,23361	1,23290	1,23219
36	1,24763	1,24691	1,24619	1,24548	1,24476	1,24404	1,24332	1,24260	1,24189	1,24117	1,24045
37	1,25601	1,25528	1,25456	1,25383	1,25311	1,25239	1,25166	1,25094	1,25022	1,24950	1,24878
38	1,26448	1,26375	1,26302	1,26229	1,26157	1,26084	1,26011	1,25939	1,25866	1,25794	1,25721
39	1,27304	1,27231	1,27159	1,27086	1,27013	1,26940	1,26867	1,26794	1,26721	1,26648	1,26575
40	1,28169	1,28096	1,28023	1,27950	1,27877	1,27804	1,27731	1,27658	1,27586	1,27513	1,27440
41	1,29042	1,28968	1,28895	1,28822	1,28749	1,28676	1,28603	1,28530	1,28457	1,28384	1,28311
42	1,29924	1,29850	1,29777	1,29704	1,29631	1,29558	1,29485	1,29412	1,29339	1,29266	1,29193
43	1,30813	1,30739	1,30666	1,30593	1,30519	1,30446	1,30373	1,30300	1,30227	1,30154	1,30081
44	1,31710	1,31636	1,31562	1,31489	1,31415	1,31342	1,31269	1,31195	1,31122	1,31049	1,30976
45	1,32618	1,32544	1,32470	1,32397	1,32323	1,32249	1,32176	1,32102	1,32028	1,31955	1,31881
46	1,33536	1,33462	1,33388	1,33314	1,33240	1,33166	1,33092	1,33018	1,32944	1,32870	1,32797
47	1,34464	1,34389	1,34314	1,34240	1,34165	1,34091	1,34017	1,33943	1,33869	1,33795	1,33721
48	1,35401	1,35326	1,35251	1,35176	1,35102	1,35027	1,34953	1,34878	1,34804	1,34729	1,34655
49	1,36349	1,36273	1,36198	1,36123	1,36048	1,35973	1,35898	1,35824	1,35749	1,35675	1,35600
50	1,37310	1,37234	1,37158	1,37083	1,37007	1,36932	1,36857	1,36781	1,36706	1,36631	1,36556
51	1,38280	1,38204	1,38128	1,38052	1,37976	1,37901	1,37825	1,37750	1,37674	1,37599	1,37524
52	1,39262	1,39185	1,39109	1,39033	1,38957	1,38881	1,38805	1,38729	1,38653	1,38578	1,38502
53	1,40254	1,40177	1,40100	1,40023	1,39946	1,39870	1,39794	1,39718	1,39642	1,39566	1,39490
54	1,41255	1,41178	1,41101	1,41024	1,40947	1,40870	1,40793	1,40717	1,40640	1,40564	1,40488
55	1,42268	1,42190	1,42112	1,42035	1,41957	1,41880	1,41803	1,41726	1,41650	1,41573	1,41497
56	1,43290	1,43212	1,43134	1,43056	1,42979	1,42901	1,42824	1,42746	1,42669	1,42592	1,42515
57	1,44322	1,44243	1,44165	1,44086	1,44008	1,43930	1,43852	1,43774	1,43697	1,43619	1,43542
58	1,45364	1,45285	1,45206	1,45127	1,45048	1,44970	1,44891	1,44813	1,44735	1,44657	1,44579
59	1,46415	1,46335	1,46256	1,46177	1,46098	1,46019	1,45940	1,45861	1,45783	1,45704	1,45626
60	1,47476	1,47396	1,47316	1,47237	1,47157	1,47078	1,46999	1,46920	1,46841	1,46762	1,46683
61	1,48546	1,48465	1,48385	1,48305	1,48225	1,48145	1,48065	1,47985	1,47906	1,47827	1,47748
62	1,49622	1,49541	1,49460	1,49379	1,49298	1,49218	1,49138	1,49058	1,48978	1,48898	1,48819
63	1,50708	1,50626	1,50545	1,50464	1,50383	1,50302	1,50221	1,50141	1,50060	1,49980	1,49900
64	1,51801	1,51719	1,51637	1,51555	1,51473	1,51392	1,51311	1,51230	1,51149	1,51068	1,50988
65	1,52903	1,52820	1,52738	1,52655	1,52573	1,52491	1,52409	1,52327	1,52246	1,52165	1,52084
66	1,54011	1,53928	1,53845	1,53762	1,53679	1,53597	1,53515	1,53433	1,53351	1,53269	1,53187
67	1,55128	1,55044	1,54961	1,54877	1,54794	1,54711	1,54628	1,54545	1,54463	1,54380	1,54298
68	1,56246	1,56161	1,56077	1,55993	1,55909	1,55825	1,55741	1,55658	1,55574	1,55491	1,55408
69	1,57384	1,57299	1,57214	1,57129	1,57044	1,56960	1,56876	1,56792	1,56708	1,56624	1,56541
70	1,58521	1,58435	1,58350	1,58264	1,58179	1,58094	1,58009	1,57924	1,57840	1,57756	1,57672



## Tafel 8

zur Bestimmung der Dichten aus dem Prozentgehalt und der Temperatur.

Prozent	50°	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dichten für die nebenstehenden Procente und die obenstehenden Wärmegrade. Einheit: Dichte des Wassers bei + 15° C.										
70	1,58521	1,58435	1,58350	1,58264	1,58179	1,58094	1,58009	1,57924	1,57840	1,57756	1,57672
71	1,59663	1,59576	1,59490	1,59404	1,59318	1,59232	1,59146	1,59061	1,58976	1,58891	1,58806
72	1,60811	1,60724	1,60637	1,60550	1,60463	1,60376	1,60290	1,60204	1,60118	1,60032	1,59946
73	1,61961	1,61873	1,61785	1,61697	1,61609	1,61521	1,61434	1,61347	1,61260	1,61173	1,61087
74	1,63111	1,63022	1,62933	1,62844	1,62755	1,62666	1,62578	1,62490	1,62402	1,62314	1,62227
75	1,64260	1,64170	1,64080	1,63990	1,63900	1,63811	1,63722	1,63633	1,63544	1,63455	1,63366
76	1,65405	1,65313	1,65222	1,65131	1,65040	1,64949	1,64858	1,64768	1,64678	1,64588	1,64498
77	1,66540	1,66447	1,66354	1,66261	1,66168	1,66076	1,65984	1,65892	1,65800	1,65708	1,65617
78	1,67658	1,67563	1,67468	1,67374	1,67279	1,67185	1,67091	1,66997	1,66904	1,66810	1,66717
79	1,68767	1,68670	1,68574	1,68478	1,68382	1,68286	1,68190	1,68094	1,67999	1,67904	1,67809
80	1,69854	1,69756	1,69658	1,69561	1,69463	1,69366	1,69269	1,69172	1,69075	1,68978	1,68881
81	1,70916	1,70816	1,70717	1,70619	1,70519	1,70421	1,70323	1,70225	1,70126	1,70028	1,69930
82	1,71945	1,71845	1,71744	1,71645	1,71544	1,71445	1,71346	1,71247	1,71147	1,71048	1,70950
83	1,72943	1,72841	1,72740	1,72638	1,72537	1,72436	1,72336	1,72236	1,72136	1,72036	1,71937
84	1,73902	1,73799	1,73697	1,73594	1,73492	1,73390	1,73289	1,73187	1,73086	1,72984	1,72883
85	1,74816	1,74712	1,74609	1,74506	1,74403	1,74301	1,74199	1,74096	1,73994	1,73891	1,73789
86	1,75674	1,75570	1,75466	1,75363	1,75259	1,75157	1,75054	1,74951	1,74848	1,74745	1,74642
87	1,76473	1,76369	1,76266	1,76163	1,76060	1,75957	1,75854	1,75752	1,75649	1,75547	1,75445
88	1,77199	1,77095	1,76993	1,76890	1,76787	1,76685	1,76583	1,76481	1,76379	1,76277	1,76176
89	1,77856	1,77753	1,77650	1,77547	1,77445	1,77343	1,77241	1,77139	1,77037	1,76935	1,76834
90	1,78448	1,78345	1,78243	1,78141	1,78039	1,77937	1,77835	1,77733	1,77632	1,77530	1,77429
91	1,78985	1,78883	1,78781	1,78679	1,78578	1,78477	1,78376	1,78275	1,78174	1,78073	1,77972
92	1,79471	1,79370	1,79270	1,79169	1,79069	1,78969	1,78869	1,78769	1,78670	1,78570	1,78470
93	1,79900	1,79801	1,79702	1,79603	1,79504	1,79405	1,79306	1,79208	1,79110	1,79012	1,78914
94	1,80266	1,80168	1,80071	1,79974	1,79877	1,79780	1,79683	1,79586	1,79489	1,79392	1,79296
95	1,80553	1,80456	1,80360	1,80264	1,80168	1,80072	1,79976	1,79880	1,79785	1,79690	1,79595
96	1,80758	1,80662	1,80566	1,80471	1,80376	1,80281	1,80186	1,80091	1,79997	1,79903	1,79809
97	1,80863	1,80768	1,80673	1,80579	1,80485	1,80391	1,80297	1,80203	1,80110	1,80017	1,79924
98	1,80840	1,80746	1,80652	1,80559	1,80466	1,80373	1,80280	1,80188	1,80096	1,80004	1,79912
99	1,80658	1,80565	1,80472	1,80380	1,80288	1,80196	1,80105	1,80014	1,79923	1,79832	1,79741
100	(1,80288)	(1,80196)	(1,80104)	(1,80013)	(1,79921)	(1,79830)	(1,79739)	(1,79649)	(1,79559)	(1,79470)	(1,79381)

## Tafel 9

zum Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser.

Verlangte Dichte $d_{15/4}^{\circ}$	Zu 1000 ccm Wasser sind hinzuzufügen $v$ ccm Säure von der Dichte $d_{15/4}^{\circ} = 1,84$	Raumgehalt der Mischung $V$ ccm bei $15^{\circ}$
	$v$	$V$
1,01	9	1006
02	18	1012
03	27	1018
04	36	1025
05	46	1032
1,06	55	1039
07	65	1046
08	75	1053
09	86	1061
10	96	1069
1,11	107	1077
12	118	1086
13	129	1095
14	141	1104
15	153	1113
1,16	165	1123
17	177	1133
18	190	1143
19	203	1154
20	217	1165
1,21	231	1177
22	245	1189
23	260	1201
24	275	1214
25	291	1228
1,26	307	1242
27	324	1257
28	342	1272
29	360	1287
30	378	1303
1,31	397	1320
32	417	1338
33	437	1356
34	458	1375
35	480	1394
1,36	502	1414
37	525	1434
38	548	1455
39	572	1477
40	598	1500
1,41	624	1523
42	651	1547

Verlangte Dichte $d_{15/4}^{\circ}$	Zu 1000 ccm Wasser sind hinzuzufügen $v$ ccm Säure von der Dichte $d_{15/4}^{\circ} = 1,84$	Raumgehalt der Mischung $V$ ccm bei $15^{\circ}$
	$v$	$V$
1,43	678	1572
44	707	1598
45	737	1624
1,46	768	1652
47	800	1681
48	834	1712
49	869	1744
50	905	1777
1,51	943	1811
52	983	1848
53	1025	1886
54	1069	1926
55	1115	1969
1,56	1163	2014
57	1214	2059
58	1268	2110
59	1325	2162
60	1386	2217
1,61	1450	2277
62	1517	2340
63	1589	2407
64	1666	2479
65	1749	2556
1,66	1839	2640
67	1934	2729
68	2038	2827
69	2151	2934
70	2276	3051
1,71	2414	3182
72	2566	3326
73	2737	3488
74	2932	3675
75	3158	3892
1,76	3424	4147
77	3745	4457
78	4147	4848
79	4675	5364
80	5425	6101
1,81	6599	7260
82	8762	9407
83	14507	15132
84	$\infty$	$\infty$

## Tafel 10

zum Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser.

Verlangter Prozent- gehalt $p'$	Zu 1000 ccm Wasser sind hinzuzufügen $v$ ccm Säure von 95%	Raumgehalt der Mischung $V$ ccm bei 15°	Verlangter Prozent- gehalt $p'$	Zu 1000 ccm Wasser sind hinzuzufügen $v$ ccm Säure von 95%	Raumgehalt der Mischung $V$ ccm bei 15°
0	0	1000	45	489	1405
1	6	1003	46	510	1424
2	12	1008	47	532	1443
3	18	1012	48	555	1464
4	24	1016	49	579	1485
5	30	1021	50	604	1507
6	37	1025	51	630	1531
7	43	1030	52	657	1556
8	50	1035	53	686	1582
9	57	1040	54	716	1609
10	64	1045	55	747	1637
11	71	1051	56	780	1667
12	79	1056	57	815	1699
13	86	1062	58	852	1733
14	94	1068	59	891	1768
15	102	1074	60	932	1805
16	110	1080	61	975	1845
17	118	1087	62	1021	1887
18	127	1094	63	1070	1932
19	136	1101	64	1122	1980
20	145	1108	65	1177	2031
21	154	1115	66	1236	2086
22	164	1123	67	1300	2145
23	174	1131	68	1368	2209
24	184	1139	69	1442	2277
25	194	1148	70	1521	2350
26	205	1157	71	1607	2431
27	216	1166	72	1701	2518
28	227	1175	73	1803	2614
29	239	1185	74	1915	2719
30	251	1195	75	2038	2835
31	263	1205	76	2173	2963
32	276	1216	77	2324	3106
33	289	1228	78	2493	3266
34	303	1240	79	2683	3447
35	317	1252	80	2898	3653
36	332	1265	81	3144	3888
37	347	1278	82	3427	4162
38	362	1292	83	3758	4482
39	378	1306	84	4149	4862
40	395	1321	85	4619	5320
41	413	1336	86	5192	5883
42	431	1352	87	5909	6589
43	449	1369	88	6831	7501
44	469	1387	89	8060	8720
45	489	1405	90	9781	10432

## Tafel II

zum Mischen von Schwefelsäure von 15° C. mit Wasser.

Prozent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zur Verdünnung von 1000 ccm Säure von nebenstehender Stärke bei 15° C. um								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Prozent									
ist hinzuzufügen die nachstehende Anzahl von ccm Wasser									
1	112	252	431	671	1007				
2	53	113	179	253	338	435	546	676	829
3	35	73	113	157	204	255	310	371	437
4	26	54	83	114	147	181	218	257	298
5	21	43	66	90	115	141	168	197	227
6	18	36	55	74	95	116	137	160	184
7	15	31	47	63	81	98	116	135	155
8	13	27	41	56	70	86	101	117	134
9	12	24	37	50	62	76	90	104	118
10	11	21	33	44	56	68	81	93	106
11	10	20	30	41	51	62	73	84	96
12	9	18	28	38	47	57	67	77	88
13	8	17	26	35	44	53	62	71	81
14	8	16	24	32	41	49	58	66	75
15	7	15	22	30	38	46	54	62	71
16	7	14	21	29	36	43	51	58	66
17	7	13	20	27	34	41	48	55	63
18	6	12	19	25	32	38	45	52	59
19	6	12	18	24	31	37	43	49	56
20	6	11	17	23	29	35	41	47	54
21	6	11	17	22	28	34	40	46	52
22	5	10	16	21	27	32	38	43	49
23	5	10	15	20	26	31	36	41	47
24	5	10	15	20	25	30	35	40	46
25	5	9	14	19	24	29	34	39	44
26	5	9	14	18	23	28	33	38	43
27	4	8	13	18	23	27	32	37	41
28	4	8	13	17	22	26	31	35	40
29	4	8	12	17	21	25	30	34	39
30	4	8	12	16	21	25	29	33	38
31	4	8	12	16	20	24	28	32	37
32	4	8	12	16	20	24	28	32	36
33	4	7	11	15	19	23	27	31	35
34	4	7	11	15	19	23	26	30	34
35	4	7	11	14	18	22	25	29	33
36	4	7	11	14	18	22	25	29	33
37	3	7	10	14	18	21	25	28	32
38	3	6	10	13	17	21	24	28	31
39	3	6	10	13	17	20	24	27	31
40	3	6	10	13	17	20	23	27	30
41	3	6	9	12	16	19	23	26	30
42	3	6	9	12	16	19	22	25	29
43	3	6	9	12	16	19	22	25	29
44	3	6	9	12	15	18	21	24	28
45	3	6	9	12	15	18	21	24	28
46	3	6	9	12	15	18	21	24	27
47	3	6	9	12	15	18	21	24	27
48	3	6	9	12	15	17	20	23	26
49	3	6	8	11	14	17	20	23	26
50	3	5	8	11	14	17	20	23	26

**Tafel II**  
zum Mischen von Schwefelsäure von 15° C. mit Wasser.

Prozent H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zur Verdünnung von 1000 ccm Säure von nebenstehender Stärke um				
	1	2	3	4	5
	Prozent				
	ist hinzuzufügen die nachstehende Anzahl von ccm Wasser				
50	29	58	89	122	156
51	28	58	88	120	153
52	28	57	87	118	151
53	27	56	86	117	149
54	27	56	85	115	147
55	27	55	84	114	145
56	26	54	83	113	143
57	26	54	82	112	141
58	26	53	81	110	140
59	26	53	80	108	138
60	26	52	79	107	137
61	25	52	78	106	135
62	25	51	77	105	134
63	25	50	76	104	132
64	25	50	76	103	131
65	24	49	75	102	130
66	24	49	75	101	129
67	24	49	74	100	128
68	24	49	74	100	126
69	24	48	73	99	125
70	23	48	72	98	124
71	23	48	72	97	123
72	23	47	71	96	122
73	23	47	71	96	122
74	23	47	70	95	121
75	23	47	70	94	120
76	23	46	69	94	119
77	22	46	69	93	118
78	22	45	68	92	117
79	22	45	68	92	117
80	22	45	68	91	116
81	22	45	67	91	115
82	22	44	67	90	114
83	22	44	66	89	113
84	21	44	66	89	112
85	21	43	65	88	112
86	21	43	65	88	111
87	21	43	64	87	110
88	21	43	64	86	109
89	21	42	63	85	108
90	20	42	63	85	107
91	20	41	62	84	106
92	20	41	62	83	105
93	20	41	61	82	104
94	20	40	61	82	103
95	20	40	60	81	102
96	19	39	59	80	101
97	19	39	59	79	100
98	19	38	58	78	99
99	19	38	58	78	98
100	19	38	57	77	97

DIE GRUNDLAGEN UND RESULTATE  
DER  
BEOBACHTUNGEN ÜBER  
DIE DICHTEN VON SCHWEFELSAURE-  
WASSER-MISCHUNGEN

VON

DR. W. BEIN.

---

Zur Beurteilung der Genauigkeit, welche bei den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Bestimmungen über die Dichte und Ausdehnung der Schwefelsäurelösungen erreicht ist, sind in der folgenden Arbeit die erhaltenen Werte den Ergebnissen früherer Beobachter, entsprechend den Angaben in ihren Originalabhandlungen, gegenübergestellt. Als endgiltige Zahlen der Normal-Eichungs-Kommission sind die in den Tafeln 1 und 2 (Fundamentaltafel) und Tafel 8 (Ausdehnungstafel) der erwähnten Arbeit mitgeteilten Werte herangezogen worden. Die Resultate, welche von den verschiedenen Bearbeitern dieses Gebietes gewonnen sind, bedürfen einer eingehenden Prüfung auf ihre Zuverlässigkeit und einer Reduktion auf dieselben physikalischen Grundlagen (Dichte bezogen auf luftleeren Raum, reduziert wegen Glasausdehnung, Wasserstoffskala u. s. w.), ehe die Vergleichung mit unsern Werten vorgenommen werden kann.

Diese Vergleichung ist so vollständig wie möglich durchgeführt und erstreckt sich auch auf weit zurückliegende Untersuchungen, welche oft in physikalischer Hinsicht eine Zuverlässigkeit und Genauigkeit aufweisen, die bei den jüngsten Arbeiten vermißt wird. Auf Grund dieser umfangreichen Vergleichung sind die übrig bleibenden Fehler der Tafeln 1 und 2 auf etwa 0,05%, die Unsicherheiten der Ausdehnungsbestimmungen der Tafel 8 zwischen 0° und 60° auf etwa 0,0002 der Dichte zu schätzen. Die bisher erreichte Genauigkeit dürfte also durch die in der vorstehenden Arbeit mitgeteilten Zahlen erheblich übertroffen sein. Die von uns angegebenen Werte stellen, da die Abweichungen der übrigen Beobachter regellos um unsere Zahlen verteilt liegen, Mittelwerte dar, welche dem tatsächlichen Verhalten der Schwefelsäure am besten Rechnung tragen.

### **Die Grundlagen der früheren Beobachtungen.**

Die bisherigen Arbeiten über die Dichte der Schwefelsäurelösungen zerfallen in zwei getrennt zu behandelnde Gruppen. Unter die erste Gruppe sind diejenigen Veröffentlichungen zu rechnen, bei denen die Beobachter von reiner destillierter oder umkristallisierter Säure ausgingen und diese Säure

verdünnten. Von jeder Säure wurde sowohl die Dichte auf physikalischem, als auch die Zusammensetzung auf chemischem Wege unabhängig von einander ermittelt: absolute Bestimmungen. Von umfangreicheren Arbeiten gehören hierzu die Publikationen von Bineau, Kremers, Kolb, Grotrian, Lunge und Isler, Lunge und Naef, Knietzsch. Bei der zweiten Gruppe fehlen die chemischen Bestimmungen. Sie umfaßt zum größten Teil Dichte-Beobachtungen an technischen, also unreinen Säuren. Eine Säure, gewöhnlich die konzentrierteste Säure, welche zur Zeit im Handel erhältlich war, wurde zum Ausgangspunkt gewählt und ihre Konzentration gleich 100% gesetzt. Sie wurde mit bekannten Mengen Wasser oder einer ihrem Prozentgehalt nach bereits bestimmten schwächeren Säure verdünnt.<sup>1)</sup> Der Gehalt der verdünnten Säure ist daher nur rechnerisch ermittelt: relative Bestimmungen. In den meisten Fällen haben die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Tafeln nur Wert für den augenblicklichen Stand der Fabrikation, wenn man sie nicht an einen Punkt der absoluten Bestimmungen der ersten Gruppe anschließen kann. Sie geben einen guten Anhalt für den Einfluß der Verunreinigungen auf die Dichte der Säure.<sup>2)</sup> Hierzu gehören in historischer Folge die Untersuchungen von Kirwan, dessen Bestimmungen hier wegen der Unbeholfenheit der damaligen Methoden nicht weiter erörtert werden, von Dalton, Parkes, Ure, Vauquelin, d'Arcet, Meißner, Hager. Daran anschließend werden die mehr technischen als rein wissenschaftlichen Untersuchungen von Cl. Winkler behandelt. Außer den Technikern hat aber auch eine größere Reihe von Physikern nur relative Bestimmungen veröffentlicht. Von wichtigeren Arbeiten sind anzuführen diejenigen von Delezenne, Marignac, F. Kohlrausch, W. Kohlrausch, Pickering.

Um derartige relative Tabellen oder Zahlenreihen mit unseren Werten vergleichen zu können, ist es nötig einen Faktor zu ermitteln, mit welchem die Prozentzahlen zu multiplizieren sind und welcher so beschaffen ist, daß die Abweichungen zwischen den so reduzierten Prozentwerten und den Prozenten, welche den aus der Originalbeobachtung entnommenen Dichten nach Tafel 1 oder 2 der voraufgehenden Arbeit entsprechen, innerhalb der Versuchsfehler des Originals liegen. Dieser Faktor, durch welchen die beiderseitigen Tafeln so gut wie möglich zur Deckung gebracht werden, ist meist nur durch Annäherung, manchmal aber auch aus der Definition der Ausgangssäure direkt zu entnehmen.

Diese relativen Bestimmungen sind bisher fast immer als absolute in die Lehr- und Handbücher übergegangen. Besonders war das der Fall mit

---

<sup>1)</sup> Ähnlich muß noch jetzt beim Bestimmen des Zusammenhangs zwischen Dichte und Prozentgehalt des Alkohols verfahren werden, da es keine genaue analytische Methode zur Ermittlung des Alkoholgehaltes gibt.

<sup>2)</sup> Vergl. auch die nachfolgende dritte Abhandlung.



den aus Untersuchungen am „Monohydrat“ abgeleiteten Tafeln. Es sei verwiesen auf die Tafeln von Richmond<sup>1)</sup> und Marshall<sup>2)</sup>, welche aus den Untersuchungen Pickerings<sup>3)</sup> folgten, obwohl Pickering selbst wiederholt, besonders in Verteidigung seiner Maßnahmen gegen Lunge, hervorhebt<sup>4)</sup>, daß seine Reihen nur relative Beobachtungen darstellten. Bei allen diesen Werten, welche durch Verdünnung des durch Umkristallisation gewonnenen „Monohydrats“ erhalten wurden, ist es nötig, um eine Deckung mit unseren Beobachtungen zu erreichen, einen Proportionalfaktor für den Prozentgehalt einzuführen, der von 0,994 bis 0,998 schwankt. Daraus würde zu folgern sein, daß durch die Kristallisationsmethode keine 100% Säure erhalten werden kann. Zur Darstellung einer solchen Säure bleibt nur die durch fortwährende Analysen zu kontrollierende Synthese aus wasserfreier Säure (Schwefelsäureanhydrid) und Wasser oder konzentrierter Säure übrig.

Inwieweit diese Schlüsse im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen an hochprozentigen Säuren stehen, soll im folgenden Abschnitt näher auseinandergesetzt werden.

Eigene Untersuchungen anzustellen hätte den Rahmen unserer wesentlich für aräometrische Zwecke erforderten Arbeiten weit überschritten. Das Aräometer findet zur Dichtenbestimmung hochprozentiger Säuren keine Anwendung.

### Über die Konstitution der konzentrierten Schwefelsäure.

Die Vergleichung der verschiedenen Beobachtungsreihen setzt voraus, daß auch das Ausgangsprodukt, die reinen konzentrierten Säuren miteinander vergleichbar sind. Eine Untersuchung über die Beschaffenheit dieser Säuren ist aber nicht möglich, ehe man nicht festgestellt hat, ob es sich bei dem Ausgangsprodukt um einen einheitlichen, chemisch wohl definierten Körper handelt. Bei keinem Körper ist eine derartige Betrachtung mehr am Platze als bei dieser in technischer und wissenschaftlicher Beziehung gleich wichtigen Substanz. Kaum ein Körper verhält sich aber auch in allen seinen Eigenschaften so unregelmäßig wie die Schwefelsäure. Können doch sogar die physikalischen Eigenschaften einer chemisch identischen Lösung von der Vorgeschichte der Behandlung der Lösung abhängen. Die Feststellung des Zustandes, in welchem sich die konzentrierte Säure befindet, macht daher erhebliche Schwierigkeiten. So groß auch das Material über diese Frage, so viel auch mit und über diese

---

1) J. Soc. Chem. Industr. 9, 479. 1890.

2) J. Soc. Chem. Industr. 18, 4. 1899.

3) J. Chem. Soc. 57, 64. 1890.

4) Chem. News. 65, 50. 1892.

Säure gearbeitet ist, so wenig Endgiltiges und Abschließendes wissen wir eigentlich. In qualitativer Hinsicht ist wohl manches festgestellt, quantitativ aber sind wir über den Zerfall der Säure in ihre verschiedenen Bestandteile nicht unterrichtet. Weitere eingehende Untersuchungen sind daher dringend nötig, wenn auch ihre Durchführung wegen der leichten Veränderlichkeit an der Luft recht umständlich ist. Vorerst habe ich von einer derartigen Untersuchung daher Abstand nehmen müssen.

Die Schwefelsäure zeigt bei etwa 97<sup>1</sup>/<sub>4</sub> % ein Dichtenmaximum. Gay-Lussac<sup>1)</sup> stellte diese Tatsache zum erstenmal fest. Er fand, daß sich eine reine konzentrierte Säure nur bis zu einer Konzentration eindampfen ließ, der eine Dichte

$$s_{15/15} = 1,8427$$

entsprach. Meißner<sup>2)</sup> beobachtete, daß man 2 Säuren  $s_{17^5/17^3} = 1,842$  (Dichte in der Luft) herstellen könne, welche ganz verschiedenen Prozentgehalt besitzen. Gerlach<sup>3)</sup> hat diesen Gehalt zu 97,22 % bzw. 100,45 % ermittelt. Auch Bineau<sup>4)</sup> hat durch Destillation nur eine Säure der Dichte  $s_{15/4} = 1,842$  erhalten können.

Veranlaßt durch die Arbeit von Bineau hat dann Marignac<sup>5)</sup> eine sehr ausführliche Untersuchung veröffentlicht über konzentrierte Schwefelsäuren und über Oleum.

Kühlte man eine rauchende Säure des Neutralisationsäquivalentes 610,5 (gegen Natriumkarbonat,<sup>6)</sup> entsprechend 100,53 %) auf 10° ab, so schieden sich Kristalle ab, welche bei +10,4° schmolzen, von der mittleren Zusammensetzung (4 Versuche) 100,16 % (612,8). Die Mutterlauge besaß einen Gehalt von 101,96 % (602) und 102,35 % (599,7). Eine richtige Trennung war also durch einmalige Kristallisation nicht zu erzielen. Von konzentrierter reiner destillierter Säure von 98,06 % (625,9) erstarrte ein kleiner Teil bei +10,3° mit der Zusammensetzung 99,96 % (614). Der flüssige Anteil besaß den Gehalt 97,30 % (630,8). Erst durch wiederholte Kristallisation wurde nachgewiesen, daß es sich um ein Produkt konstanter Zusammensetzung handelte. Mutterlauge und Kristalle hatten dann denselben Gehalt  $\left. \begin{array}{l} 100,09 \\ 100,05 \end{array} \right\} \% (613,2; 613,5)$ . Die Abscheidung der Kristalle erfolgte bei +10,5°, allerdings erst nach Auslösung

1) Ann. Chim. Phys. (2) 39, 360, 1828.

2) Aräometrie II, 19, 1816.

3) Salzlösungen 1859, 35.

4) Ann. Chim. Phys. (3) 24, 337, 1848.

5) Ann. Chim. Phys. (3) 39, 184, 1853. Journal prakt. Chem. 61 45, 1859.

6) Erhalten aus  $NaHCO_3$ , geschmolzen, Reinheit nicht näher untersucht;  $SO_3 = 500$  gesetzt wird  $Na_2CO_3 = 664$ ,  $H_2SO_4 = 612,8$ . Den jetzt gültigen Atomgewichten entspricht für das Äquivalent  $664 H_2SO_4 = 613,77$ . Mit letzterem Werte sind die von Marignac angegebenen Äquivalente in Säureprozent umgerechnet.

der Kristallisation durch Einwerfen eines Kristallteilchens. Die Lösungen konnten sehr stark überschmolzen werden.

Die Analysen mit Soda wurden durch einige mit Chlorbaryum ergänzt, sie stimmten mit den ersten überein (innerhalb welcher Größenordnung ist nicht näher angegeben). Da aber die Bestimmungen der Säure als schwefelsaurer Baryt erfahrungsmäßig um  $\frac{1}{400}$  zu hoch ausfallen, so ist nicht ausgeschlossen, daß das auch bei den Versuchen von Marignac der Fall ist. Der Prozentgehalt der reinsten Kristalle würde daher nicht 100,07 sondern 99,8 % betragen. Marignac scheint auch auf die Erreichung einer großen analytischen Genauigkeit bei dieser Untersuchung kaum Wert gelegt zu haben. Denn sonst hätte er wohl nicht Sodaäquivalente mitgeteilt an Stelle von Säureprozenten.

Die Dichten sind auf 0,001 angegeben für den luftgefüllten Raum.<sup>1)</sup>

Angegebene Dichte	Wasserausdehnung (Werte der Reichsanstalt)	$s_{t/4}$ berechnet für luftl. Raum	$s_{15/4}$ (reduziert nach Tafel 8)	Mittel	nach Tafel 1
$s^0_0 = 1,854$	$\sigma_0 = 0,99987$	0°: 1,8527	1,8358		
$s^{12}_{12} = 1,842$	$\sigma_{12} = 0,99952$	12°: 1,8401	1,8370	1,837	99,7 %
$s^{24}_{24} = 1,834$	$\sigma_{24} = 0,99732$	24°: 1,8281	1,8373		

Innerhalb der Grenzen von 0,0005 stimmt also die Ausdehnung mit der von uns gefundenen überein. Der nächste Punkt, für welchen von uns die Ausdehnung ermittelt ist, liegt bei 99,52 %.

Die so dargestellte Säure ist aber nur bei tiefen Temperaturen haltbar. Bei Zimmertemperatur raucht sie zwar noch nicht, bei 30—40° stößt sie aber bereits eine erhebliche Menge von Dämpfen von  $SO_3$  aus. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit der hochkonzentrierten Säuren ist es auch nicht möglich durch Destillation Säure von 100 % darzustellen. Erhitzt man das „Monohydrat“, so zerfällt es in  $SO_3$ , welches zuerst als Dampf entweicht, und in ein Destillat von 98,66 % (622,1) Säure, welche bei 338° siedet. Durch fortgesetztes Destillieren konzentrierter Säure des Handels erreicht man daher auch nur diesen Wert:

aus rauchender Säure abdestilliert	Rückstand . . .	98,06 %
reine konzentrierte Säure auf $\frac{1}{2}$ eingedampft,	„ . . .	98,49 %
„ „ „ 6 Stunden gekocht,	„ . . .	98,74 %
„ „ „ 8 Stunden nahe dem Siedepunkt,	„ . . .	98,58 %

<sup>1)</sup> Vergl. Mendeléeef, Ber. Chem. Ges. 17, 2536, 1884.

Diese Versuche wurden von Roscoe<sup>1)</sup> bestätigt:

93,4 %	Säure $\frac{3}{4}$ abdestilliert in Retorte,	Rückstand	. . 98,70 %
98,37 %	„ $\frac{4}{5}$ „ „ „ „	„	. . 98,32 %
98,37 %	„ $\frac{2}{3}$ abgeraucht im offenen Tiegel,	„	. . 98,45 %
100,33 %	„ $\frac{3}{4}$ „ „ „ „	„	. . 98,40 %
100,33 %	„ $\frac{7}{8}$ abdestilliert in Retorte,	„	. . 98,80 %

Dittmar<sup>2)</sup> hat das Monohydrat unter den verschiedensten Drucken, von 2 mm bis über Atmosphärendruck destilliert und dadurch seine Zersetzung bei verschiedensten Temperaturen verfolgt. Es destillierte immer nur eine Säure konstanter Zusammensetzung  $H_2SO_4 + \frac{1}{12} H_2O = 98,49\%$  (Marignacs Wert 98,66 ist also etwas zu hoch) über. Aus den Untersuchungen über das Molekulargewicht der Schwefelsäure (Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung) folgern Ramsay und Aston<sup>3)</sup>, daß keine einheitliche Substanz vorhanden ist, sondern daß die Säure  $H_2SO_4 + \frac{1}{12} H_2O$  die maximale Konzentration der Säure darstellt. Zusatz von  $H_2SO_4$  oder  $H_2O$  vermehrt die Dissoziation. Pfaundler<sup>4)</sup> weist darauf hin, daß eine aus rauchender Säure und Wasser künstlich hergestellte wirklich 100,0% Säure auch schon bei Zimmertemperatur stark raucht. Dieselbe ist also bereits zersetzt.<sup>5)</sup> Die Änderung in der Zusammensetzung beim Durchleiten eines trockenen Luftstromes durch die 100% Säure bei verschiedenen Temperaturen ist ein Maß der Zersetzbarkeit. Die Ausgangssäure besaß bei 16–19° die Zusammensetzung 100,08%. Nach langem Durchleiten eines Luftstromes unter Erhitzung auf 98° fiel der Gehalt auf 99,43%, nach Erhitzen auf 190–200° auf 98,86%, nach Erhitzen auf den Siedepunkt 317° auf 98,42%.

Schertel<sup>6)</sup> hat reinste konzentrierte Säure auf die Hälfte im Tiegel eingedampft, der Rückstand enthielt 98,50%. Destilliert man die Säure in der Retorte, so enthielt der Rückstand, bzw. die letzten Anteile des Destillats 98,66%.

Kolb<sup>7)</sup> will zwar durch Eindampfen von konzentrierter Säure 99,72% und 99,95% Säure erhalten haben; doch ist ihm möglicherweise ein Analysen- oder Rechenfehler untergelaufen. Rosenstiehl<sup>8)</sup> hat in seinem Bericht über

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 116, 203, 1860.

<sup>2)</sup> Z. S. für Chemie 13, 1, 1870.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. 65, 167, 1894.

<sup>4)</sup> Z. S. für Chemie 13, 66 1870, Szber. Wien, Akad. (II) 71, 155 1875. Untersuchung der kristallis. Säure: Szber. Wien, Akad. (II) 71, 351.

<sup>5)</sup> Daraus folgt, daß Marignac eine weniger konzentrierte Säure (99,8%) durch Umkristallisation erhalten hat, da dieselbe nicht mehr rauchte.

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. 26, 246, 1882.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. Mulh. 42, 209, 1872.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. Mulh. 42, 238, 1872. Der Dichte nach ist Kolbs Säure 98,05 bzw. 98,25% stark.

diese Preisarbeit Kolbs bereits auf diesen Widerspruch gegen Marignacs Beobachtungen aufmerksam gemacht, da die untersuchte Säure bei 200° ohne Zersetzung siedete.

Die Versuche, welche in der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>1)</sup> über Destillation von Schwefelsäuren über und unter 100% bei verschiedensten Drucken und Temperaturen angestellt sind, führen ebenfalls immer nur zu einer Säure von etwa 98 $\frac{1}{3}$ %. Morris<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß in wasserfreier Luft sogen. „rauchende Säure“ nicht raucht. Leitet man dagegen wasserhaltige Luft über die Oberfläche von auf 200° erhitzter 96% Säure, so findet starke Rauchentwicklung statt, welche bereits durch den technischen Prozeß der Konzentrierung der Säure mittelst Oberflächenverdampfung (Levinstein-Prozeß) bekannt ist. Nebel und Rauch entsteht aber nur bei Zusammentreffen von SO<sub>3</sub> mit Wasser. Entweder ist also bereits die 96% Säure zersetzt oder die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfe zerfallen sofort. Lunge und Naef<sup>3)</sup> halten es nicht für möglich durch Kristallisation eine genau 100,0% Säure zu gewinnen. Bei viermaliger Kristallisation einer rauchenden Säure betrug der Gehalt 100,35%. Allerdings ist der mögliche Fehler ihrer Analysen auf etwa  $\frac{1}{4}$ % zu veranschlagen, wie sich aus der Vergleichung ihrer Beobachtungen mit den unsrigen zwischen 90 und 99% ergibt. 100% Säure konnten sie nur erhalten durch Zusatz einer gewogenen Menge Wasser zu der oben erwähnten Säure. Diese Säure raucht bereits in Übereinstimmung mit Pfaundler's Beobachtung und auch mit einer besonderen Untersuchung von Mendeléef<sup>4)</sup> stark an der Luft, ist also bei 15 bis 20° schon stark zersetzt.

