

Bromatome aber werden dieselbe Lage wie beim Tribromphenol einnehmen, d. h. die Orthostellung zum Phenolhydroxyl innehaben. Da wir für alle drei nach analoger Reaktion erhaltenen Monohalogenkresole die Gleichheit der Stellung des Halogens zum Phenolhydroxyl nachgewiesen, so wird das Gleiche auch für die Dihalogenkresole gelten können. Die Zerstörung ihres Moleküls bei versuchter Oxydation, trotz vorheriger Methylierung des Phenolhydroxyls spricht sehr zu Gunsten dieser Annahme.

Zürich, Universitätslaboratorium, October 1884.

545. D. Mendelejew: Ueber das specifische Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats.

[Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 31. October.)

Bineau fand (1848), ebenso wie Viele vor und nach ihm, für das specifische Gewicht der reinen, durch Eindampfen entstehenden Schwefelsäure die Zahl 1.842 bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (im leeren Raume), Marignac zeigte aber im Jahre 1853 (Ann. chim. phys. 39, 192), dass durch Eindampfen nicht alles Wasser aus der Schwefelsäure ausgeschieden werden kann und fand, nachdem er das Monohydrat mit Hülfe des Schwefelsäureanhydrides dargestellt hatte, für das specifische Gewicht von H_2SO_4 eine kleinere Zahl als früher, und zwar bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.837$. Es war also augenscheinlich, dass das specifische Gewicht der H_2SO_4 durch den Zusatz einer geringen Menge von Wasser ebenso grösser wird, wie auch durch den Zusatz von Schwefelsäureanhydrid. Alle zu dieser Schlussfolgerung nöthigen Daten besaßen schon Meissner und Gerlach (Spec. Gew. d. Salzlösungen 1859, 37). Aus der Nordhäuser Schwefelsäure erhielt Meissner durch Zufügen von Wasser eine Lösung von demselben specifischen Gewichte (1.841 bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ im leeren Raume), wie auch aus der wässrigen Schwefelsäure, und zeigte, dass die Sättigungscapacität der beiden Säuren sich wie 107.6:100 verhält. Gerlach fand, dass dieses Verhältniss gleich 107.1:100 ist und zeigte, dass bei einem Gehalte von 97.22 pCt. H_2SO_4 die reine englische Schwefelsäure ein specifisches Ge-

wicht von 1.8418 bei $\frac{15^0}{4^0}$ (im leeren Raume) besitzt. Schon hieraus musste direkt geschlossen werden, dass dem Monohydrate H_2SO_4 von allen anderen ihm nahe stehenden Verbindungen von Schwefelsäureanhydrid mit Wasser das kleinste specifische Gewicht zukommt. Klar ausgesprochen wurde dieses jedoch zum ersten Male von F. Kohlrausch (Pogg. Ann. [1876], Bd. 159, 240 u. 243 und Pogg. Ann. Ergänzungsb. [1878] VIII, 675) und A. Schertel (Journ. f. pract. Chem. [1882], Bd. 26, 246). Aus der Gesammtheit der bekannten Untersuchungen konnte man ausserdem schliessen, dass die grösste Dichte 1.842 dem in Bezug auf seine Dissociation beständigsten Hydrate zukommt, das nach Marignac, Pfaunder und Anderen durch Eindampfen einer mehr wasserhaltigen Säure erhalten wird. Auf diese Weise erwies es sich, dass der auf den ersten Blick unbedeutende Unterschied zwischen den specifischen Gewichten 1.842 und 1.837 ein in chemischer Beziehung grosses Interesse bietet, da derselbe den Zusammenhang der Dissociation mit dem Volumen im flüssigen Zustande betrifft. Mit Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den specifischen Gewichten von Lösungen und deren Chemismus in der letzten Zeit beschäftigt,¹⁾ hielt ich es daher für unumgänglich, durch neue Bestimmungen den Widerspruch zwischen den schon festgestellten Thatsachen und den Beobachtungen von Lunge und Naef (die Chemische Industrie 1883, 37) aufzuklären, da letztere für das specifische Gewicht von Schwefelsäuremonohydrat die Zahl 1.8384 bei $\frac{15^0}{4^0}$ (im leeren Raume) gefunden hatten, durch welche das Verhältniss der früheren Daten bedeutend abgeändert wurde. Meine Beobachtungen²⁾ haben nun die Zahl 1.8371 (bei $\frac{15^0}{4^0}$ im leeren Raume) ergeben, (Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1884, S. 455) d. h. sie haben gezeigt: 1. dass die von Lunge erhaltene Zahl um die Grösse (0.0013), welche den bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes möglichen Fehler übersteigt, nicht richtig ist; und 2. dass die Angaben von Marignac (1.8372), F. Kohlrausch (1.8373)

