

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 5.

Neue Bestimmung der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.

Von

G. Lunge und M. Isler.

Bekanntlich wird seit einer Reihe von Jahren die von J. Kolb angestellte und zuerst im Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1872 S. 209 veröffentlichte Untersuchung über die specifischen Gewichte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration als die massgebendste angesehen, und die von Kolb aufgestellte Tabelle an den meisten Orten ausschliesslich benutzt. Auch der Eine von uns hat in seinem „Handbuch der Schwefelsäure- und Soda-fabrikation“, (Bd. I, 1879), sowie in dem „Taschenbuch für Soda-fabrikation“ die Kolb'sche Tabelle zu Grunde gelegt, aus dem Grunde, weil dieselbe mit der früher am allgemeinsten in Gebrauch stehenden Bineau'schen Tabelle in sehr naher Übereinstimmung steht, und weil es daher um so weniger räthlich schien, die Vielheit der in der Praxis angewendeten Tabellen und die damit verbundene Unsicherheit durch Aufstellung einer neuen Tabelle zu vermehren. Eine Ausnahme musste jedoch schon i. J. 1883 gemacht werden. Bineau hatte keine Bestimmung oberhalb 98,5 Proc. H_2SO_4 gemacht; Kolb hatte allerdings eine solche angeblich mit reinem 100 proc. Schwefelsäurehydrat, H_2SO_4 , gemacht, hatte aber dabei augenscheinlich einen Irrthum begangen. Er glaubte durch eine Reihe von Destillationen und Eindampfungen auf eine Säure von 99,72 Proc. gekommen zu sein, was jedenfalls auch schon unrichtig war, da nach allen übrigen Beobachtungen (auch den früher veröffentlichten des Einen von uns) das Maximum der auf diesem Wege erreichbaren Concentration ungefähr bei 98,5 Proc. liegt. Zu dieser angeblich 99,72 proc. Säure fügte dann Kolb etwas Schwefelsäureanhydrid, erhitzte die Mischung in einem Schwefelsäurebade auf 200°, um den Überschuss der SO_3 zu vertreiben, und will auf diesem Wege auf reines Monohydrat gekommen sein, das bei der Analyse 99,95 Proc. ergab. Seine analytischen Be-

stimmungen wurden nicht, wie die Bineau's, auf volumetrischem Wege, sondern auf dem nach Kolb's Meinung genaueren Wege der Ausfällung mit Chlorbaryum und Wägung des Baryumsulfats vorgenommen. Es ist nun schon längst, vor allem durch die Untersuchungen von Fresenius, bekannt, dass die Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat, wie sie früher ausgeführt wurde, verschiedene Fehlerquellen birgt, und dass man in stark sauren Lösungen zu niedrige, bei grösserem Überschuss von Chlorbaryum aber leicht zu hohe Resultate bekommt. Kolb erwähnt nichts von Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln bei der Baryumsulfatfällung, die übrigens zur Zeit seiner Untersuchung kaum schon allgemeiner bekannt waren. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn seine Analysen nicht oder doch nicht immer genau ausgefallen sind. Dass dies mit seinem angeblich reinen Monohydrat der Fall gewesen sein müsse, hat schon Rosenstiehl in dem unmittelbar auf Kolb's Arbeit folgenden Bericht über dieselbe betont. Er zeigt, dass nach den bekannten Marignac'schen Untersuchungen das reine Monohydrat schon bei 30 bis 40° anfängt, Anhydriddämpfe auszustoßen, und dass also ein bei 200° erhitztes Product unmöglich 100 proc. H_2SO_4 gewesen sein könne. Seit jener Zeit ist es durch vielfache Untersuchungen erwiesen worden, dass nicht nur das Maximum der durch Hitze zu erreichenden Concentration ungefähr bei 98,5 Proc. H_2SO_4 liegt, sondern dass auch das Maximum der Dichte ungefähr bei 97,5 bis 97,7 steht und die Volumgewichtskurve von da bis auf 100 Proc. fällt, um nachher wieder sofort anzusteigen. Die Zahlen Bineau's und Kolb's für die höchsten Concentrationen müssen also unbedingt falsch sein. Aus diesem Grunde hatte der Eine von uns mit einem Mitarbeiter (Naef) die Volumgewichte der höchst concentrirten Schwefelsäuren durch eine mit möglichst grosser Sorgfalt ausgeführte neue Bestimmung ermittelt (Lunge u. Naef, Chem. Ind. 1883 S. 37), und eine kleine Tabelle über die Concentrationen von 90 bis 100 Proc. aufgestellt, welche seither wohl ziemlich allgemein angenommen worden ist. Er hatte sich aber absichtlich enthalten, auch die

