

presste, lag genau bei 9—10°. Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgte im gewöhnlichen Schmelzröhrchen.

Ich will schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass das Brom-*p*-xylyl sich längere Zeit in einer Kältemischung befinden kann, ohne fest zu werden, ein Reiben der Gefässwände mittelst eines Glasstabes, eines Platindrahtes u. s. w. aber die Krystallisation momentan einleitet. — Aus einem solchen chemisch reinen Monobromparaxylyl habe ich vor nun mehr als 10 Jahren die reine Brom-*p*-Toluylsäure ohne jede Beimischung von Isomeren erhalten.

Dieses ist mein erstes und mein letztes Wort in der in Rede stehenden Angelegenheit. Jeder sich für den Gegenstand interessirende Chemiker kann sich ja leicht und rasch von der Richtigkeit des hier Gesagten durch eigene Anschauung überzeugen.

Göttingen, im November 1884.

581. G. Lunge: Ueber das Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrat.

(Eingegangen am 23. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So ungern ich auch einem so eminenten Fachgenossen, wie Hrn. Mendelejew, entgegentrete, so kann ich doch unmöglich dessen Angriff auf meine Beobachtungsmethoden und Berechnungen (diese Berichte XVII, 2536) mit Stillschweigen übergehen, muss vielmehr im Folgenden die völlige Grundlosigkeit seiner Ausstellungen darlegen. Ich bedaure dies um so mehr, als es sich um eine im Grunde höchst geringfügige Sache handelt, nämlich um eine Differenz von 0.001 im Volumgewicht des normalen Schwefelsäurehydrats, H_2SO_4 . Diese Differenz hat durchaus kein theoretisches Interesse, denn ein solches kann sich nur an die von F. Kohlrausch und von Schertel festgestellte, von mir bestätigte Thatsache heften, dass das reine Hydrat eine geringere Dichte als das etwas wasserhaltige oder Schwefelsäureanhydrid-haltige besitzt, eine Thatsache, welche auch Mendelejew nur von neuem bestätigen konnte. Ebenso wenig ist es von praktischer Wichtigkeit, ob das fragliche Volumgewicht 1.837 oder 1.838 ist (die vierte Stelle ist ja so wie so unsicher), denn an eine Benutzung der Dichte zur Gehaltsbestimmung solcher höchstconcentrirter Säuren kann man aus handgreiflichen Gründen nicht denken. Ich verstehe es mithin gar nicht, welchen Werth Hr. Mendelejew darauf legen kann,

den Nachweis zu versuchen, dass ich bei meinen Volumgewichtsbestimmungen einen etwas grösseren, als den von ihm für statthaft gehaltenen Fehler von ± 0.0002 gemacht habe. Wenn man auch zugeben wird, dass ein und derselbe Beobachter, mit demselben Material und Apparat, die eben erwähnte Genauigkeit recht gut erreichen kann, so zeigen doch ungemein viele Beispiele, und grade auch das vorliegende, dass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthe erheblich mehr differiren können. Ich werde nun nachweisen, dass sämtliche Vorwürfe, welche mir Hr. Mendelejew macht, allen und jeden Grundes entbehren.

1) Nach Mendelejew sei es »klar«, dass bei meinem Verfahren, das auf $8-10^{\circ}$ abgekühlte Pyknometer bei einer Zimmertemperatur von ca. 18° sich auf 15° erwärmen zu lassen, der unter der Thermometerkugel befindliche Theil der Flüssigkeit die niedrigere Temperatur behalten konnte. Schon theoretisch kann man diese Annahme bestreiten, und könnte für eine so zähe Flüssigkeit, wie die betreffende, eher gerade das Gegentheil behaupten, aber weit besser war es doch, Mendelejew's Annahme durch den Versuch zu prüfen. Ich habe also genau wie früher concentrirte, auf 9° abgekühlte, Schwefelsäure in demselben fast kugelförmigen Pyknometer im Zimmer bei 17.2° auf einem Holzblock stehend sich erwärmen lassen, bis das innere Thermometer 15° zeigte, wozu dreiviertel Stunden erforderlich waren. Nun hing ich an Stelle des eingeschliffenen Thermometers, dessen Quecksilbergefäss gerade das mittlere Drittel der Pyknometerkugel einnahm, ein sehr empfindliches Thermometer mit sehr kleinem Quecksilbergefäss ein, welches leicht auf 0.05° abzulesen war. Ganz an den Boden des Pyknometers anstossend, zeigte dieses 15.1° ; ganz oben, so dass das Gefäss eben noch ganz in die Säure eintauchte, genau eben so viel. Nach ca. 2 Minuten stand die Temperatur oben auf 15.2° ; das Thermometer wurde jetzt wieder ganz auf den Boden herabgelassen, aber die Quecksilbersäule sank nicht um eine Haaresbreite. Dies beweist, dass die oben angeführte Annahme Mendelejew's mindestens für den vorliegenden Fall völlig irrig ist.

