

menge des Destillates bildet der in Alkali unlösliche Antheil, und in diesem die Fractionen, welche jenseits 300° sieden. Aus diesen viscosen Flüssigkeiten lassen sich mit Hilfe rauchender Salpetersäure Nitroverbindungen, mit Hilfe von Brom Bromverbindungen gewinnen, welche jedoch nicht in einheitliche Individuen zerlegt werden konnten, ebenso wenig wie die festen Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen; vergeblich habe ich mich bemüht, in den verschiedenen Fractionen die Glieder bekannter Körperklassen zu erkennen; weder Aldehyd- noch Ketonreactionen, welche heute in so reichlicher Auswahl zur Verfügung stehen, führten zu einem bestimmten Ergebniss. Wie bereits Baumstark gefunden hat, färben sich die Destillationsproducte mit Zucker und Schwefelsäure roth; ganz besonders thun dies die niedrig siedenden Fractionen; ich bin überzeugt, dass man an der Hand dieser Reaction den Stoff, welcher die Pettenkofer'sche Gallenreaction der Cholsäure bedingt, wird fassen können, allein hierzu darf es voraussichtlich eines bedeutenden Aufwandes von Material. Besonders aber gebe ich mich der Hoffnung hin, dass das consequente Studium der Desoxycholsäure einigen Aufschluss über die Atomcomplexe liefern wird, welche dem Molekül der Cholsäure zu Grunde liegen.

Freiburg, i./B., den 6. Februar 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

84. D. Mendelejeff: Ueber die nach den Veränderungen des specifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsäure mit Wasser.

(Uebersetzt von L. Jawein.)

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da unter den Eigenschaften der Lösungen das specifische Gewicht derselben ein grosses praktisches und theoretisches Interesse darbietet, so habe ich alles sich auf das klassische Beispiel der Schwefelsäurelösungen ¹⁾ beziehende Material gesammelt, verglichen und (unter Mit-

¹⁾ Die früheren Untersuchungen (von Dalton, Vauquelin, Dorcet, Parkes, Ure und Meissner) ebenso wie einige neuere mussten bei Seite gelassen werden. Es blieben dann die Untersuchungen von Bineau, Marignac, Kremers, Kolb, Schertel, Lunge und Naef, Ostwald, Winkler und mir, wobei sich herausstellte, dass diejenigen von Marignac, Kremers und Ostwald vorzuziehen seien.

wirkung der HHrn. W. Pawlow und Tischtschenko) durch zwei neue Bestimmungen (für H_2SO_4 und H_4SO_5) vervollständigt. Die hierbei erhaltene (abgekürzte) Tabelle zeigt das mittlere spezifische Gewicht bei 0° , verglichen mit Wasser bei 4° , im luftleeren Raume, indem die Zusammensetzung der Lösungen durch H_2SO_4 m H_2O ausgedrückt ist.

m = 400	s = 1.0099	m = 12.5	s = 1.2345	m = 1	s = 1.7943
200	1.0192	10	1.2760	0.5	1.8435
100	1.0372	5	1.4314	0	1.8528
50	1.0716	2.5	1.6102	-0.2	1.9075
25	1.1336	2	1.6655	-0.4	1.9793

Die Veränderung des spezifischen Gewichtes mit der Temperatur ist in dem Ausdehnungsmodulus k entsprechend der Formel $s = s_0 (1 - kt)$ ausgedrückt, die ich bereits zum Bezeichnen der Ausdehnung angewandt habe (diese Berichte XVII, 129 R.). Da aber beim