¹⁾ Diese Untersuchung, in welcher ich alles faktische Material aus der mir zugänglichen Literatur über das specifische Gewicht von Lösungen im Zusammenhang bringen möchte, befindet sich bereits im Drucke für das in Moskau erscheinende russische Journal »Der Industrie-Bote« (Redakteur Kretschetow). Im 3. Kapitel dieser Abhandlung bespreche ich ausführlich die sich auf die Lösungen der Schwefelsäure in Wasser beziehenden Daten.

²⁾ Fälschlicher Weise schreibt H. Lunge (diese Berichte XVII, 1749) die von mir erhaltene Zahl meinem Freunde W. Pawlow zu, der so freundlich war, die für meine Arbeit nöthige H_2SO_4 nach der Methode von Marignac und unter Befolgung meiner Anweisungen darzustellen.

und Schertel (1.8371)¹⁾ mit den meinigen in den Grenzen der möglichen Versuchsfehler (∓ 0.0002) übereinstimmen.

Wie lässt sich nun die von Lunge²⁾ erhaltene Zahl erklären?

Die von ihm und Naef benutzten Methoden zur Darstellung und Analyse der Schwefelsäure erweckten durchaus keine Zweifel, da sie ja nicht weniger genau waren, als die von den anderen Beobachtern benutzten und mit den von Marignac angewandten übereinstimmten. Daher schrieb ich auch (l. c.), dass ein Zweifel an der Richtigkeit der Zahl von Lunge erstens infolge seines Widerspruches mit Marignac und zweitens wegen der von ihm zur Bestimmung des specifischen Gewichtes benutzten Methode auftauche.³⁾

Die Gründe, die meinen Zweifel bedingten, führte ich damals nicht an. Doch jetzt, wo Lunge eine neue Abhandlung (diese Berichte XVII, 1749) hierüber veröffentlicht hat und die die Fehler in seinen Beobachtungen bedingenden Ursachen nicht bemerkend, sich bemüht, die

1) Schertel (l. c.) giebt bei $\frac{0^0}{0^0} = 1.8540$. Aus seiner Abhandlung ist nicht zu ersehen, ob er seine Zahl in Bezug auf das Gewicht der Luft corrigirt habe. Wenn er, wie auch ich glaube, diese Correction nicht angebracht hat, so erhält man nach dem Corrigiren bei $\frac{0^0}{4^0} = 1.8528$ und bei $\frac{15^0}{4^0} = 1.8371$. Nimmt man aber an, dass die Korrektur schon von ihm selbst gemacht worden ist, so erhält man bei $\frac{0^0}{4^0} = 1.8538$ und bei $\frac{15^0}{4^0} = 1.8381$. Die Zahl 1.8378 bei $\frac{15^0}{4^0}$, welche Lunge (diese Berichte XVII, 1750) Schertel zuschreibt, ist augenscheinlich nicht richtig berechnet, ebenso wie die von ihm W. Kohlrausch zugeschriebene Zahl.

2) Die Abhandlung von Lunge und Naef enthält nämlich eine Angabe darüber, dass die Verantwortung für die Bestimmungen des specifischen Gewichtes Lunge allein auf sich nimmt. Ich verweise daher, da es sich weiterhin nur um das specifische Gewicht handelt, auf Lunge allein.

3) H. Lunge (diese Berichte XVII, 1749) hat mein Original (Journ. d. russ. phys. chem. Ges 1884, 457) nicht richtig gelesen, wenn er dieses nicht bemerkt und der Ansicht ist, dass ich die von ihm allein übernommene Verantwortung für die Bestimmungen des specifischen Gewichtes als die zweite Ursache meines Zweifels hinstelle. Diese alleinige Verantwortung Lunge's erwähnte ich nur deswegen, weil ich an der Richtigkeit der von ihm erhaltenen Zahlen zweifelte. Der Theil der Arbeit, für welchen Lunge und Naef »verantwortlich« sind, erweckte in mir keine Zweifel, derjenige Theil dagegen, für welchen Lunge die Verantwortung für sich allein in Anspruch genommen hatte, schien mir sehr zweifelhaft zu sein und ich sagte daher, dass ich nicht an der Richtigkeit der Arbeit von Lunge und Naef, sondern nur an der von Lunge zweifle.