2) Mendelejew behauptet, ich sage nichts von einer Correction meines Thermometers und dieses könne möglicherweise ungenau gewesen sein. Dies ist unrichtig; nach dem Aufsätze in der Chem. Ind. 1883, 39, Sp. 2, Z. 15 v. u. war das Thermometer auf seine Richtigkeit controlirt, und zwar nach allen Regeln der Kunst.

3) Ich habe allerdings keine Wanne von constanter Temperatur benutzt (und zwar absichtlich zur Vermeidung einer Anziehung von Wasser); der unter No. 1 beschriebene Versuch zeigt, dass dies unnöthig, und meine Methode auch ohne dies vollkommen genau war. Und wenn Mendelejew verlangt, ich hätte auch noch bei etwas anderen Tempe-

raturen als 15⁰ beobachten sollen, so hätte ihm wiederum eine genauere Lectüre unseres Aufsatzes gezeigt, dass ich das allerdings gethan hatte (a. a. O. S. 40, Sp. 1, Z. 18—20).

4) Mendelejew macht die an sich höchst gezwungene Annahme, dass während der langsamen Erwärmung des Pyknometers durch dessen Schliffe genügend Feuchtigkeit aus der Luft hätte absorbiert werden können, um das Volumgewicht der Säure durch Verdünnung merklich zu erhöhen. Aber dies ist durch den Gang unserer Versuche völlig ausgeschlossen. Es wurde stets je eine Probe zur Titrirung von dem Einfüllen der Säuren aus der Vorrathsflasche in das Pyknometer, und eine zweite nach Beendigung des Versuches aus dem Pyknometer selbst mittelst der Winkler'schen Hahnröhre herausgewogen; aber beide Proben wurden stets genau übereinstimmend gefunden (a. a. O. S. 39).

5) Aus einer meiner Beobachtungen schliesst Mendelejew, dass der grösstmögliche Fehler meiner Bestimmungen mindestens ± 0.0003 gewesen sein müsste. Jene eine Beobachtung war, wie a. a. O. hervorgehoben, mit einer nach anderer Methode als die übrigen dargestellten Säure gemacht und steht ein wenig ausserhalb der sonst ganz regelmässig verlaufenden Curve. So etwas wird auch einem so ausgezeichneten Beobachter wie Hrn. Mendelejew selbst schon vorgekommen sein, ohne dass man deshalb die übrigen Bestimmungen als mit diesem Fehler behaftet ansehen müsste. Und was ist schliesslich ein, noch dazu einmaliger, Fehler von ± 0.0003 !

6) Ganz unbegreiflich ist es, dass meine Beobachtungen unzuverlässig sein sollen, weil ich bei meiner Kritik der Arbeit von W. Kohlrausch eine Angabe desselben über den Ausdehnungscoefficienten unrichtig als von dem meinigen abweichend interpretirt hatte, während unsere Beobachtungen darüber factisch übereinstimmen! Das ist doch wahrlich keine berechtigte Annahme! Auch ist es Hrn. Mendelejew entgangen, dass ich jenen kleinen Irrthum schon längst berichtet habe (Chem. Industrie 1883, 128).

7) Nach Aufzählung der hier widerlegten sechs Gründe, warum man seiner Meinung nach an der Richtigkeit der von mir bestimmten Volumgewichte zweifeln könne, sagt Mendelejew ich habe »diese Seite der Frage umgangen.« Diese Zulage muss ich mit aller Entschiedenheit zurückweisen. Wie konnte ich jene sechs Gründe berücksichtigen, ehe sie ausgesprochen waren? Die früher von Mendelejew ausgesprochenen Zweifel beruhten 1) auf dem Widerspruch mit Marignac, 2) darauf, dass ich in der zusammen mit Naef veröffentlichten Abhandlung die Verantwortlichkeit für die Bestimmung der

specifischen Gewichte allein auf mich genommen hatte.¹⁾ Mit diesen Zweifeln habe ich mich ja aber in meiner früheren Entgegnung (diese Berichte XVII, 1749) eingehend befasst.

8) Ich soll die Angaben von Schertel, Marignac und W. Kohlrausch unrichtig berechnet haben (d. h. auf $\frac{15^0}{4^0}$). Für den Fall von W. Kohlrausch giebt Mendelejew überhaupt gar keinen Beleg für diesen Ausspruch, und könnte dies auch nicht thun; die betreffende Zahl ist in meiner letzten Mittheilung eben ganz richtig wiedergegeben, nämlich = 1.8452 bei $\frac{15^0}{4^0}$. Für die Fälle von Schertel und Marignac kommt Mendelejew zu seiner Behauptung durch allerlei willkürliche Annahmen über die Correctionen, welche diese Forscher angewendet oder nicht angewendet haben möchten. Ich für meinen Theil werde nicht Annahmen, sondern Thatsachen bringen.