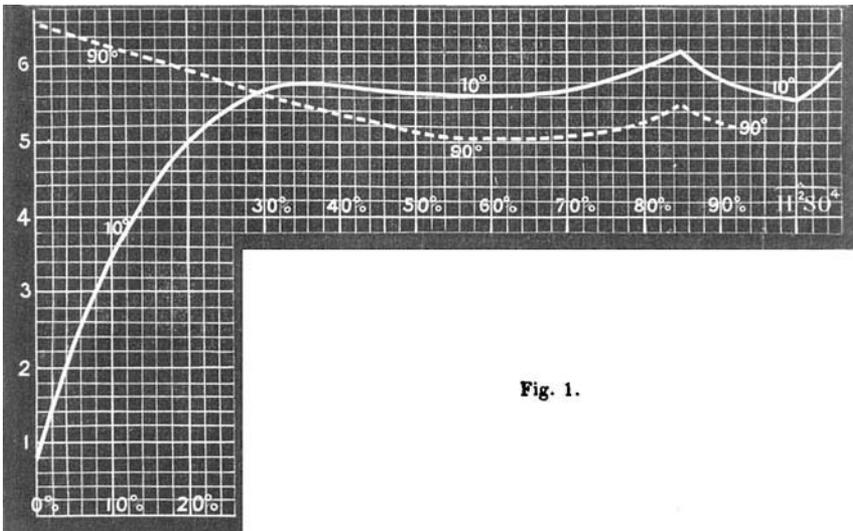


Fig. 1.

Wasser k mit der Temperatur stark zunimmt, bei der concentrirten Schwefelsäure dagegen abnimmt, so musste innerhalb enger Grenzen (20°) die Bedeutung von k nach der Formel $k = \frac{ds}{s_0 dt}$, die aus dem Begriffe über den Modulus stammt, berechnet werden. Die Gesamtheit der gesammelten Beobachtungen (hauptsächlich der von Kremers und Marignac) ergab die in der obenstehenden Zeichnung (Fig. 1) angeführten Curven für 10° und 90° , in welchen die Ordinaten k und

die Abscissen die Procente an H_2SO_4 zeigen. Die folgende Tabelle giebt einen verkürzten Auszug:

	$z = 10^0$	30^0	50^0	70^0	90^0
H_2O — 10000 k =	0.85	3.0	4.5	5.8	6.6
m = 100	2.25	3.8	4.7	5.7	6.3
25	4.76	5.0	5.3	5.6	6.0
12.5	5.7	5.7	5.6	5.6	5.7
6	5.6	5.6	5.4	5.3	5.2
2	5.8	5.6	5.4	5.3	5.2
1	6.2	6.0	5.8	5.7	5.5
0	5.61	5.3	—	—	—

Aus diesen Daten lässt sich bereits eine Tabelle der specifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen für die Temperaturen von 0^0 bis 100^0 zusammenstellen, was in der nächsten Abhandlung geschehen soll. Die oben erwähnte Gesammtheit der Beobachtungen ergab aber auch die Möglichkeit, die Anwendbarkeit der verschiedenen Ausdrücke zu untersuchen, mittelst deren man die Daten über die Veränderungen der Dichte mit denen der Zusammensetzung der Lösungen zusammenzufassen suchte. Bevor ich mich hierbei aufhalte, will ich bemerken, dass in den angeführten Versuchsdaten die Fehler in den specifischen Gewichten 0.0003 und die in dem Procentgehalte 0.05 nicht übersteigen, daher dürfen auch die zu untersuchenden Formeln, wenn sie der Wirklichkeit entsprechen sollen, keine grösseren Abweichungen zeigen.

Ure (Schweiger's Journ. f. Chem. u. Physik 1822, Bd. 35, 444) machte den ersten Versuch, den man auf folgende Weise ausdrücken kann:

$$\frac{s}{s_0} = e^{ap} \quad \text{oder} \quad p = A \log \frac{s}{s_0},$$

wo p und s die Procente an H_2SO_4 und das specifische Gewicht der Lösungen, s_0 das specifische Gewicht des Wassers, a und A Constanten bezeichnen. Bei 60^0 F. nimmt Ure für $A = 350$ an. In Wirklichkeit beträgt bei 15^0 :

$p =$	20	40	60	80	100 pCt. H_2SO_4
$\frac{s}{s_0} =$	1.1425	1.3082	1.5024	1.7325	1.8387
$A =$	345.7	342.8	339.4	335.2	378.1