Die Analysen ergaben: 99,90; 100,13; 99,99 also im Mittel 100,01 ± 0,08%. Der Dichte  $s_{15,4} = 1,8384$  entspricht nach unserer Tafel ein Gehalt von mehr als 99,7%.

Durch Kristallisation ist also keine 100,0% Säure zu erhalten und sind demgemäß die auf diese Annahme sich stützenden Beobachtungsreihen von Marignac (1870), F. Kohlrausch, Schertel, Perkins und Pickering mit einem konstanten Fehler behaftet. Der Wert des Faktors, mit welchem die Prozentzahlen multipliziert werden müssen, um mit unseren Werten in Übereinstimmung zu kommen, gestattet daher auch einen Schluß auf den Gehalt der Ausgangssäure und bestätigt wiederum die Tatsache, daß diese Säure erheblich geringeren Gehalt als 100,0% besessen haben muß.

So hat Marignac<sup>5)</sup> eine durch wiederholte Umkristallisation aus reinster destillierter Säure erhaltene Säure, deren Gefrierpunkt über +10° lag, als

1) Knietsch, Ber. Chem. Ges. 34, 4088, 1901.

2) J. Soc. Chem. Industr. 17, 435, 1898.

3) Chem. Industrie. 6, 37, 1883.

4) Ber. Chem. Ges. 17, 2536, 1884.

5) Archives Sciences Phys. Genève 39, 280, 1870.

Ausgang für die Darstellung verdünnter Säuren benutzt, deren Ausdehnung und spezifische Wärme bestimmt wurde. Eine analytische Untersuchung fand nicht statt. Der Dichte  $s_{15/4} = 1,83708$  entspricht der Gehalt 99,68%. Die Beobachtungen an den verdünnteren Säuren lassen einen Gehalt von nur 99,55% vermuten; möglicherweise hat während der langen Versuchsdauer eine geringfügige Wasseranziehung stattgefunden.

F. Kohlrausch<sup>1)</sup> ging von einer durch Kristallisation gewonnenen Säure  $s_{18/4}$  (*Hg*-Skale) = 1,8345 aus.  $s_{18/4} = s_{17/4}$  (*H*-Skale). Nach Tafel 1 und 8 folgt daraus  $s_{15/4} = 1,8375$  entsprechend 99,58%. Die Analyse durch Titration ergab nur 99,4%.

F. Kohlrausch hat ferner<sup>2)</sup> durch Umkristallisation aus einer schwach rauchenden Säure eine Säure der Dichte  $s_{18/4} = 1,8342$  erhalten. Dieselbe entspricht der Säure  $s_{15/4} = 1,8372$ , also von 99,65%. Der aus der Dichte der verdünnteren Lösungen erhaltene Faktor ist 0,997; die Ausgangssäure daher 99,7%.

Schertel<sup>3)</sup> findet die Dichte der kristallisierten Säure  $s_{0/0} = 1,8540$ . Nach Privatmitteilung an Lunge<sup>4)</sup> ist die Reduktion auf den luftleeren Raum vernachlässigt, also  $s_{0/0} = 1,8530$  (corr.),  $s_{0/4} = 1,85275$  ( $\sigma_0 = 0,99987$ )  $s_{15/4} = 1,8368$  entsprechend 99,75% (Tafel 1). Lunge führt noch folgende Originalzahlen an:  $s_{10/4} = 1,8358$ ;  $s_{17/4} = 1,8356$ . Daraus folgt unter Berücksichtigung des Überganges zur Wasserstoffskale:  $s_{15/4} = 1,8376$  bzw. 1,8377. Die Beobachtungen weichen also stark von einander ab. Die letzteren Werte entsprechen fast genau 99,52% unserer Tafel. Möglicherweise ist die Glasausdehnung vernachlässigt oder es hat während der Erwärmung von 0° auf 17° eine Wasseranziehung stattgefunden. Analytisch ist die Säure nicht untersucht worden.

Mendeléef<sup>5)</sup> hat aus 6000 g Säure 300 g Kristalle, welche zwischen + 10,1 und + 10,6° schmolzen, erhalten. Titriert ergab sich der Gehalt zu 81,71; 81,52; 81,58%  $SO_3$ , Mittel  $81,60 \pm 0,07$ , oder 99,95  $\pm 0,1\%$   $H_2SO_4$ . Die Dichte, ermittelt in einem Kolben von 100 ccm mit aufgeschliffener Deckplatte, wurde gefunden bei 19,02°  $s_{t/4} = 1,83295$ ; reduziert von 18,90° (*H*-Skale) auf 15°, ergibt sich  $s_{15/4} = 1,83697$ , entsprechend 99,7%.

Von Dr. Messel durch wiederholte Umkristallisation aus konzentrierter Säure gewonnenes Monohydrat haben Perkin und Pickering ihren weiteren Untersuchungen zugrunde gelegt. Für die Ausgangssäure gibt Perkin<sup>6)</sup> folgende pyknometrisch bestimmten Werte an:

1) Pogg. Ann. 159, 233, 1876.

2) Pogg. Ann. Ergänzbd. 8, 675, 1878.

3) J. prakt. Chem. 26, 246, 1882.

4) Ber. Chem. Ges. 17, 2714, 1884.

5) J. Russ. Phys. Chem. Ges. 16, 455, 1884, Ber. Chem. Ges. 17, Referat S. 302, 1884. Ber. Chem. Ges. 17, 2536, 1884. „Lösungen“ S. 155.

6) J. Chem. Soc. 49, 782, 1886.

auf <i>H</i> -Skale mit		
$s_{15/15} = 1,83904$	Tafel 8 reduziert: $s_{15/15} = 1,83897$	Mittel: $s_{15/15} = 1,83900$
$s_{20/20} = 1,83562$	$s_{15/15} = 1,83902$	$s_{15/4} = 1,83743$
$s_{25/25} = 1,83265$	$s_{15/15} = 1,83902$	

Diese Säure entspricht nach unserer Tafel 99,61% und liegt noch nicht 0,1% entfernt von der von uns direkt untersuchten 99,52% Säure der Dichte  $s_{15/4} = 1,83768$ .

Pickerings<sup>1)</sup> Ausgangssäure hatte bei 17,93° (*Hg*-Temperatur) die Dichte  $s_{15/4} = 1,83425$ , hieraus folgt in *H*-Skale  $s_{15/4} = 1,83715$  (99,67%). Die von Dr. Crompton ausgeführten volumetrischen Analysen, deren Einzelheiten nicht mitgeteilt sind, ergeben:

99,95; 99,82; 99,70; 99,86; 99,75; 99,96; 99,85; 99,90 %;

im Mittel  $99,85 \pm 0,07\%$ . Der mögliche relative Fehler bei diesen Titrierungen ist daher auf mindestens 0,1% zu schätzen; hierzu kann noch ein durch die absolute Titerstellung bedingter Fehler von 0,1% hinzukommen. Die Ausgangssäure für die verdünnten Lösungen könnte also auch eine Konzentration von 99,65% besessen haben. Pickering hat ihren Gehalt für seine Tafeln zu 99,92% (0,07 höher als das eben erwähnte Mittel) angenommen. Zur Deckung mit unseren Beobachtungen gelangen über seine Angaben nur bei Multiplikation mit 0,9974, sodaß für 99,92% 99,66% anzusetzen wäre, ein Wert, welcher noch durch die Analysen gerechtfertigt werden kann, sobald man auch die Verschiedenheit der angenommenen Atomgewichte berücksichtigt.

Unabhängig von der Herstellung des Monohydrates durch Kristallisation nach Marignac haben außer Lunge und Naef, deren Resultate bereits oben besprochen sind, noch W. Kohlrausch (allerdings auch nur relative Bestimmungen), Cl. Winkler, Richmond und Knietsch eingehendere Versuche vorgenommen.

W. Kohlrausch<sup>2)</sup> hat durch Umkristallisation keine 100% Säure erhalten können. Er hat eine 100% Säure durch Mengen von 96,0% (Gehalt analytisch bestimmt) und 109,2% Säure hergestellt. Der Prozentgehalt ist nicht nach diesen Mengenverhältnissen, sondern erst nach Verdünnung mit bekannten Mengen Wassers aus dem Gehalt der verdünnten (50%) Säure unter Zugrundelegung der Bineauschen Tafel berechnet. Die Vergleichung mit unseren Bestimmungen läßt eine Unsicherheit von  $\pm 0,1$  im Prozentgehalt, von  $\pm 0,0002$  in der Dichte vermuten. Er findet:

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. 57, 73, 1890.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 17, 82, 1882.

$p = 99,43 \%$	$s_{18/4} = 1,8348$	$s_{15/4} = 1,8378$
99,79	1,8381	1,8411
99,98 (Hg-Skale)	1,8422 (Hg-Skale)	1,8452

Die Säure der Dichte 1,8370 ( $s_{15/4}$ ) fällt auf 99,6% und hat zugleich die Minimaldichte.

Cl. Winkler<sup>1)</sup> hat aus 66grädiger Säure und Oleum des Handels Säuren verschiedenen Gehalts zusammensetzen und deren Dichte aräometrisch ermitteln lassen. Er gibt an:

99,16%	$s_{15/15} = 1,8398$	$s_{15/4} = 1,8382$
99,68	1,8446	1,8430
100,34	1,8509	1,8493

Das Dichtenminimum fällt auf etwa 99,4%, sein Wert ist zu 1,8372 anzunehmen. Die Genauigkeit der Beobachtungen dürfte aber nur auf  $\pm 0,2$  im Prozentgehalt und  $\pm 0,0005$  in der Dichte zu schätzen sein.

Richmond<sup>2)</sup> hat aus 105,72% fast reiner (0,04%  $SO_2$  enthaltender) Säure und reinster 96,64% durch Vermischung gewogener Mengen eine 99,98 und 99,99% Säure hergestellt. Die Dichten  $s_{15/15} = 1,8393$  (also  $s_{15/4}$  (H-Skale) = 1,8376) und 1,8398 ( $s_{15/4} = 1,8381$ ) entsprechen nach unseren Beobachtungen 99,55 und 99,4%. Die Schwefelsäure der Ausgangssäuren wurde als  $(NH_4)_2SO_4$  bestimmt. Diese Methode gibt nach unseren Erfahrungen sehr unzuverlässige Werte.

Knietsch<sup>3)</sup> hat eine Reihe hochkonzentrierter Säuren auf verschiedene physikalische Eigenschaften untersuchen lassen. Über die chemische Ermittlung des Prozentgehalts ist nichts Näheres mitgeteilt. Fehler wahrscheinlich  $\pm 0,1\%$ . Die Dichten wurden durch Auswägung eines  $\frac{1}{2}$  l-Kolbens ermittelt. Fehler etwa  $\pm 0,0003$ . In Betracht kommen die Beobachtungen bei: 99,40 und 99,76%;  $s_{15/4} = 1,8372$  und 1,8402. Zwischen beiden Werten liegt das Minimum, vielleicht von der Dichte  $s_{15/4} = 1,8370$ .

Um in diese verwickelten Verhältnisse einen schnellen Einblick zu gewähren, sind in der beifolgenden Zeichnung die absoluten Beobachtungen von Cl. Winkler, Knietsch, W. Kohlrausch in einer Kurve vereinigt dargestellt, ebenso in einer zweiten die Beobachtungen von Schertel, Gerlach, Pickering, Lunge und von uns (K.N.E.K). Die Kurven umfassen die Prozente zwischen 99 und 102%. Die erste Kurve, welche zwischen  $99\frac{1}{2}$  und  $100\frac{1}{2}\%$  sehr stark von der zweiten abweicht, bezieht sich wohl auf Beobachtungen an unreineren Säuren des

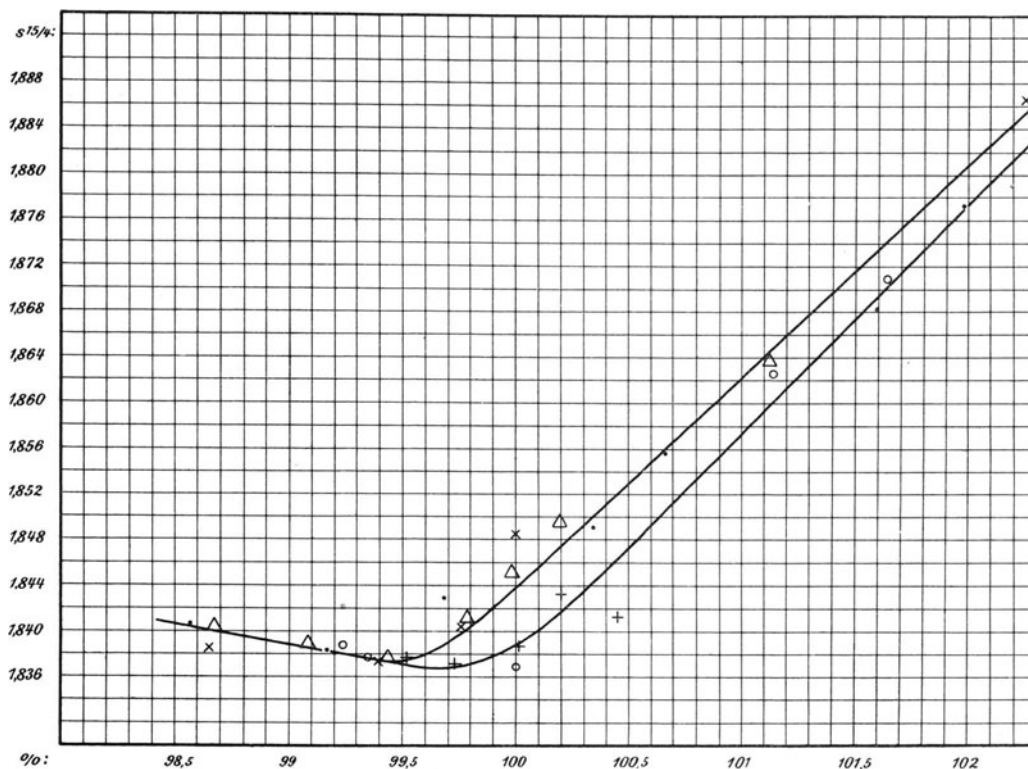
1) Chem. Industrie 3, 194, 1880; verbessert: Maßanalyse Aufl. 1, 93. Ausführlich nirgends veröffentlicht.

2) Chem. News 69, 236, 1894.

3) Ber. Chem. Ges. 34, 4069, 1901.



Handels; die zweite Reihe umfaßt Beobachtungen an kristallisierten oder auf ihre Reinheit untersuchten Säuren. Stark abweichend ist Winklers Beobachtung bei 99,7% und Knietschs bei 100,0%.



Eingetragen sind folgende Werte:

× Knietsch:	98,65 %	$s_{15/4} = 1,8387$	Δ W. Kohlrausch:	98,67	1,8402
	99,40	1,8372		99,08	1,8389
	99,76	1,8402		99,43	1,8378
	(100,00)	1,8484		99,79	1,8411
	102,24	1,8864		99,98	1,8452
● Cl. Winkler:	98,56	1,8406		100,20	1,8496
	99,16	1,8382		101,12	1,8638
	(99,68)	1,8430	+ Gerlach:	100,45	1,8414 <sup>1)</sup>
	100,34	1,8493	+ Lunge:	100,01	1,8384
	100,66	1,8555	+ K. N. E. K.:	99,52	1,8377
	101,60	1,8681		100,20	1,8432
	101,98	1,8774	+ Pickering:	(99,74)	1,8372
○ Schertel:	99,23	1,8387			
	99,35	1,8379			
	100,00	1,8368			
	101,13	1,8627			
	101,64	1,8709			

<sup>1)</sup> Salzlösungen, Freiberg 1859 p. 37.  $s_{15/15} = 1,84309$ , auf *H*-Thermometer  $s_{15/15} = 1,84302$ , also  $s_{15/4} = 1,8414$ .

Beide Kurven haben das gemeinsam, daß der Punkt kleinster Dichte **nicht** mit der Zusammensetzung des Monohydrats zusammenfällt. Infolge des großen Einflusses auch geringfügiger Verunreinigungen<sup>1)</sup> auf die Dichte hochkonzentrierter Lösungen, ein Einfluß, der auch bei den Beobachtungen zwischen 90 und 98 % zutage tritt<sup>2)</sup>, liegt das Minimum der ersten Kurve bei 99,5 %, dasjenige der zweiten Kurve etwas näher an 100 %, bei ca. 99,75 %. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß Lunge für seine 100 % Säure einen höheren Wert gefunden hat als die anderen Beobachter, welche ihre Säure nicht analysierten. 0,1 % im Gehalt ändert bereits bei dem hinter dem Minimum steil aufsteigenden Ast die Dichte um mehr als 0,001. Möglicherweise sind die Beobachtungen wohl genau; die untersuchte Säure kann aber gemäß den Versuchen von Koechlin (siehe weiter unten) durch die verschiedene Vorbehandlung eine verschiedene Beschaffenheit angenommen haben.

Um die Kurven eindeutig festzulegen, wären von 0,1 zu 0,1 % fortschreitende Dichtenuntersuchungen im Intervall 99—101 % erforderlich an reiner Säure. Sie müßte synthetisch aus Schwefelsäureanhydrid, welches jetzt in absoluter Reinheit nach dem Platinkontaktverfahren hergestellt wird, und reiner Merckscher konz. Säure zusammengesetzt werden. Die Analysen müßten auf 0,02 % genau sein, die Dichtenbestimmung auf  $\pm 0,00005$ . Diese Arbeit, welche zur Zeit wohl mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse hat, erfordert eine eigene Behandlung und wurde aus der vorliegenden Arbeit ausgesondert.

Auch ohne eigene Untersuchungen können wir aber mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial rechtfertigen, daß selbst in den Reihen, in welchen von wiederholt umkristallisierter Säure ausgegangen ist, der Ausgangswert nicht zu 100 % sondern zu 99,4—99,8 zu veranschlagen ist. Selbst wenn aber die umkristallisierte Säure, vollkommen von Mutterlauge befreit, 100,0 % stark wäre, so ist es doch sehr zweifelhaft, ob sich diese Zusammensetzung auch im Laufe der langen Beobachtungsreihen unverändert gehalten hat. Kein Beobachter hat es für nötig erachtet mitzuteilen, welche Vorsichtsmaßregeln gegen Wasseranziehung getroffen wurden, wie wir sie z. B. in der Bedeckung mit Vaselineöl befolgt haben, sowie in welcher Weise die Säure vorher behandelt war. Eine Änderung des Gehaltes um auch nur 0,02—0,05 % tritt leicht ein und bewirkt bereits eine erhebliche Verschiebung der Dichtenkurve.

Die durch Auskristallisation entstehende Säure der Dichte  $s_{15,4} = 1,8372$ ,

<sup>1)</sup> Selbst 0,01 % ist noch wirksam nach Beobachtungen von Marshall: J. Soc. Chem. Industr. 21, 1508, 1902.

<sup>2)</sup> Siehe die Zusammenstellung der Beob. von Dalton, Ure, Parkes, Meißner, Kolb, Lunge und Naef, Cl. Winkler. Bineau gibt an, daß technische konz. Säure des gleichen Gehaltes etwa um 0,004 größere Dichte zeigt, als ganz reine destillierte.

welche das Dichtenminimum auf 0,0003 genau darstellt, hat auch andere sehr bemerkenswerte physikalische Eigenschaften. Abgesehen davon daß der Gefrierpunkt an dieser Stelle ein Maximum besitzt (+ 10,5°), zeigt diese Säure die kleinste elektrische Leitfähigkeit, und greift am wenigsten die Metalle an (Knietsch, Seite 4107 u. ff.).

Die Verschiedenheit der Ergebnisse auch der zuverlässigsten Beobachter erregt den Verdacht, daß nicht immer trotz chemischer Identität in physikalischer Hinsicht dieselbe Substanz oder dasselbe Substanzgemenge vorlag. Einige ältere, fast unbekannt gebliebene Beobachtungen deuten darauf hin. Maumené<sup>1)</sup> fand eine Veränderung der Molekularstruktur der konzentrierten Säure durch Erhitzen. Eine auf 326° erhitzte und dann wieder abgekühlte, in ihrem chemischen Gehalt aber nicht geänderte Säure entwickelt beim Zusammengießen mit Öl, Wasser und anderen Substanzen erheblich mehr Wärme, als dieselbe Säure, die mehrere Monate in Ruhe gestanden hat. J. Koechlin und Gerber<sup>2)</sup> bestätigten und erweiterten diese Versuche. Eine auf 320° erhitzte und schnell auf 100° abgekühlte Säure braucht zum weiteren Abkühlen auf Zimmertemperatur erheblich mehr Zeit, als eine nur auf 100° erhitzte Säure. Bei höherer Temperatur tritt eine Zersetzung ein. Die Zersetzungsprodukte vereinigen sich aber nicht sofort, wir haben es vielmehr mit dem in der anorganischen Chemie seltenen Fall langsamer und daher meßbar verlaufender Reaktion zu tun. Diese Reaktion ist mit Wärmeentwicklung verknüpft und verzögert daher die Abkühlung. Erst allmählich wird auch der Gleichgewichtszustand erreicht, den die ausgeruhte Säure von vornherein besitzt. Erhitzte Säure enthält bei Zimmertemperatur mehr Anhydrid und freies Wasser (oder auch Pyrosäure  $H_2S_2O_7$ ), als der Dissoziations-temperatur entspricht. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Pyro- und Metaphosphorsäure, die lange Zeit als Anhydride in den Lösungen vorhanden sind, ehe sie das Wasser aufnehmen; in der organischen Chemie sind es die Laktone<sup>3)</sup>, deren Wasseraufnahme Zeit erfordert. Die Beobachtungen waren folgende:

---

<sup>1)</sup> J. Pharm. et Chim. (4) **22**, 431, 1877.

<sup>2)</sup> Mondes **55**, 481, 1881.

<sup>3)</sup> Vergl. Hjelt, Ber. Chem. Ges. **24**, 1236, 1891, **25**, 3173 1892, **29** 1861, 1896. Acta Societ. Fennicae **18**, 521, 1891. Die Lactonbildung des Zuckers und der Zuckersäuren ist vielfach untersucht worden (siehe Landolt: Optisches Drehungsvermögen, Aufl. 2, S. 248, 1898). Hervorzuheben wären noch die Arbeiten von P. Henry (ZS. phys. Chem. **10**, 96, 1892), betreffend den Zusammenhang zwischen Autokatalyse und Lactonbildung; von E. Fischer (Ber. Chem. Ges. **23**, 2626, 1890) und H. Jacobi (Lieb. Ann. **272**, 179, 1893), durch welche gezeigt wurde, daß die Zuckerarten langsam Wasser aufnehmen (Ursache der Multirotation), da die Hydrazonbildung mit der Zeit immer schwieriger erfolgt. Zusammengefaßt sind diese Untersuchungen in E. Hjelt: Die Lactone (Stuttgart 1903).

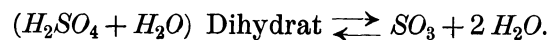
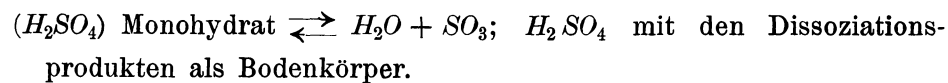
Abkühlungsintervall	Zeit zum Abkühlen in Min.	
	für stark erhitzte Säure	für die auf 100° erhitzte Säure
75—45°	25	22 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
75—40°	33 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	27 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
75—35°	41	34 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
75—30°	61	45

Eine hocherhitzte Säure muß beim Verdünnen mit Wasser oder beim Zusatz verdünnter Säure mehr Wärme entwickeln, als eine nicht erhitzte, da zu der Verdünnungswärme noch die Reaktionswärme zwischen  $H_2O$  und  $SO_3$  oder  $H_2S_2O_7$  hinzukommt. Diese Beobachtung kann man bereits mit 97% Säure machen.

Zu 100 (?) ccm hinzugefügt 10 ccm	Reihe A		Reihe B	
	320° erhitzt	100° erhitzt	320° erhitzt	100° erhitzt
	Temperatursteigerung			
$H_2SO_4 + H_2O$ . . .	5,4°	3,5°	5,1°	3°
10 $H_2O$ .	37°	30°	38°	29°
+ weitere 10 $H_2O$ .	24°	20°	25°	20°
+ „ 10 $H_2O$ .	—	—	19,7°	15°

Es kann demnach bereits gewöhnliche konzentrierte Säure in zwei Zuständen existieren, sie zeigt also Hysteresis der Zusammensetzung.

Das Vorhandensein eines Maximums des Gefrierpunktes ist nach Pickering<sup>1)</sup> ein Beweis dafür, daß es sich um eine homogene Substanz, also um das wahre Monohydrat handelt. Eine homogene Substanz kann aber wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht vorliegen. Die Zersetzung ist bereits wenige Grade über dem Gefrierpunkt sehr merklich und selbst in der 97% Säure sehr erheblich. Es handelt sich wahrscheinlich um ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht<sup>2)</sup> etwa folgender Form:



1) Chem. News 64, 1, 311, 1891 65, 50, 2892. J. Chem. Soc. 57, 338 1890.

2) Das scheint auch die Auffassung von Ramsay und Aston (J. Chem. Soc. 65, 167, 1894) zu sein.

Möglicherweise ist auch noch Pyroschwefelsäure  $H_2S_2O_7$  vorhanden. Dieses Gleichgewicht mag bei jeder Temperatur nach längerer Zeit der Temperaturreihe ein eindeutig bestimmtes sein. Der höchste Gefrierpunkt entspricht etwa dem Punkte, wo die Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Moleküle ein Minimum sein kann. Sinkt der Prozentgehalt, so nimmt die Zahl der Molen durch Bildung freier  $H_2O$ -Molen zu: steigt der Prozentgehalt, so nimmt die Menge freier  $SO_3$  zu. Die Beweisführung Pickerings, daß ein höchster Gefrierpunkt immer einer einheitlichen Substanz angehören muß, kann daher nicht als eine zwingende angesehen werden. Eine scheinbar einheitliche Substanz, wie eine feste Lösung, nach Van 't Hoff's Definition, einer mit den Hauptkristallen isomorphen Substanz, wird auch ein Gefriermaximum besitzen. Durch Zusatz jeder der beiden Substanzen wird der Gefrierpunkt fallen, sobald die Zusätze nicht mehr in die feste Lösung eintreten.

Daß es gar nicht möglich ist, das Monohydrat darzustellen, geht auch aus den Ausführungen Sackurs<sup>1)</sup> hervor. Er entwickelt die sehr wahrscheinliche Auffassung, daß alle höheren als 98 %<sub>0</sub> Lösungen als Lösungen von  $SO_3$  im Dihydrat<sup>2)</sup> aufzufassen sind.

### Vergleichung der erhaltenen Resultate mit denen anderer Beobachter.

#### Vorbemerkung.

Für die folgende Zusammenstellung war es wiederholt notwendig, die vorhandenen Temperaturangaben umzurechnen. Der größte Teil der Temperaturbestimmungen ist wahrscheinlich nicht auf das Wasserstoffthermometer bezogen. Nur ein kleiner Teil der Beobachter gibt in den zitierten oder auch in vorhergehenden Arbeiten ausdrücklich an, daß das Quecksilberthermometer an das Luftthermometer angeschlossen ist. Die allermeisten benutzten nicht besonders untersuchte Thermometer oder stellten sich Thermometer her und bestimmten die inneren Fehler, wobei das Intervall zwischen dem Null- und dem Hunderterpunkt in gleiche Teile geteilt wurde.

<sup>1)</sup> Z. S. Elektrochemie 8, 80, 1902.

<sup>2)</sup> Nach Versuchen Lidburys (Z. S. physik. Chem. 39, 453, 1902) fällt allerdings die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit erst mit dem Monohydrat zusammen. Der Einfluß der Kristallisationswärme auf die Lage des Maximums ist aber nicht untersucht worden.

Für die Reduktion der Beobachtungen aus den Jahren 1860 bis etwa 1895, welche mit Geisslerschen oder Thüringer Glasthermometern sowie mit Thermometern unbekannter Herkunft ausgeführt sind, wurden folgende Werte angenommen:

Zeigt ein Quecksilber-Thermometer	So zeigt das Wasserstoff-Thermometer
0°	0°
5°	4,96°
10°	9,93°
15°	14,90°
20°	19,88°
25°	24,87°
30°	29,85°
35°	34,85°
40°	39,84°
50°	49,85°
60°	59,85°

In anderen Fällen wurden die Angaben benutzt, welche von Schlösser<sup>1)</sup> mitgeteilt sind.

#### a) Vergleichung mit absoluten Beobachtungen.

Der erste Beobachter, welcher mit stickstoffoxyd- und arsenfreien Säuren arbeitete, ist **A. Bineau**.<sup>2)</sup> Ausgehend von reiner destillierter Säure hat er die einzelnen Lösungen durch Verdünnung hergestellt. Jede Säure wurde aber auch analysiert durch Einwirkung auf eine gewogene Menge reiner wasserfreier Soda. Der Überschuß der Säure wurde zurücktitriert. Als Äquivalent wurde angenommen  $1,0816 = \frac{662,5}{612,5}$  ( $SO_3 = 500$  gesetzt). Die Dichte wurde im Pyknometer ermittelt bei 0°, alle Dichten sind auf den luftleeren Raum reduziert. Bei dem folgenden Vergleich ist die Reduktion auf Wasser von 4° vernachlässigt, da offenbar, wie die Beschränkung der Angaben auf 0,001 zeigt, die Dichten um mindestens  $\pm 0,0005$  unsicher sind. Als Vergleichungstemperatur ist 15° genommen; es sind daher diese Beobachtungen, wie auch alle folgenden mit unseren Werten für die Ausdehnung auf 15° reduziert.

<sup>1)</sup> Z. S. Instr. **21**, 281, 1901.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. (3) **24**, 337, 1848. Ann. Chim. Phys. (3) **26**, 123, 1849.

0/0 Bineau	$s_{0/0}$ = $s_{0/4}$	$s_{0/4}$ minus $s_{15/4}$	$s_{15/4}$ Bineau	$s_{15/4}$ K. N. E. K.	Diff. in Ein- heiten der 4. Dez.	Diff. in Proz.
3,86	1,028	0,0027	1,0253	1,0255	— 2	— 0,02
7,1	1,051	42	1,0468	1,0477	— 8	— 0,12
11,7	1,086	60	1,0800	1,0803	— 3	— 0,04
17,5	1,131	79	1,1231	1,1233	— 2	— 0,03
21,4	1,162	90	1,1530	1,1532	— 2	— 0,03
32,2	1,250	108	1,2392	1,2402	— 10	— 0,12
42,2	1,336	115	1,3245	1,3260	— 15	— 0,17
48,9	1,399	119	1,3871	1,3883	— 12	— 0,13
56,4	1,475	126	1,4624	1,4640	— 16	— 0,15
63,4	1,553	134	1,5396	1,5398	— 2	— 0,02
67,6	1,600	139	1,5861	1,5873	— 12	— 0,10
68,2	1,608	139	1,5941	1,5942	— 1	— 0,01
70,3	1,632	142	1,6178	1,6186	— 8	— 0,07
71,3	1,643	143	1,6287	1,6303	— 16	— 0,14
71,7	1,648	143	1,6337	1,6350	— 13	— 0,11
72,9	1,663	145	1,6485	1,6492	— 7	— 0,06
73,1	1,666	145	1,6515	1,6515	0	0,00
73,3	1,667 <sub>5</sub>	145	1,6530	1,6539	— 9	— 0,08
74,2	1,677 <sub>5</sub>	146	1,6629	1,6645	— 16	— 0,14
74,7	1,685	147	1,6703	1,6705	— 2	— 0,02
75,5	1,693 <sub>5</sub>	149	1,6786	1,6799	— 13	— 0,11
78,4	1,729	154	1,7136	1,7140	— 4	— 0,03
80,2	1,750	159	1,7341	1,7346	— 5	— 0,05
84,1	1,792	168	1,7752	1,7758	— 6	— 0,06
88,4	1,828	166	1,8114	1,8103	+ 11	+ 0,16
93,5	1,849 <sub>5</sub>	158	1,8337	1,8348	— 11	
94,5	1,851	156	1,8354	1,8376	— 22	
97,0	1,854 <sub>5</sub>	155	1,8390	1,8415	— 25	
98,5	1,856	157	1,8403	1,8405	— 2	

Auffallend ist erstens, daß das Dichtenmaximum nicht aufgefunden wurde, zweitens daß die Abweichung von unseren Beobachtungen eine systematische ist. An der chemischen Bestimmung des Prozentgehaltes kann es nicht liegen,

da die Abweichungen nicht mit dem Prozentgehalt ansteigen. Es scheint eher ein systematischer Fehler in den Dichtenbestimmungen vorzuliegen. Eine etwaige Vernachlässigung der Glasausdehnung des Pyknometers zwischen  $0^\circ$  und  $15^\circ$  würde nur einen Teil der Differenz, etwa  $0,001_5$  aufhellen. Die Vernachlässigung der Glasausdehnung würde auch zum Teil erklären, daß die Ausdehnung ebenfalls systematisch zu klein gefunden ist.

Wir erhalten dann folgende Tabelle:

Dichte $\sigma$	Ausdehnung für $10^\circ$ in 0,0001	Korrigierte wahre Ausdehnung <sup>1)</sup>	Nach Tafel 8 für $10-20^\circ$	Differenz	
	a	b	c	a-c	b-c
1,04	20	23	30	- 10	- 7
1,07	30	33	39	- 9	- 6
1,10	40	43	48	- 8	- 5
1,15	50	54	60	- 10	- 6
1,20	60	64	68	- 8	- 4
1,30	70	74	75	- 5	- 1
1,45	80	84	82	- 2	+ 2
1,70	90	95	100	- 10	- 5
1,85	96	101	102	- 6	- 1

Auf den Beobachtungen von Bineau beruht die folgende Reihe von van der Willigen.

V. van der Willigen<sup>2)</sup> hat gelegentlich der Bestimmung der Dispersion von Schwefelsäure-Wassermischungen Ausdehnungsbestimmungen hydrostatisch mit einem Senkkörper von etwa 3 ccm und 6 g Schwere vorgenommen. Seine Resultate sind folgende ( $\pm 1$  mg Unsicherheit der hydrostatischen Wägung macht  $\pm 0,0002_5$  in der Dichte aus).

<sup>1)</sup>  $b = \epsilon \sigma t$ ;  $\epsilon$ , die Glasausdehnung, ist = 0,00003 angenommen.

<sup>2)</sup> Archives du Musée Teyler 1, 74, Tafel C. 1867.



$t$ Hg Skale	$s_{t,0}$	$s_{15/0}$ nach Tafel 8	Mittel	$s_{15/4}$	$0/0$ nach Tafel 1	Berechnet von W. nach Bineaus direkten Beobachtungen Proz.
0,34	1,00118	93	1,00025	1,00026	1,00013	0,14
6,93	1,00121	91	1,00030			
12,02	1,00064	44	1,00020			
12,03	1,00071	44	1,00027			
8,63	1,03036	153	1,02883	1,02890	1,02877	4,35
13,14	1,02946	48	1,02898			4,46
5,88	1,11515	457	1,11058	1,11084	1,11070	15,83
7,73	1,11440	365	1,11075			15,82
12,44	1,11242	131	1,11111			
12,48	1,11221	129	1,11092			
18,59(?)	1,11018	185	1)			
6,21	1,13950	494	1,13456	1,13476	1,13462	18,99
7,63	1,13894	414	1,13480			19,00
11,38	1,13699	205	1,13494			
11,88	1,13650	177	1,13473			
19,41	1,13293	250	(1,13543 <sup>1</sup> )!			
0,89	1,17776	886	1,16890	1,16853	1,16838	23,34
10,80	1,17110	265	1,16845			23,29
16,66	1,16723	105	1,16828			
19,42	1,16569	279	1,16848			
6,46	1,22790	603	1,22187	(1,2224)	(1,2222)	30,02
9,81	1,22612	367	1,22245			30,10
14,60	1,22263	28	1,22235			
19,43	1,21983	311	1,22294 <sup>1</sup> )!			
0,86	1,30552	1060	1,29492	1,29475	1,29459	38,63
10,20	1,29834	359	1,29475			38,81
13,32	1,29591	125	1,29466			
19,39	1,29140	328	1,29468			
0,68	1,38295	1126	1,37169	1,37165	1,37148	47,14
5,32	1,37951	758	1,37193			47,31
6,92	1,37799	631	1,37168			
12,32	1,37341	209	1,37132			
12,38	1,37365	205	1,37160			
19,20	1,36792	326	1,37118 <sup>1</sup> )			

1) Nach den Angaben p. 97—98 war eine Änderung der Flüssigkeiten durch Verdunstung oder Wasseraufnahme nicht genügend vermieden.

$t$ Hg	$s_{t/0}$	$s_{15/0}$ nach Tafel 8		Mittel	$s_{15/4}$	$\rho/0$ nach Tafel 1	Berechnet von W. nach Bineaus direkten Beobachtungen Proz.
10,00	1,46652	417	1,46235	1,46244	1,46226	56,23	56,40
13,43	1,46369	130	1,46239				
18,56	1,45957	295	1,46252				
19,11	1,45909	341	1,46250				
10,77	1,54783	375	1,54408	1,54400	1,54381	63,76	63,87
16,05	1,54279	92	1,54371				
20,94	1,53900	520	1,54420				
9,18	1,64454	555	1,63899	1,63921	1,63920	72,06	72,14
12,13	1,64183	273	1,63910				
13,88	1,64036	106	1,63930				
19,39	1,63531	413	1,63944				
9,17	1,75706	631	1,75075 <sup>1)</sup>	(1,7512)	(1,7510)	81,68	81,70
12,32	1,75372	290	1,75082				
13,17	1,75362	198	1,75164				
17,90	1,74866	309	1,75175				
14,55	1,79251	50	1,79201 <sup>1)</sup>	1,79203	1,79180	85,89	86,02
18,08	1,78823	340	1,79163				
19,53	1,78757	499	1,79256				
1,68	1,83185	1458	1,81727 <sup>1)</sup>	1,81712	1,81689	89,48	89,10
7,95	1,82459	768	1,81691				
13,59	1,81872	153	1,81719				
1,28	1,84463	1463	1,83000 <sup>1)</sup>	1,82989	1,82966	92,09	(91,61)
8,88	1,83621	650	1,82971				
13,18	1,83191	194	1,82997				
1,12	1,85180	1453	1,83727 <sup>1)</sup>	1,83702	1,83679	94,17	(95,61)
6,74	1,84553	860	1,83693				
12,68	1,83913	241	1,83672				
13,81	1,83798	123	1,83675				
15,38	1,83685	39	1,83724				
19,96	1,83213	511	1,83724				

Die Abweichungen der mit unseren Ausdehnungskoeffizienten reduzierten Beobachtungen von einander liegen fast immer innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 0,0003$ . Wegen dieses großen Fehlers ist auch von einer Reduktion auf die Wasserstoffskale, für welche unsere Tafeln ausgearbeitet sind, Ab-

<sup>1)</sup> Nach den Angaben p. 97—98 war eine Änderung der Flüssigkeiten durch Verdunstung oder Wasseraufnahme nicht genügend vermieden.

stand genommen. Eine systematische Differenz im Prozentgehalt ist bis 85 % merklich. Darüber hinaus sind die Angaben wegen Wasseranziehung unsicher.