von mir in meiner Auseinandersetzung (jedoch nicht beim Beobachten) gemachten angeblichen Fehler zu zeigen, sehe ich mich leider dazu gezwungen, die Gründe herzuzählen, die mich veranlassten, meine Zweifel an der Richtigkeit der von Lunge erhaltenen Daten über das spezifische Gewicht auszusprechen. Es sind dies folgende:

1) Lunge kühlte das Pyknometer bis auf 8° — 10° ab und liess es dann in der Luft sich allmählich bis zur normalen Temperatur von 15° erwärmen. Es ist klar, dass hierbei der sich unter der Thermometerkugel befindliche Theil der Flüssigkeit die niedrigere Temperatur behalten konnte, infolge dessen also auch ein grösseres spezifisches Gewicht gefunden werden musste. 2) Lunge erwähnt nichts von der Correktion seines Thermometers, obgleich es bekannt ist, dass die gewöhnlichen Thermometer in den Pyknometern eine höhere Temperatur zeigen, als erforderlich ist, was nun gleichfalls theilweise das von Lunge erhaltene spezifische Gewicht erklären kann. 3) Lunge hat weder eine Wanne von constanter Temperatur benutzt, noch auch geringe Steigerungen und Erniedrigungen der Temperatur derselben (wie es Regnault machte) hervorgerufen. Zur Erreichung genauer Bestimmungen dürfen aber diese Umstände bekanntlich nicht ausser Acht gelassen werden. 4) Bei dem langsam vor sich gehenden Erwärmen des Pyknometers von 8° — 10° bis auf 15° konnte durch die Schiffe desselben aus der Luft Feuchtigkeit absorbiert werden, während Lunge von keinen zur Verhütung dieser möglichen Fehlerquelle ergriffenen Maassregeln spricht, was gleichfalls zur Vergrösserung des spezifischen Gewichts hätte beitragen können, da ja durch einen Zusatz von Wasser zu H_2SO_4 das spezifische Gewicht zunimmt. 5) Lunge schätzt den grösstmöglichen Fehler seiner Bestimmungen auf ± 0.0001 , während in seiner Abhandlung deutliche Angaben über grössere Fehlerquellen vorliegen. So z. B. giebt er für eine 98.66 procentige Lösung das spezifische Gewicht 1.8409 und für eine 97.70 procentige — 1.8413; für eine dazwischen liegende Lösung von 98.39 pCt. H_2SO_4 1.8406 bei $\frac{15^{\circ}}{40}$. Hieraus folgt aber zweifelsohne, dass der Fehler nicht weniger als ± 0.0003 beträgt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist derselbe sogar noch grösser. 6) Lunge wirft W. Kohlrausch die Unrichtigkeit der von letzterem für die Temperaturcorrektion des spezifischen Gewichts von H_2SO_4 gegebenen Zahl 0.00057 vor (Wiedem., Ann. 1882, Bd. 17, p. 82) und sagt, dass dieselbe die Unrichtigkeit der Beobachtungen dieses Forschers zeige, da die richtige Zahl 0.001 betrage. Hier fällt Lunge augenscheinlich in den die Correktionen des spezifischen Gewichtes betreffenden Fehler. Die Zahl von W. Kohlrausch ist eben so richtig, wie die von Lunge angenommene, doch hat die erstere, wie aus dem Originale zu ersehen, eine andere Bedeutung als letztere. Die Zahl 0.00057

muss mit 1.842 multiplicirt werden (was 0.00105 giebt), um die Correction zu erhalten, von welcher Lunge spricht.

Es sind und bleiben also Gründe vorhanden, um an der Richtigkeit der von Lunge bestimmten, specifischen Gewichte zweifeln zu können. H. Lunge sucht jedoch, diese Seite der Frage umgebend, zu beweisen, dass in den von Marignac im Jahre 1853 und 1870 erhaltenen Daten (Arch. de scienc. Décembre) ein Widerspruch liege, indem er behauptet, dass letzterer zuerst die Zahl 1.8389¹⁾ und nachher 1.8372²⁾ bei $\frac{15^0}{40}$ im leeren Raume angegeben habe.