Eine ebenso geringe Anwendbarkeit der parabolischen Formeln $s = s_0 + bp + cp^2 + dp^3$ oder $p = a(s - s_0) + b(s - s_0)^2 + c(s - s_0)^3$ hat bereits Langberg demonstrirt (Pogg. Ann. 1843, Bd. 60, 56 und Fortschr. d. Phys. 1849, 774). Auch die hyperbolische Formel, welche viele Forscher, und namentlich Grosshans, als den einfachsten Aus-

druck der Veränderungen der Dichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ansehen, genügt ebenso wenig der Wirklichkeit. In einfachster Form kann eine solche Abhängigkeit durch die Gleichung $s = s_0 + \frac{1}{A + Bm}$ ausgedrückt werden, in welcher A und B Constanten und s_0 und s die specifischen Gewichte des Wassers und der Lösung H_2SO_4 , m H_2O sind. Da bei 0° $s_0 = 0.99987$ und für $m = 0$ $s = 1.8528$ ist, so ergibt sich $A = 1.1725$, und für Lösungen von verschiedener Concentration bestimmte ich daher die Grösse von B, um die geringe Anwendbarkeit der hyperbolischen Abhängigkeit zu zeigen. Die Daten beziehen sich auf $0^\circ/4^\circ$.

m	=	400	100	25	5	2	1
$\frac{1}{s - s_0}$	=	100	26.8	7.480	2.3175	1.5024	1.2588
B	=	0.247	0.256	0.252	0.229	0.165	0.086

Thomsen (Pogg. Ann. 1853, Bd. 90, 274 und Thermochem. Untersuch. 1882, Bd. 11, 436) benutzte für die Schwefelsäurelösungen die folgende Formel $y = \left(\frac{98 + 18m}{s(m+1)} \frac{s_0}{18}\right)^2 z = \frac{m+A}{m+B}$, in welcher A und B Constanten ¹⁾ sind.

Da bei 0° für $m = 0$ $s = 1.8528$ ist, so ist $A = 2.0514$ B. Man kann daher aus einzelnen Versuchsdaten die andere Constante bestimmen:

m	=	200	100	12.5	5	2	1
B	=	0.342	0.410	0.629	0.764	0.815	0.831

Es ist also auch die Formel von Thomsen ebenso wie die anderen nicht im Stande, einigermaassen genau die Gesamtheit der Thatsachen über die Veränderungen in den Dichten der Lösungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auszudrücken. Ein ebenso negatives Resultat erhielt ich bei Untersuchung der Lösungen von Alkohol in Wasser und noch vieler anderer, eine bedeutende Löslichkeit besitzender Körper.

Es war natürlich, sich die Frage vorzulegen, woher denn eine dem Anscheine nach so einfache Erscheinung wie die Veränderung der Dichte mit der Zusammensetzung bis jetzt keine einzige Verallgemeinerung zulässt?

Mir scheint, dass die Ursache davon in dem Umstande liegt, dass die Bildung von Lösungen aus Molekülen der Körper M und N nicht durch einfache Juxtaposition (Nebeneinanderstellung) derselben vor sich geht, sondern dadurch bewirkt wird, dass aus denselben nicht allein eine oder mehrere bestimmte Verbindungen $M_m N_n$ entstehen, sondern

¹⁾ Bei 15° ist nach Thomsen $A = 1.692$ und $B = 0.870$ (l. c.).

auch eine vielseitige Einwirkung der Moleküle auf einander stattfindet. Es kann nämlich unter denselben, ausser einer Verbindung, auch eine gegenseitige Umsetzung und selbst eine Zersetzung vor sich gehen. Für den ersten Fall sind Beispiele allgemein bekannt, während für den letzten es genügt, sich auf das Beispiel des Salmiaks zu berufen, dessen Moleküle beim Auflösen, wenn auch nur theilweise, in NH_3 und HCl zerfallen, wobei eine deutliche Analogie zwischen den Vorgängen des Lösens und Verdampfens beobachtet werden kann.