unter 90 Proc. fallenden Concentrationen neu zu bestimmen, nachdem einige wenige Controlbestimmungen mit denen von Kolb sehr nahe zusammenfallende Ergebnisse geliefert hatten; er begnügte sich, die Kolb'schen Zahlen von 0 bis 90 Proc. in dem „Taschenbuch“ wiederzugeben, um eben nicht die Vielheit der Tabellen zu vergrössern. Auch ist wohl dadurch nur sehr geringer Schaden angerichtet worden, da, wie wir sehen werden, die Abweichungen der neuen Bestimmungen meist nicht allzu bedeutend sind und für die Mehrzahl der practisch vorkommenden Fälle vernachlässigt werden können. Dagegen ist es allerdings unfasslich, wie ein in den Händen ausserordentlich vieler Techniker sich findendes Buch, die „Chemisch-Technischen Untersuchungen“ von Bolley-Stahlschmidt, auch noch in seiner neuesten Auflage von 1889 die falschen Kolb'schen und ebenso falschen Otto'schen Zahlen für die höchst concentrirten Schwefelsäuren wiederholt, ohne ein Wort darüber zu sagen, dass dieselben durch eine Menge von neueren Beobachtungen (von denen ausser Lunge und Naef nur noch Kohlrausch, Schertel, Cl. Winkler und Mendelejeff genannt seien) widerlegt worden sind, so dass tatsächlich der Rathsuchende durch jenes Werk ganz irregeführt wird.

Dass aber auch die niedrigeren Concentrationen in Kolb's Tabelle nicht durchaus zuverlässig seien, ist dem Einen von uns (L.) seither mehr als einmal nahe getreten. Besonders muss er in dieser Beziehung einer brieflichen Mittheilung des Herrn J. F. Wolfbauer, Adjunct an der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien, Erwähnung thun. Es wird darin hervorgehoben, dass die untersten Zahlen der Kolb'schen Tabelle unmöglich richtig sein können. Dieselben lauten (für 15° C.):

Spec. Gew.	Baumé.	Proc. SO ₃ .
1,000	0	0,7
1,007	1	1,5
1,014	2	2,2

Es ist an sich höchst unwahrscheinlich, dass eine Flüssigkeit von 1,000 spec. Gew. bei 15° schon 0,7 Proc. SO₃ enthalten könnte. In der That zeigte Herrn Wolfbauer eine directe Bestimmung, dass Kolb's Angaben unrichtig sein müssen, nämlich:

$$\begin{aligned} 1,0065 \text{ bei } 15^{\circ} &= 0,771 \text{ Proc. SO}_3, \\ 1,0126 \text{ " } &= 1,532 \text{ " } . \end{aligned}$$

Hr. Wolfbauer glaubte dies vielleicht auf eine Verschiebung des Satzes beim Druck der Tabelle zurückführen zu können; dem ist aber nicht so, wie das Original von Kolb's Arbeit und die demselben beigelegte, in grossem Maassstabe ausgeführte

Curve zeigt. Es liegen eben directe Beobachtungsfehler vor, und war mithin auf die ganze Kolb'sche Tabelle der Makel der Unsicherheit geworfen, der um so mehr in's Gewicht fallen musste, als ja für die höchsten Concentrationen solche Beobachtungsfehler ebenfalls mit aller Bestimmtheit erwiesen worden waren.