Lunge bemerkt aber augenscheinlich nicht, dass seine Zahl 1.8384, obgleich sie freilich zwischen den beiden von ihm berechneten Zahlen von Marignac liegt, dennoch zu unmöglichen Folgerungen führt. In der That unterscheidet sich die von Marignac 1870 für das specifische Gewicht erhaltene Zahl um -0.0012 von der Zahl von Lunge und es ist nicht anzunehmen, dass ein hinsichtlich der Genauigkeit seiner Beobachtungen so bekannter Forscher, wie Marignac, bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes einen so groben Fehler gemacht habe, wie nicht nur aus dem Originale, sondern auch aus dem Briefe von Marignac zu ersehen ist, welchen Lunge anführt (p. 1751). Eine andere Annahme zur Erklärung des Widerspruchs der Zahlen von Lunge und Marignac (1870) lässt sich nicht aufstellen. Denn man kann in der That nicht voraussetzen, dass Marignac anstatt Schwefelsäure eine weniger als 94 pCt. Schwefelsäure enthaltende Säure gehabt habe, was aber aus den Zahlen von Lunge geschlossen werden müsste, wenn dieselben richtig wären, da keine einzige von den mehr als 94 pCt. Schwefelsäure enthaltenden Säuren nach der Abhandlung von Lunge ein geringeres, specifisches Gewicht als 1.8384 besitzt, während Marignac eine Säure vom specifischen Gewicht 1.8372 hatte. Auf diese Weise führt also die Hypothese von der Richtigkeit der von Lunge erhaltenen Zahlen unstreitig zu solchen Folgerungen, die nicht zugelassen werden können.

¹⁾ Lunge setzt voraus, dass Marignac an seinen 1853 erhaltenen Zahlen schon die Correction auf das Gewicht im leeren Raume angebracht habe. Doch selbst in diesem Falle ist Lunge's Berechnung nicht genau, weil die von Marignac ohne Correction auf das Abwägen in der Luft erhaltenen Daten die folgenden sein müssen: bei $\frac{0^0}{40} = 1.8538$, bei $\frac{12^0}{40} = 1.8412$ und bei $\frac{24^0}{40} = 1.8292$, aus welchen man bei $\frac{15^0}{40} = 1.8382$ und nicht 1.8389 erhält, wie Lunge berechnet (wenn nicht ein Druckfehler vorliegt).

²⁾ Es muss bemerkt werden, dass in der ersten Abhandlung (die Chem. Industrie 1883) nur von den von Marignac im Jahre 1853 erhaltenen Daten die Rede ist, während von den im Jahre 1870 gewonnenen nichts erwähnt wird.

Das Wesen der Sache liegt hier eben darin, dass zwischen den von Marignac im Jahre 1853 und 1870 erhaltenen Zahlen kein anderer Unterschied vorhanden ist, als der, welcher innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegt. Die Angaben von 1853 (Ann. chim. phys. T. 39, p. 192) sind von Marignac in folgender Form angeführt: »Je trouve pour la densité de cet acide, rapportée à celle de l'eau prise à la même température que l'acide: à 0° ... 1.854, 12° ... 1.842, 24° ... 1.834.« Es unterliegt keinem Zweifel, dass der Fehler dieser Bestimmungen nicht weniger als 0.0005 beträgt, ja sogar \approx 0.001 erreicht, denn sonst würden wenigstens vier Decimalstellen angeführt worden sein. Ausserdem ist es ebenso zweifellos, dass in solchen Fällen, wie hier, eine Correction der Wägungen in der Luft nicht angebracht wird und Marignac spricht auch darüber nicht. Wenn jedoch zum Vergleichen an den Zahlen von Marignac zwei Correctionen angebracht werden, d. h. wenn das specifische Gewicht in Beziehung auf Wasser bei 4° und auf den leeren Raum gebracht wird, so erhält man folgende specifischen Gewichte: bei 0° = 1.8528, bei 12° = 1.8402, bei 24° = 1.8282. Und die Marignac'schen Angaben von 1870 sind dann: bei 0° = 1.8529, bei 12° = 1.8404 und bei 24° = 1.8281. Der Unterschied zwischen den Zahlen von 1853 und 1870 übersteigt folglich nicht \approx 0.0002, d. h. die Grösse der unvermeidlichen Versuchsfehler, die Marignac selbst anerkennt (Archive 1870, Dec.).

Folglich muss das specifische Gewicht des Schwefelsäuremonohydrats bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ im leeren Raume nahe der Zahl 1.8371 angenommen werden, wie die Versuche von Marignac, F. Kohlrausch, mir und anderen gezeigt haben, während die von Lunge erhaltene Zahl 1.8384 für fehlerhaft gehalten werden muss, weil der Unterschied derselben (= 0.0013) von der richtigen Zahl mehrere mal die Grösse (von \approx 0.0002) übersteigt, bis zu welcher die Genauigkeit nicht nur getrieben werden kann, sondern welche bei Bestimmungen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur auch gewöhnlich erreicht wird.

St. Petersburg. Universität.