Eine viel wertvollere Bestätigung erhalten unsere Tafel 1 und Tafel 8 durch die folgenden Beobachtungen von Kremers.

**P. Kremers**<sup>1)</sup> hat für Schwefelsäurelösungen eine Reihe von Ausdehnungsbestimmungen in einem im wesentlichen U-förmigen Dilatometer ausgeführt. Der Gehalt dieser Säuren ist in den meisten Fällen auch gewichtsanalytisch mit großer Sorgfalt ermittelt.

Die Genauigkeit der Beobachtungen ist in erster Linie aus den gleichzeitig ausgeführten Ausdehnungsbestimmungen für Wasser<sup>2)</sup> zu erkennen.

$t_{Hg}$	$t_H$ <sup>3)</sup>	Spez. Vol. beob.	Spez. Vol. berechnet aus Tabelle 8	Differenz
0	0	0,99845	0,99848	— 3
19,5	19,38	1,00000	1,00000	0
40	39,84	1,00612	1,00609	+ 3
60	59,86	1,01528	1,01521	+ 7

Dieser systematische Gangunterschied läßt sich am einfachsten daraus erklären, daß die für Reduktion der scheinbaren Ausdehnung auf wahre Ausdehnung angenommenen Werte für die Glasausdehnung nicht genügend genau sind.

Kremers<sup>4)</sup> hat aus der Standänderung des mit Quecksilber gefüllten Apparates bei Änderung der Temperatur unter Benutzung des von Regnault ermittelten absoluten Ausdehnungskoeffizienten  $\epsilon$  berechnet und für den öfters reparierten Apparat beibehalten<sup>5)</sup>;

$$\epsilon = 0,0000277.$$

Mit unseren Werten der Wasserausdehnung genau übereinstimmende Zahlen erhält man aus den Ablesungen, wenn man Werte der Glasausdehnung annimmt, welche sich von 0° bis 60° von 0,0000267 bis 0,0000259 ändern. Die Unsicherheit dieser Bestimmungen dürfte etwa 0,000001 betragen.

1) Pogg. Ann. 114, 59, 1861; 120, 493, 1863, Diskussion Mendeléeef „Lösungen“ S. 117—123.

2) Pogg. Ann. 114, 63, 1861.

3) Thermometer von Geißler (Berlin?) etwa (Pogg. Ann. 100, 397, 1857) aus dem Jahre 1850. Reduktion von 2 Thüringer Glasthermometern 1835 und 1860 nach Schlösser (Zeitschr. für Instrumentenkunde 1901, 288) im Mittel = Reduktion von Thermometer 101.

4) Pogg. Ann. 105, 365, 1858.

5) Pogg. Ann. 108, 115, 1859.

Hierbei sind die Dimensionen des Dilatometers so bestimmt, daß bis zu den Teilstrichen 0 der beiden Schenkel das Dilatometer 165,985 g<sup>1)</sup> Quecksilber bei 11° faßte. Ein Teilstrich des Schenkels a faßte 0,008812 g<sup>2)</sup>, des Schenkels b) 0,007253 g<sup>1)</sup> Quecksilber bei gleicher Temperatur. Das Wasser stand bei 0° bei 54,0 (a) 80,75 (b)

19,5°	64,75	91,0
40°	124,5	146,5
60°	217,0	232,5

Die von Kremers angegebenen spezif. Volumina sind in der folgenden Zusammenstellung um die oben aufgeführten Beträge von -3, +3, +7 verändert.

Dichte <sup>3)</sup> der Lösung $s_{19,5/19,5}$ u. $s_{19,5/4}$ (nach Tafel 8)	Tempe- ratur $t_{Hg}$	Ver- bessertes spezif. Volumen	Berech- nete Dichte $s_{t/4}$	Reduktion auf 15° ( $t_H$ ) Argument $p$		Berech- nete Dichte $s_{15/4}$	Zuge- höriger Prozent- gehalt $p$	Kremers gibt den Säure- gehalt auf 100 Teile Wasser an zu:	Zuge- höriger Prozent- gehalt $p'$	In der vor- hergehenden Arbeit wurde Aus- dehnung bestimmt bei:
				a <sup>4)</sup>	b <sup>5)</sup>					
1,8352	0	0,98908	1,85241	—	1570	1,83671				
	19,5	1,00000	1,83218	13	462	67	94,13 %	(1388,0)?	(93,28)?	94,69 %
1,83218	40	1,01138	1,81157	16	2532	73				
	60	1,02246	1,79193	14	4484	63				
1,8280	0	0,98878	1,84570	—	1601	1,82969				
	19,5	1,00000	1,82499	13	473	59	92,07 %	—	—	
1,82499	40	1,01173	1,80383	17	2597	63				
	60	1,02309	1,78380	14	4610	76				
1,8185	0	0,98854	1,83655	—	1634	1,82021				
	19,5	1,00000	1,81551	13	482	20	90,08 %	—	—	
1,81551	40	1,01198	1,79402	17	2647	32				
	60	1,02363	1,77360	14	4699	44				
1,8075	0	0,98823	1,82602	—	1660	1,80942				
	19,5	1,00000	1,80453	13	489	29	88,24 %	753,7	88,29 %	88,20 %
1,80453	40	1,01231	1,78259	17	2677	19				
	60	1,02419	1,76191	14	4741	18				
1,7933	0	0,98798	1,81213	—	1677	1,79536				
	19,5	1,00000	1,79035	13	494	16	86,30 %	636,4	86,42 %	
1,79035	40	1,01247	1,76830	18	2701	13				
	60	1,02457	1,74742	14	4777	05				

1) Pogg. Ann. 108, 115, 1859.

2) Pogg. Ann. 105, 360, 1858.

3) Ermittelt in Pyknometern (Pogg. Ann. 105, 362: 120, 493) der auch von Sprengel verwendeten Form.

4) Die Ausdehnung wird zu groß angenommen, wenn man dieselbe für 19,5°, 40° und 60° aus Tafel 8 entnimmt, da 19,5°, 40°, 60° des Quecksilberthermometers 19,38, 39,84, 59,86 in Wasserstoffskale entsprechen.

5) Ausdehnung berechnet für die Intervalle 0—15°, 15—19½°, 15—40°, 15—60° nach Tafel 8 ohne Rücksicht auf die verschiedene Bedeutung der Werte 19½°, 40°, 60° bei Kremers und in Tafel 8. Die Differenz 0—15° ist hiervon unabhängig.

Dichte der Lösung $s_{19,5/19,5}$ u. $s_{19,5/4}$ (nach Tafel 8)	Temperatur $t_{Hg}$	Verbessertes spezif. Volumen	Berechnete Dichte $s_{t/4}$	Reduktion auf $15^\circ (t_H)$ Argument $p$		Berechnete Dichte $s_{15,4}$	Zugehöriger Prozentgehalt $p$	Kremers gibt den Säuregehalt auf 100 Teile Wasser an zu:	Zugehöriger Prozentgehalt $p'$	In der vor- hergehenden Arbeit wurde Ausdehnung bestimmt bei:
				a	b					
1,7740	0	—	—	—	(1679)	—				
	19,5	1,00000	1,77109	13	493	1,77589	84,11 %	536,7	84,29 %	83,72 %
1,77109	40	1,01262	1,74902	18	2694	78				
	60	1,02464	1,72850	14	4752	88				
1,7506	0	0,98809	1,76878	—	1643	1,75235				
	19,5	1,00000	1,74772	13	482	41	81,81 %	453,2	81,92 %	
1,74772	40	1,01240 <sup>1)</sup>	1,72632	18	2627	41				
	60	1,02439	1,70611	14	4628	25				
1,7345	0	0,98827	1,75220	—	1595	1,73625				
	19,5	1,00000	1,73165	12	469	22	80,34 %	405,7	80,23 %	
1,73165	40	1,01222	1,71075	17	2562	20				
	60	1,02400	1,69107	13	4525	19				
1,7078	0	0,98856	1,72473	—	1531	1,70942				
	19,5	1,00000	1,70500	12	451	39	78,00 %	358,9	78,21 %	77,06 %
1,70500	40	1,01200	1,68478	17	2467	28				
	60	1,02355	1,66577	13	4363	27				
1,6844	0	0,98870	1,70085	—	1495	1,68590				
	19,5	1,00000	1,68163	12	440	91	76,01 %	316,9	76,01 %	
1,68163	40	1,01183	1,66197	16	2398	79				
	60	1,02323	1,64345	13	4231	63				
1,6303	0	0,98881	1,64604	—	1433	1,63171				
	19,5	1,00000	1,62762	11	420	71	71,42 %	250,6	71,48 %	
1,62762	40	1,01162	1,60892	15	2287	64				
	60	1,02281	1,59132	12	4027	47				
1,5825	0	0,98888	1,59767	—	1383	1,58384				
	19,5	1,00000	1,57990	11	405	84	67,30 %	207,1	67,44 %	69,71 %
1,57990	40	1,01160	1,56179	14	2210	75				
	60	1,02269	1,54485	11	3892	66				
1,5341	0	0,98892	1,54874	—	1335	1,53539				
	19,5	1,00000	1,53158	10	393	41	63,00 %	171,1	63,11 %	
1,53158	40	1,01158	1,51404	13	2139	30				
	60	1,02266	1,49764	11	3769	22				
1,4957	0	0,98898	1,50988	—	1294	1,49694				
	19,5	1,00000	1,49324	10	381	95	59,49 %	147,1	59,53 %	59,19 %
1,49324	40	1,01155	1,47619	13	2081	87				
	60	1,02265	1,46017	11	3675	81				
1,4557	0	0,98907	1,46937	—	1253	1,45684				
	19,5	1,00000	1,45331	10	370	91	55,72 %	126,7	55,89 %	
1,45331	40	1,01155	1,43671	13	2023	81				
	60	1,02264	1,42113	11	3582	84				
1,4007	0	0,98908	1,41384	—	1200	1,40184				
	19,5	1,00000	1,39840	10	356	86	50,29 %	101,4	50,35 %	50,22 %
1,39840	40	1,01158	1,38239	12	1952	79				
	60	1,02279	1,36724	11	3467	80				
1,3534	0	0,98903	1,36617	—	1165	1,35452				
	19,5	1,00000	1,35118	9	345	54	45,33 %	83,0	45,36 %	42,95 %
1,35118	40	1,01172	1,33552	12	1901	41				
	60	1,02305	1,32074	11	3382	45				

1) Verbesserter Druckfehler.

Dichte der Lösung $s_{19,5/19,5}$ u. $s_{19,5/4}$ (nach Tafel 8)	Temperatur $t_{Hg}$	Verbessertes spezif. Volumen	Berechnete Dichte $s_{t/4}$	Reduktion auf $15^\circ$ ( $t_H$ ) Argument $p$		Berechnete Dichte $s_{15/4}$	Zugehöriger Prozentgehalt $p$	Kremers gibt den Säuregehalt auf 100 Teile Wasser an zu:	Zugehöriger Prozentgehalt $p'$	In der vorhergehenden Arbeit wurde Ausdehnung bestimmt bei:
				a	b					
1,3077	0	0,98892	1,32018	—	1135	1,30883				
	19,5	1,00000	1,30555	9	338	84	40,26 %	67,6	40,33 %	
	40	1,01185	1,29026	11	1864	79				
1,30555	60	1,02336	1,27575	10	3327	92				
	0	0,98877	1,26808	—	1097	1,25711				
	19,5	1,00000	1,25384	9	326	701	34,22 %	52,2	34,30 %	
1,25384	40	1,01198	1,23900	11	1804	693				
	60	1,02369	1,22482	10	3228	700				
	0	0,98911	1,20799	—	1020	1,19779				
1,1968	19,5	1,00000	1,19484	7	303	80	27,02 %	37,2	27,11 %	27,05 %
	40	1,01179	1,18091	10	1671	52				
	60	1,02346	1,16745	10	3001	36				
1,1515	0	0,98998	1,16125	—	896	1,15229				
	19,5	1,00000	1,14961	6	271	226	21,28 %	27,1	21,32 %	
	40	1,01117	1,13691	9	1524	206				
1,14961	60	1,02253	1,12428	9	2765	184				
	0	0,99203	1,10198	—	674	1,09524				
	19,5	1,00000	1,09320	5	214	29	13,76 %	16,1	13,87 %	14,57 %
1,09320	40	1,00982	1,08257	8	1265	14				
	60	1,02055	1,07119	8	2406	17				
	0	0,99455	1,05432	—	432	1,05000				
1,0503	19,5	1,00000	1,04857	4	155	5008	7,45 %	8,1	7,49 %	7,45 %
	40	1,00835	1,03988	7	1003	4984				
	60	1,01842	1,02960	7	2060	5013				

Bei der obigen Zusammenstellung ist die Abweichung der jetzt giltigen internationalen Temperaturskala (Wasserstoffskale  $t_H$ ) von der zur Zeit der Beobachtungen von Kremers anzunehmenden Skale (der Skale des Quecksilberthermometers 101<sup>1)</sup> annähernd entsprechend) in Spalte 5 berücksichtigt auf Grund der folgenden Werte:

$t_{Hg}$	$t_H$	Ausdehnung für $1^\circ$ (Einheit 0,00001) bei:						Veränderung der Zahlen der Spalte 6 obiger Tabelle für												
		100%	90%	84%	60%	30%	0%	Temperatur-Intervall $\Delta t_H$	%:											
									100	90	84	60	30	0						
0	0	109	110	114	88	71	6													
15	14,90	104	108	110	86	70	15	0—15°	0	0	0	0	0	0						
19 <sup>1/2</sup>	19,38	103	107	109	85	70	20	15—19,38°	12	13	13	10	8	2						
40	39,84	96	104	105	82	69	39	15—39,84°	15	17	18	13	11	6						
60	59,86	89	99	101	79	68	50	15—59,86°	13	14	14	11	10	7						

Die **Übereinstimmung** der 4 Werte der Spalte 7 obiger Tafel gibt die wertvollste **Kontrolle für die Richtigkeit und innere Übereinstimmung der Tafel 8**. Die Abweichungen der auf  $15^\circ$  nach unserer Tafel reduzierten Dichten betragen im Intervall  $0^\circ$  bis  $40^\circ$  im Maximum 0,00025 der Dichte. Selbst für das wesentlich extrapolierte Stück  $40^\circ$  bis  $60^\circ$  wird nur an wenigen Stellen

<sup>1)</sup> Metronomischer Beitrag 3. Berlin 1881.

diese Grenze überschritten. Es ist daher festgestellt, daß die Ausdehnungstafel 8 auf  $\pm 0,0001$  in sich richtig ausgeglichen ist. Berechnet man aus dieser Tafel eine Reduktionstafel, um die Ablesungen eines Dichtenaräometers bei Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $40^\circ$  auf die Normaltemperatur von  $15^\circ$  umzurechnen, so würde der durch Anwendung dieser Tafel bedingte Fehler ebenfalls in dieser Größenordnung liegen.

Die obige Zusammenstellung läßt auch eine Vergleichung zu zwischen der Fundamentaltafel 1 und den Kremersschen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Dichte und Prozentgehalt. Abgesehen von dem wahrscheinlich durch einen Rechenfehler entstellten Wert bei 94 % betragen die Abweichungen wesentlich unter 0,2 % (im Mittel 0,09 %). Eine größere Übereinstimmung ist wegen der abweichenden analytischen Methode und der Verschiedenheit der benutzten Atomgewichte nicht zu erwarten. Eine eingehendere Prüfung und Kontrolle unserer Fundamentaltafel gestatten erst die weiter unten folgenden Beobachtungsreihen von Lunge und von Pickering.

**O. Kolb**<sup>1)</sup> hat in Ergänzung der Arbeiten von Bineau eine größere Zahl von reinen Säuren in der Nähe des Kontraktionsmaximums untersucht; analytisch wurde die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Dichte wurde bei  $0^\circ$  und  $100^\circ$  pyknometrisch auf  $\pm 0,001$  ermittelt und auf luftleeren Raum reduziert. Die Genauigkeit der Prozentzahlen ist nach Lunge höchstens auf  $\frac{1}{400}$ , den Durchschnittsfehler der Barytmethode zu veranschlagen.<sup>2)</sup>

Kolbs Beobachtungen sind in folgender Tabelle den unsrigen gegenübergestellt.

$\frac{0}{\%}$ $p$	$s_{0\%}$	Reduktion auf Wasser von $15^\circ$ in 0,0001	Reduktion auf $15^\circ$ (Argument $p'$ ) in 0,0001	Dichte $s_{15/15}$	zu- gehöriger Gehalt $p'$	$p-p'$
0,0	1,000	+ 7	- 7	1,0000	0,0 %	$\pm 0,0\%$
13,2	1,095	8	66	1,0892	12,8	+ 0,4
39,6	1,310	10	113	1,2997	39,1	+ 0,5
47,9	1,387	10	118	1,3762	47,5	+ 0,4
56,0	1,474	11	126	1,4625	56,1	- 0,1
65,2	1,575	12	136	1,5626	65,3	- 0,1
71,9	1,650	12	144	1,6368	71,7	+ 0,2
72,8	1,662	12	145	1,6487	72,7	+ 0,1
73,1	1,666	12	145	1,6527	73,1	$\pm 0,0$
73,3	1,668	12	146	1,6546	73,2	+ 0,1
73,8	1,671	12	147	1,6575	73,5	+ 0,3
76,8	1,708	13	151	1,6942	76,6	+ 0,2
79,6	1,742	13	157	1,7276	79,45	+ 0,15
83,7	1,788	13	168	1,7725	83,6	+ 0,1
84,4	1,795	13	168	1,7795	84,3	+ 0,1
92,2	1,846	14	160	1,8314	92,1	+ 0,1

1) Etudes sur les changements des volumes, qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et de l'eau, Lille 1865 (Thèse), im Auszug veröffentlicht, Bull. Soc. Mulh. 42, 209, 1872.

2) Nach den Erfahrungen mit der unzersetzblichen „100 %“ Säure sind wohl noch größere Fehler vorhanden (vgl. Seite 160).

Durch Sättigung mit schwefliger Säure<sup>1)</sup> erhöht sich die Dichte einer etwa 94 % Säure um 0,004, durch Stickstoffdioxyd sogar um 0,03 der Dichte.

O. Grotrian<sup>2)</sup> hat gelegentlich der Bestimmungen der Fluidität und des elektrischen Leitvermögens die Dichte und die Ausdehnung von 5 Schwefelsäurelösungen untersucht. Der Gehalt war titrimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende.

$\frac{\%}{H_2SO_4}$ $p$	Temp. $t_{Hg}$	Dichte $s_{t/4}$	Temp. $t_H$	Reduktion auf 15 ° (Argument $p'$ )	$s_{15/4}$	Mittel	$\frac{\%}{\text{Gehalt}}$ $p'$	$p \cdot 0,9923$	Diff.
10,00	9,72	1,0694	9,65	20	1,0674	1,0673	9,89	9,93	+ 0,04
	19,70	1,0654	19,58	18	72				
	39,17	1,0563	39,01	106	(69)				
20,57	9,65	1,1485	9,58	32	1,1453	1,1453	20,38	20,42	+ 0,04
	18,42	1,1433	18,31	20	53				
	40,01	1,1295	39,85	149	(44!)				
30,70	10,37	1,2292	10,30	33	1,2259	1,2259	30,48	30,48	± 0,00
	19,43	1,2229	19,32	31	60				
	39,52	1,2085	39,36	171	(56)				
40,07	9,64	1,3116	9,57	41	1,3075	1,3074	40,10	39,78	- 0,32
	19,71	1,3040	19,59	34	74				
	40,97	1,2878	40,81	192	(70)				
66,30	9,74	1,5719	9,67	48	1,5671	1,5670	65,82	65,83	+ 0,01
	18,38	1,5640	18,27	29	69				
	40,01	1,5439	39,85	218	(57)				

Die Dichtenbestimmungen bei 40 ° scheinen nicht so sicher zu sein, wie die Bestimmungen bei 10 ° und 20 °, welche unsere Ausdehnungstafel gut bestätigen. Die Prozentzahlen stimmen mit unsern Werten, abgesehen von 40 %, gut überein, sobald man die Argumente um einen konstanten Betrag verändert. Es ist möglich, daß die Titerstellung um diesen Betrag falsch war. Diese Bestimmungen sind aber nur als vorläufige zu betrachten.

O. Grotrian<sup>3)</sup> hat in Fortsetzung der eben besprochenen Arbeit über Fluidität eine größere Zahl Schwefelsäurelösungen auf Dichte und Ausdehnung untersucht.

<sup>1)</sup> Vgl. den Auszug dieser Beobachtungen Lunge: Sodaindustrie. 2. Aufl. 1, 113, 1893.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 160, 257, 1877.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 8, 530, 1879.



% Gehalt $p$	$t_{Hg}$	$s_{t/4}$	$t_H$	Reduktion auf 15°	$s_{15/4}$	Mittel	% Gehalt $p'$	Differenz $p-p'$
10,00	15,00	1,0678	14,90	0	1,0678	1,0672	9,87	+ 0,13 %
	18,07	1,0663	17,96	12	75			
	19,33	1,0657	19,22	17	74			
	29,29	1,0606	29,15	60	66			
	31,42	1,0601	31,27	69	70			
	40,13	1,0560	39,97	112	72			
	40,67	1,0557	40,51	114	71			
19,48	15,00	1,1393	14,90	1	1,1392	1,1389	19,55	- 0,07 %
	17,29	1,1379	17,18	13	92			
	18,32	1,1373	18,21	18	91			
	28,75	1,1307	28,61	79	86			
	29,14	1,1305	29,00	82	87			
	37,58	1,1252	37,42	133	85			
29,88	15,00	1,2218	14,90	1	1,2217	1,2216	29,95	- 0,07 %
	16,55	1,2207	16,45	10	17			
	17,29	1,2202	17,18	15	17			
	27,81	1,2127	27,67	89	16			
	28,27	1,2124	28,13	92	16			
	36,65	1,2064	36,50	150	14			
	36,90	1,2062	36,75	152	14			
39,89	15,00	1,3060	14,90	1	1,3059	1,3058	39,92	- 0,03 %
	15,48	1,3057	15,38	3	60			
	16,55	1,3048	16,45	11	59			
	27,94	1,2962	27,80	96	58			
	28,30	1,2959	28,16	98	57			
	38,06	1,2885	37,90	171	56			
	38,25	1,2883	38,09	172	55			
50,21	15,00	1,4010	14,90	1	1,4009	1,4008	50,18	+ 0,03 %
	17,75	1,3988	17,64	21	09			
	17,92	1,3987	17,81	22	09			
	18,15	1,3985	18,04	24	09			
	18,58	1,3981	18,47	27	08			
	29,25	1,3896	29,11	111	07			
	29,48	1,3894	29,34	113	07			
	36,14	1,3841	35,99	164	05			
	37,69	1,3829	37,53	176	05			
59,72	15,00	1,5001	14,90	1	1,5000	1,50005	59,78	- 0,06 %
	15,85	1,4994	15,75	6	00			
	16,37	1,4990	16,27	11	01			
	27,55	1,4896	27,41	105	01			
	28,18	1,4891	28,04	110	01			
	38,25	1,4807	38,09	193	00			
	38,50	1,4805	38,34	195	00			

% Gehalt $p$	$t_{Hg}$	$s_{t,4}$	$t_H$	Reduktion auf 15°	$s_{15/4}$	Mittel	% Gehalt $p'$	Differenz $p-p'$
70,25	15,00	1,6191	14,90	1	1,6190	1,61895	70,33	- 0,08 %
	16,03	1,6181	15,93	9	90			
	16,60	1,6176	16,50	14	90			
	27,77	1,6074	27,63	116	90			
	28,44	1,6068	28,30	122	90			
	37,26	1,5987	37,10	201	88			
	37,43	1,5986	37,27	203	89			
81,92	15,00	1,7544	14,90	1	1,7543	1,75425	81,98	- 0,06 %
	16,22	1,7531	16,12	12	43			
	27,37	1,7413	27,23	131	44			
	28,31	1,7403	28,17	141	44			
	37,40	1,7306	37,24	235	41			
	38,08	1,7298	37,92	242	40			
84,77	15,00	1,7840	14,90	1	1,7839	1,7839	84,97	- 0,20 %
	15,47	1,7835	15,37	4	39			
	16,82	1,7820	16,71	19	39			
	29,20	1,7684	29,06	154	38			
	29,56	1,7680	29,42	158	38			
	37,54	1,7597	37,38	242	39			
	37,78	1,7594	37,62	245	39			
87,57	15,00	1,8036	14,90	1	1,8035	1,8036	87,41	+ 0,16 %
	15,22	1,8034	15,12	1	35			
	15,29	1,8033	15,19	2	35			
	28,55	1,7891	28,41	146	37			
	28,69	1,7889	28,55	147	36			
	35,60	1,7817	35,44	221	38			
	39,80	1,7771	39,64	265	36			

Die Übereinstimmung der auf 15° reduzierten Dichten auf wenige Einheiten der vierten Dezimale bestätigt, wenn auch nicht so gut, als die viel genaueren dilatometrisch ermittelten Dichten von Kremers, unsere Tafel 8 in weitem Umfange. Auch die Abweichungen der beobachteten und berechneten Prozentwerte sind überraschend gut. Der Wechsel des Vorzeichens (- 0,2 bei 85 %, + 0,2 bei 87 1/2 %) zeigt, daß die Abweichung auf seiten der Grotrianschen Werte liegt.

**W. Ostwald**<sup>1)</sup> hat aus Anlaß seiner volumenchemischen Untersuchungen eine Reihe sehr genauer Dichtebestimmungen im Sprengelschen Pyknometer bei etwa 20° C. (Quecksilberskale) ausgeführt. Zur Reduktion auf genau

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 16, 410, 1877; Wied. Ann. 2, 429, 1877; J. prakt. Chem. 18, 335, 1878; J. prakt. Chem. 22, 305, 1880. Die Verwertung dieser Beobachtungen geschieht unter der Voraussetzung, daß für Wägungen und Dichtenbestimmungen die Reduktionen auf den luftleeren Raum angebracht sind.

20° wurde eine zweite Menge im Dilatometer auf ihre Ausdehnung untersucht. Als Normallösung ist diejenige Lösung definiert, welche 1 Äquivalent  $H_2SO_4$  (bezogen auf Wasserstoff = 1) in einem Kilogramm (Masse?) der Mischung enthält, also 48,91 g ( $O = 15,96$ ) Säure.

Lösung	spez. Volumen $v_{20/20}$	daraus $s_{20/20} = s_{19,88/19,88} (H)$	Reduktion auf Wasser von 15° $\bar{H}$	Reduktion der Lösung auf 15° $\bar{H}$	$s_{15/15}$	Nach Tafel 2 p %	nach Ostwald	$\Delta$
48,91 g in 1 kg	0,968 40	1,03263	1,03177	+ 147 - 4	1,03320	4,874	4,891	- 0,017
	968 35	69						
	968 34	70						
	0,968 44	1,03260	1,03170	+ 147 - 4	1,03313	4,863	4,891	- 0,028
	968 41							
97,82 g in 1 kg	0,937 81	1,06631	1,06538	+ 198 - 5	1,06731	9,759	9,782	- 0,023
2 "	968 317	3272	3182	147 - 4	3325	4,881	4,891	- 0,010
3 "	978 63	2184	2094	130 - 3	2221	3,246	3,261	- 0,015
4 "	983 855	1641	1552	120 - 3	1669	2,427	2,456	- 0,029
8 "	991 723	835	747	106 - 3	850	1,220	1,228	- 0,008
16 "	995 745	427	340	99 - 2	437	0,623	0,614	+ 0,009

Vergleichung der Ausdehnungsbestimmung mit den Resultaten der Tafel 8.

$t_{Hg}$	$t_H$	spez. Volumen	$s_{20/20}$	Reduktion auf 15° für 4,87 %		$s_{15/20}$	Mittel	$s_{15/15}$	%
0°	0°	1,000 000	1,037 29	- 316	- 0	1,03413	1,03409	1,03318	4,87
20°	19,88°	1,004 477	(1,032 67)	+ 147	- 4	10			
40°	39,84°	1,012 033	1,024 96	+ 912	- 5	03			
60°	59,86°	1,021 966	1,015 00	+ 1914	- 6	08			

Die Ausdehnungsbestimmung gibt bei 5 % innerhalb weniger Einheiten der 5. Dezimale der Dichte für den gesamten Bereich der Tafel 8 vollkommene Übereinstimmung. Auch die Prozente sind bis auf 0,02 % mit den unsrigen identisch. Das Überwiegen eines Vorzeichens deutet auf Vernachlässigung einer Reduktion. Bei den knappen Angaben ist es aber unmöglich sicher festzustellen, wie Ostwald seine Lösungen hergestellt hat.

Lunge und Isler<sup>1)</sup> haben für 27 aus reinster Säure hergestellte Lösungen den Zusammenhang zwischen Dichte und Prozentgehalt untersucht. Die Dichten wurden mit dem Pyknometer, der Säuregehalt titrimetrisch festgestellt. Die Autoren geben die mittlere Genauigkeit der Prozentbestimmungen auf  $\pm 0,05$  %, diejenige der Dichten auf  $\pm 0,0002$  an. Aus ihren Bestimmungen

1) ZS. angew. Chemie 3, 129, 569, 1890.

wurde unter graphischer Ausgleichung eine Kurve abgeleitet, welche als Fundamentaltafel für die Tabellen<sup>1)</sup> gedient hat, die in das Taschenbuch sowie das Handbuch für Sodaindustrie aufgenommen sind. Diese Tabellen sind von erheblicher Bedeutung, da sie in die meisten chemischen Lehr- und Handbücher übergegangen sind und sowohl im In- als im Auslande viel in der Praxis benutzt werden.

In der folgenden Tafel sind die direkten Beobachtungen gegenübergestellt den Werten der Tabellen sowie denjenigen unserer Tafeln.

°/o Gehalt nach Lunge- Isler <i>p</i>	<i>s</i> <sub>15,4</sub> beob. = <i>s</i> <sub>1</sub> (HgTherm.)	°/o Gehalt nach Tafel 1 <i>p</i> <sub>1</sub>	Differenz <i>p</i> - <i>p</i> <sub>1</sub>	Dichte <i>s</i> <sub>15,4</sub> nach Lunge (Argument <i>p</i> ) = <i>s</i> <sub>2</sub>		Verbesserung durch Ausgleichung <i>s</i> <sub>1</sub> - <i>s</i> <sub>2</sub>	°/o-Gehalt nach Lunge (Argu- ment <i>s</i> <sub>1</sub> ) <i>p</i> <sub>2</sub>	Verbesserung durch Ausgleichung <i>p</i> - <i>p</i> <sub>2</sub>	Ab- weichung zwischen Tafel 1 und den Tabellen <i>p</i> <sub>2</sub> - <i>p</i> <sub>1</sub>
				Korr.	Dichte				
0,09 0/0	0,9998	0,10 0/0	- 0,01 0/0	0	1,0000	- 0,0002	0,06 0/0	+ 0,03 0/0	- 0,04 0/0
0,22	1,0008	0,24	- 0,02	0	1,0009	- 1	0,21	+ 1	- 3
0,91	1,0055	0,91	± 0,00	0	1,0056	- 1	0,89	+ 2	- 2
1,85	1,0120	1,86	- 0,01	0	1,0119	+ 1	1,86	- 1	± 0
3,31	1,0218	3,31	± 0,00	0	1,0219	- 1	3,29	+ 2	- 2
6,18	1,0414	6,20	- 0,02	0	1,0416	- 2	6,16	+ 2	- 4
11,76	1,0811	11,81	- 0,05	0	1,0811	± 0	11,75	+ 1	- 6
15,60	1,1091	15,62	- 0,02	1	1,1093	- 2	15,59	+ 1	- 3
20,08	1,1432	20,11	- 0,03	1	1,1437	- 5	20,03	+ 5	- 8
23,61	1,1711	23,68	- 0,07	1	1,1712	- 1	23,61	± 0	- 7
27,42	1,1996	27,25	+ 0,17	1	1,2009	- 13!	27,28	+ 14!	+ 3
31,15	1,2302	31,00	+ 0,15	1	1,2305	- 3	31,13	+ 2	+ 13
35,15	1,2658	35,27	- 0,12	1	1,2652	+ 6	35,23	- 8	- 4
38,57	1,2946	38,63	- 0,06	1	1,2948	- 2	38,63	- 6	± 0
42,67	1,3302	42,67	± 0,00	1	1,3302	± 0	42,68	- 1	+ 1
46,94	1,3700	46,99	- 0,05	1	1,3701	- 1	46,94	± 0	- 5
51,38	1,4118	51,30	+ 0,08	1	1,4124	- 6	51,33	+ 5	+ 3
55,15	1,4513	55,18	- 0,03	1	1,4514	- 1	55,15	± 0	- 3
59,03	1,4933	59,15	- 0,12	1	1,4931	+ 2	59,06	- 3	- 9
63,14	1,5364	63,09	+ 0,05	1	1,5367	- 3	63,12	+ 2	+ 3
66,65	1,5791	66,88	- 0,23	1	1,5794	- 3	66,64	+ 1	- 24!
69,70	1,6128	69,80	- 0,10	1	1,6130	- 2	69,69	+ 1	- 11!
73,60	1,6596	73,78	- 0,18	1	1,6596	± 0	73,61	- 1	- 17!
83,38	1,7705	83,56	- 0,18	1	1,7706	- 1	83,38	± 0	- 18!
88,30	1,8116	88,60	- 0,30!	1	1,8101	+ 15!	88,54	- 24!	- 6
90,85	1,8243	90,89	- 0,04	1	1,8244	- 1	90,86	- 1	- 3
95,88	1,8406	96,00	- 0,12	1	1,8405	+ 1	(96,16)	(+ 28)	(+ 16)
			± 0,08 0/0			± 0,0003		± 0,05 0/0	± 0,07 0/0

<sup>1)</sup> Taschenbuch für Sodafabrikation, Aufl. 2, Berlin 1892, S. 124, Aufl. 3, Berlin 1900, S. 152. Handbuch der Sodaindustrie (2. Aufl.) Bd. 1, 101-113.

Die mittlere Verbesserung durch die Ausgleichung beträgt  $\pm 0,0003$  und  $\pm 0,05\%$ , stimmt also mit der angegebenen Genauigkeit überein. Damit ist aber nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, daß an einzelnen Stellen größere Fehler vorhanden waren und auch noch in die Tabellen hineingekommen sind. Zwei augenscheinliche Ungenauigkeiten, die bereits von Lunge selbst bemerkt und durch die Kurve ausgeglichen<sup>1)</sup> sind, lagen bei  $88,3\%$  und  $27,4\%$ . Wesentliche Abweichungen gegen unsere Tabellen bleiben aber noch an den Punkten zwischen  $63$  und  $83\%$  übrig. An diesen Punkten ist die Abweichung eine systematische und beträgt  $-0,15\%$ . An allen übrigen Punkten stimmen wir mit Lunge innerhalb  $\pm 0,1\%$  überein. Nach den Erfahrungen an dem Punkt  $88,3\%$  ist es wahrscheinlich, daß die Abweichungen den Islerschen Titrationen zur Last zu legen sind. Gerade in diesem Intervall liegen zahlreiche andere Beobachtungen vor: Bineau (15 Best.), für die gleiche Dichte alle größer als unsere  $\%$ -Zahlen, also erheblich größer als die Werte Lunges; Kremers (8 Best.), fast alle größer als unsere; Kolb (10 Best.), alle größer, Grotrian (zwei Reihen, 3 Best.), innerhalb  $0,1\%$  übereinstimmend mit unseren Beob.; F. Kohlrausch (3 Best.), nach Reduktion, wie alle übrigen, innerhalb  $0,1\%$  übereinstimmend. Pickering - Marshall (etwa aus 15 Beob. bei  $18^\circ$  abgeleitet), nach Reduktion innerhalb  $\pm 0,05\%$  übereinstimmend, ebenso Perkin (3 Beobachtungen). Lunge und Isler sind also die einzigen Beobachter, deren Endwerte kleiner sind als unsere. Es ist daher wohl kaum zweifelhaft, daß die Lungeschen Zahlen zwischen  $65$  und  $85\%$ , also um das Kontraktionsmaximum herum, um  $0,15\%$  zu klein sind.

Diese Abweichung ist auch die einzige, die beim Vergleich unserer Tafeln mit den Lungeschen Tabellen an runden Prozentstellen hervortritt. Immerhin überwiegen die positiven Zeichen in der folgenden Zusammenstellung, was dadurch bedingt ist, daß die Ausgleichung etwas einseitig ist, wie aus der größeren Zahl von  $+$ Zeichen in der Reihe  $p-p_2$ , der Verbesserung durch die Kurve, in obiger Zusammenstellung hervorgeht. Die Ausgleichung kann daher nicht als eine vollkommen befriedigende angesehen werden. Daß sie nicht mit genügender Schärfe durchgeführt ist, erkennt man auch, sobald man in den Tabellen die Differenzenreihe bildet. Man findet öfters Stellen, wo diese Differenzen ganz unregelmäßig laufen (bei  $6, 10, 16, 30, 43, 59, 67, 70, 83, 87$  bis  $91\%$ ), sodaß an diesen Stellen die Ausgangskurve knickartige Krümmungen aufweisen muß.

<sup>1)</sup> Die Ausgleichung hat die mittlere Abweichung von  $0,08\%$  auf  $0,05\%$  herabgedrückt.