Wenn aber zwischen M und N , die eine Lösung geben, eine gegenseitige chemische Einwirkung zugegeben wird, was wohl kaum Jemand läugnen wird, so sind zwei Folgerungen augenscheinlich: 1) dass die Einfachheit eines mechanischen Processes, der leicht eine algebraische Verallgemeinerung zulässt, für Lösungen, die als ein Mittel erscheinen, in welchem eine Menge chemischer Prozesse vor sich gehen, nicht zu erwarten ist und 2) dass unter bestimmten Verhältnissen zwischen der Anzahl der Moleküle M und N die in den Lösungen vor sich gehenden Erscheinungen die grösste Entwicklung erreichen müssen, und wie die Mehrzahl der gut untersuchten Reactionen zeigt, so muss auch hier diese grösste Entwicklung bei ganzen vielfachen Verhältnissen der Anzahl der Moleküle erwartet werden, d. h. bei einer Zusammensetzung der Lösung, die durch die chemische Formel $M_m N_n$ ausgedrückt werden kann, in der m und n ganze Zahlen sind. Diese Moleküle $M_m N_n$ müssen jedoch nicht statische, sondern dynamische Einheiten darstellen.

Um die Richtigkeit dieser Thesen darzuthun, habe ich die Bearbeitung und Veröffentlichung eines besonderen Werkes (in russischer Sprache) über die Correlation der specifischen Gewichte von Lösungen mit deren Zusammensetzung in Angriff genommen, will aber jetzt als Beispiel unter den Lösungen die Schwefelsäure anführen. Oben haben wir die Bestätigung der ersten These gesehen und wollen weiter auch die zweite These bestätigen. Indem ich die Frage über die Lösungen zu einer der wichtigsten in der Chemie zähle und mir bekannt ist, dass in den Ansichten über diesen Gegenstand augenblicklich viele Widersprüche entstanden sind, hielt ich es für nützlich, mich am längsten beim klassischen Beispiele der Schwefelsäure aufzuhalten. Ich erwartete, dass sich hier am deutlichsten das Vorhandensein derjenigen chemischen Association der Moleküle zeigen lassen wird, die dem Gesetze der multiplen Proportionen unterworfen, für Lösungen schon längst von vielen Gelehrten im Stillen zugegeben wird und die in einer Reihe von gleichzeitig vor sich gehenden chemischen Processes oder im chemischen Zustande des beweglichen Gleichgewichtes besteht, analog dem Gleichgewicht einer Gasmasse, für welches Clausius auf eine so glänzende Weise den entsprechenden Ausdruck fand, welcher dann weiter von Maxwell umgearbeitet wurde. Gleichwie die Asso-

ciation der Menschen nicht nur eine sich stets erneuernde Agglomeration einzelner Theile ist, sondern dadurch charakterisirt wird, dass zwischen den entstandenen Gruppen und den einzelnen Gliedern ein fortwährender Austausch stattfindet und ausserdem auch ein Auseinanderfallen der einzelnen Gruppen und die Bildung neuer vor sich geht, ebenso associiren sich auch die Moleküle in den Lösungen. Da aber die Moleküle einer jeden Art in ihrer Bildung und gegenseitigen Einwirkung durch die Gesetze der multiplen Proportionen bestimmt werden, so erreicht unter gewissen Verhältnissen der Zusammensetzung $M_m N_n$ ¹⁾ die Entwicklung bestimmter gegenseitiger Einwirkungen zwischen M und N das Maximum oder Minimum der Gleichheit entgegengesetzter Reactionen. Wenn dies aber der Fall ist, so werden auf den die Eigenschaften der Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung ausdrückenden Curven bei diesen Verhältnissen »besondere Punkte« sein, die geometrisch zu bestimmen sein werden, also z. B. Maxima, Minima, Unterbrechungen, Biegungen u. s. w. Diese besonderen Punkte werden nun bei vielen, aber nicht bei allen Eigenschaften der Lösungen hervortreten. Angenommen, dass bei einer Eigenschaft, z. B. beim Brechungsexponenten, das Maximum der Abweichung vom mechanischen Gemisch bei der Zusammensetzung $M_a N_b$ sei, so kann bei einer anderen Eigenschaft, der Cohäsion (oder Capillarität) z. B. dieselbe der Zusammensetzung $M_c N_d$ entsprechen, weil beide Eigenschaften nicht durch dasselbe Verhalten der Moleküle bestimmt werden; der Brechungsexponent wird durch das Verhalten des sogenannten Lichtäthers und die Cohäsion durch die Beschaffenheit der freien Oberfläche bestimmt. Die Zusammensetzung $M_c N_d$ kann in der Cohäsion, $M_a N_b$ in dem Brechungsexponenten überhaupt gar nicht hervortreten und beide können im festen Zustande gar nicht existiren. Da aber die verschiedenen Eigenschaften in einem gegenseitigen Zusammenhange²⁾ sein können, so können auch bei ihrer Untersuchung die besonderen Punkte sich als ein und dieselben erweisen, obgleich für die eine Eigenschaft hier ein Minimum und für die andere ein Maximum sein könnte. Von den Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen sollen hier nur einige von denen durchgenommen werden, welche in directem Zusammenhange mit den specifischen Gewichten stehen.