Abgesehen hiervon, und von der oben angeführten nicht unbedingten Zuverlässigkeit der angewendeten analytischen Methode, erregt das Studium der Kolb'schen Arbeit im Original auch noch andere Bedenken über die bei seinen Versuchen vorhandenen Fehlergrenzen. Seine Volumgewichtsbestimmungen wurden mit einem sehr einfachen, nicht mit innerem Thermometer versehenen Pyknometer vorgenommen. Die angewendete Wage von einer Tragkraft von 100 g gab nur genaue Ausschläge auf 0,001 g. Mit allem Recht gibt daher Kolb die Volumgewichte nur bis zu der dritten Decimalstelle, und sind dieselben mithin mit einer Unsicherheit von $\pm 0,001$ behaftet. Noch bedenklicher aber ist Folgendes. Statt die Volumgewichte direct bei der von ihm gewünschten Normaltemperatur, 15°, und ausserdem bei wenig davon abweichenden Temperaturen zu bestimmen, nahm sich Kolb unbegreiflicherweise die Mühe, stets je eine Bestimmung des spec. Gewichtes bei 0° und eine andere bei 100° vorzunehmen; hieraus berechnet er den Ausdehnungskoeffizienten für 1° und daraus die einzelnen spec. Gewichte für 15°. Er brachte dadurch die allgemeine Unsicherheit vermehrter Fehlerquellen, und die unbewiesene Annahme hinein, dass das Mittel des Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 100° auch für die Ausdehnung von 0 bis 15° massgebend sei. Vergleicht man endlich die von ihm seiner Abhandlung beigelegte, allerdings sehr schön ebenmäßig verlaufende Curve mit einer solchen, die man sich aus den Zahlen seiner Tabelle selbst herstellt (siehe unten), so findet man eine nicht unerhebliche Abweichung zwischen beiden.

Alle diese Gründe sprechen dafür, dass man die Kolb'sche Tabelle, welche den Chemikern viele Jahre lang sehr gute Dienste geleistet hat und für die man ihm sehr dankbar sein muss, unmöglich als abschliessend für alle Zukunft annehmen dürfe, und haben wir uns daher der Aufgabe unterzogen, den Gegenstand von neuem einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen. Für das dabei angewendete Verfahren und die zur Vermeidung von Irrthümern angewendeten Vorsichtsmassregeln sei auf die ausführliche Beschreibung in dem Aufsatze von Lunge

und Naef, (Chem. Ind. 1883 S. 39) verwiesen. Es sei nur so viel erwähnt, dass die Analysen durch Titiren mit einer auf Fünftelnormal-Salzsäure gestellten Fünftelnormalnatronlauge angestellt wurden; die Salzsäure war auf chemisch reines, schwach geglühtes Natriumcarbonat gestellt. Die Büretten waren calibrirt, der Gewichtssatz neu justirt. Die Ablesungen erfolgten mittels eines Kugelschwimmers auf 0,01 cc. Die Säureproben wurden nicht verdünnt, um einen Theil davon herauszupipettiren, was nicht ganz zuverlässig ist, sondern die ganze zu verwende Säuremenge wurde nach vorläufiger Abpipettirung in einem Wägegläschen mit Glasstopfen abgewogen, und zwar so viel, dass stets fast immer eine ganze Bürettenfüllung (nicht ganz 50 cc) des $\frac{1}{5}$ Normalnatrons verbraucht wurde. Die Titerstellungen der $\frac{1}{5}$ Normalsäure ergaben in vier Versuchen nur Abweichungen von 0,02 Proc. von dem Mittel; ebenso diejenige des $\frac{1}{5}$ Normalnatrons; die letztere wurde am Schluss nochmals titriert und völlig unverändert gefunden. Die Wägegläschen wurden nach jedem Versuche mit Alkohol und Äther getrocknet und jedesmal nach Ausspülen in das Becherglas durch Methylorange (das überhaupt allein als Indicator verwendet wurde) auf völliges Freisein von Säure untersucht. Je eine Analyse wurde immer vor und nach der Bestimmung des spec. Gewichtes ausgeführt. Nur durch diese und andere selbstverständliche Vorsichtsmassregeln können wir eine Genauigkeit der Bestimmungen bis auf $\pm 0,05$ Proc. H_2SO_4 verbürgen, und kennen wir kein Mittel, genauere Ergebnisse zu erreichen. Das Pyknometer war dasselbe wie früher, d.h. mit centralem, in $\frac{1}{10}^0$ getheilt, justirtem Thermometer und Seitenrohr, nur mit der von Einem von uns längst als sehr zweckmäßig befundenen Einrichtung, dass die aufgeschliffene Kappe des capillaren Seitenrohres oben in eine äusserst feine Capillare ausgezogen war, welche vermied, dass bei der Temperaturerhöhung in der Wage Druck entstehen und das Thermometer aus seinem Schliff herausgehoben werden konnte. Alle Bestimmungen wurden je zweimal hintereinander bei 13^0 , 15^0 und 17^0 angestellt, und nach der a. a. O. angeführten Formel von Kohlrausch auf Wasser von 4^0 und den luftleeren Raum reducirt. Wir glauben hierbei mindestens die Genauigkeit $\pm 0,0002$, wenn nicht $\pm 0,0001$, erreicht zu haben. Das Pyknometer wurde übrigens sechsmal im Laufe der Versuche nachjustirt und die kleine (durch Abnutzung der Schiffe entstehende) Gewichtsabnahme in Rechnung gezogen.