$\frac{\text{‰}}{H_2SO_4}$	$s_{15/4}$	$s_{15/4}$	Diff.
Lunge und Isler		N. E. K.	
0	(0,9994) <sup>1)</sup>	(0,9991)	
5	1,0334	1,0332	+ 2
10	1,0687	1,0681	+ 6
15	1,1048	1,1045	+ 3
20	1,1430	1,1424	+ 6
25	1,1819	1,1816	+ 3
30	1,2212	1,2220	- 8
35	1,2638	1,2636	+ 2
40	1,3070	1,3065	+ 5
45	1,3517	1,3514	+ 3
50	1,3989	1,3990	- 1
55	1,4497	1,4494	+ 3
60	1,5031	1,5024	+ 7
65	1,5590	1,5578	+ 12!
70	1,6163	1,6151	+ 12!
75	1,6753	1,6740	+ 13!
80	1,7323	1,7324	- 1
85	1,7842	1,7841	+ 1
90	1,8198	1,8198	± 0
91	1,8250	1,8248	+ 2
92	1,8295	1,8293	+ 2
93	1,8338	1,8331	+ 7
94	1,8365	1,8363	+ 2
95	1,8390	1,8388	+ 2
96	1,8405	1,8406	- 1
97	1,8410	1,8414	- 4
98	1,8412	1,8411	+ 1
99	1,8402	1,8393	+ 9
100	1,8383		

In Ergänzung seiner mit Isler durchgeführten Arbeit hat Lunge<sup>2)</sup> noch die konzentrierten Säuren über 90‰ untersucht, und zwar sowohl ganz reine Mischungen aus kristallisierter Säure und Wasser, als auch Handelssäuren. Den Analysenfehler schätzt er auf  $\pm 0,05 \text{ ‰}$ . Derselbe beträgt aber doch wohl  $\pm 0,1 \text{ ‰}$ . Seine Ergebnisse sind:

<sup>1)</sup> Da der Anstieg bei niedrigen Prozenten ein sehr steiler ist, so ist die lineare Interpolation am Anfang nicht richtig.

<sup>2)</sup> Lunge und Naef: Chem. Industrie 6, 128, 1883.

$\%$ $H_2SO_4$ $p$	$s_{15/4}$ (Hg-Therm)	$s_{t/4}$ Tafel 1 ( $t = 14,90^\circ$ )	Differenz	$\%$ $H_2SO_4$ Tafel 1 $p'$	Differenz $\%$
90,20	1,8195	1,8209	— 0,0014	89,95	+ 0,25
91,48	1,8271	1,8271	± 0	91,49	— 0,01
92,83	1,8334	1,8326	+ 8	93,08	— 0,25
94,84	1,8387	1,8386	+ 1	94,95	— 0,11
95,97	1,8406	1,8406	± 0	96,03	— 0,06
97,70	1,8413	1,8415	— 2	(97,8)	— 0,10
99,47	1,8395	1,8380	+ 15	98,93	+ 0,54
100,01	1,8384				
98,39 a	1,8406	1,8407	— 1		
98,66 b	1,8409	1,8402	+ 7		

Die Säuren a) und b) waren besonders hergestellte Lösungen. a) war gewonnen durch Konzentration reiner von der Gold- und Silberscheidanstalt von Rößler in Frankfurt a/M. bezogener Säure im Vakuum; b) durch Mischen von gewöhnlicher starker Säure mit anhydridhaltiger gereinigter Säure des Handels.

Um den Unterschied zwischen reinen destillierten und reinen Säuren des Handels zu zeigen, wurden zwei Säuren von der Chemischen Fabrik in Utikon verglichen.

$\%$ $H_2SO_4$	reinste Säure zeigt $s_{15/4} =$	gewöhnliche Säure zeigt $s_{15/4} =$	also mehr
90	1,8185	1,8202	+ 0,0017
91	1,8241	1,8254	+ 0,0013
92	1,8294	1,8306	+ 0,0012
93	1,8339	1,8346	+ 0,0007
94	1,8372	1,8374	+ 0,0002
95	1,8390	1,8397	+ 0,0007

Der Ausdehnungskoeffizient für  $1^\circ$  wurde ermittelt für 100% zu 0,0010 bei  $15^\circ$ ; Tafel 8 ergibt in guter Übereinstimmung 0,00103.

Die Übereinstimmung der Naef'schen Werte mit unsern ist gut, abgesehen von den Punkten 90,2% und 99,47%. Gerade hier haben auch wir beobachtet und gefunden bei 89,69% 1,8181 ( $t = 14,9^\circ$ ), bei 99,52% 1,8378. Die frühere Beobachtung von Lunge und Isler stimmt bei 90,85% mit unserer überein. Bei 99,5% liegt keine anderweitige absolute Beobachtung vor.

Aus der Tabelle von Lunge<sup>1)</sup> über den Einfluß der Temperatur auf die Dichte der Schwefelsäure ergeben sich folgende mit unseren Zahlen verglichene Werte für die Änderung der Dichte infolge der Änderung der Temperatur von 15° auf t°.

$s_{15}$	0°	Taf. 8	10°	Taf. 8	10°	Taf. 8	30°	Taf. 8	40°	Taf. 8	50°	Taf. 8	60°	Taf. 8
1,840	0,017	15.2)	0,006	0,005	0,005	5	0,015	0,015	0,024	0,025	0,034	0,0034.	0,044	44
1,820	17	16.	5	5.	5	5.	16	16	26	26.	36	37	46	47
1,800	17	17	5	5.	6	5.	17	16.	28	27	39	37.	50	47.
1,780	17	17	6	5.	6	5.	17	16.	28	27	39	37.	49	47.
1,760	16	16.	5	5.	5	5.	16	16	27	26.	37	36.	47	47
1,740	14	16	5	5	5	5	14	15.	24	25.	34	35.	43	45.
1,720	14	15.	5	5	5	5	14	15	24	25	34	35	43	44.
1,700	14	15	5	5	5	5	14	14.	24	24.	33	33.	43	43
1,680	14	15	5	5	5	5	14	14.	24	24	34	33	43	42
1,660	14	14.	5	5	5	5	14	14	24	23.	32	32.	41	41.
1,640	14	14.	5	5	5	4.	14	14	23	23	32	32	40	40.
1,620	14	14	5	4.	5	4.	14	14	23	22.	32	31.	40	40
1,600	14	14	5	4.	5	4.	14	13.	23	22.	32	31	40	39
1,580	14	14	4	4.	5	4.	14	13.	22	22	32	30.	41	39
1,560	14	13.	4	4.	4	4.	13	13.	21	21.	30	30	38	38
1,540	12	13.	4	4.	4	4.	12	13	20	21.	28	30	36	38
1,520	12	13	4	4.	4	4.	12	13	20	21	28	29.	36	37.
1,500	12	13	4	4.	4	4	12	12.	20	21	28	29	36	37
1,480	12	13	4	4	4	4	12	12.	19	20.	27	28.	35	36.
1,460	12	12.	4	4	4	4	12	12.	18	20.	26	28	34	36
1,440	12	12.	4	4	4	4	11	12	17	20	24	28	33	35.
1,420	12	12	4	4	4	4	10	12	18	19.	26	27.	34	35
1,400	12	12	4	4	4	4	11	12	18	19.	26	27	34	34.
1,380	12	12	4	4	4	4	10	11.	18	19.	25	27	34	34.
1,360	12	11.	4	4	4	4	10	11.	16	19	24	26.	33	34
1,340	12	11.	4	4	4	4	10	11.	16	19	24	26.	32	33.
1,320	10	11.	3	4	3	4	9	11.	16	18.	23	26	31	33.
1,300	10	11.	3	3.	3	3.	9	11	16	18.	23	26	31	33
1,280	10	11	3	3.	3	3.	10	11	16	18.	24	25.	32	33
1,260	10	11	3	3.	3	3.	9	11	15	18	23	25.	32	32.
1,240	10	11	3	3.	3	3.	10	10.	16	18	23	24.	31	32
1,220	10	10.	3	3.	3	3.	10	10.	16	17.	23	24	30	31
1,200	10	10	3	3.	3	3.	10	10	17	17.	24	23.	32	30
1,180	10	10	3	3.	3	3.	10	10	17	16.	25	23	32	29
1,160	9	9	3	3	3	3	10	9.	16	15.	22	22	29	28
1,140	9	8.	3	3	3	3	9	8.	15	14.	21	20.	27	27
1,120	8	8	3	2.	3	2.	8	8	13	14	18	19.	24	25.
1,100	8	7	3	2.	3	2.	8	7.	13	13	18	18.	25	24.
1,080	8	6	3	2	3	2	8	7	13	12	18	17	25	23
1,060	8	5	3	2	3	2	8	6	12	10.	18	16	25	21.
1,040	8	3.	3	1.	3	1.	8	5.	12	9.	18	14.	25	20
1,020	8	2	3	1	3	1.	8	4.	12	8.	18	13	25	18
1,010	8	2	3	1	3	1	8	4	12	7.	18	12	25	17

<sup>1)</sup> Taschenbuch für Sodaindustrie. 3. Aufl. p. 156. 1900.

<sup>2)</sup> Ein Punkt hinter einer Zahl bedeutet, daß die nächste Stelle eine „5“ ist.



Bis etwa 15% ist Übereinstimmung unserer Angaben mit denen Lunges vorhanden. Die Schwankungen betragen  $\pm 0,002$ . Wesentlich abweichend ist der Anschluß der Ausdehnung an diejenige des Wassers. Diese Werte sind offenbar vollkommen falsch extrapoliert. Beobachtungen sind keinesfalls für Aufstellung dieser Zahlen verwendet.

A. Schultze<sup>1)</sup> hat die Ausdehnung einer Normalschwefelsäure (4,75%) von 0° bis 30° im Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer untersucht und die folgende (auf 5 Stellen gekürzte) Tabelle aufgestellt. Um die innere Übereinstimmung mit unserer Tafel 8 nachzuweisen, sind an Stelle der spezif. Volumina die Dichten eingeführt; hierbei ist gesetzt  $s_{15,4}$  (Hg-Skale) = 1,03146.

$t_{Hg}$	spez. Vol.	$s_{t_4}$	Reduktion auf 15°	$t_{Hg}$ entspricht $t_H$	Korrektion wegen Temperatur- Skale	$s_{15,4}$ H-Skale
0°	1,00000	1,03449	0,00310	0°	0,00000	1,03139
1	1,00012.	3436	295			41
2	1,00026	3422	279			42.
3	1,00040	3408	262			45
4	1,00056.	3391	243			47
5	1,00073	3374	224	4,96	— 1	49
6	1,00090.	3356	205			50
7	1,00109.	3336	185			50
8	1,00129.	3315	165			49
9	1,00150.	3294	145			47.
10	1,00172	3272	124	9,93	— 1.	46.
11	1,00195	3248	102			44
12	1,00218.	3224	078			44
13	1,00243.	3198	053			43
14	1,00268.	3172	027			43
15	1,00294.	3145.	—	14,90	— 2	43
16	1,00322	3117	028			43
17	1 00349	3089	056			42
18	1,00378	3059	085			41
19	1,00407.	3029	115			40
20	1,00438.	2998	146	19,88	— 4	40
21	1,00469	2966	177			39
22	1,00499.	2935	210			41
23	1,00532	2902	244			42
24	1,00565	2868	280			44
25	1,00599	2833	315	24,87	— 4	44
26	1,00634	2797	351			44
27	1,00670	2761	386			42
28	1,00707	2723	423			41
29	1,00744	2685	459			39
30	1,00782	2646	497	29,85	— 5	38

<sup>1)</sup> Z.S. analyt. Chemie 21, 167, 1882.

Die Abweichungen vom Mittel sind erheblich kleiner als 0,0001 der Dichte.

C. Forch<sup>1)</sup> hat im Dilatometer ebenfalls eine Lösung vom Molekulargehalt  $m = 1,016$  (= 4,83 % nach Tafel 6) untersucht zwischen 0° und 40° (H-Skala). Die Dichte dieser Lösung betrug bei 18°  $s_{18/4} = 1,0307$ , also für 15°  $s_{15/4} = 1,0315_5$  entsprechend 4,76 %.

$t^\circ$	spez. Vol. $v$	$t^\circ$	Dichte $s_{t/4}$	Reduktion auf 15° (Tafel 8)	$s_{15/4}$	% $H_2SO_4$ (Tafel 1)
0,02	1,00000	0	1,03462	0,00310	1,03152	4,759
4,93	1,00073.	5	3385	224	61	772
10,04	1,00174.	10	3283	124	59	769
14,86	1,00293.	15	3155	—	55	763
19,97	1,00440.	20	3007	145	52	759
25,06	1,00607	25	2840	315	55	763
30,10	1,00789.	30	2656	497	53	760
35,13	1,00987.	35	2455	696	51	757
40,12	1,01200.	40	2239	914	53	760

E. H. Loomis<sup>2)</sup> hat auch die Dichte einer bei 18° eingestellten einfach-normalen (49,04 g im Liter) Säure bestimmt. Er findet  $s_{18/4} = 1,0306$ , also  $s_{15/4} = 1,0314_5$ . 49,04 g gelöst in 1030,6 g geben 4,76 %, als zugehörige Dichte nach Tafel 1  $s_{15/4} = 1,0315_3$ , also innerhalb der Grenze von 0,0001 Übereinstimmung.

J. Forchheimer<sup>3)</sup> hat einige Beobachtungen über die Dichte analysierter Säurelösungen mitgeteilt:

% beob. . . . .	9,25	25,00	36,68	49,10	59,26	70,07
$s_{20/20}$ beob. . . . .	1,0612	1,1791	1,2756	1,3872	1,4901	1,6129
$s_{15/15}$ ber. . . . .	1,0621	1,1814	1,2782	1,3899	1,4930	1,6161
Zugehöriger %-Gehalt						
nach Tafel 2 . . . .	9,16	24,97	36,72	49,07	59,13	70,09
Differenz . . . . .	+0,09	+0,03	-0,04	+0,03	+0,13	-0,02

Die vorhergehenden absoluten Beobachtungen bezogen sich auf reinste Säuren; die folgenden von Winkler, Schertel und Knietsch sind mit Säuren des Handels angestellt. Bei Schertel und Knietsch scheinen die als rein bezeichneten Handelssorten verwendet zu sein, bei Winkler unreinere Säuren.

Cl. Winkler<sup>4)</sup> hat eine Reihe von Dichtenbestimmungen, bei welchen auf die Wasseranziehung keine Rücksicht genommen ist, ohne nähere Angabe

1) Wied. Ann. 55, 100, 1895.  
 2) Wied. Ann. 60, 548, 1897.  
 3) ZS. Phys. Chem. 34, 27, 1900.  
 4) Chem. Industr. 3, 194, 1880 (vorläufige Mitteilung); definitive Tabelle in: Die Maßanalyse nach neuen titrimetrischen Methoden. Freiberg 1883 p. 93.

der Berechnungsart veröffentlicht. Anscheinend ist bei sämtlichen sich von 15° bis 35° erstreckenden Beobachtungen, die von seinem Assistenten Dr. H. Schultze ausgeführt sind, die Dichte mit einem Aräometer, dessen Normaltemperatur 20° betrug, bestimmt worden. In welcher Weise dem absoluten Fehler des Instrumentes sowie der Glasausdehnung Rechnung getragen ist, darüber fehlt jede Mitteilung. Lunge und Naef<sup>1)</sup> haben diese Beobachtungen nicht berücksichtigt, da nach Privatmitteilungen von Winkler die Lösungen aus 66 gradiger Säure und Oleum des Handels zusammengesetzt sind. Aber abgesehen davon lassen die Beobachtungen sehr erhebliche Unregelmäßigkeiten erkennen.

% SO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$s_{15/15}$ <sup>2)</sup>	$\Delta s$	$s_{20/15}$	$\Delta s$	$s_{25/15}$	$\Delta s$	$s_{30/15}$	$\Delta s$	$s_{35/15}$	Summe der $\Delta s$	nach Tafel 8
76,67	93,92	1,8417	46	1,8371	48	1,8323	36	1,8287	47	1,8240	177	204
77,49	94,93	1,8427	49	1,8378	45	1,8333	38	1,8295	46	1,8249	178	202
78,34	95,96	1,8428	40	1,8388	37	1,8351	49	1,8302	47	1,8255	173	200
79,04	96,83	1,8437	47	1,8390	44	1,8346	46	1,8300	43	1,8257	180	200
79,99	97,99	1,8427	41	1,8386	35	1,8351	54	1,8297	47	1,8250	177	200
80,46	98,56	1,8420	48	1,8372	46	1,8326	45	1,8281	47	1,8234	186	200
80,94	99,16	1,8398	48	1,8350	45	1,8305	42	1,8263	45	1,8218	180	201
81,37	99,68	1,8446	46	1,8400	47	1,8353	46	1,8307	45	1,8262	184	201
81,91	100,34	1,8509		1,8466		1,8418		1,8371		1,8324		
82,17	100,66	1,8571		1,8522		1,8476		1,8432		1,8385		
82,94	101,60	1,8697		1,8647								
83,25	101,98	1,8790		1,8742								

Der Mittelwert der  $\Delta s$  beträgt 0,0179. Nimmt man die Ausdehnung des Aräometers zu 0,00003 an, so würde die wahre Ausdehnung um  $0,00003 \times 1,83 \times 20 = 0,0011$  größer sein. Die so gefundene Ausdehnung von 0,0190 ist aber immer noch um 0,0011 zu klein. Der Fehler der Beobachtungen ist auf Grund der Unregelmäßigkeiten auf  $\pm 0,001$  zu veranschlagen. Die Abweichungen von unserer Tafel 2 sind sehr erheblich.

%	$s_{15/15}$ gef.	$s_{15/15}$ ber.	Differenz
93,9	1,8417	1,8376	+ 0,0041
94,9	1,8427	1,8402	+ 25
95,9 <sub>5</sub>	1,8428	1,8421	+ 7
96,8 <sub>5</sub>	1,8437	1,8430	+ 7
98,0	1,8427	1,8428	- 1
98,5 <sub>5</sub>	1,8420	1,8420	0
99,1 <sub>5</sub>	1,8398	1,8405	- 7
99,7	1,8446	1,8386	+ 60

<sup>1)</sup> Praktische Übungen in der Maßanalyse, Freiberg 1898 p. 149. Die Tafel hat auch Aufnahme in das Lunge'sche Taschenbuch für Sodafabrikation gefunden.

<sup>2)</sup> Es ist fraglich, ob allen Beobachtungen Wasser von 15° zugrunde gelegt ist.

Der Gang dieser Differenzen kann wohl nur auf die Verunreinigungen der untersuchten Säure zurückgeführt werden, falls mit einer ausgeruhten, nicht vorher stark erhitzten Säure gearbeitet wurde.

Mendeléef<sup>1)</sup> hält an Winklers<sup>2)</sup> Zahlen folgende Reduktionen für notwendig:

1. sind sämtliche Zahlen auf den luftleeren Raum zu reduzieren,
2. sind die scheinbaren Ausdehnungen auf wahre Ausdehnung zu reduzieren,
3. sind die Prozentzahlen durch 1,0086 zu dividieren.

Die relative Genauigkeit der Titrationen scheint übrigens auch nicht sehr groß zu sein. Nach der vorläufigen Mitteilung<sup>3)</sup> sind etwa 40 ccm bei der Titration verwendet, die Zahlen aber auf 0,1 ccm also nur auf etwa  $\frac{1}{400}$  angegeben. Nimmt man noch einen konstanten Fehler in der Urtiterbestimmung sowie in der Verdünnung der konzentrierten Säuren im Meßkolben an, so würde die Notwendigkeit der Einführung eines konstanten Faktors einleuchtend werden. Indessen läßt der eigentümliche Gang der Abweichungen vermuten, daß die Prozentzahlen gerade größer werden müßten, wenn sie sich einigermaßen (innerhalb  $\pm 0,001$  der Dichte) mit unseren Zahlen decken sollen. Es würde bei Annahme des Faktors 1,0074 folgende Vergleichung resultieren:

% nach Winkler	% reduziert	Dichte $d_{15/15}$ Tafel 2	Dichte nach Winkler	reduziert auf luftl. Raum	Differenz
93,92	94,62	1,8396	1,8417	1,8407	— 0,0011
94,93	95,63	1,8416	1,8427	1,8417	— 1
95,96	96,67	1,8429	1,8428	1,8418	+ 11
96,83	97,55	1,8430	1,8437	1,8427	+ 3
97,99	98,72	1,8116	1,8427	1,8417	— 1
98,56	99,29	1,8401	1,8420	1,8410	— 9
99,16	99,89	(1,8378)	1,8398	1,8388	— 10
99,68	100,42	—	1,8446	1,8436	—
100,34	101,08	—	1,8509	1,8499	—
100,66	101,40	—	1,8571	1,8561	—
101,60	102,35	—	1,8697	1,8687	—

Dabei sind aber die Werte über 100% nicht mit denen anderer Beobachter vereinbar. Es ist daher wohl zweckmäßiger von jeder Umrechnung abzusehen.

<sup>1)</sup> Lösungen S. 126—130.

<sup>2)</sup> Die Werte Cl. Winkler's sind auch in die soeben erschienene dritte Auflage der Maßanalytischen Übungen übergegangen.

<sup>3)</sup> Chem. Industr. 3, 194, 1880.

Auch A. Schertel<sup>1)</sup> hat nur hochprozentige Säuren untersucht. Die Säuren a) und b) sind aus gewöhnlicher, reiner konzentrierter Säure des Handels gewonnen, und zwar stellt a) (98,50%) den Rückstand beim Einkochen an freier Luft, b) (98,66%) den Rückstand beim Destillieren dar. Die übrigen Säuren sind durch allmähliche Verdünnung rauchender Säure gewonnen. Über die Ermittlung des Prozentgehalts ist nichts mitgeteilt (wahrscheinlich  $SO_3$  als schwefelsaurer Baryt bestimmt). Die Dichte der 100% Säure wurde bei 0° und bei Zimmertemperatur ermittelt und mit dem so erhaltenen Temperaturkoeffizienten, welcher nicht weiter angegeben ist, die übrigen Dichten von Zimmertemperatur auf 0° reduziert. Der Koeffizient läßt sich indessen aus späteren Mitteilungen von Lunge<sup>2)</sup> schätzen. Er ist aber anscheinend nicht ganz richtig. Dadurch kommt in die Dichten eine Unsicherheit, die 0,0005 überschreiten kann. Außerdem bemerkt Lunge, daß die Reduktion auf den luftleeren Raum nicht angebracht ist.

%/0 $H_2SO_4$	$s_{0/0}$	Korrektion auf 4° und luftleeren Raum	Reduktion auf 15°	$s_{15/4}$	Tafel 1		Differenz der Dichten
					$s_{15/4}$	%/0	
98,50 a	1,8570	— 0,0002 <sub>5</sub> — 0,00103	0,0157	1,8400	1,8405	98,7	— 0,0005
98,66 b	1,8575		157	1,8405	1,8401	98,5	+ 0,0004
99,23	1,8558		158	1,8387	1,8387	99,23	± 0,0000
99,35	1,8550		158	1,8379	1,8383	99,46	— 0,0004
100,00	1,8540		160	1,8367	—		
100,28	1,8548		(160)	1,8375	—		
100,57	1,8577		(160)	1,8404	—		
101,13	1,8640		(160)	1,8467	—		
101,64	1,8722		(160)	1,8549	—		

Die Ausdehnung ist abgeleitet aus den auf luftleeren Raum reduzierten Beobachtungen für 100% Säure.

$$s_{0/4} = 1,8528$$

$$s_{16,79/4} = 1,8358; \text{ nach Tafel 8 dagegen für } 16,79^\circ - 179; s_{t/4} = 1,8349, \text{ berechnet aus } s_{0/4}$$

$$s_{17,09/4} = 1,8356; \quad 17,09^\circ - 182; s_{t/4} = 1,8346, \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

Ist die Glasausdehnung nicht berücksichtigt, wie man aus der Angabe, daß der Koeffizient mit demjenigen Bineaus<sup>3)</sup> übereinstimmt, schließen kann, so wird die Reduktion von 0° auf  $t^\circ$  statt — 179 und — 182 : 169 und 172 und die Dichten werden berechnet aus  $s_{0/4}$  1,8359 (statt 1,8358) und 1,8356 (genau wie beobachtet).

1) J. prakt. Chem. Neue Folge 26, 246, 1882.

2) Ber. Chem. Ges. 17, 2714, 1884.

3) Vgl. S. 172; Bineau hat die Glasausdehnung ebenfalls nicht berücksichtigt.

**R. Knietsch**<sup>1)</sup> hat aus Anlaß der Einführung des Kontaktverfahrens in den Betrieb der badischen Anilin- und Sodafabrik die physikalischen Eigenschaften hochprozentiger und rauchender Säuren studiert. Neben Schmelzpunkt, Dampfdruck, Siedepunkt, Ausflußgeschwindigkeit, Kapillarität, Lösungswärme, spezifischer Wärme, elektrischer Leitfähigkeit wurde auch die Dichte untersucht. Ein enghalsiger Meßkolben von  $\frac{1}{2}$  l wurde bei  $15^\circ$  mit der Säure gefüllt gewogen. Der Gehalt an Säure ist wohl titrimetrisch ermittelt. Welchen Grad an Reinheit die Säuren besaßen, dafür sind in der Arbeit keine ausführlichen Anhaltspunkte gegeben. Es ist nur zu bemerken, daß die nach dem Kontaktverfahren gewonnenen Säuren viel weniger Verunreinigungen als die „technisch reinen“ Säuren zu besitzen pflegen.<sup>2)</sup>

Ein Teil der Beobachtungen ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$\%$ $H_2SO_4$	$s_{15,15}$	nach Tafel 2 entsprechende Dichte	Differenz
95,98	1,8418	1,8421	— 0,0003
96,68	1,8429	1,8429	± 0
96,99	1,8431	1,8430	+ 1
97,66	1,8434	1,8430	+ 4
98,65	1,8403	1,8418	— 15
99,40	1,8388	1,8397	— 9
99,76	1,8418	—	—
100,00	1,850	—	—
102,24	1,888	—	—

Eine größere Abweichung von unserer Tafel zeigen die Beobachtungen über 98%. Die eigentümliche Lage des Dichtenminimums bei 99,6% ist bereits besprochen worden.

#### b) Vergleichung mit relativen Beobachtungen an technischen Säuren.

Die ersten Beobachtungen über Dichte und Ausdehnung von Schwefelsäuren scheint **R. Kirwan**<sup>3)</sup> angestellt zu haben, im Zusammenhang mit dem Studium der physikalischen Eigenschaften der verschiedensten Salze, Säuren und Laugen. Wegen der mangelnden Definition des Prozentgehaltes der untersuchten Säuren durch chemische Methoden muß von Berücksichtigung dieser Versuche abgesehen werden. Viel genauere Untersuchungen sind dann

<sup>1)</sup> Ber. Chem. Ges. 34, 4102, 1901.

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Abhandlung von Dr. Fischer.

<sup>3)</sup> Sonderschrift in Übersetzung von Crell, Berlin 1783, nach Philosoph. Transact. 1781–83; Phil. Trans. Roy. Soc. Ireland 4, 1793. Crell J. 1, 56, 113, 1793; Phil. Trans. Ireland 1802; Nicholson J. 3, 211, Gilb. Annal. 11, 266, 1802.

nach Ausbildung der grundlegenden analytischen Methoden im Anfang des 19. Jahrhunderts fast zu gleicher Zeit von Dalton, Parkes, Ure, d'Arcet, Vauquelin und Meißner veröffentlicht worden.

**J. Dalton**<sup>1)</sup> hat als erster genauere Bestimmungen der Dichte der Säuren verschiedenen Prozentgehaltes veröffentlicht. Die Dichten scheinen bei 60° F. ermittelt und auf Wasser von 0° bezogen zu sein. Die Ausgangssäure ist diejenige des Dichtenmaximums, also = 97<sup>1</sup>/<sub>4</sub> %  $H_2SO_4$ . Dalton gibt den Gehalt zu 81 %  $SO_3$ , wahrscheinlich berechnet aus dem ausgefällten schwefelsauren Baryt, wobei  $SO_3 : BaSO_4 = 0,33$  gesetzt ist, statt 0,343. Will man aus dem angegebenen  $SO_3$ -Gehalt zu  $H_2SO_4$  übergehen, so müssen die damaligen Atomgewichte angenommen werden:  $H = 1$ ,  $O = 14$ ,  $S = 26$ , daraus ergibt sich  $H_2SO_4 = 1,2 SO_3$ .

$\% SO_3$	entspricht $p \% H_2SO_4$	gefunden $s_{tt}$	Dichte nach Tafel 2 (Argument $p$ )	$p' = p \times 1,242$	$s_{15,15}$ nach Tafel 2 (Argument $p'$ )	Differenz der Dichten (Spalte 3-6)
81	97,2	1,850	1,843	(100,6)	—	—
80	96,0	1,849	1,842	(93,4)	1,840	+ 0,009
79	94,8	1,848	1,840	(98,1)	1,843	+ 5
78	93,6	1,847	1,837	(96,9)	1,843	+ 4
77	92,4	1,845	1,8325	(95,6)	1,842	+ 3
76	91,2	1,842	1,827	(94,4)	1,839	+ 3
75	90,0	1,838	1,821	(93,2)	1,835	+ 3
74	88,8	1,833	1,814	91,9	1,830	+ 3
73	87,6	1,827	1,8065	90,7	1,825	+ 2
72	86,4	1,819	1,7975	89,4	1,818	+ 1
71	85,2	1,810	1,787	88,2	1,811	— 1
70	84,0	1,801	1,776	86,9	1,801	0
69	82,8	1,791	1,764	85,7	1,792	— 1
68	81,6	1,780	1,752	84,4	1,781	— 1
67	80,4	1,769	1,738	83,2	1,768	+ 1
66	79,2	1,757	1,725	82,0	1,756	+ 1
65	78,0	1,744	1,711	80,7	1,742	+ 2
64	76,8	1,730	1,697	79,5	1,728	+ 2
63	75,6	1,715	1,683	78,2	1,714	+ 1
62	74,4	1,699	1,668	77,0	1,699	0
61	73,2	1,684	1,654	75,8	1,685	— 1
60	72,0	1,670	1,640	74,5	1,670	0
58,6	70,3	1,650	1,620	72,8	1,649	+ 1
50	60,0	1,520	1,504	62,1	1,527	— 7
40	48,0	1,408	1,381	49,7	1,397	+ 11

Der Faktor 1,242 ist = 1,2 ( $H_2SO_4 : SO_3$ ) multipliziert mit  $34 \cdot 3 / 33$ .

<sup>1)</sup> New System of philosophy II, 404, Manchester 1810.

Die zu dem so berechneten Prozentgehalt nach unserer Tafel 2 erhaltene Dichte stimmt von 93—70 % bis auf 2 Einheiten der dritten Dezimale überein. Die großen Dichten von 1,850 lassen sich darauf zurückführen, daß Dalton Handelssäuren, also nicht arsen-, blei- und nitrosefreie Säuren untersucht hat. Die Verunreinigungen<sup>1)</sup> erhöhen die Dichte beträchtlich. Die zu großen Prozentzahlen 100,6 u. s. w. lassen sich vielleicht dadurch erklären, daß bei hochprozentigen Säuren durch Fällung mit Chlorbaryum ein stark bleihaltiger schwefelsaurer Baryt erhalten wurde.

S. Parkes<sup>2)</sup> hat Beobachtungen über die Änderung der Dichte einer technischen, in gläsernen Retorten konzentrierten, noch stickstoffoxydhaltigen Säure mit der Konzentration angestellt. Die Säure wurde mit gewogenen Mengen Wasser versetzt und ihre Dichte in einem 300 ccm fassenden Kolben bestimmt. Der Gehalt der Ausgangssäure wurde = 100 % gesetzt. Absichtlich wurde keine destillierte Säure untersucht. Wasseranziehung wurde nach Möglichkeit vermieden. An die bei 60 ° F. (etwa = 15,56 ° C., *H*-Skala) bestimmte Dichte sind die Korrekturen a) wegen Luftauftrieb, b) wegen Reduktion auf Wasser von 15 ° C., c) wegen Ausdehnung der Säure von 15,56 ° auf 15 ° C. anzubringen (die Einzelheiten siehe unter Ure).

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Der Einfluß der Verunreinigungen zeigt sich bis etwa 90 %, die Erhöhung der Dichte beträgt analog, wie bei Ure, bei:

$p' = 97,5\%$	0,006;	Dichte 1,8488	entsprechend 1,8431	bei reiner Säure
96,5	0,005	1,8478		1,8427
95,6	0,004	1,8459		1,8416
94,65	0,004	1,8439		1,8396
93,75	0,004	1,8410		1,8372
92,85	0,004	1,8381		1,8342
91,15	0,004	1,8313		1,8271
88,65	0,002	1,8157		1,8135

<sup>1)</sup> Vergl. Lunge, Sodaindustrie, Aufl. 3, Bd. I, p. 115, 1893. Kissling, Chem. Industrie 1886, 137.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 40, 161, 1812.



$\% H_2SO_4$ $p$	$s_{80/80}$	Korrekt.	$s$ corr. ent- sprechende Prozente	$0,975 \cdot p$ $= p'$	$\% H_2SO_4$ $p$	$s_{80/80} = s_{15/15}$	ent- sprechende Prozente	$0,975 \cdot p$ $= p'$
100	1,8494	- 0,0006	—	97,5	19,23	1,1328	18,6	18,75
99,01	1,8484	6	—	96,5	17,86	1,1240	17,5	17,4
98,04	1,8465	6	—	95,6	16,67	1,1132	16,05	16,25
97,09	1,8445	6	—	94,65	15,38	1,1054	15,0	15,0
96,16	1,8416	6	(95,3)	93,75	14,29	1,0966	13,8	13,95
95,24	1,8387	6	(94,1)	92,85	13,33	1,0898	12,9	13,0
93,46	1,8319	6	(92,1)	91,15	12,50	1,0839	12,1	12,2
90,91	1,8163	6	89,0	88,65	11,76	1,0781	11,3	11,45
86,96	1,7880	5	85,2	84,8	11,11	1,0732	10,6	10,85
78,74	1,7002	5	77,05	76,75	10,53	1,0693	10,05	10,25
75,19	1,6582	5	73,5	73,3	10,00	1,0664	9,6	9,75
71,43	1,6171	4	70,0	69,65	9,52	1,0625	9,1	9,25
68,97	1,5879	4	67,5	67,25	9,09	1,0602	8,8	8,85
64,94	1,5390	3	63,2	63,3	8,33	1,0546	8,0	8,1
61,73	1,5078	3	60,3	60,2	7,69	1,0507	7,4	7,5
58,82	1,4765	2	57,45	57,35	7,14	1,0488	7,1	6,95
56,18	1,4473	2	54,65	54,8	6,67	1,0458	6,7	6,5
53,76	1,4218	2	52,15	52,4	5,26	1,0351	5,2	5,1
51,55	1,3984	2	49,8	50,25	4,76	1,0322	4,7	4,65
50,00	1,3848	2	48,4	48,75	4,25	1,0283	4,2	4,15
45,45	1,3437	2	44,0	44,3	3,84	1,0254	3,7	3,75
43,48	1,3281	2	42,3	42,4	3,51	1,0234	3,4	3,4
41,67	1,3125	1	40,55	40,6	3,22	1,0214	3,1	3,15
40,00	1,2988	1	39,0	39,0	2,78	1,0185	2,7	2,7
38,46	1,2851	1	37,4	37,5	2,44	1,0166	2,4	2,4
35,71	1,2627	1	34,8	34,8	2,17	1,0146	2,1	2,15
33,33	1,2421	1	32,3	32,5	1,96	1,0127	1,8	1,9
31,25	1,2265	0	30,4	30,45	1,64	1,0107	1,5	1,6
29,41	1,2129	0	28,75	28,65	1,41	1,0098	1,4	1,35
27,28	1,1992	0	27,1	26,6	1,31	1,0093	1,35	1,3
26,32	1,1875	0	25,6	25,65	1,23	1,0088	1,3	1,2
25,00	1,1776	0	24,4	24,4	1,16	1,0083	1,18	1,13 <sub>5</sub>
22,73	1,1582	0	21,9	22,15	1,10	1,0078	1,12	1,07
20,83	1,1464	0	20,4	20,3	0,99	1,0068	0,96	0,96 <sub>5</sub>

Parkes hat auch<sup>1)</sup> die Ausdehnung einer etwa 97 proz. Säure von 0° F. bis zum Siedepunkt untersucht.

$t$ in Fahrenh.	$t$ in Celsius	$s_{tt}$	$\sigma_t$	$s_{t_{15}}$	$s_{t_{15}}$ für 97% (Tafel 8)	$A$
36	2,2	1,8546	1,00085	1,8562	1,8562	(0)
38	3,3	1,8532	87	1,8548	551	— 3
40	4,4	1,8527	87	1,8543	540	+ 3
42	5,6	1,8520	85	1,8536	527	+ 9
44	6,7	1,8522	81	1,8537	516	+ 21
46	7,8	1,8519	76	1,8533	504	+ 29
48	8,9	1,8517	68	1,8530	493	+ 37
52	11,1	1,8511	50	1,8520	470	+ 50
56	13,3	1,8501	1,00024	1,8505	448	+ 57
60	15,6	1,8468	0,99991	1,8466	424	+ 42
63	17,2	1,8449	963	1,8442	408	+ 34
68	20,0	1,8435	910	1,8418	380	+ 38
70	21,1	1,8430	887	1,8409	369	+ 40
74	23,3	1,8413	836	1,8383	347	+ 36
80	26,7	1,8386	776	1,8340	313	+ 27
84	28,9	1,8343	687	1,8286	291	— 5
88	31,1	1,8346	621	1,8276	269	+ 7
92	33,3	1,8349	550	1,8266	247	+ 19
96	35,6	1,8343	472	1,8246	225	+ 21
102	38,9	1,8308	353	1,8190	193	— 3
108	42,2	1,8280	225	1,8138	161	— 23
112	44,4	1,8267	136	1,8109	140	— 31
120	48,9	1,8270	0,98943	1,8077	097	— 20
126	52,2	1,8277	795	1,8057	065	— 8
134	56,7	1,8279	580	1,8019	023	— 4
140	60,0	1,8280	418	1,7991	992	— 1

Ein großes Gewicht ist auf diese augenscheinlich mit großen Unregelmäßigkeiten behaftete Untersuchung nicht zu legen.

A. Ure<sup>2)</sup> hat eine umfangreiche Arbeit 1818 veröffentlicht. Diese Arbeit ist im Auszuge in verschiedenen anderen Journalen abgedruckt worden. Die Tabelle ist selbst in neueren Handbüchern, die in englischer Sprache erschienen sind, noch vorhanden, obwohl sich die Angaben auf eine technische Säure beziehen, mit solch starken Verunreinigungen, wie sie jetzt gar nicht mehr vorkommen. Ure hat absichtlich nur diese Tabelle weiter verbreitet,

<sup>1)</sup> Weimar 1821, p. 157. Mendeleef Lösungen, p. 114.