I. Bei der Bestimmung des Ausdehnungs-Modulus k treten drei besondere Zusammensetzungen hervor (siehe Fig. 1): 1) die ungefähr

¹⁾ Wenn auch solche Moleküle später gar nicht entstehen würden und wenn ihre gesonderte Existenz (wie die der bestimmten Hydrate) gar nicht möglich wäre.

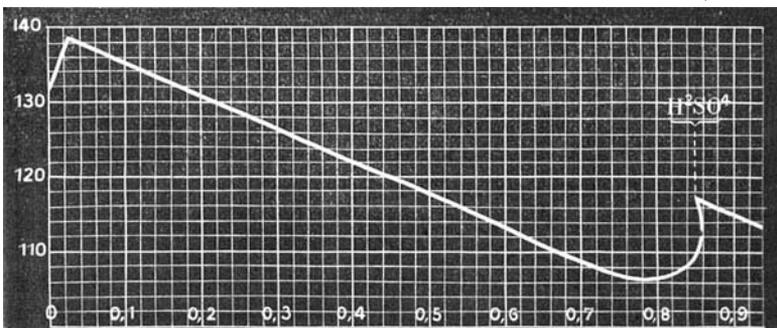
²⁾ Die Erforschung der Lösungen würde dieses Verhalten der Eigenschaften klar legen.

30 pCt. enthaltende Lösung, für welche k bei allen Temperaturen constant ist; 2) die ungefähr 85 procentige Lösung, für welche k das Maximum erreicht und 3) die Lösung mit 100 pCt., die das Maximum giebt. Die erste Lösung entspricht der Zusammensetzung, für welche Kohlrausch (Pogg. Ann. 1876, 159, 269 und 1885, 26, 207) das Maximum des Leitungsvermögens (ungefähr zu 6900) fand, und nähert sich der Zusammensetzung $2\text{H}_2\text{SO} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ($m = 12.5$). Die zweite Lösung entspricht dem im freien Zustande existirenden Bihydrate H_4SO_5 ($m = 2$) und seinem galvanischen Leitungsvermögen entspricht das relative Minimum (von circa 900). Die dritte Lösung ist das Monohydrat H_2SO_4 , welchem nach Kohlrausch ein deutliches Minimum entspricht (das Leitungsvermögen ist fast = 0).

II. Die Werthe von $\frac{p}{s-s_0}$, wo p die Gewichtsprocente, s das spec. Gewicht der Lösung und s_0 das spec. Gewicht des Wassers ist, erleiden bei Salzen mit der Veränderung von p gewöhnlich eine regelmässige Veränderung nach dem Gesetze einer Geraden d. h., dass bei

beschränkter Löslichkeit $\frac{d\left(\frac{p}{s-s_0}\right)}{dp}$ nahe einer Constanten ist, bei der Schwefelsäure jedoch, ebenso wie überhaupt bei Substanzen, die eine bedeutende Löslichkeit besitzen, ist diese Regelmässigkeit nicht vorhanden; es werden hier aber besondere Punkte bemerkt, für welche eine Veränderung in der Richtung der Curve stattfindet. Für die Schwefelsäurelösungen treten die besonderen Punkte noch deutlicher hervor, wenn $\frac{p}{s-s_0}$ in Abhängigkeit von $s-s_0$ ausgedrückt wird, wie

Fig. 2.



es auch in der vorstehenden Zeichnung (Fig. 2) geschehen ist. Besonders deutlich treten hier drei Lösungen hervor:

1) Zu Anfang nimmt auf der Ordinate der Werth von $\frac{p}{s-s_0}$ schnell zu, aber bei der Lösung vom spec. Gewicht von 1.02 (circa

findet eine schnelle Veränderung in der Richtung oder ein Abbrechen der Curve statt, indem nach dem Ansteigen ein Fallen vor sich geht.