Die Mittel der Analysen und Volumengewichtsbestimmungen finden sich in folgender Tabelle.

Gehalt an H_2SO_4	Volumengewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (Luftl.)
Proc.	
0,09	0,9998
0,22	1,0008
0,91	1,0055
1,85	1,0120
3,31	1,0218
6,18	1,0414
11,76	1,0811
15,60	1,1091
20,08	1,1432
23,61	1,1711
27,42	1,1996
31,15	1,2302
35,15	1,2658
38,57	1,2946
42,67	1,3302
46,94	1,3700
51,38	1,4118
55,15	1,4513
59,03	1,4933
63,14	1,5364
66,65	1,5791
69,70	1,6128
73,60	1,6596
83,38	1,7705
88,90	1,8116
90,85	1,8243
95,88	1,8406

Die aus diesen Werthen gebildete Curve ist in der beistehenden Figur unten für sich, und oben nochmals in Zusammenstellung mit der aus der Kolb'schen Tabelle construirten Curve dargestellt. Wie man sieht, verläuft sie viel regelmässiger als die letztere; bei dem hier gewählten Maassstäbe sind irgend welche Abweichungen von einer wirklichen Curve gar nicht erkennbar, aber auch bei dem sehr grossen Maassstäbe unserer für die Entwerfung der folgenden Tabelle aufgetragenen Curve zeigen sich nur sehr unbedeutende Abweichungen. Namentlich war es auch erfreulich, dass die obersten Werthe mit den früheren Bestimmungen von Lunge und Naef völlig genügende Übereinstimmung zeigten, so dass aus beiden Versuchsreihen eine gute Curve auch für die höchsten Prozentigkeiten construirt werden konnte.

Zur Verwerthung für Bildung einer neuen Tabelle wurden die Beobachtungsresultate auf Millimeter-Netzpapier in solchem Maassstäbe aufgetragen, dass in den Abscissen jedes Procant 10 mm einnahm, während in den Ordinaten 1 mm gleich einer Differenz von 0,0005 im spec. Gewicht war. Unter Benützung der Loupe konnte man ganz gut auf 0,02 Proc. und 0,0001 spec. Gew. arbeiten, also über die Genauigkeit der Beobachtungsresultate hinaus. Durch graphische Interpolation ist hieraus die am Schluss folgende Tabelle gewonnen worden, welche

sich grössttentheils von selbst erklärt. Es sei nur noch motivirt, warum nicht, wie bei Kolb, die Tabelle nach Baumé-Graden, sondern nach Intervallen von 0,005 im spezifischen Gewicht (also den englischen Twaddell-Graden), von 1,820 ab in kleineren Intervallen, fortschreitet, trotzdem die Mehrzahl der nicht-englischen Fabrikanten und

auch andere einhergehen, zeigt z. B. der Umstand, dass Landolt und Börnstein in ihrem sonst so ausgezeichneten physikalisch-chemischen Tabellenwerke die Gerlach'sche Reductionsscala für Baumé-Grade, und nur diese abdrucken, welche doch in den höheren Graden nicht die mindeste Berührung mit der wirklichen Praxis