Von Schertel liegen mir, wie ich ja bereits früher gesagt hatte, (S. 1750), durch dessen Gefälligkeit brieflich die Originalbeobachtungen mit allen von ihm selbst eingetragenen Correcturen vor, nämlich für den luftleeren Raum bei $\frac{0^0}{4^0}$: 1.8528; bei $\frac{16.9^0}{4^0}$: 1.8358; bei $\frac{17.2^0}{4^0}$: 1.8356; somit für $\pm 1^0$ C.: ∓ 0.001 Aenderung des Volumgewichts. Hieraus berechnet sich natürlich für $\frac{15^0}{4^0}$: 1.8378, also die von mir auch früher gegebene Zahl, unmöglich 1.8371 oder 1.8381, wie Mendelejew auf Grund seiner Annahmen über die ihm unbekanntem Originalbeobachtungen herausrechnet.

Für Marignac will Mendelejew à tout prix herausrechnen, dass dessen beide Bestimmungen von 1853 und 1870 bis auf ± 0.0002 zusammenfallen, also bis auf die Grösse der unvermeidlichen Versuchsfehler. Das Gegentheil hiervon habe ich schon früher genügend erwiesen, und begreife nicht, wie Mendelejew an seiner Behauptung festhalten kann, gegenüber dem Ausspruche von Marignac: »Il est parfaitement vrai que les résultats obtenus dans cette seconde série d'observations ne s'accordent pas très-exactement avec ceux de la première.« Ich muss mir erlauben, Hrn. Marignac in Bezug auf seine eigenen Beobachtungen mehr Glauben als Mendelejew zu schenken.

Nun soll ich allerdings auch Marignac's Zahl von 1853 falsch reducirt haben, nämlich auf 1.8389 statt auf 1.8382. Hierzu kommt

¹⁾ Mendelejew sagt, dass ich ihn darin missverstanden hätte. Ich richtete mich nach der ausführlichen Wiedergabe des russischen Originals von Jiawein (S. 303 der Referate dieses Jahres). Mich trifft also kein Vorwurf in dieser Beziehung.

Mendelejew, indem er die von ihm aus dem Original citirten Zahlen zu Grunde legt (1.854 bei 0° , 1.842 bei 12° , 1.834 bei 24° , alle bezogen auf Wasser von derselben Temperatur), erwähnt aber nicht, dass im Original unmittelbar darauf die Angaben, bezogen auf Wasser von 0° , folgen (1.854 bei 0° , 1.842 bei 12° , 1.830 bei 24°), aus welchen eine andere als die von ihm berechnete Zahl folgt. Marignac's abgerundete Zahlen für $\frac{12^{\circ}}{12^{\circ}}$ und $\frac{12^{\circ}}{0^{\circ}}$ sind beide = 1.842. Mendelejew nimmt hiervon willkürlich das Erstere; ich meinerseits nahm das Zweite, aber nicht willkürlich, denn dies stimmt besser zu der allgemein recipirten Ausdehnung von ± 0.001 für $\pm 1^{\circ}$ C. Dann kommt man auf 1.839 für $\frac{15^{\circ}}{0^{\circ}}$, und dies hatte ich für $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ auf 1.8389 berechnet, allerdings mit etwas zu grosser Kürzung der Decimalstellen. Bei Einbeziehung von mehr Stellen kommt man auf 1.8388, und dieser Unterschied von 0.0001 ist positiv alles, was man mir allenfalls als »Ungenauigkeit« vorwerfen könnte, aber sicher nicht die von Mendelejew herausgerechneten 0.0007!

Hiermit habe ich nun sämmtliche Vorwürfe des Hrn. Mendelejew behandelt und sie in allen Stücken widerlegt. Es fällt mir gar nicht ein, meinerseits behaupten zu wollen, dass seine Zahl für die Dichte der Schwefelsäure unrichtig sei; wo selbst die Physiker (F. u. W. Kohlrausch) viel weiter auseinandergehen als Mendelejew und ich, da wird man sagen müssen, dass in diesem Falle sachliche Schwierigkeiten eine grössere Uebereinstimmung unter verschiedenen Beobachtern verhindert haben. Dass ich die unter uns bestehende Differenz von ± 0.001 für nicht grösser halte, als es unter solchen Umständen zu erwarten ist, habe ich in dem ganz analogen Falle von F. Kohlrausch schon früher gesagt (Chem. Industrie 1883, S. 38). Die Erörterung der so unbedeutenden Frage, ob die Zahl 1.837 oder 1.838 der Wahrheit näher kommt, scheint mir schon weit genug ausgesponnen zu sein, und werde ich meinerseits ohne die dringendste Nöthigung mich an derselben nicht weiter betheiligen.

Zürich, 21. November 1884.