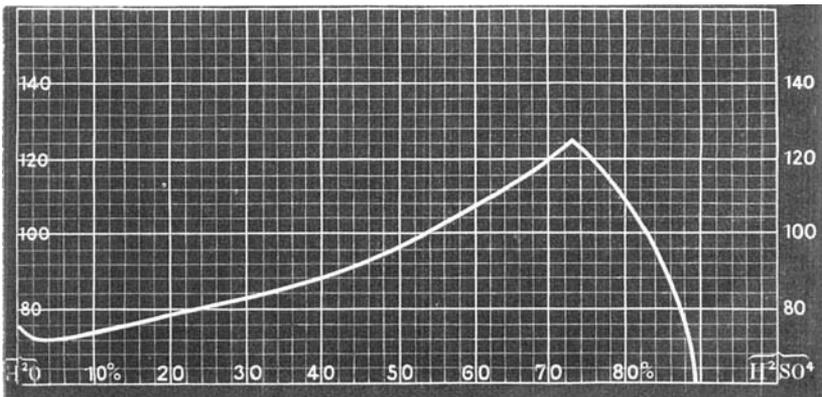
Diese Zusammensetzung nähert sich $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{p}{s-s_0} = 138,4$).

2) Von hier aus geht eine fast gerade Linie und die Lösung, für welche $m = 12,5$ ist, zeigt kein Hervortreten, dann aber, bei einer Lösung, für welche ungefähr $m = 2$ ($\frac{p}{s-s_0} = 109,88$), beginnt eine Biegung, und ungefähr bei $m = 1$, d. h. für das Bihydrat H_4SO_5 erhält man ein deutliches Minimum ($\frac{p}{s-s_0} = 106,35$), da aber die Curve hier concav ist, so tritt das Minimum nicht scharf hervor.

3) Die fortdauernde Zunahme des Werthes von $\frac{p}{s-s_0}$ äussert sich darauf durch eine charakteristische Biegung, die durch ein scharfes Abbrechen endigt, und zwar bei der Zusammensetzung des Monohydrats $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1$, indem ein örtliches Maximum entsteht ($\frac{p}{s-s_0} = 117,25$), weil dann das spec. Gewicht ein Minimum erreicht.

III. Der Werth des Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$, welcher practisch die Grösse der Zunahme des specifischen Gewichtes mit der Zunahme des Gehaltes (p) an Schwefelsäure zeigt, ist für das Verständniss des Verlaufes der beim Lösen vor sich gehenden Erscheinung sehr wichtig. In Fig. 3 sind daher die Veränderungen von $\frac{ds}{dp}$ durch Auftragen der-

Fig. 3.



selben in Procenten auf den Abscissen angegeben. Auch hier treten drei Zusammensetzungen hervor: 1) Angefangen von 0 pCt., wenn

1) Nicht nur in seiner Nähe, sondern genau bei H_2SO_4 .

$\frac{ds}{dp}$ nahe an 0.0075 ist, fällt deren Werth bis p zwischen 3 und 5 pCt. Hier liegt das Minimum (ungefähr 0.0072). Diese Zusammensetzung nähert sich wieder $H_2SO_4 \cdot 100H_2O$. 2) Von 4 pCt. an nimmt der Werth von $\frac{ds}{dp}$ allmählich zu (bei 20 pCt. beträgt er 0.0079, bei 40 pCt. 0.0090, 60 pCt. 0.0107), bis er ein deutliches Maximum erreicht (ungefähr 0.0120), das zwischen 72 und 74 pCt. liegt, d. h. entsprechend der Zusammensetzung des Trihydrats H_6SO_6 , das in den vorhergehenden Curven gar nicht hervortrat. 3) Von hier an nimmt dann der Werth von $\frac{ds}{dp}$ rasch ab (bei 80 pCt. ist er 0.0113, bei 90 pCt. 0.0054, nahe bei 97.5 pCt. nahe an 0, worauf er dann negativ wird), dann schneidet die Curve die Abscissenaxe und zeigt eine Unterbrechung der Continuität genau bei 100 pCt. = H_2SO_4 , weil die rauchende Säure eine grössere Dichte ($\frac{ds}{dp}$ ist dann mehr als 0.0140) besitzt, als das Monohydrat.