<sup>2)</sup> Quarterly Journal of Science 4, 114, 293, 1818. Schweiggers Jahrbuch d. Chemie 5, 444, 1822.

weil er nur für den praktischen Betrieb gültige Tafeln herausgeben wollte. Eine zweite Tabelle bezieht sich auf eine reinere, durch Destillation gewonnene Säure. In beiden Fällen hatte die Ausgangssäure eine Konzentration, wie man sie durch Erhitzen über freiem Feuer erhält. Diese Säuren wurden mit gegebenen Mengen Wassers (99 Säure + 1 Wasser; 98 + 2; 97 + 3 . . . . bis 1 + 99) verdünnt und die Dichte bei etwa 60° F. (bezogen auf Wasser gleicher Temperatur) in Luft hydrostatisch bestimmt, unter Berücksichtigung der Ausdehnung auf 60° F. reduziert, ohne Angabe, ob die Wasseranziehung berücksichtigt ist. Die folgende Zusammenstellung ist ein Auszug aus der Tafel.

% $H_2SO_4$ $p$	$s_{15,56}^{15,56}$	Reduktion			$s_{15,15}$	$p_1 = 0,980 p$	zu $s_{15,15}$ zugehöriger Prozent- gehalt	zu $p_1$ zugehörige Dichte	Differenz
		a) 1)	b)	c)					
100	1,8485	- 10	- 2	+ 6	1,8479	98,0	—	1,8428	+ 0,005
99	1,8475	10	2	6	1,8469	97,0	—	1,8431	+ 4
98	1,8460	10	2	6	1,8454	96,0 <sub>5</sub>	—	1,8422	+ 3
97	1,8439	10	2	6	1,8433	95,0 <sub>5</sub>	—	1,8405	+ 3
96	1,8410	10	2	6	1,8404	94,1	(95,5)	1,8382	+ 2
95	1,8376	10	2	6	1,8370	93,1	(94,0 <sub>5</sub> )	1,8351	+ 2
94	1,8336	10	2	6	1,8330	92,1	(92,8)	1,8313	+ 2
93	1,8290	10	2	6	1,8284	91,1 <sub>5</sub>	(91,7)	1,8271	+ 1
92	1,8233	10	2	6	1,8227	90,1 <sub>5</sub>	90,4 <sub>5</sub>	1,8221	+ 1
91	1,8179	10	2	6	1,8173	89,2	89,4 <sub>5</sub>	1,8168	+ 0
90	1,8115	10	2	6	1,8109	88,2	88,4	1,8106	+ 0
85	1,7673	9	2	6	1,7668	83,3	83,1 <sub>5</sub>		
80	1,7120	9	2	6	1,7115	78,4	78,1 <sub>5</sub>		
75	1,6520	8	2	5	1,6515	73,5	73,0 <sub>5</sub>		
70	1,5975	7	2	5	1,5971	68,6	68,4		
60	1,4860	6	1	5	1,4858	58,8	58,4		
50	1,3884	5	1	4	1,3882	49,0	48,8		
40	1,2999	4	1	4	1,2998	39,2	39,2		
30	1,2184	3	1	4	1,2180	29,4	29,5		
20	1,1410	2	1	3	1,1410	19,6	19,7		
10	1,0682	1	1	2	1,0682	9,8	9,8 <sub>5</sub>		
5	1,0336	0	1	1	1,0336	4,9	4,9 <sub>5</sub>		

Von 5—90 % stellt der Faktor 0,98 (Ausgangssäure 98,0 %) die Beobachtungen innerhalb 1/2 % dar. Der Einfluß der Verunreinigung beginnt von 90 % ab stark anzusteigen bis zu einer Erhöhung der Dichte um 0,005. Mit der Dichte der obigen Handelssäure ist die Dichte einer reineren Säure verglichen worden bei denselben Prozentstellen. Diese Vergleichung ist nicht korrekt, da

1) a) wegen Luftauftrieb  $(1-s)p$ ; b) Reduktion auf Wasser von 15°,  $d\sigma = 0,00009$ ; c) Reduktion wegen Ausdehnung von 15,56° C. (60° F.) auf 15° C.

die Ausgangssäuren beidemal = 100 % angenommen sind, während die eine 98 %, die andere 97,3 % war.

% $H_2SO_4$ $p$	$p' =$ $p \cdot 0,973$	$s_{15^{66}/15,6}$	$s_{15/15}$	Nach Tafel 2 %	Dichte zu $p'$ nach Tafel 2	Differenz in	
						%	Dichte
100	97,3	1,846	1,8454	—	1,8431	—	+ 0,002
95	92,4	1,834	1,8334	92,6	1,8325	— 0,2	+ 0,001
90	87,6	1,807	1,8064	87,6	1,8065	± 0,0	± 0,000
85	82,7	1,764	1,7635	82,7	1,7633	± 0,0	± 0,000
80	77,8	1,708	1,7075	77,7	1,7091	+ 0,15	— 0,002
75	73,0	1,650	1,6495	72,8	1,6518	+ 0,2	— 0,002

Die Übereinstimmung für die reine Säure ist also eine sehr befriedigende. Eine geringfügige Verunreinigung scheint das Dichtenmaximum um 0,002 erhöht zu haben.

Die reinste, von Ure durch Destillation dargestellte Säure hatte die Dichte 1,8452, reduziert also 1,8446. Sie besitzt immer noch größere Dichte, als die Säure des Dichtenmaximums haben sollte (1,8430), möglicherweise infolge von Arsen- oder Nitrogehalt.

L. Vauquelin<sup>1)</sup> hat eine technische Säure stärkster Konzentration, wie sie damals in Frankreich fabriziert wurde, untersucht. Diese Ausgangssäure von 66° Bé (1,842) bei 15° C. wurde mit gewogenen Mengen Wasser verdünnt. Die Dichte wurde wahrscheinlich mit einem Aräometer ermittelt. Die Ergebnisse sind unter Fortlassung der Bestimmungen für 45, 50, 55 und 60° Bé-Säure folgende (Ausgangssäure = 100 % gesetzt):

% $H_2SO_4$ $p$	$s_{15/15}$	Dieser Dichte entspricht nach Tafel 2 $p_1$ %	$p \cdot 0,945$ %	$\Delta$ %
3,60	1,023	3,4	3,4	± 0,0
11,73	1,076	11,0	11,1	+ 0,1
17,39	1,114	16,1	16,4	+ 0,3
24,01	1,162	22,4	22,7	+ 0,3
30,12	1,210	28,4	28,5	+ 0,1
36,52	1,260	34,4	34,5	+ 0,1
43,21	1,315	40,8	40,8	± 0,0
50,41	1,375	47,4	47,6	+ 0,2

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (1) 76, 260, 1810.

**J. P. d'Arcet**<sup>1)</sup> hat die Säuren über 50 % von neuem untersucht. Er ging ebenfalls von einer 66° Bé haltigen Säure der Dichte  $s_{15/15} = 1,842$  aus. (1,841 auf luftleeren Raum bezogen = 95,3 %.) Die Dichte wurde im Pyknometer ermittelt.

$\% H_2SO_4$ $p$	$s_{15/15}$	Korr. auf luftl. Raum	Der corr. Dichte entspricht %	$p \cdot 0,945$ %	$\Delta$ %
58,02	1,454	- 0,0005	55,3	54,8	+ 0,5
59,85	1,466	6	56,4	56,55	- 0,15
61,32	1,482	6	57,95	57,95	$\pm 0,0$
62,80	1,500	6	59,6	59,35	+ 0,25
64,37	1,515	6	61,0	60,85	+ 0,15
66,45	1,532	6	62,5	62,8	- 0,3
68,05	1,550	7	64,1	64,3	- 0,2
69,30	1,566	7	65,55	65,5	+ 0,05
71,17	1,586	7	67,3	67,25	+ 0,05
72,70	1,603	7	68,8	68,7	+ 0,1
74,32	1,618	7	70,1	70,25	- 0,15
82,34	1,717	9	(78,45)	77,8	-
100,00	1,842	10	(95,3)	94,5	-

Bei 78 % scheint ein Fehler vorzuliegen. Der Einfluß der Verunreinigungen ist nur aus der 94,5 % Lösung zu ersehen: Dichte gef.: 1,8410, Dichte nach Tafel 2 1,8392. Erhöhung beträgt also 0,002.

**P. Meissner**<sup>2)</sup> hat die Änderung der Dichte von zwei Normalsäuren bei Zusatz bekannter Wassermengen untersucht. Beide Säuren hatten die Dichte  $s_{17,5} = 1,842$ . Die eine Säure a) war aus rauchender Säure (Eisenvitriolsäure) die andere b) durch Verbrennen von Schwefel erhalten worden. Wie bereits Gerlach<sup>3)</sup> hervorhebt, ist die Erscheinung, daß zwei Säuren verschiedenen Prozentgehalts dieselbe Dichte besitzen, eine Folge des Vorhandenseins des Dichtenmaximums.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (2) 1, 198, 1816.

<sup>2)</sup> Die Aräometrie in ihrer Anwendung auf Chemie und Technik, Wien 1816, Teil I p. 67, Teil II p. 19, Tafel 13, 14.

<sup>3)</sup> „Salzlösungen“ Freiberg 1859, 35—37.

Meissner setzt den Anfangsgehalt beider Säuren = 100%. Seine relativen Bestimmungen können wir in absolute Werte, die mit unsern Zahlen zur Deckung gebracht werden, verwandeln durch Multiplikation der Prozentreihe der Säure a) mit 0,99, der Säure b) mit 0,958. Diese Faktoren stehen im Verhältnis 1 : 1,033<sup>1)</sup> und entsprechen damit den Beobachtungen von Gerlach, daß zwei technische Säuren der Dichte ( $s_{17,5}^{17,5}$  ohne Luftauftriebsreduktion) 1,842 existieren, deren eine 97,22%, deren andere 100,45% Säure enthält.

Säure a.

relative % <i>p</i>	absolute % $p \cdot 0,99$	$\frac{s_{17,5}^{17,5}}{s_{17,40}^{17,40}}$ (H)	Reduktionen				$s_{15}^{15}$	nach Tafel 2 % <i>p'</i>	Diffe- renz %
			1. Wasser 15° Hg	2. Flüssigkeit 15° Hg	3. Luftleerer Raum	4. auf Wasserstoff- thermometer			
0	0	1,000	- 0,0004	+ 0,0004	- 0,0000	- 0,0000	1,0000	0,0	0,0
5	5,0	1,034	4	7	0	0	1,0343	5,0	0,0
10	9,9	1,068	4	10	1	0	1,0685	9,9	0,0
15	14,8 <sub>5</sub>	1,104	5	12	1	0	1,1046	14,9	- 0,0 <sub>5</sub>
20	19,8	1,141	5	15	2	1	1,1417	19,8	0,0
25	24,7 <sub>5</sub>	1,180	5	16	2	1	1,1808	24,8	- 0,0 <sub>5</sub>
30	29,7	1,220	5	18	3	1	1,2209	29,7	0,0
35	34,6 <sub>5</sub>	1,261	5	18	3	1	1,2619	34,7	- 0,0 <sub>5</sub>
40	39,6	1,303	5	19	4	1	1,3039	39,6	0,0
45	44,5 <sub>5</sub>	1,346	6	19	4	1	1,3468	44,4	+ 0,1 <sub>5</sub>
50	49,5	1,393	6	20	5	1	1,3938	49,3 <sub>5</sub>	+ 0,1 <sub>5</sub>
55	54,4 <sub>5</sub>	1,444	6	20	5	1	1,4448	54,4	+ 0,0 <sub>5</sub>
60	59,4	1,496	6	21	6	1	1,4968	59,4	0,0
65	64,3 <sub>5</sub>	1,551	6	22	7	1	1,5518	64,35	0,0
70	69,3	1,607	7	23	7	1	1,6078	69,25	+ 0,0 <sub>5</sub>
75	74,2 <sub>5</sub>	1,665	7	24	8	1	1,6658	74,2	+ 0,0 <sub>5</sub>
80	79,2	1,722	7	26	9	1	1,7229	79,0 <sub>5</sub>	+ 0,1 <sub>5</sub>
85	84,1 <sub>5</sub>	1,773	7	27	9	1	1,7740	83,7 <sub>5</sub>	+ 0,4
90	89,1	1,815	8	27	10	1	1,8158	89,0	+ 0,1
95	94,0 <sub>5</sub>	1,833	8	26	10	1	1,8337	(92,7)	(1,8380)
100	99,0	1,842	8	26	10	1	1,8427	(98,1)	(1,8409)

1) Das entspricht dem Verhältnis  $\frac{97,22}{100,45}$  bzw. dem Verhältnis der Sättigungskapazitäten  $\frac{28,36}{29,32}$  g Soda =  $\frac{198,4}{205}$  ccm Lauge. An Stelle von 28,36 steht im Original 27,47.

Säure b.

relative % <i>p</i>	absolute % <i>p</i> · 0,968	<i>s</i> <sub>17,5/17,5</sub>	Reduktionen			<i>s</i> <sub>15/15</sub>	nach Tafel 2	Differenz in %
			1) + 2)	3)	4)		% <i>p'</i>	
0	0,0	1,000	+ 0	— 0	— 0	1,0000	0,0	0,0
5	4,8	1,031	3	0	0	1,0313	4,6	+ 0,2
10	9,6	1,066	6	1	0	1,0665	9,6 <sub>5</sub>	— 0,0 <sub>5</sub>
15	14,3 <sub>5</sub>	1,101	7	1	0	1,1016	14,5	— 0,1 <sub>5</sub>
20	19,1 <sub>5</sub>	1,136	10	2	1	1,1367	19,1 <sub>5</sub>	0,0
25	23,9 <sub>5</sub>	1,173	11	2	1	1,1738	23,9	+ 0,0 <sub>5</sub>
30	28,7 <sub>5</sub>	1,213	13	3	1	1,2139	28,9	— 0,1 <sub>5</sub>
35	33,5 <sub>5</sub>	1,253	13	3	1	1,2539	33,7	— 0,1 <sub>5</sub>
40	38,3	1,293	14	4	1	1,2939	38,4	— 0,1
45	43,1	1,335	14	4	1	1,3359	43,2	— 0,1
50	47,9	1,380	14	5	1	1,3808	48,0	— 0,1
55	52,7	1,427	14	5	1	1,4278	52,8	— 0,1
60	57,5	1,476	15	6	1	1,4768	57,5	0,0
65	62,2 <sub>5</sub>	1,527	16	6	1	1,5279	62,2	+ 0,0 <sub>5</sub>
70	67,0 <sub>5</sub>	1,581	16	7	1	1,5818	67,0	+ 0,0 <sub>5</sub>
75	71,8 <sub>5</sub>	1,638	17	8	1	1,6388	71,9	— 0,0 <sub>5</sub>
80	76,6 <sub>5</sub>	1,694	19	8	1	1,6950	76,6 <sub>5</sub>	0,0
85	81,4 <sub>5</sub>	1,746	20	9	1	1,7470	81,2	+ 0,2 <sub>5</sub>
90	86,2	1,794	19	10	1	1,7948	86,0 <sub>5</sub>	+ 0,1 <sub>5</sub>
95	91,0	1,822	19	10	1	1,8228	(90,3)	(1,8264)
100	95,8	1,842	18	10	1	1,8427	(96,5)	(1,8419)

Größere Abweichungen (über 1/2 %) sind nur bei den 90 % übersteigenden Konzentrationen zu bemerken, und zwar aus dem Grunde, weil bei Säuren mit starkem Gehalt geringe Verunreinigungen bereits die Dichte erheblich beeinflussen. In der obigen Tafel würden durch die Verunreinigungen Dichteänderungen vom Höchstbetrage von 0,004 eingetreten sein.

H. Hager hat<sup>1)</sup> eine sehr ausführliche Tafel veröffentlicht, über deren Grundlagen nichts Näheres zu ermitteln ist. Um dieselbe mit unsern Werten vergleichbar zu machen, ist die Reduktion auf den luftleeren Raum (a), auf 15° Wasser (b) und auf 15° Flüssigkeit (c) anzubringen, sowie der Gehalt der Ausgangssäure = 98,9 % zu setzen.

<sup>1)</sup> Manuale Pharmaceuticum Bd. II, 143, 1876.

°/o $H_2SO_4$ p	$S_{17,5/17,5}$	Reduktion			$S_{15,15}$	entspricht % nach Tafel 2	p · 0,989	Δ
		a	b	c				
0	1,000	- 0,0000	- 0,0004	+ 0,0004	1,0000	0,0	0,0	0,0
1	1,006	0	4	5	1,0061	0,9	1,0	+ 0,1
2	1,012	0	4	6	1,0122	1,8	2,0	+ 0,2
3	1,019	0	4	6	1,0192	2,8	3,0	+ 0,2
4	1,025	0	4	7	1,0253	3,7	4,0	+ 0,3
5	1,032	0	4	7	1,0323	4,7	4,9	+ 0,2
10	1,067	1	4	10	1,0675	9,8	9,9	+ 0,1
15	1,103	1	5	12	1,1036	14,75	14,8	+ 0,0 <sub>5</sub>
20	1,140	2	5	15	1,1408	19,7	19,8	+ 0,1
25	1,178	2	5	16	1,1789	24,5	24,7	+ 0,2
30	1,219	3	5	18	1,2200	29,6	29,7	+ 0,1
35	1,260	3	5	18	1,2610	34,55	34,6	+ 0,0 <sub>5</sub>
40	1,302	4	5	19	1,3030	39,45	39,6	+ 0,1 <sub>5</sub>
45	1,345	4	6	19	1,3459	44,3	44,5	+ 0,2
50	1,392	5	6	20	1,3929	49,25	49,45	+ 0,2
55	1,440	5	6	20	1,4409	54,05	54,4	+ 0,3 <sub>5</sub>
60	1,493	6	6	21	1,4939	59,1	59,3	+ 0,2
65	1,547	7	6	22	1,5479	64,0	64,3	+ 0,3
70	1,605	7	7	23	1,6059	69,1	69,2	+ 0,1
75	1,665	8	7	24	1,6659	74,2	74,2	0,0
80	1,722	9	7	26	1,7230	79,05	79,1	+ 0,0 <sub>5</sub>
82	1,744	9	7	27	1,7451	81,0	81,1	+ 0,1
84	1,765	9	7	27	1,7661	83,0	83,1	+ 0,1
86	1,782	9	7	27	1,7831	84,7	85,1	+ 0,4
88	1,800	10	8	27	1,8009	86,85	87,0	+ 0,1 <sub>5</sub>
90	1,815	10	8	27	1,8159	89,05	89,0	- 0,0 <sub>5</sub>
91	1,821	10	8	27	1,8219	90,1	90,0	- 0,1
92	1,826	10	8	26	1,8268	91,1	91,0	- 0,1
93	1,830	10	8	26	1,8308	92,0	92,0	0,0
94	1,833	10	8	26	1,8338	92,75	93,0	+ 0,2 <sub>5</sub>
95	1,835	10	8	26	1,8358	93,3	—	—
96	1,837	10	8	25	1,8377	93,95	—	—
97	1,838	10	8	25	1,8387	94,3	—	—
98	1,839	10	8	25	1,8397	94,7	—	—
99	1,840	10	8	26	1,8408	95,2	—	—
100	1,841	10	8	26	1,8418	95,7	—	—

Die Werte über 95 % scheinen extrapoliert zu sein, da kein Dichtenmaximum vorhanden ist.

### c. Vergleichung mit relativen Beobachtungen an reinen Säuren.

Ch. Delezenne<sup>1)</sup> hat mit großer Sorgfalt die Dichte und Ausdehnung reiner destillierter Säure und deren Verdünnung mit Wasser untersucht (9 Beobach-

<sup>1)</sup> Recueil Trav. Soc. des Sciences de l'Agriculture et des Arts de Lille für 1823/24 3, 1, 1826 vergl. Kopp in „mittlere Eigenschaften“ Frankfurt a/M. 1841 p. 90.



tungen). Die Wägungen erfolgten im Pyknometer, alle Korrekturen sind angebracht. Die Anfangskonzentration ist = 100 % gesetzt. Es lassen sich seine Werte mit unseren Bestimmungen sehr gut zur Deckung bringen, wenn man die relativen Prozente mit 0,975 multipliziert. Eine Berücksichtigung der Verschiedenheit der altfranzösischen Temperaturskala und der Wasserstoffskala ist unnötig.

% $H_2SO_4$		$s_{15/0}$	$s_{15/4}$	Umrechnung auf die jetzt gültige Wasserdichte	nach Tafel 1 $p_1$	$p_2 - p_1$ %	$s_{25/0}$	Ausdehnung $s_{15} - s_{25}$	Ausdehnung nach Tafel 8 (Argument $p_1$ )
$p$	$p_2 = 0,975 \cdot p$								
0	0	0,99864	0,9985	(0,9991)	—	—	0,99548	0,0032	0,0021
10	9,75	1,06586	1,0657	1,0663	9,75	0,00	1,06045	0,0054	0,0041
20	19,5	1,13782	1,1377	1,1384	19,49	— 0,01	1,13113	0,0067	0,0058
30	29,25	1,21542	1,2152	1,2160	29,27	— 0,02	1,20784	0,0076	0,0070
40	39,0	1,29756	1,2974	1,2982	39,05	— 0,05	1,28981	0,0078	0,0075
50	48,75	1,38661	1,3864	1,3873	48,80	— 0,05	1,37797	0,0086	0,0078
60	58,5	1,48601	1,4858	1,4867	58,54	— 0,04	1,47671	0,0093	0,0084
70	68,25	1,59463	1,5944	1,5954	68,30	— 0,05	1,58629	0,0083	0,0090
80	78,0	1,70903	1,7088	1,7099	78,05	— 0,05	1,69958	0,0094	0,0100
90	87,75	1,80497	1,8047	1,8058	87,72	+ 0,03	1,79399	0,0110	0,0109
100	97,5	1,84056	1,8403	1,8414	(97,6)	—	1,82865	0,0119	0,0101

G. Muncke<sup>1)</sup> hat dilatometrisch zwischen  $-30^\circ$  und  $+230^\circ$  die Ausdehnung der reinsten konzentrierten Schwefelsäure untersucht, welche sein Freund Prof. Gmelin in Heidelberg herstellen konnte. Die Dichte bei  $12,5^\circ$  ( $s_{12,5/12,5}$ ) betrug 1,836, also  $s_{15/15} = 1,834$  (92,8 %).

$t$	spez. Vol.	$st_{15}$	$st_{15} - s_{15/15}$ (Tafel 8)	$s_{15/15}$
0	1,00000	1,84945	1591	1,83354
5	1,00282	1,84425	1057	368
10	1,00567	1,83902	527	375
15	1,00842	(1,83400)	0	400
20	1,01128	1,82882	— 522	404
25	1,01408	1,82377	— 1041	418
30	1,01726	1,81806	— 1557	363
35	1,02007	1,81305	— 2068	373
40	1,02319	1,80752	— 2575	327
45	1,02611	1,80238	— 3080	318
50	1,02902	1,79729	— 3580	309
55	1,03182	1,79241	— 4077	318
60	1,03465	1,78750	— 4569	319

1) Mémoires Savants étrangers. Pétersb. Acad. 1, 249, 1828.

Die Verschiedenheit der Temperaturskalen ist auch hier nicht berücksichtigt worden. Die Genauigkeit der Beobachtungen ist nicht groß, wie aus dem unregelmäßigen Gang der spez. Volumina hervorgeht.

**H. Kopp**<sup>1)</sup> hat die Ausdehnung einer Säure der Dichte  $s_{0^{\circ}} = 1,755$  im Dilatometer untersucht; bei  $15^{\circ}$  ist also  $s_{15^{\circ}}$  etwa = 1,739 (80,6 %).

$t_{Hg}$	spez. Vol. $v$	$v$ korr. (Glasausdehnung)	$s_{t_1}$	$t_H$	Reduktion (Tafel 8)	$s_{5/4}$
$0^{\circ}$	1,00008	1,00008	1,75500	$0^{\circ}$	0,01603	1,73897
13,2	1,00780	1,00813	1,74098	13,1	0,00201	3897
50,3	1,02944	1,03070	1,70286	50,2	0,03585	3871

Die Glasausdehnung ( $\epsilon$ ) ist = 0,000025 angenommen.

**C. Marignac**<sup>2)</sup> hat die Ausdehnung einiger Schwefelsäurelösungen in gläsernen Dilatometern bestimmt zwischen  $0$  und  $30^{\circ}$ . Die Glasausdehnung wurde durch die Standänderung von reinem Wasser ermittelt unter Benutzung der Rossettischen Tafeln. Vergleicht man diese Tafeln<sup>3)</sup> mit den für diese Arbeit angenommenen der Physik. Techn. Reichsanstalt und reduziert die damalige Temperaturskala auf die Wasserstoffskala, so erhält man Übereinstimmung auf 0,00002, falls man die absolute Ausdehnung des Glases um 0,000001 für  $1^{\circ}$  ändert. Um die gleichen Beträge sind die Werte für die Lösungen zu ändern. Die von Marignac als Ausgangssäure benutzte Lösung (100 %  $H_2SO_4$ ), von welcher die übrigen durch Verdünnung mit gewogenen Wassermengen erhalten wurden, war durch Destillation gewonnen und wiederholt umkristallisiert worden, bis der Gefrierpunkt über  $10^{\circ}$  lag. Nach Lunge<sup>4)</sup> erhält man auf diesem Wege niemals 100 % Säure.

Die Einzelwerte sind folgende (Genauigkeit der Dichten  $\pm 0,0002$ ).

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 93, 159, 1855.

<sup>2)</sup> Archives de Genève 39, 280, 1870.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. Ergbd. 5, 269, 1871.

<sup>4)</sup> Chem. Industrie 6, 37, 129, 1883.

$t_{Hg}$	$t_H$	$v$	$v_{korr}$	$s_{t_4}$	$s_{t_4 korr}$	Reduktion auf 15° (Argument $p'$ )	$s_{s_4}$	Mittel	nach Tafel 1 $p'$
1. $H_2SO_4 = 100\%$ gesetzt ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,85289	1,85289	1592	1,83697	1,83708	
9,67	9,60	552	553	4271	4270	566	704		
13,47	13,38	768	769	3877	3875	169	706		
18,01	17,90	1023	1025	3413	3409	300	709		
19,13	19,02	1085	1087	3301	3297	414	711		99,68 %
23,00	22,87	1301	1303	2910	2906	808	714		
14,41	14,32	820	821	3782	3780	71	709		
18,64	18,53	1059	1051	3347	3344	363	707		
21,93	21,81	1243	1245	3015	3010	699	709		
25,48	25,35	1439	1442	2561	2555	1056	711		
30,30	30,15	1705	1708	2182	2177	1536	713		
2. $H_2SO_4 + 5 aq = 52,13\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,42987	1,42987	1213	1,41774	1,41766	
9,67	9,60	553	554	2201	2199	434	65		
13,47	13,38	769	770	1896	1895	130	65		
18,01	17,90	1026	1028	1534	1532	232	64		
19,13	19,02	1089	1091	1446	1444	322	66		51,88 %
14,41	14,32	821	822	1822	1821	54	67		
18,64	18,53	1062	1064	1485	1482	282	64		
21,93	21,81	1248	1250	1225	1222	543	65		
25,48	25,35	1450	1453	0943	0939	825	64		
30,30	30,15	1720	1723	0570	0565	1203	68		
3. $H_2SO_4 + 10 aq = 35,25\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,27575	1,27575	1104	1,26471	1,26457	
9,67	9,60	558	569	6855	6853	395	58		
13,47	13,38	790	791	6575	6574	118	56		
18,01	17,90	1054	1056	6244	6242	210	52		
19,13	19,02	1120	1122	6163	6162	295	57		35,12 %
14,41	14,32	841	842	6511	6509	50	59		
18,64	18,53	1090	1092	6200	6197	259	56		
21,93	21,81	1282	1284	5961	5958	498	56		
25,48	25,35	1491	1494	5701	5697	756	53		
30,30	30,15	1772	1775	5354	5350	1105	55		
4. $H_2SO_4 + 15 aq = 26,63\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,20381	1,20381	1011	1,19370	1,19361	
8,10	8,04	457	458	19833	19832	468	64		
10,55	10,48	596	597	19667	19667	304	63		
15,70	15,60	887	889	19322	19320	40	60		
17,91	17,80	1014	1016	19172	19170	188	58		
22,61	22,49	1280	1282	18859	18857	503	60		26,50 %
14,26	14,17	801	802	19425	19423	56	67		
20,02	19,90	1131	1133	19035	19032	328	60		
25,55	25,42	1447	1450	18663	18651	698	59		
30,62	30,47	1739	1742	18323	18320	1033	53		
35,37	35,22	2011	2015	18008	18003	1351	54		

$t_{Hg}$	$t_H$	$v$	$v_{korr}$	$s_{t/4}$	$s_{t/4,korr}$	Reduktion auf 15° (Argument $p$ )	$s_{15/4}$	Mittel	nach Tafel 1 $p'$
5. $H_2SO_4 + 25 aq = 17,88\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,13370	1,13370	801	1,12569	1,12559	17,81%
9,04	8,96	423	424	2892	2892	327	65		
15,50	15,40	738	740	2539	2537	22	59		
15,82	15,72	753	755	2522	2520	40	60		
22,02	21,90	1061	1063	2179	2178	377	55		
26,83	26,69	1304	1307	1910	1907	647	54		
30,01	29,86	1467	1470	1731	1727	827	54		
6. $H_2SO_4 + 50 aq = 9,82\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,07163	1,07163	526	1,06637	1,06639	9,76%
9,04	8,96	274	275	6870	6869	224	45		
15,50	15,40	501	503	6629	6627	15	42		
15,82	15,72	513	515	6617	6614	28	42		
22,02	21,90	750	752	6366	6363	277	40		
26,83	26,69	947	950	6158	6155	481	36		
30,01	29,86	1083	1086	6015	6012	622	34		
7. $H_2SO_4 + 100 aq = 5,16\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,03721	1,03721	328	1,03393	1,03394	5,11%
9,04	8,96	162	163	3554	3552	152	400		
15,50	15,40	324	326	3386	3384	11	395		
15,82	15,72	333	335	3377	3375	20	395		
22,02	21,90	522	524	3183	3180	212	392		
26,83	26,69	687	690	3014	3010	383	393		
28,98	28,84	768	771	2931	2928	463	391		
8. $H_2SO_4 + 200 aq = 2,65\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,01919	1,01919	208	1,01711	1,01708	2,61%
9,04	8,96	093	094	825	823	108	15		
15,50	15,40	216	218	700	698	9	07		
15,82	15,72	223	225	692	690	16	06		
22,02	21,90	382	384	531	529	176	05		
26,83	26,69	527	530	385	382	323	05		
30,01	29,86	633	636	278	275	431	06		
9. $H_2SO_4 + 400 aq = 1,34\%$ ( $p$ )									
0	0	100000	100000	1,00979	1,01001	147	1,00854	1,00855	1,36%
8,61	8,55	47	48	932	953	93	60		
13,68	13,59	119	120	859	880	26	54		
19,07	18,96	227	229	750	770	84	54		
23,34	23,21	332	334	644	665	189	54		
27,21	27,07	443	446	534	552	302	54		

$H_2SO_4 = 98$ ;  $H_2O = 18$  von Marignac angenommen.

Die von Marignac erhaltenen Ausdehnungen stimmen also mit unserer Tafel 8 sehr genau überein. Die berechneten und beobachteten Prozente weichen um einen konstanten Bruchteil von einander ab, wie es auch sein muß, wenn ohne Analyse die Ausgangslösung = 100 gesetzt wird.

Um die beiderseitigen Reihen zur Deckung zu bringen, genügt es, die  $p$ -Werte von Marignac mit 0,9955 zu multiplizieren. Man erhält so folgende Vergleichungstabelle:

$p$	$p \cdot 0,9955$	$p'$ nach Tafel 1	Differenz
100,00 %	99,55 %	99,68	- 0,13 %
52,13	51,90	51,88	+ 0,02
35,25	35,09	35,12	- 0,03
26,63	26,51	26,50	+ 0,01
17,88	17,80	17,81	- 0,01
9,82	9,78	9,76	+ 0,02
5,16	5,14	5,11	+ 0,03
2,65	2,64	2,61	+ 0,03
1,34	1,33	1,36	- 0,02 <sub>5</sub>

Die mangelnde Übereinstimmung zwischen Ausgangslösung und den übrigen Lösungen wird vielleicht auf eine Änderung der Dichte dieser Lösung vor der Verdünnung durch Wasseranziehung zurückzuführen sein. Marignac hat seine obigen Ausdehnungsbestimmungen auch in parabolischer Form in Übereinstimmung mit unsern Beobachtungen darstellen können. Die Koeffizienten werden natürlich etwas andere, wenn man die Korrekturen für Glasausdehnung und Verschiedenheit der Temperaturskalen, entsprechend der obigen Zusammenstellung, berücksichtigen wollte.

$$\begin{aligned}
 H_2 SO_4: & \quad s_{t/4} = 1,85289 - 0,0010654t + 0,000001321t^2 \\
 H_2 SO_4 + 5 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,42987 - 0,0008201t + 0,000000739t^2 \\
 + 10 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,27575 - 0,0007479t + 0,000000491t^2 \\
 + 15 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,20381 - 0,0006771t + 0,000000162t^2 \\
 + 25 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,13370 - 0,0005254t + 0,000000691t^2 \\
 + 50 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,07163 - 0,0003034t + 0,000002636t^2 \\
 + 100 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,03721 - 0,0001511t + 0,000004191t^2 \\
 + 200 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,01919 - 0,0000640t + 0,000004983t^2 \\
 + 400 H_2 O: & \quad s_{t/4} = 1,01001 - 0,0000380t + 0,000004912t^2
 \end{aligned}$$

Die Originalbeobachtungen werden durch diese Formeln bis auf  $\pm 0,00002$  der Dichte dargestellt.

**F. Kohlrausch**<sup>1)</sup> nahm als Ausgangslösung eine 95,2% Lösung und verdünnte dieselbe mit bekannten Mengen Wasser. Die Dichte wurde bei 18°

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 159, 233, 1877.

(H<sub>g</sub> Skale) ermittelt und ist nach seinen Angaben bis 70 % auf  $\pm 0,0002$ , zwischen 70 und 100 % auf nur  $\pm 0,0005$  genau. Um unsere Dichtenbestimmungen mit seinen relativen Beobachtungen zur Deckung zu bringen, ist der Gehalt der Ausgangslösung statt auf 95,2 % auf 95,5 % anzusetzen. Die Analysen dieser Lösung sind von einem Assistenten ausgeführt worden, ohne nähere Angaben über die Atomgewichte, noch über die Methode, sodaß eine Differenz von  $\frac{1}{300}$ , wie sie die Fällung der Säure als schwefelsaurer Baryt ergibt, sehr wohl als möglich erscheint. Außerdem wurde die Dichte einer durch Umkristallisation erhaltenen Säure ermittelt, deren Gehalt nach der Analyse zu 99,4 % berechnet wurde. Unseren Beobachtungen entspricht der %-Gehalt 99,58 %. Auch hier war es also nicht möglich, durch Umkristallisation eine 100 % Säure zu erhalten. Die Ergebnisse sind im einzelnen folgende:

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> p	s <sub>18/4</sub>	Reduktion auf 15°		s <sub>15/4</sub>	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Tafel 1) p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub> = p · 1,003	p <sub>1</sub> - p <sub>2</sub>
		Δs: 18 - 15°	18° - 17,89° (t <sub>H</sub> )				
2,51	1,0162	0,00069	2.	1,0169	2,59	2,52	+ 0,07 %
5,04	1,0333	087	3	1,0341	5,14	5,05	+ 0,09
10,05	1,0676	119	4	1,0687	10,09	10,08	+ 0,01
19,95	1,1410	175	6	1,1427	20,05	20,01	+ 0,04
24,89	1,1799	195	7	1,1818	25,03	24,96	+ 0,07
29,92	1,2201	211	8	1,2221	30,01	30,01	± 0,00
34,87	1,2614	220	8	1,2635	34,99	34,97	+ 0,02
39,79	1,3038	225	8	1,3060	39,94	39,91	+ 0,03
49,61	1,3946	236	9	1,3969	49,78	49,76	+ 0,02
59,95	1,5014	255	9	1,5038.	60,13	60,13	± 0,00
71,46	1,6315	281	10	1,6342	71,63	71,67	- 0,04
75,00	1,6735	291	11	1,6763	75,19	75,22	- 0,03
82,06	1,7550	323	12	1,7581	82,35	82,31	+ 0,04
87,52	1,8026	328	12	1,8057.	87,71	87,78	- 0,07
95,20	1,8368 <sup>1)</sup>	308	11	1,8398	95,50	(95,49)	-
99,40	1,8345	309	11	1,8375	99,58	-	-

Das starke Anwachsen der Abweichungen gerade bei den niedrigsten Prozenten ist vielleicht dadurch bedingt, daß immer jede folgende Lösung aus der vorhergehenden durch Verdünnung gewonnen ist. Dadurch häufen sich die Fehler in dem Abmessen der zur Verdünnung benutzten Säurequanten, die Wägungsfehler, die Fehler wegen Wasseranziehung und Verdampfung gerade in den zuletzt untersuchten Lösungen. Eine strenge Berechnung, entsprechend den Ausführungen Seite 30, solcher Versuche ist nicht gegeben.

<sup>1)</sup> Gegen das Original um 0,0005, den möglichen Fehler der Dichtebestimmung, geändert.

Die Notwendigkeit, das Dichtenmaximum der Schwefelsäure im Zusammenhange mit der Änderung der Leitfähigkeit und der Verdünnung genauer festzulegen, veranlaßte **F. Kohlrausch**<sup>1)</sup> zu einer zweiten Untersuchung über die Dichte der Säuren zwischen 90 und 100 %. Auch hier wurde von dem Analysieren der einzelnen Säuren abgesehen und der Gehalt der Ausgangslösung einer durch Umkristallisation aus schwach rauchender Säure erhaltenen Säure willkürlich = 100 % gesetzt. Die Beobachtungen lassen sich mit unserer Tafel bis auf  $\pm 0,1$  %, von der Nähe des Maximums abgesehen, zur Deckung bringen, wenn der Gehalt der Ausgangslösung = 99,70 % gesetzt wird. Da die Säure in der Luft nicht mehr rauchte, so muß auch ihr Gehalt unter 99,8 % liegen. Die Übereinstimmung der bei verschiedenen Temperaturen angestellten Beobachtungen mit den unsrigen beweist die Richtigkeit der Ausdehnungstafel zwischen 15° und 18°.