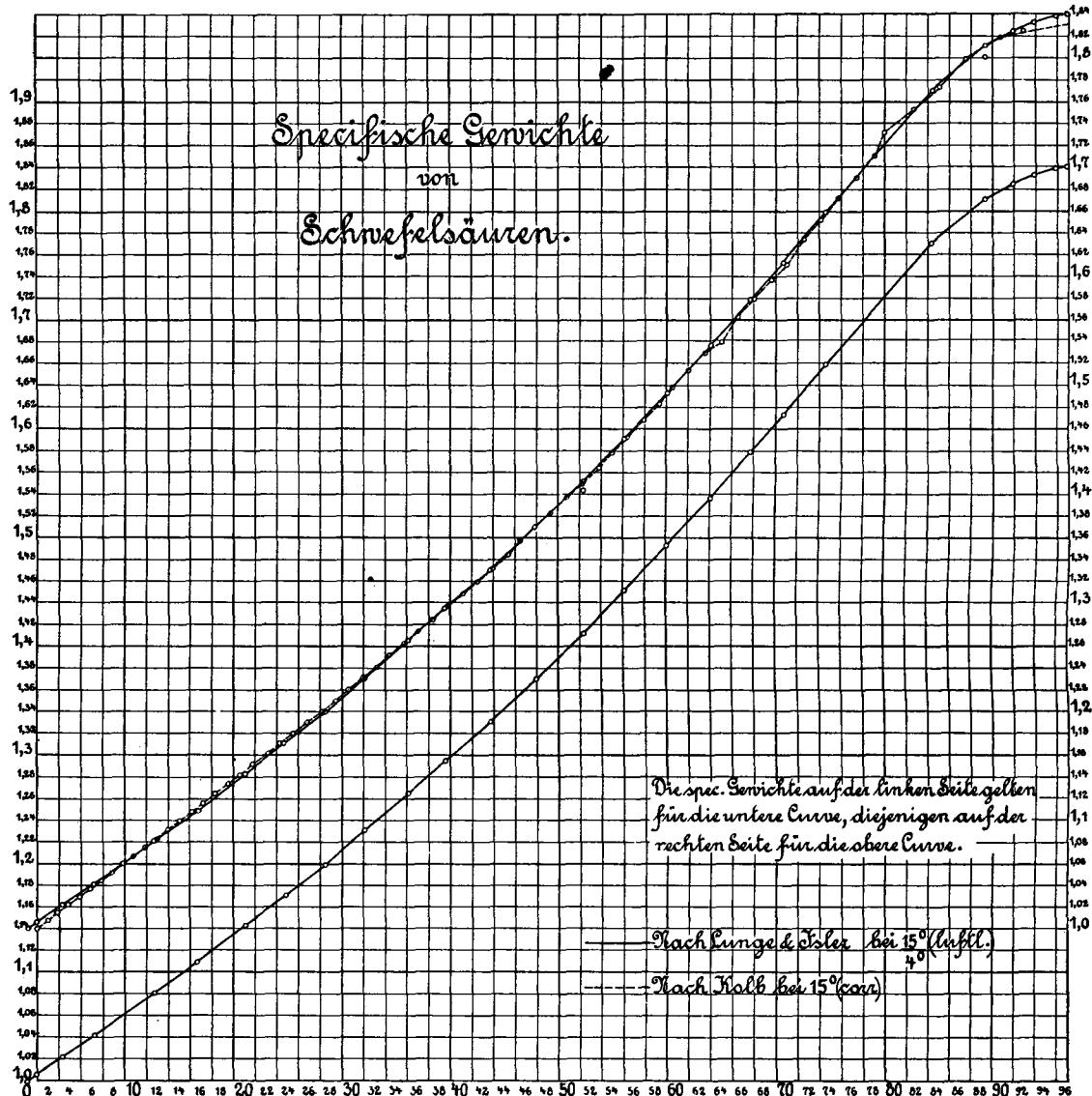


Fig. 44.