IV. Schon seit Ure (1822) ist es bekannt, dass die bei der Bildung von Lösungen aus H_2SO_4 und H_2O stattfindende Contraction ihr Maximum bei ungefähr der Bildung des Trihydrats H_6SO_6 erreicht. Langberg, Kopp, Kolb und viele andere, welche denselben Gegenstand untersuchten, sind zu demselben Schlusse gekommen. Bineau hat aber aus seinen schönen Untersuchungen (Ann. de chim. et de phys. 1848, 24, 337) über die specifischen Gewichte der Schwefelsäure-Lösungen geschlossen ¹⁾, dass die grösste Contraction (bei 0°) nicht dem Trihydrate (73.13 pCt.), sondern der 75.5 pCt. enthaltenen Säure entspricht. Ausserdem nehmen viele an, dass bei einer Aenderung der Temperatur sich auch die Lage des Punktes der grössten Contraction ändert. Es musste daher von Neuem die Lage der grössten Contraction festgestellt werden. Bezeichnet man durch q die Contraction auf 100 Gewichtstheile ($q = \frac{p}{s_1} + \frac{100-p}{s_0} - \frac{100}{s}$, wo s das specifische Gewicht einer Lösung bedeutet, die p Gewichtsprocente H_2SO_4 vom spec. Gewicht s_1 und $100-p$ Procente Wasser, dessen spec. Gewicht s_0 , enthält) und durch C die Contraction auf 100 Volumen ($C = qs$) der entstehenden Lösung, so erhalten wir den Werth dieser letzteren ²⁾.

¹⁾ Indem er annahm, dass von 67 bis zu 80 pCt. $s = a + bp$ ist. In Wirklichkeit befindet sich hier eine Umbiegung der Curve s nach p ; folglich muss nun die Abhängigkeit nach einer Parabel wenigstens für $s = a + bp + bp^2 + cp^3$ berechnet werden.

²⁾ Die grösste Contraction q auf 100 Gewichtstheile bei 0° entspricht annähernd $m = 3$, erleidet aber mit der Temperatur eine bedeutende Ablenkung, indem sie sich bei 100° $m = 2$ nähert.

m =	5	3 ¹ / ₃	2 ¹ / ₂	2	1 ³ / ₇	1 ¹ / ₉
p =	52.13	62.02	68.53	73.13	79.22	83.05
s =	1.4314	1.5370	1.6102	1.6655	1.7382	1.7802
C =	8.80	9.83	10.24	10.50	10.44	9.97

Bei 100° erhält man für dieselben m und p ($s_0 = 0.95854$, $s_1 = 1.7557$)

C =	7.89	9.00	9.53	9.80	9.60	8.99.
-----	------	------	------	------	------	-------

Hieraus ist erstens zu ersehen, dass, in den Grenzen der möglichen Fehler, die grösste Contraction in Wirklichkeit dem Trihydrate H_6SO_6 entspricht und dass, zweitens, die Lage dieses Punktes sich bei Aenderung der Temperatur von 0° bis 400° nicht verändert, obgleich die absolute Grösse ¹⁾ der Contraction eine bedeutende Aenderung erfährt und die grösste Ausdehnung beim Erwärmen einer anderen Lösung (dem Bihydrate) entspricht. Dieses entspricht dem, was ich schon (1865) für den Alkohol gefunden habe ²⁾.