$\% H_2SO_4$ $p$	$s_{18/14}$ (t Hg)	Reduktion von 17,89° auf 15°	$s_{15/14}$	Nach Tafel 1 $p_1$	$p \cdot 0,997$ = $p_2$ %	$p_1 - p_2$ %
90	1,8147	0,0031	1,8178	89,64	89,73	- 0,09
91	1,8200	31	1,8231	90,64	90,73	- 0,09
92	1,8249	31	1,8280	91,70	91,72	- 0,02
93	1,8290	30	1,8320	92,70	92,72	- 0,02
94	1,8325	30	1,8355	93,72	93,72	0,00
95	1,8352	30	1,8382	94,73	94,72	+ 0,01
96	1,8372	30	1,8402	95,75	95,71	+ 0,04
97	1,8383	30	1,8413	96,70	96,71	- 0,01
98	1,8386	30	1,8416 <sup>2)</sup>	—	—	—
99	1,8376	30	1,8406	98,4	98,7	—
100	1,8342	30	1,8372	99,65	99,70	- 0,05

Die von Kohlrausch angegebene Genauigkeit in der Dichte von  $\pm 0,0002$  bedingt auch bereits eine Schwankung von 0,1 % im Prozentgehalt.

**J. Thomsen**<sup>3)</sup> hat, ähnlich wie Marignac, Säuren der Zusammensetzung  $SO_3 + n \cdot H_2O$  auf Dichte, spezifische Wärme und Verdünnungswärme untersucht.

Zusammensetzung	$\% H_2SO_4$ $p$	$s_{18/18}$	$s_{18/15}$ $\sigma_{18}$ = 0,99951	Reduktion von 17,89° auf 15°	$s_{15/15}$	Nach Tafel 2 $p_1$ %	$p - p_1$ %
$SO_3 + 200 H_2O$	2,66	1,0180	1,0175	0,0007	1,0182	2,65	+ 0,01
+ 100 $H_2O$	5,20	1,0355	1,0350	08.	1,0358.	5,26	- 0,06
+ 50 $H_2O$	10,00	1,0692	1,0686.	11.	1,0698	10,11	- 0,11
+ 20 $H_2O$	22,27	1,1593	1,1587	18	1,1605	22,20	+ 0,07
+ 10 $H_2O$	37,69	1,2870	1,2863.	21	1,2884.	37,79	- 0,10
+ 5 $H_2O$	57,65	1,4722	1,4715	24	1,4739	57,22	+ 0,43

1) Pogg. Annal., Ergänzb. 8, 675, 1878.

2) Maximum in Tafel 1: 1,8415.

3) Thermochem. Untersuchungen, Bd. 1, p. 46;  $SO_3 = 80$ ;  $H_2O = 18$  gesetzt.

Auch in diesem Falle wurde eine Ausgangslösung, über deren Gehalts-ermittlung nichts Näheres mitgeteilt ist, allmählich verdünnt. Mit Ausnahme der 57 % Lösung, bei welcher aber bei der Dichteangabe ein Druckfehler vorhanden sein kann, halten sich die Differenzen innerhalb 0,1 %.

Die obigen Daten hat Thomsen<sup>1)</sup> benutzt, um die Abhängigkeit des Molekularvolumens von der Verdünnung  $a$  in einer, allerdings nur genähert giltigen Formel darzustellen.  $V_a$  sei das Volumen, welches durch Mischen von  $a$  Molen Wasser mit 1 Mol Säure entsteht, also für eine Lösung der Zusammensetzung  $H_2SO_4 + aH_2O$ . Aus der Dichte der 100 % Säure 1,837 berechnet sich  $V_a = \frac{98,06}{1,837} = 53,35$  ccm. Ein g-Mol der Lösung  $H_2SO_4 + 5 H_2O$  (Molgewicht = 116 g) nimmt den Raum  $V_a$  von 132,5 ccm ein. Thomsen gibt an:

$$V_a = 18 (a + 1) \left( \frac{a + 1,692}{a + 0,820} \right)^{3/2}.$$

W. Kohlrausch<sup>2)</sup> hat Dichte und Leitfähigkeit stark konzentrierter und rauchender Säuren untersucht. Sie wurden zusammengesetzt aus 96,0 %, 109,2 % und festem  $SO_3$ . Der Gehalt jeder Mischung wurde ermittelt durch Verdünnung mit bekannten Mengen Wasser auf eine Lösung von etwa 50 %. Der Gehalt der letzteren, abgeleitet aus der Bineauschen Tafel, diene als Grundlage für die Berechnung der untersuchten Lösung. Die Dichten sind auf  $\pm 0,0002$  genau bestimmt:

% $H_2SO_4$ $p$	$s_{t_4}$ $t = 17,89$ (H-Skale)	Reduziert auf 15°	Dem Ge- halt $p$ ent- sprechende Dichte	Nach Tafel 1 %
96,00	1,8372	1,8402	1,8406	95,74
96,87	1,8385	1,8415	1,8414	—
98,00	1,8379	1,8409	1,8411	98,20
98,67	1,8372	1,8402	1,8401	98,63
99,08	1,8359	1,8389	1,8391	99,16
99,43	1,8348	1,8378	1,8381	99,5
99,79	1,8381	1,8411	—	—
99,98	1,8422	1,8452	—	—
100,20	1,8467	1,8496	(1,8432) <sup>3)</sup>	—
101,12	1,8610	1,8638	—	—

<sup>1)</sup> Thermochem. Untersuchungen, Bd. 2, p. 437.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 17, 82, 1882.

<sup>3)</sup> Nach den S. 23 mitgeteilten Beobachtungen.



Die Abweichungen im Prozentgehalt sind wohl zum Teil auf die Ungenauigkeit der Dichtebestimmungen zurückzuführen; sie betragen nicht wesentlich mehr als 0,2 ‰. Die Dichten weichen im Maximum um 0,0004 von denen der Tafel 1 ab.

Da die Beobachtungen bis 99,5 ‰ sich mit den unsrigen decken, so ist es auch wahrscheinlich, daß auch die Beobachtungen dieses Forschers bis über 100 ‰ hinaus zuverlässig sind. Demgemäß wäre also ein **Minimum der Dichte** bei 99,6 ‰ bis 99,7 ‰ vorhanden, entsprechend  $s_{15,4} = 1,8372$ .

Untersucht wurde ferner die Ausdehnung; für 1° beträgt dieselbe bei:

$$\begin{aligned} 96-98 \text{ ‰: } & 0,00055 \ s_{18} = 0,00101, \text{ nach Tafel 8: } 0,00101, \\ 100 \text{ ‰: } & 0,00057 \ s_{18} = 0,00105, \text{ nach Tafel 8: } 0,00103. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist genügend.

**Röntgen** und **Schneider**<sup>1)</sup> haben die Dichte von Mischungen destillierter Säure mit Wasser bei 18° (17,9°; *H*-Skale) in bekannten Mengenverhältnissen im Verlauf ihrer Untersuchungen über Kompressibilität festgestellt. Sie setzten den Ausgangsgehalt ihrer Säure = 98,70 ‰. Zur Deckung zu bringen sind diese Beobachtungen mit einem mittleren Fehler von 0,1 ‰ mit unseren Beobachtungen, wenn diese Säure = 98,25 ‰ angenommen wird.

$\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ $p$	$s_{15,4}$	Reduziert auf 15° ( <i>H</i> -Skale)	$\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ Tafel 1 $p_1$	$p \cdot 0,9954$ = $p_2$	$p_1 \ p_2$ ‰
0	0,9987	0,9991.	0,00	0,00	± 0,00
6,57	1,0420	1,0429	6,42	6,54	− 0,12
12,70	1,0857 <sup>2)</sup>	1,0871	12,64	12,64	± 0,00
35,76	1,2669	1,2690	35,64	35,60	+ 0,04
47,58	1,3707	1,3729	47,29	47,37	− 0,08
62,37	1,5230	1,5255	62,11	62,08	+ 0,03
76,56	1,6852	1,6880	76,19	76,21	− 0,02
80,33	1,7288	1,7318	79,95	79,96	− 0,01
84,49	1,7726	1,7758	84,10	84,10	± 0,00
90,0	1,8132	1,8163	89,4	89,6	− 0,2
92,7	1,8277	1,8308	92,4	92,3	+ 0,1
95,4	1,8360	1,8390	95,1	95,0	+ 0,1
97,1	1,8384	1,8414	96,8	96,65	+ 0,15
98,7	1,8379	1,8409	98,2	98,25	− 0,05

**W. H. Perkin**<sup>3)</sup> hat aus Anlaß einer großen Untersuchung über die Änderung der elektromagnetischen Drehung der Polarisationssebene mit dem

<sup>1)</sup> Wied. Ann. **29**, 196, 208, 1886.

<sup>2)</sup> Bei 18,1°.

<sup>3)</sup> J. Chem. Soc. **49**, 782, 1886.

Gehalt an gelöster Substanz die Dichte und Ausdehnung einiger Schwefelsäurelösungen untersucht. Von Messel aus rauchender Säure durch Umkristallisation erhaltene Substanz diente als Ausgangsprodukt. Die Zusammensetzung ist in Äquivalenten mitgeteilt ( $H_2SO_4 = 98, H_2O = 18$ ). Die Beobachtungen sind folgende ( $s'_t$  bezieht sich auf Angaben in der Wasserstoffskale):

Zusammensetzung	% $H_2SO_4$ <i>p</i>	<i>t</i> Hg	$s_{t,t}$	$\sigma_t$	Reduktion auf 15° ( <i>H</i> )			$s'_{15,15}$	Mittel	% nach Tafel 2 <i>p</i>
					auf $\sigma_t$	$s_t - s_{15}$	$s_t - s'_t$			
$H_2SO_4$	100,00	15	1,83904	1,00001.	+ 3	0	- 10	1,83897	1,83900	99,61
		20	1,83562	0,99912.	- 161	+ 513	- 12	902		
		25	1,83265	0,99797.	- 371	+ 102	- 13	902		
$H_2SO_4 + H_2O$	84,42 <sup>1)</sup>	15	1,77806	„	+ 3	0	- 10	1,77799	1,77799	84,17
		20	1,77423	„	- 155	+ 550	- 13	805		
		25	1,77071	„	- 358	+ 1094	- 14	793		
$H_2SO_4 + 2H_2O$	73,06 <sup>1)</sup>	15	1,65084 <sup>(2)</sup>	„	+ 3	0	- 10	1,65077	1,65073	72,91
		20	1,64754	„	- 144	+ 474	- 11	073		
		25	1,64467	„	- 333	+ 944	- 12	066		
$H_2SO_4 + 3H_2O$	64,38 <sup>1)</sup>	15	1,55064	„	+ 2	0	- 9	1,55057	1,55051	64,23
		20	1,54754	„	- 135	+ 441	- 10	050		
		25	1,55493	„	- 313	+ 877	- 11	046		

Bezüglich der Ausdehnung stimmen die beiden verglichenen Beobachtungsreihen gut überein. Die absoluten Bestimmungen des Prozentgehaltes geben selbst unter der Annahme, daß die Ausgangssäure 99,61 % war, nur eine Übereinstimmung bis auf 0,2 %. Da aber weder Analysen angefertigt, noch auch über die Verdünnungsmethode irgend etwas mitgeteilt ist, so können diese Abweichungen nicht weiter auffallen.

W. H. Perkin<sup>3)</sup> hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen über die magnetische Drehung von neuem eine größere Reihe von Schwefelsäurelösungen untersucht. Er erklärte zunächst, daß die Ausgangssäure (Messel'sche Säure) bei der früheren Arbeit nach Pickering's Untersuchungen nur 99,84 % (also = 99,61 % nach unseren Bestimmungen) betragen hat. Pickering stellte ihm eine neue Säure her der Dichte  $s_{15,15} = 1,83840$ . Seine Ergebnisse sind folgende:

<sup>1)</sup>  $H_2SO_4$  bereits als 99,61 % angenommen.

<sup>2)</sup> Druckfehler (?) verbessert.

<sup>3)</sup> J. Chem. Soc. 63, 59, 1893.

$\% H_2SO_4$ $p$	$s_{15,15}$ (Hg)	Reduktion auf H-Skale	$s_{15,15}$	Nach Tafel 2 $p_1$	$p_2 =$ 0,9974 $p$	$\Delta =$ $p_1 - p_2$ %	$\Delta$ nach Pickering für die gleiche Stelle
100	1,83840	- 7	1,83833	99,77	99,74	+ 0,03	+ 0,04
99,92	1,83872	- 7	1,83865	99,69	99,66	+ 0,03	+ 0,03
(99,84)	(1,83904)	- 7	(1,83897)	99,61	99,58	+ 0,03	+ 0,02
96,60	1,84264	- 7	1,84257	96,35	96,35	$\pm$ 0,00	+ 0,06
93,66	1,83617	- 7	1,83610	93,41	93,42	- 0,01	+ 0,03
84,35	1,77753	- 7	1,77746	84,11	84,13	- 0,02	- 0,02
73,00	1,65021	- 7	1,65014	72,86	72,81	+ 0,05	+ 0,04
64,41	1,55074	- 7	1,55067	64,25	64,24	+ 0,01	$\pm$ 0,00
57,94	1,47966	- 7	1,47959	57,75	57,79	- 0,04	- 0,03
47,41	1,36678(?)	- 6	1,36672	—	47,29	—	—
35,16	1,26529	- 6	1,26523	35,06	35,07	- 0,01	- 0,01
28,01	1,20620	- 5	1,20615	27,93	27,94	- 0,01	- 0,02
18,92	1,13464	- 4	1,13460	18,86	18,87	- 0,01	- 0,02
14,02	1,09785	- 3	1,09782	13,97	13,98	- 0,01	- 0,02
11,15	1,07706	- 2	1,07704	11,12	11,12	$\pm$ 0,00	- 0,02
9,18	1,06305	- 2	1,06303	9,16	9,16	$\pm$ 0,00	- 0,03

Perkin gibt nichts darüber an, wie er den Prozentgehalt der verdünnten Säuren ermittelt hat, ob mit Hilfe der Pickering'schen Tafel oder durch Verdünnung der Ausgangssäure mit gewogenen Mengen Wasser. Letzteres ist das wahrscheinlichere, da die Differenzen  $\Delta$  bei Benutzung der Pickering'schen Tafel mit den auf der folgenden Seite zusammengestellten  $\Delta$  zwischen unseren und Pickering's Beobachtungen übereinstimmen müßten. Die Übereinstimmung unserer Beobachtungen mit denen Perkins ist unter Annahme desselben Faktors 0,9974 wie bei Pickering eine ganz vorzügliche.

**Sp. Pickering**<sup>1)</sup> hat am eingehendsten die physikalischen Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen untersucht. Da es ihm nur auf relative, nicht auf absolute Bestimmungen ankam, so hat er auf die chemische Analyse seiner Ausgangslösung (von Messel durch Umkristallisation hergestellt) keinen erheblichen Wert gelegt und die Schwankungen in den Analysenresultaten von fast  $\frac{1}{4}\%$  als unerheblich für seinen Zweck erachtet. In der Tat handelte es sich für ihn darum,<sup>2)</sup> die relative Änderung von  $\%$  zu  $\%$  so genau zu ermitteln für die verschiedenen physikalischen Eigenschaften (Dichte, Ausdehnung, Gefrierpunkt, Wärmekapazität, Lösungswärme), daß nicht bloß der erste, sondern auch der zweite Differentialquotient der Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Zusammensetzung mit einer einigermaßen für eine weitere

1) J. Chem. Soc. 57, 63, 331, 1890.

2) J. Chem. Soc. 64, 311; 65, 50, 1892.

Erörterung ausreichenden Genauigkeit abgeleitet werden konnte. Diese Sachlage ist vielfach verkannt worden. Richmond<sup>1)</sup> und Marshall haben die relativen Werte Pickerings so sehr als absolute angesehen, daß sie aus denselben Dichtentafeln für die Technik abgeleitet haben. In der Polemik gegen Lunge<sup>2)</sup> hat Pickering ausdrücklich auf diesen Punkt hingewiesen.

Die Dichtenbestimmungen hat Pickering in einem Pyknometer von 25 ccm ausgeführt, dessen Kapillare mit einer Glasplatte, ähnlich wie bei Mendeléeef<sup>3)</sup> verschlossen wurde. Beobachtet wurde bei 8 °, 18 °, 28 °, 38 °. Über die Herstellung einer bis auf 0,004 ° konstanten Temperatur ist nichts Näheres mitgeteilt, ebenso wenig über die Maßregeln, welche es ermöglichten, das Gewicht des Pyknometers auf 0,0001 g genau zu erhalten, sowie über die Mittel, durch welche die Temperatur der Flüssigkeit im Innern des Pyknometers bis auf weniger als 0,01 ° gefunden wurde. Nach unseren Erfahrungen gehört es zu den schwierigsten Aufgaben, Glasflächen so konstant zu erhalten, daß immer die gleiche Adsorption vorhanden ist, besonders dann, wenn dieselben erwärmt worden waren<sup>4)</sup>. Ohne Tarapyknometer, ohne Gaußsche Wägung auf einer Wage allerersten Ranges ist eine solche Genauigkeit ausgeschlossen. Dabei erfordert die Wägung mehr als eine Stunde, in welchem Zeitraum sich bereits die Verdampfung besonders an den Schliffstellen bemerkbar macht, an denen der Stopfen in den Körper des Pyknometers eingeführt ist. Einen Teil dieser Einwände hat auch bereits Lupton<sup>5)</sup> erhoben. Eine Auswägung in einem Stopfenpyknometer bei höherer Temperatur mit größerer absoluter Genauigkeit vorzunehmen als 3—5 mg, ist ausgeschlossen. Dabei kann die Temperatur im Innern, wenn nicht mindestens die Konstanz  $\frac{1}{2}$  Stunde andauert, um  $\frac{1}{2}$  ° zurückbleiben. Es müßte daher sowohl bei fallender, als bei steigender Temperatur beobachtet werden. In Hinsicht auf die Unklarheit über die Ausführung der Dichtebestimmungen, kann die Genauigkeit nur geringer eingeschätzt werden, als wir sie bei unseren hydrostatischen Fundamentalbestimmungen erreichen: 2 mg auf 25 ccm, also eine Sicherheit des Resultates auf 0,0001; also auf 0,0001—2 der Dichte, oder 0,02 ‰ im Durchschnitt, abgesehen von den Stellen in der Nähe des Dichtemaximums. Diese Genauigkeit ist auch wirklich genügend, da sie diejenige der andern Beobachter noch immer übertreffen dürfte.

Zum Vergleich mit unsern Resultaten eignet sich am besten die J. Chem. Soc. 57, 154 abgedruckte Tafel für 18 °, welche der direkten Beobachtungs-

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Industr. 9, 479, 1890; Chem. News 69, 236, 1899.

<sup>2)</sup> Chem. News 65, 13, 50, 1892.

<sup>3)</sup> Lösungen Seite 155.

<sup>4)</sup> Vgl. auch die Versuche von Landolt über die „Aetherwägung“ Szber. Berl. Akad. 1893, 301. Ber. Chem. Ges. 26, 1820, 1893.

<sup>5)</sup> Phil. Mag. (5) 31, 425, 1891.

°/o $H_2SO_4$ $p$	$s_{18/4}(Hg) = s_{17-89/4}(H)$ beob.	Korrektion			$s_{15/4}$	(Tafel 1) °/o $H_2SO_4$ $p_1$ 0/0	$p \cdot 0,9974$ $= p_2$ 0/0	$p_1 - p_2$ 0/0
		$\sigma_{17-89} =$ 0,99864	Ausdehnung 18°-15°	Ausdehnung 18°-17,89°				
		(Einheit: 0,00001) (Argument $p_1$ )						
0	0,99869.	- 5.	+ 51	- 2	0,99913	0,000	0,000	± 0,000
1	1,00557	5.	60	2	1,00609	0,997	0,997	- 0,000
2	1,01222	5.	67	3	1,01281	1,982	1,995	- 0,013
3	1,01885	5.	71	3	1,01948	2,972	2,992	- 0,020
4	1,02553	5.	80	3	1,02625	3,979	3,990	- 0,011
5	1,03225	5.	87	3	1,03304	4,982	4,987	- 0,005
6	1,03898.	5.	93	4	1,03982	5,971	5,984	- 0,013
8	1,05267	6	105	4	1,05362	7,953	7,979	- 0,026
10	1,06664	6	119	4	1,06773	9,948	9,974	- 0,026
12	1,08088.	6	132	5	1,08210	11,947	11,969	- 0,022
14	1,09534	6	143	5	1,09666	13,941	13,964	- 0,023
16	1,11006	6	155	6	1,11149	15,937	15,958	- 0,021
18	1,12502.	6	166	6	1,12657	17,937	17,953	- 0,016
20	1,14018	6.	175	6	1,14181	10,929	19,948	- 0,019
22	1,15559.	6.	184	7	1,15730	21,926	21,943	- 0,017
24	1,17121	6.	192	7	1,17300	23,922	23,938	- 0,016
26	1,18703.	6.	201	7	1,18891	25,918	25,932	- 0,014
28	1,20306.	6.	206	8	1,20498	27,911	27,927	- 0,016
30	1,21925	6.	211	8	1,22122	29,903	29,922	- 0,019
32	1,23566	7	214	8	1,23765	31,897	31,917	- 0,020
34	1,25227.	7	218	8	1,25431	33,897	33,912	- 0,015
36	1,26909.	7	220	8	1,27115	35,895	35,906	- 0,011
38	1,28616.	7	223	8	1,28825	37,895	37,901	- 0,006
40	1,30349	7	225	8	1,30559	39,892	39,896	- 0,004
42	1,32116	7	227	8	1,32328	41,894	41,891	+ 0,003
44	1,33910.	7	229	8	1,34125	43,889	43,886	+ 0,003
46	1,35748.	7	232	8	1,35966	45,885	45,880	+ 0,005
48	1,37624	7.	234	9	1,37842	47,873	47,875	- 0,002
50	1,39543.	7.	236	9	1,39763	49,860	49,870	- 0,010
52	1,41506	8	240	9	1,41729	51,848	51,865	- 0,017
54	1,43516	8	244	9	1,43743	53,837	53,860	- 0,023
56	1,45571	8	248	9	1,45802	55,830	55,854	- 0,024
58	1,47664	8	252	9	1,47899	57,819	57,849	- 0,030
60	1,49807.	8	255	9	1,50046	59,818	59,844	- 0,026
62	1,51994	8.	260	9	1,52237	61,823	61,839	- 0,016
64	1,54215.	8.	264	10	1,54461	63,828	63,834	- 0,006
66	1,56475	8.	269	10	1,56726	65,840	65,828	+ 0,012
68	1,58762.	8.	273	10	1,59017	67,846	67,823	+ 0,023
70	1,61080	9	278	10	1,61339	69,853	69,818	+ 0,035
72	1,63418.	9	282	10	1,63682	71,853	71,813	+ 0,040
74	1,65769.	9	288	11	1,66038	73,848	73,808	+ 0,040
76	1,68118.	9	294	11	1,68393	75,837	75,802	+ 0,035
78	1,70449	9.	301	11	1,70730	77,825	77,797	+ 0,028
80	1,72740.	9.	311	11	1,73031	79,820	79,792	+ 0,028
82	1,74929.	9.	322	12	1,75230	81,802	81,787	+ 0,015
84	1,76952	9.	330	12	1,77261	83,772	83,782	- 0,010
86	1,78758	10	330	12	1,79066	85,752	85,776	- 0,024
88	1,80282.	10	327	12	1,80588	87,735	87,771	- 0,036
90	1,81546	10	324	12	1,81848	89,764	89,766	- 0,002
92	1,82540	10	318	12	1,82836	91,779	91,761	+ 0,018
94	1,83281.	10	309	11	1,83570	93,79	93,76	+ 0,03
95	1,83554.	10	309	11	1,83843	94,83	94,75	+ 0,08
96	1,83747.	10	306	11	1,84033	95,83	95,75	+ 0,08
97	1,83850.	10	305	11	1,84135	96,79	96,75	+ 0,04
97½	1,83865	10	305	11	1,84149	97,30	97,25	+ 0,05
98	1,83851	10	306	11	1,84136	97,73	97,75	- 0,02
98½	1,83805.	10	307	11	1,84092	98,20	98,24	- 0,04
99	1,83717.	10	308	11	1,84005	98,70	98,74	- 0,04
99½	1,83581	10	309	11	1,83869	99,23	99,24	- 0,01
100	1,83378	10	310	11	1,83667	99,78	99,74	+ 0,04

temperatur am nächsten liegt. Die Verschiedenheit der Temperaturskalen<sup>1)</sup> bedingt die Umrechnung von  $18^\circ$  auf  $17,89^\circ$  (Wasserstoff). Unsere Beobachtungen lassen sich mit Pickerings zu einer vorzüglichen Deckung bringen (Abweichungen sämtlich  $< 0,05\%$ ), sobald man alle Pickeringschen relativen Prozente durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9974 in absolute verwandelt.

Die Differenzen überschreiten trotz der vielen Korrekturen nur in der Nähe des Dichtenmaximums um ein geringes den Wert von  $0,05\%$ . Die geringen übrig bleibenden systematischen Differenzen deuten darauf hin, daß eine Ausgleichung unserer Beobachtungen auf dem eingeschlagenen graphischen Wege noch nicht gänzlich erreicht ist. Doch könnte man mit Leichtigkeit die Kurve nachträglich auch so ziehen, daß diese Differenzen sämtlich Null werden. Diese Abänderung hätte aber gar keinen Zweck, da eine Genauigkeit von  $\pm 0,02\%$  (entsprechend der mittleren Abweichung unserer Beobachtungen von den Pickeringschen) mehr als ausreichend ist für die Verwendung der Tafel zur Ermittlung der Dichte und des Prozentgehaltes mit dem Aräometer.

Sehr wichtig für die Beurteilung der Dichte der „100%“ Säure ist ferner das Ergebnis, daß unsere Kurve auch noch jenseits  $97\frac{1}{4}\%$  mit der Pickeringschen bis zum Schluß ( $99,75\%$ ) übereinstimmt.

Das Dichtenmaximum liegt (absolut) bei  $97\frac{1}{4}\%$ .

Für die obige Vergleichung sind nicht die von Pickering für  $15^\circ$  angegebenen Werte genommen worden, da dieselben aus den Werten bei  $8^\circ$  und  $18^\circ$  erst durch Interpolation gewonnen sind. Sie sind mit unsern Werten von  $18^\circ$  auf  $15^\circ$  reduziert. Unsere Werte sind unabhängig von einander und streng ausgeglichen und befinden sich mit denen aller übrigen Beobachter, besonders Kremers, Marignac, Grotrian, in vollkommenem Einklang.

In der folgenden Zusammenstellung sind die beiderseitig gefundenen Ausdehnungen verglichen. Pickering hat sie (J. Chem. Soc. 57, p. 157), für die Temperaturen  $8^\circ$  ( $7,94^\circ_H$ ),  $18^\circ$  ( $17,89^\circ$ ),  $28^\circ$  ( $27,86^\circ$ ),  $38^\circ$  ( $37,84^\circ$ ) angegeben; daraus lassen sich die Ausdehnungen für volle  $10^\circ$  ( $H$ -Skale) leicht ableiten. Das Argument ist das mit dem Faktor 0,9974 multiplizierte  $p_2$ . Es war nötig, eine große Anzahl Druckfehler bei dieser Aufstellung zu verbessern.

---

<sup>1)</sup> Hierüber geben die Arbeiten Phil. Mag. (5) 21, 180, 1886 (Note on the calibration and standardizing of mercurial thermometers) sowie Phil. Mag. (5) 21, 330, 1886 (On delicate calorimetric thermometers) keine Auskunft.

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	Dichte s <sub>15,4</sub>	Einheit 0,00001 der Dichte															
		s <sub>18</sub> - s <sub>n</sub> (H-Skale)				s <sub>28</sub> - s <sub>18</sub>				s <sub>28</sub> - s <sub>28</sub>							
		P	Pkorr.	KNEK	J	P	Pkorr.	KNEK	J	P	Pkorr.	KNEK	J				
99,6	1,837	1033	1038	1043.	- 5.	998	1001	1011.	-10.	991.	993.	981	+12.				
99,2	1,839	1031	1036	1039	- 3	995	998	1009	-11	994	996	980.	+15.				
98,6	1,840	1027	1032	1033.	- 1.	995	998	1006.	- 8.	980	982	980	+ 2				
98,2	1,841	1026	1031	1030	+ 1	1001	1004	1005	- 1	969	971	980	- 9				
98,0	1,841	1026	1031	1028	+ 3	998	1001	1004	- 3	964	966	980	-14				
96,3	1,841	1023	1028	1023.	+ 4.	996	999	1003	- 4	968	970	986	-16				
92,8	1,832	1052	1057	1052.	+ 4.	1020	1023	1037.	-14.	1002	1004	1022.	-18.				
90,8	1,824	1069	1074	1076	- 2	1050	1053	1058	- 5	1024	1026	1046.	-20.				
88,8	1,813	1097	1102.	1094	+ 8.	1072	1075	1076.	- 1.	1043	1045	1059	-14				
86,8	1,799	1110	1115.	1105	+10.	1094	1097	1086.	+10.	1057	1059	1070	-11				
84,8	1,782	1101	1106.	1111.	- 5	1093	1096	1090	+ 6	1056	1058	1068.	-10				
82,8	1,763	1092.	1098	1097.	+ 0.	1075	1078	1074.	+ 3.	1030	1032	1053.	-21.				
80,8	1,741	1053	1058	1060.	- 2.	1041	1044	1038	+ 6	1007	1009	1019	-10				
78,8	1,719	1019	1024	1024.	- 0.	999	1002	1003.	- 1.	979	981	991.	-10.				
76,8	1,695	988	993	996	- 3	968	971	978.	- 7.	954	956	959.	- 3.				
74,9	1,673	973	978	977	+ 1	948	951	956	- 5	922	924	937	-13				
72,9	1,649	945.	950	958	- 8	932	935	937	- 2	906	908	917	- 9				
70,9	1,626	935	939.	941	- 1.	913	916	921	- 5	888	890	900	-10				
68,9	1,602	917.	922	925	- 3	899	902	904.	- 2.	874	875.	885.	-10				
66,9	1,579	903	907.	910	- 2.	883	885.	890.	- 5	860	861.	871.	-10				
64,9	1,557	886	890.	895	- 4.	870	872.	875.	- 3	843	844.	858.	-14.				
62,9	1,534	865	869.	880.	-10.	861	863.	863	+ 0.	825.	827	845.	-18				
60,9	1,512	843	847	865	-18	858	860.	848.	+12	810.	812	833	-21				
58,9	1,491	825	829	852	-23!	843	845.	834.	+11	803	804.	822	-17.				
56,9	1,469	815	819	837.	-17.	834	836.	823.	+13!	793	794.	808.	-14				
54,9	1,448	802	806	823.	-17.	820	822.	811.	+11	781	782.	797.	-15				
52,9	1,428	798.	802.	810.	- 8	802	804.	799.	+ 5	772.	774	787.	-13.				
50,9	1,408	787	791	798.	- 7.	792	794.	788.	+ 6	766	767.	777.	-10				
48,9	1,388	778	782	787.	- 5.	779	781.	780.	+ 1	757	758.	769.	-11				
46,9	1,369	770	774	778	- 4	771	773	770.	+ 2.	749	750.	761.	-11				
44,9	1,351	765.	769.	772	- 2.	762	764	763.	+ 0.	742	743.	754.	-11				
42,9	1,332	756.	760.	763.	- 3	757	759	756	+ 3	738	739.	749	- 9.				
40,9	1,314	751	755	755.	- 0.	749	751	750.	+ 0.	735	736.	744	- 7.				
38,9	1,297	745.	749	748.	+ 0.	745	747	744.	+ 2.	726	727.	739.	- 12				
36,9	1,279	739	742.	740.	+ 2	737	739	736.	+ 2.	720	721.	732.	-11				
34,9	1,263	732	735.	732.	+ 3	727	729	727.	+ 1.	714	715.	723.	- 8				
32,9	1,246	723	726.	721.	+ 5	717	719	718.	+ 0.	704	705.	712.	- 7				
30,9	1,229	714	717.	711	+ 6.	703	705	706	- 1	694	695.	700.	- 5				
28,9	1,213	698	701.	696	+ 5.	689	691	691	0	684	685.	685	+ 0.				
26,9	1,197	681	684.	677	+ 7.	672	674	672	+ 2	666	667.	668	- 0.				
25	1,182	657	660.	653	+ 7.	650	652	652	0	649	650	651	- 1				
23	1,166	630	633	626	+ 7	627	629	629	0	632	633	630	+ 3				
21	1,150	603	606	597	+ 9	602	604	603	+ 1	612	613	610	+ 3				
19	1,135	569	572	564	+ 8												
17	1,119	533	535.	528	+ 7.												
15	1,105	494	496.	490	+ 6.												
13	1,090	455	457.	449	+ 8												
11	1,075	409	411	405	+ 6												
9	1,061	364	366	359	+ 7												
7	1,047	315	316.	309	+ 7.												
4,5	1,030	247	248	243	+ 5												
2,8	1,018	205	206	195	+11												
2,2	1,014	187	188	181	+ 7												
1,6	1,010	170	171	167	+ 4												
0,8	1,005	147	147.	147.	0												
0,4	1,002	135	135.	137	- 1.												
						- 161				- 91.				- 429			
						+164.				+102				+ 36			
Mittlere						+3. : 56				+10. : 43				-393 : 43			
Abweichung						+ 0				+ 0				- 9			
						± 6				± 4				±10			

In der obigen Zusammenstellung sind unter P die von Pickering gefundenen Werte eingetragen, auf eine Differenz von  $10,00^\circ$  umgerechnet an Stelle der tatsächlich nur beobachteten Differenz von  $9,95$ ,  $9,97$  und  $9,98^\circ$ . Unter P korr. stehen die um  $10 s \cdot \delta_t$  vermehrten Werte. Die Glasausdehnung hat Pickering errechnet aus den Wasserwerten bei den Temperaturen  $8$ ,  $18$ ,  $28$  und  $38^\circ$  nach Kopp. Diese Werte sind mit denen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zusammengestellt und zeigen eine systematische Differenz, die durch Annahme einer anderen Glasausdehnung bei Kopp verschwindet. Die Änderung der Glasausdehnung  $\delta_t$  ist für  $1^\circ = 0,000003$ . Die Pickering'schen Dichtenwerte erscheinen daher unseren Werten gegenüber für jeden Grad um  $s \cdot \delta_t$  zu klein.

$t_{Hg}$	$t_H$	Wasserdichte nach Kopp-Pickering <sup>1)</sup>	Wasserdichte der P. T. R.	Differenz	$0,000003 (t-4^\circ)$
$7,978^\circ$	$7,921^\circ$	0,99989	0,99988	+ 1	+ 1
17,925	17,816	0,99869 <sub>5</sub>	0,99865 <sub>5</sub>	+ 4	+ 4
28,064	27,922	0,99635	0,99628	+ 7	+ 7
38,203	38,047	0,99307	0,99297 <sub>5</sub>	+ 9.	+ 10

Die Abweichungen sind im Mittel kleiner als  $0,0001$  und bestätigen damit wiederum die Zuverlässigkeit unserer Tafel 8. Einzelne größere Abweichungen, welche bis zu  $0,0002_5$  ansteigen, fallen hierfür nicht ins Gewicht. Auffallend ist nur, daß die beiden Reihen  $8-18^\circ$  und  $18-28^\circ$  wesentlich größere Werte, die Reihe bei der höchsten Temperatur wesentlich kleinere Werte als unsere aufweisen. Es scheint hier ein methodischer Fehler durch die Art und Weise der Pyknometerbeobachtungen aufzutreten. Pickering gibt an, daß in seinen Beobachtungen die Temperatur auf  $0,004^\circ$  konstant gehalten und immer auf denselben Punkt eingestellt wurde. Tatsächlich ist es aber kaum möglich, die im Innern eines Pyknometers befindliche Flüssigkeit mit einem äußeren Bade bis zu Bruchteilen eines hundertstel Grades auf gleiche Temperatur zu bringen. Da Pickering die Temperatur der Pyknometerflüssigkeit nicht gemessen hat, so kann bei der einen Reihe die Temperatur systematisch zu niedrig, bei der anderen zu hoch angegeben sein. Jedenfalls ist eine Genauigkeit der Dichtebestimmungen über  $0,00005$  nicht erreicht worden. Für praktische Zwecke kommt auch eine höhere Genauigkeit gar nicht in Frage.

Die oben besprochenen Resultate Pickering's für  $18^\circ$  hat **H. Richmond**<sup>2)</sup> verwendet, um eine Dichtentafel für technische Zwecke herzustellen, umfassend die Prozente  $90-100$ . Diese Tafel ist natürlich ebenso, wie diejenige

1) J. Chem. Soc. **57**, 71, 1890.

2) J. Soc. Chem. Industr. **9**, 479, 1890.



Pickerings, als eine relative anzusehen. Ein Vergleich mit unseren Werten erübrigt sich, da es sich um keine Originalbeobachtungen handelt.

**Richmond**<sup>1)</sup> hat aber, veranlaßt durch die großen Abweichungen zwischen den verschiedenen Beobachtungen an hochkonzentrierten Säuren, selbst noch einige Versuche angestellt. 250 g einer 96,64 % Lösung ( $H_2SO_4$  als festes  $(NH_4)_2SO_4$  bestimmt) wurden mit gewogenen Quantitäten Wasser verdünnt. Die im Pyknometer ausgeführten Dichtebestimmungen sind auf  $\pm 0,0002$  genau. Die analytische Methode ist zwar ungenau. Der Dichte  $s_{15/15} = 1,8429$  entspricht aber, bezogen auf das  $H$ -Thermometer,  $s_{15/15} = 1,8428$  oder 96,60 %. Wir hätten also die Prozentzahlen darnach nur um einen unerheblichen Betrag zu verändern:

% $H_2SO_4$ $p$	$p$ korr.	$p_1 =$ $p \cdot 0,998$	$s_{15/15}$ (Hg)	$s_{15/15}$ (H)	% $H_2SO_4$ Tafel 2 $p_2$	$\Delta$ $\frac{p_1 - p_2}{p_2}$ %
91,76	91,71	91,58	1,8289	1,8288	91,52	+ 0,06
92,03	91,98	91,85	1,8303	1,8302	91,84	+ 0,01
92,88	92,83	92,69	1,8334	1,8333	92,62	+ 0,07
93,48	93,45	93,29	1,8358	1,8357	93,30	- 0,01
94,92	94,87	94,73	1,8399 <sub>5</sub>	1,8398 <sub>5</sub>	94,75	- 0,02
96,64	96,58	96,45	1,8429	1,8428	96,60	- 0,15

Um also die beiderseitigen Werte zur Deckung zu bringen, ist es notwendig, die Prozente mit einem kleineren Faktor, 0,9980 statt 0,9994, zu multiplizieren. Woher diese Notwendigkeit kommt, ist nicht zu entscheiden, da Einzelheiten über die Versuche nicht mitgeteilt sind. Wahrscheinlich ist in der Berechnung der Verdünnung ein prinzipieller Fehler vorgekommen.