Consumanten von Säuren nach Baumé-Graden rechnet. Bekanntlich ist die Basis der Baumé'schen Eintheilung eine ganz willkürliche, und besteht alles weniger als Übereinstimmung über diese Basis. Zwar hat sich in Deutschland wohl die sogenannte „rationelle“ Baumé-Scala, nach der auch die Kolb'sche Tabelle angelegt ist, ziemlich allgemein verbreitet; aber dass daneben

zeigt (nach Gerlach ist 66° B. bei 14° R. = 1,8171 spec. Gew., also = 90 Proc. H₂SO₄!). In Frankreich selbst ist die „rationelle“ Scala keinesweges anerkannt, und in Amerika hat man sich sogar in den letzten Jahren dahin geeinigt, eine neue Baumé-Scala einzuführen, welche ganz und gar von den europäischen abweicht. Aber die „rationelle“ Scala selbst beruht auf

Specifiche Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei 15° 4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtsthelle entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908

Spec. Gew. bei 15° 4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027

Spec. Gew. bei 15° $\frac{4}{4^{\circ}}$ (Infl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- dell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure:				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	..	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	..	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	..	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	..	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	..	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	..	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	..	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	..	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769
1,838	65,8	..	77,23	94,60	121,22	151,36	1,419	1,739	2,228	2,782
1,839	77,55	95,00	121,74	152,00	1,426	1,748	2,239	2,795
1,840	65,9	168	78,04	95,60	122,51	152,96	1,436	1,759	2,254	2,814
1,8405	78,33	95,95	122,96	153,52	1,441	1,765	2,262	2,825
1,8410	79,19	97,00	124,30	155,20	1,458	1,786	2,288	2,857
1,8415	79,76	97,70	125,20	156,32	1,469	1,799	2,305	2,879
1,8410	80,16	98,20	125,84	157,12	1,476	1,808	2,317	2,893
1,8405	80,57	98,70	126,48	157,92	1,483	1,816	2,328	2,906
1,8400	80,98	99,20	127,12	158,72	1,490	1,825	2,339	2,920
1,8395	81,18	99,45	127,44	159,12	1,494	1,830	2,344	2,927
1,8390	81,39	99,70	127,76	159,52	1,497	1,834	2,349	2,933
1,8385	81,59	99,95	128,08	159,92	1,500	1,838	2,355	2,940

einer falschen Basis, nämlich der Annahme, dass das reine Schwefelsäurehydrat das spec. Gew. 1,842 bei 15° besitze. Von anderen wird sie allerdings so interpretiert, dass man den Grad 66, mit dem spec. Gew. 1,842, für die concentrirte „englische“ Schwefelsäure setzt. Aber die Concentration dieser Säure wechselt von 92 bis 96 Proc. H₂SO₄, und ihr wirkliches specifisches Gewicht im reinen

Zustande bei 15° von 1,830 bis 1,8405; die Handelssäure aber hat ein ganz wechselndes spec. Gewicht, je nach der Menge der Verunreinigungen. Auch die „rationelle“ Baumé-Skala hat also eine ganz unsichere Basis; wendet man sie strict so an, dass der Grad 66 = 1,842 gesetzt wird, so hat eine 93 proc. Säure nur 65 $\frac{2}{3}$ B., eine 96 proc. nur 65 $\frac{4}{5}$ B.

Bei dieser Confusion schien es nicht angezeigt, die erhebliche Mühe der Berechnung von neuen Tabellen an eine so unsichere Basis zu wenden, die vielleicht in wenigen Jahren verlassen sein wird. Wir haben deshalb die unverrückbare Grundlage der wirklichen specifischen Gewichte gewählt, und denselben nur die „rationellen“ Baumé-Grade beigefügt, mit Bruchtheilen in der ersten Decimale. Letzteres gestattet die leichte Benutzung unserer Tabelle auch in solchen Fabriken, welche Baumé-Aräometer verwenden, vorausgesetzt, dass diese richtig sind, was sehr häufig nicht zutrifft. Es seien nur noch folgende, wenn auch eigentlich selbstverständliche Erläuterungen gegeben:

1. Die Procente sind zwar auf Hundertstel angegeben, aber nur zur genaueren Bestimmung der ersten Decimale. Die wirkliche Genauigkeit ist nur $\pm 0,05$ Proc. (Bei gewöhnlichen schon sehr sorgfältig ausgeführten Analysen kann man nur auf $\pm 0,1$ Proc. rechnen.)