Die genaue Erforschung der Veränderungen in den Dichten der Schwefelsäure-Lösungen ³⁾ stellt uns aber vor die Nothwendigkeit, ganz abgesehen von allen anderen chemischen Kenntnissen (über die Reactions- und Krystallisationsfähigkeit, die Bildung entsprechender Salze) und abgesehen von der Erforschung der anderen physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen, die folgenden »besonderen Punkte« anzuerkennen:

1) H_2SO_4 : k erreicht das Minimum und fällt mit der Temperatur, d. h. $\frac{dk}{dt} < 0$, $\frac{p}{s-s_0}$ das Maximum, $\frac{ds}{dp} =$ Unterbrechung der Continuität.

¹⁾ Bei 60° ist die grösste Contraction geringer (= 9.70), als bei 0° und 100°.

²⁾ Ausserdem will ich noch folgendes bemerken: 1) dass bei der Vorstellung, die ich hier anführe, das Wesentliche der Sache nicht verändert wird, wenn es sich auch mit der Zeit herausstellen sollte, dass die grösste Contraction nicht genau der Zusammensetzung des Trihydrats entspricht, sondern nur ungefähr, ähnlich wie das Maximum der Dichte der Lösungen der H_2SO_4 nicht bei 100 pCt., sondern bei 97¹/₂ pCt. liegt, 2) dass beim Alkohol das Maximum der Verbindung von 3 H_2O mit C_2H_5O entspricht und hier von 3 H_2O mit SO_3 und 3) dass beim Alkohol und auch bei der Schwefelsäure die Veränderungen der Contraction in der Nähe des Maximums nur sehr langsam vor sich gehen.

³⁾ Von H_2SO_4 bis zu SO_3 , d. h. im Gebiete der rauchenden Säure, sind ganz besondere charakteristische Punkte vorhanden, aber die geringe Zahl und die Schwierigkeiten der hierzu erforderlichen Beobachtungen lassen keine genaue Beurtheilung zu.

2) H_4SO_3 : k erreicht das Maximum und fällt mit der Zunahme der Temperatur, $\frac{dk}{dt} < 0$. $\frac{p}{s-s_0} = \text{Minimum}$.

3) H_6SO_6 : $\frac{ds}{dp} = \text{Maximum}$, $C = \text{Maximum}$.

4) Bei ungefähr $2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$: ($p = 30.34$ pCt.) k ist constant ($\frac{dk}{dt} = 0$).

5) Bei ungefähr $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 100\text{H}_2\text{O}$: ($p = 5.16$) (dann ist $\frac{dk}{dt} > 0$ wie beim Wasser): $\frac{p}{s-s_0} = \text{Maximum}$, $\frac{ds}{dp} = \text{Minimum}$.

Die zwei ersten Verbindungen krystallisiren im freien Zustande, während die drei letzten im festen Zustande bis jetzt noch nicht erhalten worden sind und aus Mangel an Mitteln zu ihrer Ausscheidung auch nicht besonders untersucht werden konnten. Vielleicht besitzen sie überhaupt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren.

Es liegt kein Grund vor, in den intermediären Lösungen nur Moleküle einer dieser Verbindungen anzunehmen, sondern man muss zugeben, dass in jeder Lösung eine Association verschiedener Moleküle vorhanden ist, analog wie man auch in H_2SO_4 das Vorhandensein einer gewissen Menge freier Moleküle von SO_3 zugeben muss, da ja, wie Marignac gezeigt und spätere Versuche es bestätigt, ein Ausscheiden von SO_3 aus H_2SO_4 stattfindet. Die Dissociation eines Theiles der H_2SO_4 in SO_3 und H_2O erklärt auf die einfachste Weise den Umstand, dass deren specifisches Gewicht kleiner ist, als das ihrer Lösungen in Wasser, die geringe Mengen (bis zu 37 Proc.) Wasser enthalten. Ebenso muss man in einer Lösung, die z. B. die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat, sowohl das Vorhandensein von Molekülen des Trihydrats H_6SO_6 , als auch von Molekülen $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und anderer Hydrate zugeben.

Zur Frage über die Association von Molekülen in Lösungen gedenke ich beim Erforschen anderer Körper zurückzukehren.

St. Petersburg, im Januar 1886.