**A. Marshall**<sup>2)</sup> hat ebenfalls die Pickeringschen Zahlen verwendet zur Aufstellung einer für den technischen Betrieb geeigneten Tafel für die Prozente zwischen 68 und 84 %.

Die Werte sind wiederum nur relative. Daher ist eine Umrechnung erforderlich (Faktor 0,9974). Die Tafel ist für aräometrische Zwecke eingerichtet und soll auch nur deswegen hier mit unseren Beobachtungen verglichen werden, obwohl sie keine Originalzahlen enthält. In dem betreffenden Intervall läßt sich  $p$  als einfache Funktion der Temperatur und der Dichte darstellen:

$$p = s_{t/t} (85,87 + 0,05 t - 0,0004 t^2) - 69,82.$$

Eine Reduktion auf  $H$ -Skale erübrigt sich, da Angaben aus dem Jahre 1899 bereits auf  $H$ -Skale bezogen sein müssen.

<sup>1)</sup> Chem. News 69, 236, 1894.

<sup>2)</sup> J. Soc. Chem. Industr. 18, 6, 1899.

$s_{15}^{15}$	$\% H_2SO_4$ $p$	$\% H_2SO_4$ Tafel 2 $p_1$	$p_2 = 0,9974 p$	$p_1 - p_2$ in 0,01 %
1,600	68,72	68,58	68,54	+ 4
5	69,15	69,01	68,97	+ 4
1,610	69,58	69,44	69,40	+ 4
5	70,01	69,87	69,83	+ 4
1,620	70,43	70,30	70,25	+ 5
5	70,86	70,73	70,68	+ 5
1,630	71,28	71,15	71,09	+ 6
5	71,71	71,58	71,52	+ 6
1,640	72,13	72,00	71,94	+ 6
5	72,56	72,43	72,37	+ 6
1,650	72,98	72,85	72,79	+ 6
5	73,41	73,27	73,22	+ 5
1,660	73,83	73,70	73,64	+ 6
5	74,25	74,12	74,06	+ 6
1,670	74,68	74,54	74,49	+ 5
5	75,10	74,96	74,91	+ 5
1,680	75,52	75,38	75,32	+ 6
5	75,95	75,80	75,75	+ 5
1,690	76,38	76,23	76,18	+ 5
5	76,81	76,66	76,61	+ 5
1,700	77,24	77,08	77,04	+ 4
5	77,67	77,50	77,47	+ 3
1,710	78,10	77,93	77,90	+ 3
5	78,53	78,36	78,33	+ 3
1,720	78,97	78,79	78,77	+ 2
5	79,40	79,22	79,19	+ 3
1,730	79,83	79,66	79,62	+ 4
5	80,27	80,10	80,06	+ 4
1,740	80,73	80,55	80,52	+ 3
5	81,19	81,00	80,98	+ 2
1,750	81,64	81,45	81,43	+ 2
5	82,11	81,91	81,90	+ 1
1,760	82,60	82,38	82,39	- 1
5	83,09	82,86	82,87	- 1
1,770	83,58	83,35	83,36	- 1
5	84,07	83,85	83,85	$\pm 0$

F. Kohlrausch und W. Hallwachs<sup>1)</sup> haben mehrere Beobachtungsreihen über die Dichte verdünnter Schwefelsäurelösungen veröffentlicht, um die

- 1) a) W. Hallwachs: Über Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen, Wied. Ann. 53, 1, 1894.  
 b) F. Kohlrausch und W. Hallwachs: Über Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen, Wied. Ann. 53, 14, 1894.  
 c) F. Kohlrausch: Dichtebestimmungen in äußerst verdünnten Lösungen, Wied. Ann. 56, 185, 1895.

Anderung des Molekularvolumens der gelösten Substanz mit der Konzentration zu ermitteln. Die Dichte wurde hydrostatisch gemessen, die Konzentration durch Verdünnung einer ihrem Gehalt nach bekannten Lösung. Die Prozentzahlen sind also nur als relativ genau anzusehen. Bei der Vergleichung mit unseren Zahlen ist die Umrechnung der in g-Molen auf 1 Liter gegebenen Konzentrationen auf Prozentzahlen nach Tafel 6 erfolgt. In der Hallwachsschen Reihe a) ist nur das Molekularvolumen  $\varphi$  und die Molenverdünnung  $v$  gegeben. Die Rückwärtsberechnung der Dichte und des Prozentgehalts geschah nach folgenden Formeln:

$$1) s = s_0 - \frac{\varphi s_0}{1000 v} + \frac{A}{1000 v}$$

$$2) p = \frac{A}{10 s v}$$

Hierbei bedeutet  $A$  das Äquivalentgewicht = 49,03,  $s_0$  die Dichte des Wassers bei der Temperatur  $t$ . Es ist angenommen, daß die Temperatur ausgedrückt ist in Graden der internationalen (Wasserstoff-) Skale.

a) Hallwachs:

1) Ausgangslösung  $m_{18} = 0,986$ ,  $p = 4,69\%$

$s_{18,4} = 1,0300$ , reduziert nach Tafel 8:  $s_{15,4} = 1,03085$ ,  $p_1 = 4,66\%$ ;  $p - p_1 = 0,03\%$ .

2) Weitere Bestimmungen.

$v$	$\varphi$ für 13,0°	$p$ ber. %	$s_{13,4}$	nach Tafel 8 $s_{15,4}$	zugehöriger %-Gehalt Tafel 1 $p_1$	$p - p_1$ %
2,028	15,86	2,380	1,01576	1,01535	2,359	+ 0,021
2,704	15,50	1,792	1,01181	1,01142	1,777	+ 15
4,056	14,98	1,199	1,00780	1,00744	1,194	+ 5
64,9	10,20	0,063	0,99989	0,99961	0,069	- 6
97,4	9,36	0,049	0,99981	0,99953	0,057	- 8

b) Kohlrausch und Hallwachs:

1) Ausdehnungsbestimmungen.

Folgende Vergleichungstabelle läßt sich für den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_t$  (für 1°) für die mittlere Temperatur  $t$  und den Molengehalt  $m$  aufstellen:

$m$	%	$t$	K	KNEK	$t$	K	KNEK	$t$	K	KNEK
0,030	0,15	18°	184	190	19°	199	200			
0,099	0,48	16°	182	180	17°	187	190	18½°	203	205
0,475	2,30	16½°	228	225	17°	230	230	18°	240	240

Einheit 0,00001.

Die Übereinstimmung ist also sehr gut, die Abweichungen sind kleiner als 0,00001 der Dichte.

2) Dichtebestimmungen.

<i>m</i>	% $H_2SO_4$ <i>p</i> ‰	<i>t</i>	$s_{t,t}$	$s_{t/4}$ berechnet	$s_{15/4}$ berechnet (Tafel 8)	zugehöriger ‰-Gehalt <i>p</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> - <i>p</i> <sub>1</sub> ‰
0,0101	0,050	17,40 °	1,00040	0,99913	0,99953	0,057	- 0,007
0,0151	0,074		1,00059	0,99932	0,99972.	0,085	- 11
0,0201.	0,099		1,00077	0,99950	0,99990.	0,111	- 12
0,0301.	0,147.		1,00112.	0,99985.	1,00026.	0,162	- 15
0,0101	0,050	18,05 °	1,00040	0,99901	0,99953	0,057	- 0,007
0,0200.	0,099		1,00077	0,99938	0,99990.	0,111	- 12
0,0300	0,146		1,00112	0,99973	1,00026	0,161	- 15
0,0104	0,051	13,01 °	1,00041	0,99981	0,99953	0,057	- 0,006
0,0155	0,076		1,00060	1,00000	0,99972	0,084	- 8
0,0498	0,246	18,05 °	1,00181	1,00042	1,00096	0,261	- 0,015
0,0986	0,480		1,00346	1,00207	1,00263	0,499	- 19
0,1466	0,711		1,00504.	1,00364.	1,00422	0,726	- 15
0,1935	0,938		1,00658	1,00518	1,00578	0,952	- 14
0,2894	1,41		1,00969	1,00829	1,00893	1,412	- 2
0,4747	2,29.		1,01562	1,01421	1,01491	2,294	+ 1
0,1265	0,62	13,01 °	1,00444	1,00384	1,00352	0,626	- 0,006
0,2515	1,22.		1,00856.	1,00796	1,00760	1,217	+ 8
0,3767	1,83		1,01264	1,01203	1,01164	1,809	+ 21
0,5050	2,41.		1,01676	1,01615	1,01574	2,416	- 1
0,498	2,405	18,05 °	1,01634	1,01497	1,01566	2,405	± 0,000
4,980 <sup>1)</sup>	21,21	18,05 °	1,15234	1,15074	1,15288	21,32	- 0,11

c) Kohlrausch:

<i>m</i>	‰ <i>p</i>	<i>t</i>	$s_{t,t}$	$s_{t/4}$	$s_{15/4}$	‰ <i>p</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> - <i>p</i> <sub>1</sub> ‰
0,0100	0,049	5,96°	1,00041.	1,00038.	0,99953	0,057	- 0,008
0,0300.	0,147		1,00118.	1,00115.	1,00027.	0,164	- 17
0,0499.	0,245		1,00191.	1,00188.	1,00097.	0,263	- 18
0,0991	0,484		1,00377	1,00374	1,00277	0,518	- 34
1,002	4,76	6,02°	1,03356	1,03353	1,03147	4,751	+ 0,009
5,009 <sup>1)</sup>	21,31 <sup>2)</sup>		1,15760	1,15757	1,15217	21,27	+ 0,04

Die Abweichungen von unseren Werten liegen, wie bei den Beobachtungen von Kremers, Perkin und Pickering, unterhalb 0,05 ‰.

1) Ausgangslösung, direkt titriert.

2) 21,22 falls die Dichte der Flüssigkeit bei 6° zugrunde gelegt wird.

**Verzeichnis der Veröffentlichungen**  
über die  
**physikalischen Eigenschaften und die Konstitution der Schwefelsäure**  
**in Verbindung mit der Hydrattheorie der Lösungen.**

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
R. Abegg	Wied. Ann. <b>64</b> . 686	1898	Über die in verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehung zu den Theorien der Lösungen.
R. Abegg u. Bodländer	ZS. anorg. Chem. <b>20</b> . 453	1899	Die Elektroaffinität, ein neues System der chemischen Affinität.
M. Altschul	ZS. gesamte Kälteindustrie <b>4</b> . 11 (Mitteilung aus dem Institut. Pictet)	1897	Die Gefrierpunkte verschiedener Mischungen aus Schwefelsäure und Wasser.
Th. Andrews	Ann. Chim. Phys. (3) <b>4</b> . 316	1842	Sur la chaleur développée pendant la combinaison des acides avec les bases.
J. P. d'Arcet	Ann. Chim. Phys. (2) <b>1</b> . 198	1816	Table servant de complément à celle de Mr. Vauquelin pour faciliter l'évaluation de l'acide sulfurique étendu d'eau et réduit à divers degrés de l'aréomètre.
H. E. Armstrong	Proc. Roy. Soc. Lond. <b>40</b> . 268 Chem. News <b>53</b> . 229. 241. 253	1886	Electrolytic conduction in relation to molecular composition; being an attempt to apply a theory of residual affinity.
H. E. Armstrong	J. Chem. Soc. <b>53</b> . 125	1888	Note on electrolytic conduction and on evidence of a change in the constitution of water.
Sv. Arrhenius	Phil. Mag. (5) <b>28</b> . 30	1889	Electrolytic dissociation versus hydration.
E. Aston und W. Ramsay.	J. Chem. Soc. <b>65</b> . 167	1894	The molecular formula of some liquids as determined by their molecular surface energy.
J. Barnes	Trans. Royal Soc. Canada (Sect III, Ser. 2) <b>6</b> . 37	1900	On the depression of the freezing point in solutions containing hydrochloric and sulfuric acid.
J. Barnes	Trans. Nova Scot. Acad. <b>10</b> . 129	1899	On the calculation of the conductivity of aqueous solutions containing hydrochloric and sulfuric acid.
J. Barnes	Neub. Electrochem. ZS. <b>7</b> . 195	1900	
J. Barnes	ZS. phys. Chem. <b>42</b> . 508 Sect. III) <b>6</b> . 37	1903	(Über die Depression des Gefrierpunktes in Lösungen, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten).

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
P. Bary	C. R. <b>118</b> . 71	1894	Sur la composition des solutions aqueuses de sels d'après les indices de réfraction.
M. Berthelot	C. R. <b>77</b> . 24	1873	Sur la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide. Nouvelle expression thermique des réactions.
M. Berthelot	Ann. Chim. Phys. (4) <b>30</b> . 442	1873	Sur le bisulfate de potasse anhydre et sur la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique anhydre.
M. Berthelot	C. R. <b>78</b> . 716. 769	1874	Sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.
M. Berthelot	Ann. Chim. Phys. (5) <b>4</b> . 460	1875	Dissolution des acides et des alcalis. Remarques sur les hydrates définis formés par les acides.
M. Berthelot	Ann. Chim. Phys. (5) <b>4</b> . 488	1875	Sur la constitution des hydracides dissous.
M. Berthelot	Ann. Chim. Phys. (5) <b>4</b> . 541	1875	Sur la constitution des dissolutions alcalines.
W. Biltz	ZS. phys. Chem. <b>40</b> . 185	1902	Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser.
A. Bineau	Ann. Chim. Phys. (3) <b>24</b> . 337	1848	Des combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau.
A. Bineau	Ann. Chim. Phys. (3) <b>26</b> . 123	1849	Note additionnelle au mémoire sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau.
A. Bineau	Dingl. Polyt. J. <b>111</b> . 207	1849	Über die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser (Auszug).
A. Bineau	J. prakt. Chem. <b>46</b> . 98	1849	Die Verbindungen der Schwefelsäure und des Wassers (Auszug).
A. Bineau	Lieb. Ann. <b>68</b> . 248	1848	Spezifisches Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure (Auszug).
A. Bineau	Lieb. Ann. <b>72</b> . 227	1849	Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser (Auszug).
E. W. Biron	J. Russ. Phys. Chem. Ges. <b>31</b> . 171	1899	(Sur la chaleur spécifique des dissolutions de l'acide sulfurique).
E. W. Biron	J. Russ. Phys. Chem. Ges. <b>31</b> . 517	1899	(Sur les hydrates de l'acide sulfurique).
W. Bode	ZS. angew. Chem. <b>2</b> . 224	1889	Die spezifische Wärme von Schwefelsäure.
E. Bourgoin	Bull. Soc. Chim. (2) <b>12</b> . 433	1869	Méthode physique propre à déterminer les groupements moléculaires, qui sont décomposés par le courant électrique. Application à la recherche des hydrates en dissolution dans l'eau.
E. Bouty	C. R. <b>99</b> . 30 Ann. Chim. Phys. (6) <b>3</b> . 433—500	1884 1884	Sur la conductibilité électrique des dissolutions aqueuses très étendues.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
E. Bouty	C. R. <b>108</b> . 393	1889	Sur la conductibilité et le mode d'électrolyse des dissolutions concentrées d'acide sulfurique.
H. L. Buff	Lieb. Ann. Suppl. Bd. <b>4</b> . 129 (151)	1886	Über eine Beziehung des Gesetzes der multiplen Proportionen zu dem spez. Volumen (rauchende Schwefelsäure).
V. J. Chambers u. J. C. Frazer	Amer. Chem. J. <b>23</b> . 512	1900	On a minimum in the molecular lowering of the freezing point.
Chapman u. Messel	J. Soc. Chem. Industr. <b>4</b> . 520. 573	1885	Manufacture of anhydrous sulphuric acid.
Chapman u. Messel	J. Soc. Chem. Industr. <b>4</b> . 521.	1885	Mode of analysing specimens of sulphuric anhydride.
C. Charpy	Ann. Chim. Phys. (6) <b>29</b> . 5	1893	Recherches sur les solutions salines
G. Ciamician	ZS. phys. Chem. <b>6</b> . 405	1890	Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissoziation.
L. C. de Coppet	Bull. Soc. Vaudoise <b>29</b> . 1 Ann. Chim. Phys. (7) <b>3</b> . 246	1893 1894	Sur un des procédés employés par Despretz pour déterminer la température du maximum de densité de l'eau et sur la température du maximum de densité de quelques solutions aqueuses.
H. Crompton	J. Chem. Soc. <b>53</b> . 116	1888	An extension of Mendeléeffs theory of solution to the discussion of the electrical conductivity of aqueous solutions.
J. Dalton	(Manchester) Teil <b>2</b> . 404 (übersetzt von Fr. Wolff)	1810 1812	A new system of chemical philosophy. Ein neues System des chemischen Teils der Naturwissenschaften.
Ch. E. Delezenne	Recueil de la Société d'Amateurs des Sciences, de l'Agriculture et de l'Art; Lille <b>3</b> . 1 (für 1823/4)	1826	Sur les mélanges ou combinaisons de l'eau avec l'alcool et l'acide sulfurique.
C. M. Despretz	Ann. Chim. Phys. (2) <b>70</b> . 49	1839	Recherches sur le maximum de densité de l'eau pure et des dissolutions aqueuses.
C. Dieterici	Wied. Ann. <b>62</b> . 616	1897	Über die Dampfdrucke verdünnter wässriger Lösungen bei 0°.
C. Dieterici	Wied. Ann. <b>67</b> . 859	1899	Über die Dampfdrucke verdünnter wässriger Lösungen bei 0°.
W. Dittmar	ZS. für Chemie <b>13</b> . 1	1870	Über die Dissoziation der flüssigen Schwefelsäure.
K. Drucker	ZS. phys. Chem. <b>38</b> . 602	1901	Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte.
A. Dumas	Ann. Chim. Phys. (3) <b>8</b> . 189	1843	Recherches sur la composition de l'eau.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
H. v. Euler	Wied. Ann. <b>63</b> . 273	1897	Über die Beweglichkeit von nicht dissoziierten und dissoziierten Molekülen.
H. v. Euler	ZS. phys. Chem. <b>25</b> . 541	1898	Über die innere Reibung elektrolytischer Ladungen.
H. v. Euler	ZS. phys. Chem. <b>32</b> . 348	1900	Über Katalyse durch Neutralsalze.
P. Favre und J. Silbermann	Ann. Chim. Phys. (3) <b>37</b> . 418	1853	Recherches sur les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques et moléculaires
P. Favre u. Ch. du Quillard	C. R. <b>50</b> . 1150	1860	Recherches sur l'affinité chimique.
F. Flawitzky	(Kasan) Fortschr. Phys. <b>1895</b> , <b>1</b> . 445	1894	(Die Hydrattheorie der Lösungen.)
C. Forch	Wied. Ann. <b>55</b> . 100	1895	Experimentaluntersuchungen über die Wärmeausdehnung wässeriger Lösungen.
J. Forchheimer	ZS. phys. Chem. <b>34</b> . 20	1900	Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Salz- und Säurelösungen.
L. J. Gay-Lussac	Ann. Chim. Phys. (2) <b>39</b> . 337	1828	Essai des potasses du commerce.
G. Th. Gerlach	(Freiberg)	1859	Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen.
J. H. Gladstone	Philosophical Transactions <b>160</b> . 9	1870	On the refraction - equivalents of the elements.
J. H. Gladstone u. W. Hibbert	J. Chem. Soc. <b>67</b> . 831	1895	The molecular refractions of dissolved salts and acids.
O. Grotrian	Pogg. Ann. <b>151</b> . 378	1874	Über das galvanische Leitvermögen der Schwefel- und Salzsäure in seiner Abhängigkeit von der Temperatur.
O. Grotrian	Pogg. Ann. <b>160</b> . 238	1877	Weitere Mitteilung über den Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem galvanischen Leitvermögen verschiedener Flüssigkeiten.
O. Grotrian	Wied. Ann. <b>8</b> . 529	1879	Analogien zwischen der Fluidität und dem galvanischen Leitvermögen.
Fr. Guthrie und C. V. Boys	Phil. Mag. (5) <b>10</b> . 328	1880	Conductivity of liquids.
H. Hager	(Leipzig)	1876	Manuale pharmaceuticum seu promptuarium (Editio quarta).
W. Hallwachs	Wied. Ann. <b>53</b> . 1	1894	Über Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen.
H. Hammerl	Szber. Wien. Akad. (II) <b>72</b> . 11	1876	Über die latente Schmelzwärme des Bihydrates der Schwefelsäure.



Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
A. Handl und A. Weiss	Szber. Wien. Akad. (2) <b>30.</b> 389	1858	Untersuchungen über den Zusammenhang in den Änderungen der Dichte und Brechungsexponenten in Gemischen von Flüssigkeiten und Verbindungen von Gasen.
A. Hantsch und F. Seebald	ZS. phys. Chem. <b>30.</b> 258	1899	Über den Zustand wässriger Ammoniak- und Aminlösungen.
E. H. Hayes	Phil. Mag. (5) <b>32.</b> 99	1891	A consideration of some of the objections raised by Mr. Lupton to Mr. Pickering's methods of reducing experimental results.
R. v. Helmholtz	Wied. Ann. <b>27.</b> 532	1886	Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen.
S. Henrichsen	Forhdl. Christiania (Fortschr. Physik <b>2.</b> 571. 1882)	1878	Om svovlsyrens galvaniske Ledningserne og dennes afhaengighed at temperature.
A. Heritsch	Verhdl. Phys. Abt. Kais. Gesell. Freunde der Naturw. Moskau(1) <b>3.</b> 18; Fortschr. Physik <b>1.</b> 459	1890	(Über die Kontraktion bei der Bildung von wässrigen Schwefelsäurelösungen).
W. Hillmayr	Szber. Wien. Akad. (IIa) <b>106.</b> 5	1897	Über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäure.
V. A. Jacquelin	Ann. Chim. Phys. (3) <b>30.</b> 343	1850	Observations diverses sur les hydrates d'acide sulfurique.
G. St. Johnson	Chem. News <b>68.</b> 211	1893	On a source of error in evaporating over sulphuric acid.
H. C. Jones	ZS. phys. Chem. <b>12.</b> 629	1893	Über die Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkali-Salze und organischen Verbindungen.
H. C. Jones	ZS. phys. Chem. <b>13.</b> 419	1894	Über die Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser in Gegenwart von Essigsäure.
H. C. Jones und Chambers	Amer. Chem. J. <b>23.</b> 89	1900	On some abnormal freezing points lowering, produced by chlorides and bromides of the alkaline earths.
H. C. Jones und F. Getman	Amer. Chem. J. <b>27.</b> 433	1902	On a minimum in the molecular lowering of the freezing point.
G. Kirchhoff	Pogg. Ann. <b>104.</b> 612	1858	Über die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure.
R. Kirwan	Phil. Transact. (übersetzt von Dr. Crell Berlin, Stettin)	1781/3 1783	(Versuche und Beobachtungen über die spezifische Schwere und Anziehungskraft verschiedener Salzarten.)
R. Kirwan	Phil. Trans. Roy. Soc. Ireland <b>4</b> Crell's J. <b>1.</b> 56, 113	1793  1793	(Über die Stärke der Säuren und das Verhältnis der Bestandteile in Neutralsalzen.)

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
R. Kirwan	Phil. Trans. Roy. Soc. Ireland Nicholson J. <b>3</b> . 211 Gilbert Ann. <b>11</b> . 266	1802	(Bestimmung des Anteils an wahrer Säure in den drei älteren mineralischen Säuren und ihren Neutralteilen.)
R. Knietsch	Ber. Chem. Ges. <b>34</b> . 4069	1901	Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren.
J. Koechlin u. Gerber	Mondes <b>55</b> . 481	1881	Sur la dissolution de l'acide sulfurique.
G. A. König	Chem. News <b>63</b> . 151	1891	Is sulphuric hydrate volatile at the ordinary temperature of the air?
F. Kohlrausch u. W. A. Nippoldt	Pogg. Ann. <b>138</b> . 280, 370	1869	Über die Gültigkeit der Ohmschen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternierende Ströme.
F. Kohlrausch	Pogg. Ann. <b>159</b> . 233	1876	Das elektrische Leitvermögen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, der Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Wein- und Essigsäure in wässrigen Lösungen.
F. Kohlrausch	Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. <b>8</b> . 675	1878	Über das Dichtemaximum einer Mischung von Schwefelsäure und Wasser.
F. Kohlrausch	Wied. Ann. <b>26</b> . 161	1885	Über das Leitvermögen einiger Elektrolyte in äußerst verdünnten wässrigen Lösungen.
F. Kohlrausch u. W. Hallwachs	Wied. Ann. <b>53</b> . 14	1894	Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen.
F. Kohlrausch	Wied. Ann. <b>56</b> . 185	1895	Dichtebestimmungen an äußerst verdünnten Lösungen.
W. Kohlrausch	Wied. Ann. <b>17</b> . 69	1882	Das elektrische Leitvermögen der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die Dichtigkeit der konzentrierten Schwefelsäure.
O. Kolb	(Thèse, Lille)	1865	Etudes sur les changements des volumes qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et d'eau.
O. Kolb	Bull. Soc. Mulhouse <b>42</b> . 209	1872	Mémoire sur la 37 <sup>me</sup> question du programme des prix de la Société Industrielle de Mulhouse.
	Dingl. Polyt. J. <b>209</b> . 268 (Auszug)	1873	Untersuchungen über den Säuregehalt der wässrigen Schwefelsäure bei verschiedenem spezifischen Gewicht.
H. Kopp	(Frankfurt a. M.)	1841	Über die Modifikation der mittleren Eigenschaft oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf ihre Bestandteile.
H. Kopp	Lieb. Ann. <b>93</b> . 129	1855	Über die Volumenänderung einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
F. L. Kortright	J. of Phys. Chem. <b>3</b> . 328	1899	The deliquescence of potassium nitrate, sodium nitrate and ammonium nitrate.
P. Kremers	Pogg. Ann. <b>114</b> . 41 " " <b>120</b> . 493	1861 1863	Über die Änderungen, welche die Modifikation des mittleren Volumens durch Änderung der Temperatur erleidet.
J. Kunz	ZS. phys. Chem. <b>42</b> . 591 (Inaug. Diss. Zürich)	1902	Über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur unter 0°.
J. van Laar	ZS. phys. Chem. <b>10</b> . 248	1892	Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissoziation.
Chr. Langberg	Pogg. Ann. <b>60</b> . 56	1843	Das spezifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenen Graden der Verdünnung.
M. Leblanc	ZS. phys. Chem. <b>4</b> . 553	1889	Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissoziation.
R. Lespieau	Bull. Soc. Chim. (3) <b>11</b> . 71	1894	Cryoscopie de l'hydrate $H_2SO_4 + H_2O$ .
F. A. Lidbury	ZS. phys. Chem. <b>39</b> . 453	1902	Über das Schmelzen dissoziierender Verbindungen.
C. E. Linebarger	J. Amer. Chem. Soc. <b>22</b> . 5	1900	The surface tension of mixtures of sulphuric acid and water.
E. H. Loomis	Wied. Ann. <b>60</b> . 547	1897	Über das spezifische Gewicht und das elektrische Leitvermögen von Normallösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd, von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure.
G. Lunge	Ber. Chem. Ges. <b>11</b> . 370	1878	Über die Siedepunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration.
G. Lunge	Ber. Chem. Ges. <b>14</b> . 2649	1881	Über die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration.
G. Lunge u. P. Naef	Chem. Industrie <b>6</b> . 37	1883	Über das Volumengewicht der höchst konzentrierten Schwefelsäure.
G. Lunge	Chem. Industrie <b>6</b> . 129	1883	Über das Volumengewicht der konzentrierten Schwefelsäure und deren Selengehalt.
G. Lunge	Ber. Chem. Ges. <b>17</b> . 1748, 2711.	1884	Über das Volumengewicht des normalen Schwefelsäurehydrates.
G. Lunge	(Berlin) 2. Aufl. " 3. Aufl.	1892 1902	Taschenbuch für Sodafabrikation.
G. Lunge	(Braunschweig) 2. Aufl.	1893	Handbuch der Sodaindustrie; Band I: Schwefelsäureindustrie.
G. Lunge u. M. Isler	ZS. angew. Chem. <b>3</b> . 129	1890	Neue Bestimmungen des spezifischen Gewichts von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
G. Lunge	ZS. angew. Chem. <b>3</b> . 569; J. Soc. Chem. Industr. <b>9</b> . 1017	1890	Neue Verbesserungen der analytischen Methoden für die Schwefelsäure- und Sodafabrikation. 4) Schwefelsäuretabellen.
G. Lunge	Chem. News <b>65</b> . 13. 85	1892	The density of sulphuric acid solution.
S. Lupton	Phil. Mag. (5) <b>31</b> . 418	1891	On the reduction of the results of experiments with special reference to the hydrate theory of solution.
J. C. Mac Gregor	Trans. Royal Soc. Canada (Sect. III, Ser. 2) <b>6</b> . 3	1900	On the depression of the freezing point in aqueous solutions of electrolytes.
E. Maey	ZS. phys. Chem. <b>29</b> . 119	1898	Verbindungen des Li, Na, K in Quecksilber, bestimmt aus ihrem spezif. Volumen.
C. Marignac	Ann. Chim. Phys. (3) <b>39</b> . 184	1853	Recherches sur la congélation et l'ébullition des hydrates de l'acide sulfurique.
C. Marignac	Arch. Sciences Phys. Genève (2) <b>22</b> . 225	1853	
C. Marignac	J. prakt. Chem. <b>61</b> . 45	1854	Untersuchungen über den Erstarrungspunkt und Siedepunkt der Hydrate der Schwefelsäure.
C. Marignac	Arch. Sciences Phys. Genève (2) <b>39</b> . 217. 273	1870	Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations de quelques dissolutions.
C. Marignac	Lieb. Ann. Suppl. <b>8</b> . 335	1872	Über die spezif. Wärme, Dichte und Ausdehnung einiger Lösungen.
C. Marignac	Ann. Chim. Phys. (5) <b>8</b> . 410	1876	Sur les chaleurs spécifiques des solutions salines.
C. Marignac	Arch. Sciences Phys. Genève (2) <b>58</b> . 228	1877	Remarques sur le mémoire de R. Weber [Pogg. Ann. 159, siehe unter Weber].
A. Marshall	J. Soc. Chem. Industr. <b>18</b> . 4. 1091	1899	The preparation of standard solutions of sulphuric acid.
A. Marshall	J. Soc. Chem. Industr. <b>21</b> . 1508 <b>21</b> . 1511	1902	The influence of impurities on the specific gravity of sulphuric acid.
A. Marshall		1902	The determination of the strength of sulphuric acid.
J. Maumené	J. Pharm. et Chim. (4) <b>22</b> . 431	1877	(Changement de constitution de l'acide sulfurique).
P. T. Meissner	(Wien) Teil I S. 67, Teil II S. 19	1816	Die Aräometrie in ihrer Anwendung auf Chemie und Technik.
D. Mendeléef	J. Russ. Phys. Chem. Ges. (I) <b>16</b> . 455 Ber. Chem. Ges. <b>17</b> Referat 302	1884	(Über die Dichte des normalen Schwefelsäurehydrates).
D. Mendeléef	Ber. Chem. Ges. <b>17</b> . 2536	1884	Über das spezif. Gewicht des Schwefelsäuremonohydrates.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
D. Mendeléef	Ber. Chem. Ges. <b>19</b> . 379	1886	Über die nach den Veränderungen des spezif. Gewichts beurteilten chemischen Assoziationen der Schwefelsäure mit Wasser.
D. Mendeléef	Ber. Chem. Ges. <b>19</b> . 400	1886	Über die Wärmetönung als Kennzeichen der Assoziation der Schwefelsäure und des Wassers.
D. Mendeléef	ZS. phys. Chem. <b>1</b> . 273	1887	Das spezif. Gewicht der Schwefelsäure-Lösungen.
D. Mendeléef	(Petersburg)	1887	(Etudes des dissolutions aqueuses) Teil III.
D. Mendeléef	(Petersburg) p. 87. 127. 922	1891	Grundlagen der Chemie.
Messel	J. Soc. Chem. Industr. <b>1</b> . 5	1882	On specific gravity tables.
W. Meyerhoffer	Ber. Chem. Ges. <b>26</b> . 2475	1893	Die Knicke der Hydrattheorie.
E. W. Morley	ZS. anal. Chem. <b>24</b> . 533	1884	Über die in einem mittelst Schwefelsäure getrockneten Gase noch enthaltene Feuchtigkeit.
E. W. Morley	Sillim. J. (3) <b>30</b> . 140 Chem. News <b>54</b> . 31	1885 1886	The amount of moisture, which sulphuric acid leaves in gases.
H. N. Morris	J. Soc. Chem. Industr. <b>17</b> . 435	1898	The vapours from heated sulphuric acid.
W. Müller-Erbach	Ber. Chem. Ges. <b>20</b> . 1152	1887	Über die Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von der Temperatur.
G. H. Muncke	Mém. Savants Etrang. Acad. Pétersb. <b>1</b> . 249	1828	Über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten durch die Wärme.
Sh. Muspratt (Br. Kerl u. F. Stohmann)	(Braunschweig) 4. Aufl., <b>6</b> . 159	1896	Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Encyclopädie der technischen Chemie.
W. Nernst	Gött. Nachr. <b>12</b> . 428	1892	Über die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Änderung der freien Energie.
W. Nernst	ZS. phys. Chem. <b>11</b> . 395	1893	Über die Beteiligung des Lösungsmittels an chemischen Reaktionen.
W. W. J. Nicol	Chem. News <b>54</b> . 53, 191	1886	On water of crystallisation in solution.
G. Odde	Rend. Acc. Linc. <b>10b</b> . 207 Gazz. Chim. Ital. <b>31b</b> 158	1901 1901	Sulle anidridi solforica e disolforica.
G. Odde	Bull. Soc. Chim. <b>25</b> . 897	1901	Sur les anhydrides sulfurique et disulfurique.
W. Ostwald	J. prakt. Chem. (NF) <b>16</b> . 385	1877	Volumenchemische Studien: 1. Über die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft.
W. Ostwald	J. prakt. Chem. (NF) <b>18</b> . 328	1878	2. Über Neutralisation.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
W. Ostwald	J. prakt. Chem. (NF) <b>22.</b> 305	1880	3. Über Massenwirkung des Wassers.
W. Ostwald	Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. <b>8.</b> 154, Wied. Ann. <b>2.</b> 429	1877	Volumenchemische Studien.
W. Ostwald	(Leipzig)	1893	Lehrbuch der physikalischen Chemie (Teil IIa, 801).
S. Parkes	(Tilloch's) Phil. Magaz. <b>40.</b> 161	1812	A new table of the quantities of acid in sulphuric acid of different densities, constructed for the use of manufactures; being the result of experiments made with the strongest sulphuric acid of commerce; the specif. gravity taken at the temperature of 60°.
S. Parkes	(London) 2. édition <b>1.</b> 465	1823	Chemical essays principally relating to the arts and manufactures of the British dominions.
S. Parkes	(Weimar)	1821	Chemische Abhandlungen und Aufsätze über die Künste und Manufakturen in Großbritannien.
W. H. Perkin	J. Chem. Soc. <b>49.</b> 782	1886	Magnetic rotation of mixtures of water with some of the acids of the fatty series, with alcohol and with sulphuric acid.
W. H. Perkin	J. Chem. Soc. <b>63.</b> 57	1893	Magnetic rotation of sulphuric acid and nitric acid.
Ch. A. Perkins	Sillim. J. <b>40.</b> 301	1890	Note on the vapor-tension of sulphuric acid.
C. C. Person	Ann. Chim. Phys. (3) <b>33.</b> 437	1851	Recherches sur la chaleur spécifique des dissolutions salines.
L. Pfaundler	Szber. Wien. Akad. (2) <b>56.</b> 126	1867	Über die Wärmekapazität der Schwefelsäurehydrate.
L. Pfaundler	Festschrift zur Naturforscherversammlung Innsbruck p. 59	1869	Über die bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser frei werdende Wärmemenge.
L. Pfaundler	Ber. Chem. Ges. <b>3.</b> 798	1870	Über die Molekularwärme der Schwefelsäurehydrate und deren Verbindungswärme beim Mischen mit Wasser.
L. Pfaundler	ZS. für Chemie <b>13.</b> 66	1870	Über die Dissoziation der flüssigen Schwefelsäure und eine allgemeine Methode zur Ermittlung des Grades der Dissoziation einer flüssigen Verbindung.
L. Pfaundler	Szber. Wien. Akad. (II.) <b>71.</b> 155	1875	Über die beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser auftretende Wärme und Temperatur im Zusammenhang mit der Molekularwärme.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
L. Pfaundler u. E. Schnegg	Szber. Wien. Akad. (II) <b>71.</b> 351	1875	Über die Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäurehydrate und die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristallmassen nebst Erörterung der erhaltenen Resultate.
Sp. U. Pickering	J. Chem. Soc. <b>49.</b> 411	1886	On water of crystallisation.
Tilden, Pickering Durham, Armstrong, Hartley, Gladstone	Chem. News <b>54.</b> 215 Nature <b>35.</b> 20. 64	1886 1886	On the nature of solution. (Diskussion auf der British Association).
Sp. U. Pickering	Chem. News <b>60.</b> 278	1889	The law of the freezing points of solutions.
Sp. U. Pickering	J. Chem. Soc. <b>55.</b> 323	1889	Note on the heat of neutralisation of sulphuric acid.
Sp. U. Pickering	J. Chem. Soc. <b>57.</b> 64	1890	The nature of solutions as elucidated by a study of the density, electric conductivity, heat capacity, heat of dissolution and expansion by heat of sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	J. Chem. Soc. <b>57.</b> 331	1890	The nature of solutions as elucidated by the freezing points of sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>29.</b> 427	1890	The nature of solutions.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>29.</b> 490	1890	The theory of osmotic pressure and its bearing on the nature of solutions.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>30.</b> 400	1890	The expansion of water and other liquids.
Sp. U. Pickering	ZS. phys. Chem. <b>6.</b> 10	1890	Die vermeintlichen Alkoholhydrate.
Sp. U. Pickering	Ber. Chem. Ges. <b>24.</b> 1579	1891	Assoziation versus Dissoziation in Lösungen.
Sp. U. Pickering	Ber. Chem. Ges. <b>24.</b> 3629	1891	Die Theorie von der chemischen Residualaffinität als Erklärung für die physikalische Natur der Lösungen.
Sp. U. Pickering	ZS. phys. Chem. <b>7.</b> 378	1891	Die gegenwärtige Lage der Hydrattheorie der Lösungen. (Verhandlungen über die Theorie der Lösungen).
Sp. U. Pickering	Chem. News <b>63.</b> 305	1891	Note on a recent criticism by Mr. S. Lupton of the conclusions drawn from a study of various properties of sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	Chem. News <b>64.</b> 1	1891	Note on some objections to work the results on sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	Chem. News <b>64.</b> 311	1891	The densities of sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>32.</b> 90	1891	Mr. S. Lupton's method of reducing the results of experiments.
Sp. U. Pickering	Ber. Chem. Ges. <b>24.</b> 3317	1891	Starke Lösungen und die Dissoziationshypothese.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
Sp. U. Pickering	Ber. Chem. Ges. <b>25</b> . 1099	1892	Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>33</b> . 132	1892	The density of sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>33</b> . 436	1892	The recognition of change of curvature by means of a flexible lath.
Sp. U. Pickering	Chem. News <b>65</b> . 14	1892	The contraction on mixing sulphuric acid and water.
Sp. U. Pickering	Chem. News <b>65</b> . 50	1892	The densities of sulphuric acid.
Sp. U. Pickering	J. Chem. Soc. <b>63</b> . 99	1893	Note on the refractive indices and magnetic rotation of sulphuric acid solutions.
Sp. U. Pickering	J. Chem. Soc. <b>63</b> . 141	1893	The hydrate theory of solutions; some compounds of the alkylamines and ammonia with water.
Sp. U. Pickering	Ber. Chem. Ges. <b>27</b> . 30	1894	Die Knicke der Hydrattheorie.
Sp. U. Pickering	Phil. Mag. (5) <b>40</b> . 472	1895	Self recorded breaks in the properties of solutions.
Sp. U. Pickering	Nature <b>55</b> . 223	1897	The theory of dissociation into ions.
Sp. U. Pickering	Nature <b>56</b> . 29	1897	The theory of dissociation into ions.
R. Pictet	C. R. <b>119</b> . 642	1894	Recherches expérimentales sur la congélation de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration.
J. Pierre u. Ed. Puchot	Ann. Chim. Phys. (5) <b>2</b> . 164.	1874	Recherches expérimentales sur l'acide sulfurique bihydraté.
A. Ponsot	(Paris) J. de Phys. (3) <b>5</b> . 337 (Auszug)	1896	Sur la congélation des dissolutions étendues.
	Ann. Chim. Phys. (7) <b>10</b> . 79 (Auszug)	1897	
A. Ponsot	C. R. <b>122</b> . 668	1896	Recherches cryoscopiques.
F. M. Raoult	C. R. <b>100</b> . 982	1885	Influence de la dilution sur le coefficient d'abaissement du point de congélation des corps dissous dans l'eau.
F. M. Raoult	C. R. <b>100</b> . 1535	1885	Sur l'abaissement moléculaire des corps dissous dans l'eau.
H. Rebs	Lieb. Ann. <b>246</b> . 379	1888	Untersuchungen über Schwefelverbindungen, über Schwefelsäurehydrat.
V. Regnault	Ann. Chim. Phys. (3) <b>15</b> . 129	1845	Etudes sur l'hygrométrie.
H. D. Richmond	J. Soc. Chem. Industr. <b>9</b> . 479	1890	Table of specific gravities of strong sulphuric acid.
H. D. Richmond	Chem. News <b>69</b> . 236	1894	The determination of the strength of sulphuric acid.
W. C. Röntgen u. Schneider	Wied. Ann. <b>29</b> . 165	1886	Über Kompressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.



Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
H. E. Roscoe	Quarterl. J. Chem. Soc. <b>13.</b> 146	1860	Über die Zusammensetzung der wässerigen Säuren von konstantem Siedepunkt.
	Lieb. Ann. <b>116.</b> 203	1860	
Rosenstiehl	Bull. Soc. Mulhouse <b>42.</b> 238	1872	Rapport sur le mémoire de Mr. Kolb.
V. Rothmund	ZS. phys. Chem. <b>33.</b> 400	1900	Die Änderung der Löslichkeit durch Salze.
A. W. Rücker	Phil. Mag. (5) <b>32.</b> 304	1891	On the relation between the density and composition of dilute sulphuric acid.
A. W. Rücker	Phil. Mag. (5) <b>33.</b> 204	1892	On the density and composition of dilute sulphuric acid.
O. Sackur	ZS. Electrochemie <b>8.</b> 77	1902	Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure.
R. Schenck	Lieb. Ann. <b>316.</b> 1	1901	Über das Schwefeltrioxyd.
A. Schertel	J. prakt. Chem. <b>26.</b> 246	1882	Das Volumen des Schwefelsäuremonohydrates.
L. Schneider	Szber. Wien. Akad. (26) <b>99.</b> 186	1890	Studien über chemisch gebundenes Wasser.
	Monatshefte für Chemie <b>11.</b> 166		
A. Schultze	ZS. analyt. Chem. <b>21.</b> 167	1882	Über die Ausdehnung der wichtigsten Titrierflüssigkeiten durch die Wärme.
C. Schultz-Sellack	Pogg. Ann. <b>139.</b> 480	1870	Über die Modifikation des Schwefelsäureanhydrids.
J. Setschenow	ZS. phys. Chem. <b>4.</b> 117	1889	Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure.
A. Smits	Proc. Amsterd. Acad. <b>2.</b> 88	1899	Investigations with the micromanometer.
	Proc. Amsterd. Acad. <b>4.</b> 163	1901	
A. Smits	ZS. phys. Chem. <b>39.</b> 385	1902	Über den Verlauf des Faktors $i$ bei mäßig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration.
G. Tammann	Mém. Acad. Petersb. <b>35.</b> Nr. 9	1887	Die Dampftensionen der Lösungen.
G. Tammann	Wied. Ann. <b>36.</b> 692	1889	Über die Gesetze der Dampfspannung wässriger Salzlösungen von Babo u. Wüllner.
J. Thilo	Chem. Ztg. <b>16.</b> 1688	1892	Die Gefrierpunkte von Schwefelsäure verschiedener Konzentration und der Schwefelsäuregehalt der gefrorenen und ungefrorenen Hydrate.
J. Thilo	J. Soc. Chem. Industr. <b>12.</b> 827 (Auszug)	1893	The freezing points of sulphuric acids.
J. Thomsen	Pogg. Ann. <b>90.</b> 261	1853	Grundzüge eines thermochemischen Systems.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
J. Thomsen	Ber. Chem. Ges. <b>3</b> . 496	1870	Wärmeentwicklung der Schwefelsäure mit Wasser.
J. Thomsen	Ber. Chem. Ges. <b>7</b> . 772	1872	Über die Existenz bestimmter Hydrate in wässerigen Lösungen der Säuren.
J. Thomsen	J. prakt. Chem. (2) <b>18</b> . 1	1882	Über die Konstitution der wasserhaltigen Salze.
J. Thomsen	(Leipzig) <b>1</b> . 46; <b>2</b> . 437; <b>3</b> . 9	1882	Thermochemische Untersuchungen.
A. Ure	Quarterly Journal of Science and arts <b>4</b> . 114	1818	Experiments on sulfuric acid to determine the law of progression followed in its densities at different degrees of dilution.
A. Ure	Schweigger's Jahrbuch d. Chemie und Physik <b>5</b> . 444 (Journ. d. Chemie u. Physik <b>35</b> )	1822	Aräometrische Tabellen über die Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. (Auszug.)
A. Ure	(London) p. 106 2. Edition	1823	Dictionary of Chemistry on the basis of Mr. Nicholson's.
A. Ure	(Weimar) p. 145	1825	Handwörterbuch der praktischen Chemie.
A. Ure	(London) <b>3</b> . 841 V. Edition	1860	Dictionary of arts, manufactures and mines.
L. N. Vauquelin	Ann. Chim. Phys. (1) <b>76</b> . 260	1810	Table exprimant les quantités d'acide sulfurique à 66° contenus dans des mélanges d'eau et de cet acide à divers degrés de l'aréomètre.
J. van der Waals	ZS. phys. Chem. <b>8</b> . 215	1891	Die Formel der elektrolytischen Dissoziation.
H. W. Wackenroder	Archiv. Pharm. (2) <b>58</b> . 23	1849	(Über rauchende Schwefelsäure.)
R. Weber	Pogg. Ann. <b>159</b> . 313	1876	Über Schwefelsäureanhydrid und über ein neues Schwefelsäurehydrat.
A. Werner	ZS. anorg. Chem. <b>3</b> . 294	1893	(Konstitution anorganischer Verbindungen).
A. Werner	ZS. anorg. Chem. <b>15</b> . 3	1897	Über die Molekulargröße anorganischer Salze in anorganischen und organischen Lösungsmitteln.
W.H. Whatmough	ZS. phys. Chem. <b>39</b> . 129	1901	Eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung.
W. C. D. Whetham	Nature <b>55</b> . 606. <b>56</b> . 29	1897	The theory of dissociation into ions.
W. C. D. Whetham	Proc. Royal Society London <b>66</b> . 192 Philosophical Transactions <b>194A</b> 321	1900	The ionisation of dilute solutions at the freezing point.
W. C. D. Whetham	ZS. phys. Chem. <b>33</b> . 347	1900	Die Dissoziation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkt.

Autor	Ort der Veröffentlichung	Jahr	Titel der Veröffentlichung
M. Wildermann	ZS. phys. Chem. <b>15</b> . 337 Phil. Mag. (5) <b>40</b> . 119 ZS. phys. Chem. <b>19</b> . 241	1894 1895 1896	Experimenteller Beweis der van't Hoff- schen Konstante — des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes in sehr verdün- nten Lösungen.
V.vanderWilligen	Archives du Musée Teyler (Harlem) <b>1</b> . 74	1867	Sur la détermination des indices de
V.vanderWilligen	Archiv. Néerland. <b>3</b> . 122 (Auszug)	1868	refraction et sur la dispersion des mélanges d'acide sulfurique et d'eau.
Cl. Winkler	Chem. Industrie <b>3</b> . 194 Dingl. Polyt. J. <b>237</b> . 306 (Auszug)	1880 1880	Über die Bestimmung des Anhydrid- gehaltes der rauchenden Schwefel- säure.
Cl. Winkler	(Freiberg) 1. Aufl. p. 93.	1883	Die Maßanalyse nach neuem titrimetrischen System.
Cl. Winkler	(Freiberg) 2. Aufl. p. 149.	1898	Praktische Übungen in der Maßanalyse.
R. Wittelshöfer	(Inaug. Diss. Göttingen)	1875	Beiträge zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der Schwefelsäure in ver- schiedenen Graden der Konzentration.
G. Wittstein	Buchner's Repert. <b>35</b> . 350 Dingl. Polyt. J. <b>94</b> . 405 (Auszug)	1844	Über den Wassergehalt der käuflichen Schwefelsäure.
A. Zaitschek	ZS. phys. Chem. <b>24</b> . 1	1897	Über das chem. Gleichgewicht zwischen Äthylalkohol und Schwefelsäure.



UNTERSUCHUNG  
VON  
HANDELS-SCHWEFELSÄUREN  
AUF SPECIFISCHES GEWICHT,  
PROZENTGEHALT UND VERUNREINIGUNGEN

VON  
**DR. E. FISCHER.**

---

In der ersten Abhandlung dieses Heftes ist hervorgehoben worden, daß bei der Aufstellung der Tabellen, welche die Beziehungen zwischen Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure-Wassermischungen wiedergeben, nur von chemisch einwandfreier Säure ausgegangen werden konnte, da naturgemäß die Verunreinigungen, welche in den gewöhnlichen Säuren des Handels vorkommen und nach der Art des Herstellungsverfahrens und der Konzentration wechseln, einen variablen Einfluß auf die Dichte der Säuren ausüben werden.

Um nun eine Übersicht darüber zu erlangen, bis zu welchem Grade die in Deutschland fabrizierten Handelssäuren hinsichtlich der Dichte und des Prozentgehaltes von der Tabelle für reine Säure abweichen, hat die Normal-Eichungs-Kommission auf Grund eines Schriftwechsels mit dem Verein deutscher Chemiker sich an die größten Fabriken Deutschlands gewendet und dieselben um Überlassung von Proben ersucht. Sechszwanzig Fabriken haben diesem Wunsche bereitwillig entsprochen; achtundsechzig Proben sind eingegangen, von welchen einundsechzig für vorliegende Untersuchung Verwendung fanden. Die Oleumproben, welche teilweise mit Kristallen von Pyroschwefelsäure durchsetzt waren, sind aus bestimmten Gründen nicht untersucht worden, worauf noch später zurückzukommen sein wird.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung der spezifischen Gewichte, auf die chemische Bestimmung des Gehaltes an  $H_2SO_4$ , auf die Ermittlung der Menge nichtflüchtiger Verunreinigungen (Glührückstände), sowie suspendierter und beim Stehen wieder ausgeschiedener gelöster Stoffe; die Zusammensetzung wurde qualitativ und in einzelnen Fällen quantitativ festgestellt.

Die Bestimmung der Dichten wurde von Herrn Dr. Langbein mittels der hydrostatischen Wage „Hasemann“ und des Schwimmkörpers „F III“ (Masse 149 988,1 mg, Volumen in cmm =  $48\,723,6 + 1,2793\,t + 0,0056\,t^2$ ) ausgeführt. Es wurde zuerst die Dichte der vom Bodensatz mittels Heber klar abgezogenen Säuren ermittelt, dann, nachdem die suspendierten Substanzen durch Schütteln in der Flüssigkeit verteilt waren, wurde die Bestimmung wiederholt. Bei 40 Säuren, welche in dieser Weise untersucht worden sind, stimmten die

beiden Dichten überein, sodaß es auch bei Ermittlungen mittels Aräometer keinen nennenswerten Unterschied machen dürfte, ob diese Säuren klar sind oder durch die abgeschiedenen Verunreinigungen getrübt erscheinen.

Die quantitative Analyse wurde durch Titrierung mit  $\frac{n}{2}$  Lauge ausgeführt unter Anwendung von Methylorange als Indikator, wie es auch in der Praxis allein üblich ist. Hierzu ist zu bemerken, daß dadurch eigentlich die Gesamtazidität der Probe wiedergegeben wird, also auch die arsenige Säure und die etwa vorhandenen Säuren des Stickstoffs als  $H_2SO_4$  mit in Rechnung geführt werden. Wollte man aber die Ausfällung durch Chlorbaryum als Baryumsulfat anwenden, so wird abgesehen davon, daß die Genauigkeit der volumetrischen Analyse nicht erreicht werden kann, die gesamte gebundene Schwefelsäure mitbestimmt, welche wiederum für die Bewertung der Säure belanglos ist. Das Abwägen der zur Analyse verwendeten Mengen geschah in kleinen, etwa 30 ccm fassenden Kölbchen, welche mit Kugelpipetten versehen waren, die in kapillare Röhren ausliefen. Das Kölbchen, welches mit der Säureprobe beschickt war, wurde gewogen. Die Kugelpipette schloß den Hals des Kölbchens und verhinderte eine Gewichtszunahme durch Wasseranziehung. Aus der Kugelpipette wurde dann mit Hilfe der Saugwirkung eines Stückchens Gummischlauch die erforderliche Menge in den bereitstehenden Titrierkolben, welcher etwa 50 ccm in einer Silberschale ausgekochtes destilliertes Wasser enthielt, übergeführt. Das Kölbchen wurde darauf mit Pipette zurückgewogen. Die Wage war eine schnellschwingende analytische Wage von Bunge. Als Indikator wurde Methylorange dem empfindlicheren Phenolphthaleïn vorgezogen, weil es zu schwierig sein dürfte, eine vollkommen kohlenstofffreie Titrierlauge herzustellen und dauernd so zu halten, und andernfalls in der Siedehitze titriert werden müßte.

Der Übergang bei Methylorange ist auch genügend scharf, wenn man gegen das Ende der Titrierung noch 1—2 Tropfen des Indikators hinzusetzt. Auch ist es zweckmäßig, als Vergleichsflüssigkeit eine etwa zweiprozentige vollkommen neutrale Lösung von Natriumsulfat zu benutzen, welche mit zwei Tropfen der Methylorangelösung versetzt ist. Die geringen in den Handelssäuren vorkommenden Mengen salpetriger Säure stören nicht, da die Probe bei der ganzen Operation hinreichend verdünnt wird.

Die nichtflüchtigen Verunreinigungen wurden durch Abrauchen und Glühen von 25 g der Säure in gewogenen Porzellanschälchen bestimmt.

Die ausgeschiedenen und suspendierten Stoffe, welche sich als Bodensatz abgelagert hatten, wurden durch Schütteln der Proben möglichst gleichmäßig wieder verteilt, 500 ccm wurden durch einen gewogenen Gooch-Tiegel, welcher mit Asbest beschickt war, mit Hilfe der Saugpumpe filtriert. Der Inhalt des

Tiegels wurde mit 50proz. Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Für den Nachweis des Arsens ergab die von Seybel und Wikander<sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode (als Arsenjodid) sehr gute Resultate. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Gewichtsanalyse statt der Titration mit Jodlösung benutzt. Das aus 40–50 g Säure erhaltene Schwefelarsen wurde wieder in Ammoniak gelöst, mit Bromwasser oxydiert – um die Sicherheit zu haben, daß sämtliches Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorhanden ist – mit Magnesiamixtur gefällt und nach 48stündigem Stehen als Ammonium-Magnesiumarseniat auf gewogenem Filter zur Wägung gebracht. —

Die Resultate der Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht <sup>15/4</sup>	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Durch Analyse gefundene Prozente H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abge-schiedene Verunreinigungen Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
1	Kammersäure 52 Bé	Aus Rio-Tinto-Kies Bleikammerverfahren	1,57088	66,16	65,98	0,18	0,03	33	Pb Fe As Spur N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl Spur	
2	Konzentrierte Säure. Aus vorhergehender Säure dargestellt	Wie No. 1	1,71802	78,75	78,30	0,45	0,04	46	Pb Fe As Spur N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cl Spur NH <sub>3</sub>	
3	Technische Säure von 60 Bé	Wie No. 1	1,70589	77,70	77,18	0,52	0,042	46	Pb Fe As Spuren SO <sub>2</sub> Spuren N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> } gering Cl }	
4	Technisch reine Säure von 60 Bé	Wie No. 1	1,81644	89,40	89,04	0,36	0,054	Spuren	Wie No. 3	
5	Kammersäure	Aus zinkhaltigem Kies. Kammer-system	1,57962	66,93	66,67	0,26	0,024	71	Pb N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe Zn As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl Se	

<sup>1)</sup> Chemiker Ztg. 26, 50, 1902.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht $\frac{15}{4}$	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an $H_2SO_4$	Durch Analyse gefundene Prozenzte $H_2SO_4$	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abgeschiedene Verunreinigungen. Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
6	Gloversäure	Berieselung des Gloverturms mit Kammerensäure und Nitrose, Zugabe von Salpetersäure	1,67080	74,73	74,23	0,50	0,152	162	Pb Cl Fe Zn As Al Se SO <sub>2</sub> Spur N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
7	Konzentrierte 60grädige Säure	Eindampfen von Kammerensäure in Bleipfannen	1,69773	77,01	76,86	0,15	0,032	6	Pb } wenig Fe } Zn N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spur	
8	66er Säure Handelsware in Platin konzentriert	Aus Pomaron-Kies nach dem Kammer-system	1,83269	92,88	92,25	0,63	0,034	4 mg	Pb Fe As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spuren	
9	60er Säure Handelsware Gloversäure	Aus Pomaron-Kies nach dem Kammer-system	1,69122	76,45	75,13	1,32	1,676	Spuren	Pb Se Fe SO <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al stark	0,325 % As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	50er Säure Handelsware Kammerensäure	Aus Pomaron-Kies nach dem Kammer-verfahren	1,57224	66,28	66,17	0,11	0,024	48 mg	Pb Fe As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spuren N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Spuren	Se } Spuren SO <sub>2</sub> }
11	66er Säure Handelsware in Platin konzentriert	Aus deutschem Kies Kammerverfahren	1,83336	93,07	92,31	0,76	0,026	gering	Pb As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
12	60er Säure Handelsware Gloversäure	Wie No. 11	1,74349	80,99	80,52	0,47	0,056	—	Pb As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe Cl N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> stark	
13	50er Säure Handelsware Kammerensäure	Wie No. 11	1,54650	63,99	64,03	+0,04	0,02	44,2	Pb N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
14	Monohydrat 100proz. technisch	Bleikammer-Säure nach dem Kontaktverfahren konzentriert	1,83761	99,55	99,57	0,02	0,012	gering	Pb } geringe Fe } Mengen As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	



1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht $\frac{15}{4}$	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an $H_2SO_4$	Durch Analyse gefundene Prozente $H_2SO_4$	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abgetrennte Verunreinigungen. Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
15	Schwefelsäure 96proz. technisch	Kontaktverfahren aus Rio-Tinto-Kies	1,84057	96,00	95,77	0,23	0,0168	—	Fe As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gering SO <sub>2</sub>	
16	Schwefelsäure 96proz. Rein	Aus Rio-Tinto-Kies nach dem Kontaktverfahren	1,84048	95,94	95,73	0,21	0,01	4	Fe Spuren SO <sub>2</sub>	
17	Gloversäure 60 Bé	Aus Rio-Tinto-Kies nach dem Kammerverfahren	1,71282	78,30	77,53	0,77	0,11	149,2	Fe SO <sub>2</sub> Pb N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Se	Riecht stark nach Nitrobenzol 0,334 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
18	Kammersäure 50 Bé	Aus Rio-Tinto-Kies nach dem Kammerverfahren	1,52944	62,46	62,32	0,14	0,12	20	Fe As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pb Se SO <sub>2</sub> Spur N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gering	
19	Schwefelsäure 21 Bé Rein Für Akkumulatoren	Nach dem Kontaktverfahren	1,17156	23,74	23,63	0,11	Kaum wägbar	—	Spuren Pb	
20	Schwefelsäure 66 Bé	Durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff Überführen der schwefligen Säure nach dem Kammer-system in Schwefelsäure	1,82477	90,99	90,86	0,13	0,01	—	Pb Stickstoff-säuren } Spuren	
21	Schwefelsäure 60 Bé	Durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff Überführen der schwefligen Säure nach dem Kammer-system in Schwefelsäure	1,70680	77,78	77,60	0,18	0,006	18	Pb Stickstoff-säuren } Spuren	
22	Schwefelsäure 50 Bé	Wie No. 21	1,52416	61,99	61,96	0,03	—	—	Spuren Pb	

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht <sup>15/4</sup>	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Durch Analyse gefundene Prozenzte H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abgetrennte Verunreinigungen. Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
23	Schwefelsäure 24 Bé	Durch Verdünnen von Kammersäure (aus Schwefelwasserstoff) mit destilliertem Wasser	1,19974	27,26	27,28	0,02	—	—	Spuren Pb	
24	Schwefelsäure 22 Bé	Wie No. 23	1,17888	24,66	24,63	0,03	—	—	Spuren Pb	
25	Schwefelsäure 18 Bé	Wie No. 24	1,14432	20,25	20,21	0,04	—	—	Spuren Pb	
26	Gloversäure 60 Bé (76,44 % Monohydrat)	Bleikammerverfahren	1,71127	78,17	76,43	1,74	0,876	10	Pb Se Ca SO <sub>2</sub> Fe N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> As Cl Al Sb Cu	0,185 % As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
27	Konzentrierte Schwefelsäure 95 % (95,11 % Monohydrat)	Durch Eindampfen von Kammersäure in Platin-Goldgefäßen	1,84200	Ist aus der Tabelle nicht zu ermitteln	94,96	—	0,128	gering	Pb Fe As N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb } gering	Die Verunreinigungen erhöhen die Dichte über das Maximum f. reine Säure
28	Konzentrierte Schwefelsäure 98 % (97,85 % Monohydrat)	Wie No. 27	1,84456	Ist aus der Tabelle nicht zu ermitteln	97,98	—	0,168	—	Pb Fe As N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb	[wie bei 27]
29	Gloversäure 60 Bé	Bleikammerverfahren	1,71764	78,71	77,02	1,69	0,854	6	Pb Fe As Al Sb Se N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Thalliumspur	
30	Kammersäure 50 Bé	Wie No. 29	1,56514	65,65	65,51	0,14	0,068	20	Pb Fe As N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } gering	
31	Schwefelsäure 60 <sup>o</sup> Bé	Bleikammerverfahren	1,68664	76,06	75,77	0,29	0,118	170	Pb Fe As N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } gering	

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht <sup>15/4</sup>	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an $H_2SO_4$	Durch Analyse gefundene Prozente $H_2SO_4$	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abgetrennte Verunreinigungen. Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
32	Schwefelsäure von 66 Bé	Wie No. 31	1,83442	93,38	93,13	0,25	0,07	23	Pb Fe Spur As	
33	Säure 66 Bé Arsenfrei	Wie No. 32	1,83361	93,14	93,05	0,09	0,021	Spuren	Pb Fe	
34	Gloversäure	Aus Zinkblende nach dem Bleikammerprozeß	1,67005	74,66	72,79	1,87	1,116 Nach 3 Monaten 0,75 % 0,087 % $Al_2(SO_4)_3$	2258	Pb Fe Ca Al Hg $SiO_2$ Cl $N_2O_3$ As Zn	Der Bodensatz enthält 75,3 % $Al_2(SO_4)_3$ 0,24 % $As_2O_3$
35	Kammersäure	Wie No. 34	1,57501	66,52	66,38	0,14	0,032	156	Pb Fe Hg $N_2O_3$ As	
36	Schwefelsäure 60 Bé	Aus Zinkblende nach dem Bleikammerprozeß	1,71159	78,19	78,10	0,09	0,044	38	Pb Fe As $SiO_2$ Spuren	gering
37	Schwefelsäure 66 Bé	Wie No. 36	1,82856	91,83	91,59	0,24	0,059	Fast klar	Pb Fe As $SiO_2$ Spuren	
38	Schwefelsäure 53 Bé	Aus Pomaronkies nach dem Bleikammersystem	1,59733	68,47	68,02	0,45	0,238	22	Pb Fe As Se $N_2O_3$ $N_2O_5$	
39	Schwefelsäure 60 Bé	Wie No. 38	1,72548	79,39	77,84	1,55	0,942	46	Pb Fe As Al Cu $N_2O_3$	0,303 % $As_2O_3$
40	50proz. Kammersäure Gehalt 64,94% $H_2SO_4$	Aus Schwefelkies nach dem Bleikammersystem	1,55319	64,59	64,41	0,18	0,069	4	Pb As Fe $N_2O_3$ $SO_2$ Spuren	
41	60er klare Säure mit 78,93% $H_2SO_4$	Aus Schwefelkies nach dem Bleikammersystem	1,72175	79,07	78,90	0,17	0,034	44	Pb Fe As $N_2O_3$ $SO_2$ Spuren	
42	66er Säure mit 94,17% $H_2SO_4$	Wie No. 41 Aus 50er Kammersäure mittels Bleipfannen und Platinkessel	1,83786	94,58	93,86	0,72	0,071	Spuren	Pb Fe As $N_2O_3$	

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht $\frac{15}{4}$	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an $H_2SO_4$	Durch Analyse gefundene Prozente $H_2SO_4$	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abgetrennte Verunreinigungen. Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
43	66er Säure mit 92,5% $H_2SO_4$	Aus Schwefelkies nach dem Kontaktverfahren	1,83239	92,80	92,77	0,03	0,058	Spuren	<i>Fe</i> <i>SO<sub>2</sub></i> Spuren	
44	Schwefelsäure 60 Bé	Aus Pomaron- und Siciliakies in Bleipfannen	1,68670	76,07	76,04	0,03	0,01	28	<i>Pb</i> <i>Fe</i> } gering <i>As</i> Spuren	
45	Schwefelsäure 50° Bé Kammersäure	Aus Rammelsberger Erzen in Bleikammern	1,54512	63,87	63,85	0,02	0,018	14	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>As</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> } Spuren <i>Cl</i>	
46	Schwefelsäure 52° Bé	Aus Erzen des Rammelsberger Bergwerks. Mischen von Gloversäure mit Kammersäure	1,57149	66,21	66,15	0,06	0,036	172	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>As</i> <i>Cl</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> <i>Sb</i> Spuren	
47	Schwefelsäure 55 Bé	Wie No. 46	1,62600	70,93	70,58	0,35	0,101	516	<i>Pb</i> <i>Cl</i> <i>Fe</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> <i>As</i> <i>Sb</i>	
48	Schwefelsäure 56° Bé	Wie No. 47	1,64363	72,43	72,08	0,35	0,110	446	Wie No. 47	
49	Schwefelsäure 60° Bé	Durch Konzentration von Kammersäure im Gloverturn	1,70087	77,28	76,59	0,69	0,226	wenig	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>As</i> <i>Al</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> <i>Cl</i>	0,12 % <i>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
50	Schwefelsäure 66° Bé	Aus Kammersäure. Arsen und Antimon mit $H_2S$ gefällt	1,83916	95,17	94,52	0,65	0,226	wenig	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	
51	Kammersäure 50 Bé	Aus Kupferstein-Röstgasen in Bleikammern	1,57125	66,19	66,18	0,01	0,02	70	<i>Pb</i> <i>Fe</i> } Sehr geringe <i>Cu</i> } Mengen <i>Se</i>	
52	Auf 60° Bé konzentrierte Kammersäure	Nach dem Reinigen mit $H_2S$ in Bleipfannen konzentriert	1,71862	78,80	78,69	0,11	0,066	98	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>Se</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Laufende Nummer	Bezeichnung der Probe	Herstellungsverfahren	Spezif. Gewicht $\frac{15}{4}$	Bei reiner Säure entspricht dem spez. Gew. ein Prozentgehalt an $H_2SO_4$	Durch Analyse gefundene Procente $H_2SO_4$	Differenz zwischen beiden Bestimmungen	Nicht flüchtige Verunreinigungen (Glührückstände) %	Bereits abgeschiedene Verunreinigungen. Milligramm im Liter	Die qualitative Prüfung ergab:	Bemerkungen
53	Auf 66° konzentrierte Säure Spez. Gew. 1,830—1,835	Wie No. 52 Mit Faure-Keßler-System fertig konzentriert	1,83074	92,36	92,34	0,02	0,0592	—	Wie No. 52	
54	Auf 66° konzentrierte Säure 1,840—1,845 Dynamitsäure	Wie No. 53	1,84090	96,28	95,80	0,48	0,072	—	Wie No. 52	
55	Schwefelsäure 60 Bé	Aus Kammer-säure durch Konzentration im Gloverturn	1,71722	78,68	78,00	0,68	0,0327	232	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>As</i> <i>Cu</i>	<i>Al</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
56	Pfannensäure von 60 Bé	Aus Kammer-säure durch Konzentration in Bleipfannen	1,67157	74,79	74,70	0,09	0,014	134	<i>Pb</i> <i>As</i> <i>Cu</i> <i>Fe</i>	Ganz geringe Mengen
57	Schwefelsäure von 66 Bé	Wie No. 56 In Platinkesseln fertig-gemacht	1,83618	93,96	93,32	0,64	0,044	—	Wie No. 56 nur stärker	
58	Monohydrat mit 100% $H_2SO_4$	Kontakt-verfahren	1,8399 Hatte bis zur Bestimmung Wasser an-gezogen	98,77 (?)	99,54	—	0,048	—	<i>Fe</i> <i>As</i> gering	
59	66er Schwefel-säure im Platinkessel konzentriert	Aus Rio-Tinto-Kies nach dem Bleikammer-system	1,84040	95,88	95,12	0,76	0,078	—	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>As</i> <i>Se</i>	
60	60er Schwefel-säure	Wie No. 59	1,68264	75,73	75,49	0,24	0,028	—	<i>Pb</i> <i>Fe</i> <i>As</i> <i>Se</i> <i>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	
61	50er Kammer-Schwefelsäure	Wie No. 60	1,51585	61,23	61,05	0,18	0,152	—	Wie No. 60	

Von besonderer Wichtigkeit sind die Spalten 4, 5 und 6. Spalte 4 gibt die ermittelten Dichten der Säuren, Spalte 5 den diesen Dichten entsprechenden Prozentgehalt bei chemisch reiner Säure nach den Tabellen der Normal-

Eichungs-Kommission. Spalte 6 gibt den durch Titrierung ermittelten Prozentgehalt an Monohydrat.

Die größten Differenzen zeigen die Gloversäuren, welche jedoch als Handelssäuren nicht in Betracht kommen, da sie von den Fabriken selbst verbraucht zu werden pflegen. Es wurde gefunden:

Säure No.	Prozentgehalt nach der Tabelle	Prozentgehalt nach Analyse	Differenz %
6.	74,73	74,23	0,50
9.	76,45	75,13	1,32
17.	78,30	77,53	0,77
29.	78,71	77,02	1,69
34.	74,66	72,79	1,87
49.	77,28	76,59	0,69

Diese Säuren enthalten auch die größten Verunreinigungen, welche teils aus dem Flugstaub der Röstöfen, teils aus dem Füllmaterial der Türme stammen. Der letzte Umstand tritt besonders bei Säure No. 34 hervor. Die Probe schied während des Stehens Aluminiumsulfat ab. Bei Beginn der Untersuchung betrug der Glührückstand 1,116 %, nach dreimonatigem Stehen nur noch 0,75 %. Der ausgeschiedene Bodensatz wurde über Asbest filtriert, mit Alkohol gewaschen und bei 100 ° getrocknet. Eine Analyse ergab 22,47 %  $Al_2O_3$ , was einem Gehalt von 75,3 %  $Al_2(SO_4)_3$  entsprechen würde. In der klaren Säure selbst waren gegen Schluß der Untersuchung noch 0,087 % Aluminiumsulfat enthalten.

Eine gute Übereinstimmung zeigen die Säuren, welche nach dem Kontaktverfahren hergestellt sind, und eine noch bessere die aus Schwefelwasserstoff erzeugten.

#### Kontaktverfahren:

No. der Probe	Prozentgehalt nach der Tabelle	Prozentgehalt nach Analyse	Differenz %
14.	99,55	99,57	0,02
15.	96,00	95,77	0,23
16.	95,94	95,73	0,21
19.	23,74	23,63	0,11

Diese Säuren enthalten nur ganz geringe Mengen von Eisensulfat, mitunter auch Spuren von schwefliger Säure.

Durch Verbrennen von  $H_2S$  und etwaiges Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt:

No. der Probe	Prozentgehalt nach der Tabelle	Prozentgehalt nach Analyse	Differenz %
20.	90,99	90,86	0,13
21.	77,78	77,60	0,18
22.	61,99	61,96	0,03
23.	27,26	27,28	0,02
24.	24,66	24,63	0,03
25.	20,25	20,21	0,04

Die Kammersäuren schwanken etwas, doch sind in den meisten Fällen die Differenzen auch nur gering. Hierbei ist noch zu beachten, daß die Genauigkeit der chemischen Analyse höchstens  $\pm 0,1\%$  beträgt.

Einen verhältnismäßig großen Einfluß auf die Dichte und den Prozentgehalt üben schon ganz geringe Mengen von Verunreinigungen bei den höchstkonzentrierten Säuren aus, weil hier den geringsten Dichtenunterschieden merkbare Unterschiede in den Prozentzahlen entsprechen.<sup>1)</sup> Für diese Säuren kommt jedoch die Gehaltsbestimmung nach dem spezifischen Gewicht nicht mehr in Betracht, schon deshalb, weil wegen des Dichtenmaximums zwischen 97 und 98% zu derselben Dichte zwei verschiedene Prozentzahlen gehören.

Lunge<sup>2)</sup> hat besonders darauf hingewiesen, daß bei Säuren über 90% das Araeometer nur für den inneren Gebrauch in der Fabrik angewendet, der Verkauf aber nach der chemischen Analyse geregelt werden sollte.

Daß die Substanzen, welche durch den Fabrikbetrieb in die Schwefelsäure hineingelangen können, unter Umständen das spezifische Gewicht derselben stark beeinflussen, ist durch mehrfache Untersuchungen erwiesen. Lunge<sup>3)</sup> und Naef haben bei ihrer Arbeit über die höchstkonzentrierten Säuren Beobachtungen mitgeteilt, welche an Handelssäuren gemacht sind, die aus Lyoner Pyritklein hergestellt waren. Hier wirkte hauptsächlich die arsenige Säure. Die Einwirkung der letzteren auf konzentrierte Säuren ist besonders von Kißling<sup>4)</sup> eingehend untersucht worden. Kolb<sup>5)</sup> berichtet über den Einfluß der schwefligen Säure und des Bleisulfats, ebenso Dunn.<sup>6)</sup> In neuer Zeit ist

<sup>1)</sup> vergl. die Bemerkungen in der vorhergehenden Arbeit von W. Bein zu den Untersuchungen von: Kolb, Lunge und Naef, Winkler, Schertel, Knietsch, Dalton, Parkes, Ure, d'Arcet.

<sup>2)</sup> Chem. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., Bd. I, S. 314, 1899

<sup>3)</sup> Chem. Industrie 6, 37, 1883.

<sup>4)</sup> Chem. Industrie 9, 137, 1886

<sup>5)</sup> Dinglers Polyt. Journ. 200, 268, 1873.

<sup>6)</sup> Chem. News 43, 124, 1881, 45, 270, 1882; Lunge, Soda-Industrie 2. Aufl. Bd 1, 114, 1893.

von Marshall<sup>1)</sup> eine Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht worden.

Zu erwähnen sind noch einige ältere Versuche von A. Ure<sup>2)</sup> über den Einfluß der Verunreinigungen auf die Dichte.

$\frac{360}{80} F$  (=  $\frac{815.56}{15.56}$  gesetzt).

Handelssäure 1,8350 = etwa 93 %.

Zu 4100 gr 40 grain  $K_2SO_4$  zugefügt 1,8417,

„ „ 80 „ „ „ 1,8526.

Die so erhaltene Säure von 1,8526 Dichte ergab einen Rückstand von 3,3 % des eingedampften Gewichts, bestehend fast nur aus  $K_2SO_4$ .

Die mit  $K_2SO_4$  gesättigte Lösung hatte die Dichte 1,9120 und gab 14 % Rückstand. 1 % Salz erhöht also die Dichte um 0,0055.

Dampft man die gesättigte Lösung ein, so bleibt so viel  $K_2SO_4$  gelöst, daß die Dichte 1,860 beträgt und der Rückstand  $2\frac{1}{2}$  %.

Die Löslichkeit des  $PbSO_4$  in konzentrierter (also 97 %) Säure wurde zu 0,05 % festgestellt.

<sup>1)</sup> Soc. of chemical. Industry XXI No. 24, 21, 1508, 1902.

<sup>2)</sup> Quarterly J. of Science and Arts 4, 114, 1818.