2. Die Zahlen der Tabelle gelten nur für chemisch reine Säure. Die Abweichungen hiervon sind bei den Säuren bis ungefähr 1,75 nur unbedeutend und können in der Praxis vernachlässigt werden; bei stärkeren Säuren aber sind stets so viele Verunreinigungen vorhanden, dass das spec. Gew. immer erheblich höher als auf der Tabelle ausfällt. Der Käufer kann also nicht erwarten, bei einer Säure von 1,840 einen Gehalt von 95,6 Proc. zu finden.

3. Die Beobachtungen müssen bei 15° oder möglichst nahe daran angestellt werden; anderenfalls sind sie nach der Tabelle in Lunge's Taschenbuch für die Soda-fabrikation etc. S. 102 ff. zu corrigiren.

Zur gasvolumetrischen Analyse durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von

G. Lunge.

In Heft 3 d. Zsch. finden sich Beiträge von A. Baumann und L. Vanino über gasvolumetrische Analyse durch Wasserstoffsuperoxyd, die mich zu einigen Bemerkungen veranlassen.

Es kann mir nur erfreulich sein, dass Baumann und Vanino die von mir i. J. 1885 vorgeschlagenen und seitdem regelmässig in

meinem Laboratorium als Übungsaufgaben ausgeübten Bestimmungsmethoden für activen Sauerstoff im Braunstein, Kaliumpermanganat und Chlor (ich benutze sie auch für Kaliumferricyanid, Bleisuperoxyd u. s. w.) geprüft und deren Genauigkeit nachgewiesen haben; ihre Arbeiten sind somit willkommene Ergänzungen zu meinen im 1. Heft d. Zsch. gemachten Mittheilungen. Auch sind die von ihnen ausgearbeiteten Tabellen für Berücksichtigung von Temperatur und Druck bei den Analysen sehr nützlich, selbst neben den von mir schon 1879 berechneten und vielfach gebrauchten allgemeinen Corrections-tabellen für Gasvolume, die durch Wiedergabe in verschiedenen Werken und Abdruck in Plakatform (bei E. Leybold in Cöln) weit verbreitet sind; oder neben den verschiedenen Gasvolum-Reductions-instrumenten, so weit sie bisher bekannt waren. Ich würde in der That die Baumann'schen und Vanino'schen Tabellen für Mangandioxyd, activen Sauerstoff und Chlor noch weit mehr als wichtiges Mittel zur Verbreitung meiner Methoden begrüssen, wenn nicht diese, sowie alle analogen Tabellen für Kohlensäure, Ammoniak, Stickstoff u. dgl. in Zukunft vollständig entbehrlich gemacht würden, wie wir in der nächsten Mittheilung sehen werden. Übrigens ist bei allen diesen Tabellen der Übelstand nicht aus den Augen zu lassen, dass sie zu unrichtigen Ergebnissen führen, falls zwischen der Abwägung der Substanz und der letzten Ablesung des Gasvolums irgend welche Änderung der Temperatur oder des Luftdrucks stattfindet (für 1° C. z. B. = 0,4%).

Im Übrigen sind die von Baumann und Vanino in meinen Methoden angebrachten Änderungen grössttentheils unerheblich, in einem Falle jedoch unstatthaft. Ich werde alle diese Punkte kurz besprechen.

Baumann, wie auch Vanino, bedienen sich statt des Nitrometers des, ihnen als Agriculturchemikern allerdings am nächsten liegenden, Azotometers oder des Dietrich'schen Apparates. Eine Abänderung meiner Methode liegt wahrlich hierin nicht, nicht einmal eine Neuerung, da ich gleich bei deren erster Ausarbeitung bemerkt habe, dass man Wassermäntel um das Entwickelungsfläschchen und das Messrohr, wie beim Azotometer und vielen ähnlichen Apparaten, anbringen könne. In der Praxis habe ich allerdings hiervon abgesehen, da ein grosser Vorzug des Nitrometers, seine Handlichkeit und Billigkeit, dadurch beeinträchtigt wird, und sehr viele im Laufe der Jahre von meinen Schülern vorgenommene Controlversuche gezeigt haben, dass man bei einiger