

Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen

von

Rudolf Wegscheider, k. M. k. Akad., und Heinrich Walter.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1905.)

Zum Zwecke der Berechnung von Versuchen über das Gleichgewicht bei der Kaustizierung der Soda und die Existenzbedingungen der Natriumcalciumcarbonate war die angenäherte Kenntnis der Dichten von Laugen, die Soda und Ätznatron enthalten, bei verschiedenen Temperaturen erforderlich.

In der Literatur haben wir diesbezügliche Angaben über gemischte Lösungen nicht auffinden können und auch die vorliegenden Bestimmungen über reine Soda- und Ätznatronlösungen befriedigten unsere Bedürfnisse nicht durchwegs.

Die Dichte von Sodalösungen mit 0 bis 14·24% Na_2CO_3 bei 15° ist durch Versuche von Gerlach, die von Lunge berechnet wurden,¹ bekannt. Für 30° liegen Versuche von Lunge vor,² die von 13·79 bis 27·97% Na_2CO_3 reichen. Die Wärmeausdehnung von Lösungen mit 5 und 15% Na_2CO_3 zwischen 0° und 100° ist von Gerlach untersucht worden.³

Lunge⁴ gibt ferner eine ausgeglichene Tabelle für die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes verdünnter und konzentrierter Sodalösungen von der Temperatur, die von 0° bis

¹ Vergl. Landolt-Börnstein, Tabellen, II. Aufl., p. 220.

² Ebendasselbst.

³ Jahresbericht f. Ch., 1859, p. 48.

⁴ Lunge, Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation, III. Aufl., Berlin, Springer, 1900, p. 218 bis 221.

100° reicht. Auf welchen Versuchen sie beruht, ist uns nicht bekannt geworden.

Für 16° haben Kohlrausch und Hallwachs¹ insbesondere die Dichten sehr verdünnter Lösungen mit großer Genauigkeit bestimmt. Ferner liegen genaue Versuche von Bremer² vor, die sich auf Lösungen mit 3·2, 4·8, 7·5 und 11·3 g Na₂CO₃ für 100 g Wasser bei Temperaturen zwischen 16° und 75° beziehen; nur eine Bestimmung wurde bei 99·7° ausgeführt. Bremer stellt seine Versuche durch die Formeln: Dichte = $d_0(1 - at - bt^2)$, $d_0 = 1 + \alpha p$, $a = c_1 + xp$, $b = c_2 - \xi p$ dar, worin t die Temperatur, p Gramme Natriumcarbonat in 100 g Wasser, α , c_1 , c_2 , x , ξ Konstante sind. Inwieweit diese Formeln für konzentriertere Lösungen anwendbar sind, bleibt zweifelhaft. Endlich liegen verschiedene gelegentlich zu bestimmten Zwecken ausgeführte Dichtenbestimmungen vor.³

Für Ätznatron liegen (abgesehen von den Bestimmungen Tünnermann's) drei Tabellen vor, die sich auf 15° beziehen, nämlich die von Schiff-Gerlach⁴ bis 70% NaOH, die von Lunge⁵ bis 49% und die genauere und meist etwas niedrigere Werte gebende von Pickering⁶ bis 50% NaOH. Ferner hat Mac Gregor⁷ angegeben, daß für verdünnte Lösungen (mit einigen Prozenten NaOH) die Dichte bei 18° gleich ist der Dichte des Wassers bei derselben Temperatur + 0·014563 p , wo p der Prozentgehalt ist.

Sehr verdünnte Lösungen sind von Tammann⁸ untersucht worden. Endlich hat Lunge ebenso wie für Soda auch

¹ Wiedemann's Ann., 50, p. 122 (1893).

² Rec. trav. chim., 7, p. 269 ff. (1888); Zeitschr. für physik. Chemie, 3, p. 435 (1889).

³ Vergl. z. B. das Generalregister zu Bd. I bis XXIV der Zeitschr. für physik. Chemie.

⁴ Vergl. Landolt-Börnstein, Tabellen, II. Aufl., p. 222.

⁵ Lunge, Taschenbuch etc., p. 222.

⁶ Vergl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie, II, 2, 119.

⁷ Jahresber. für Chemie, 1890, p. 205; Beiblätter zu den Ann. der Physik und Chemie, XIV, 728, 1072.

⁸ Zeitschr. für physik. Chemie, XVI, p. 94 (1895); vergl. ferner Generalregister zu Bd. I bis XXIV der Zeitschr. für physik. Chemie.

für Ätznatron eine Tabelle über die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Temperatur gegeben.¹

Über die Dichte gemischter (Soda- und Ätznatron enthaltender) Lösungen geben diese Mitteilungen überhaupt keinen Aufschluß. Die Dichte konzentrierterer Soda- und Ätznatronlösungen bei höherer Temperatur kann nur aus den Lungeschen Tabellen entnommen werden, deren Genauigkeit in diesem Bereich aus den uns bekannt gewordenen Versuchen nicht beurteilt werden kann.

Der eine von uns hat daher einige Dichtebestimmungen ausgeführt. Wenn ihre Zahl auch klein ist, sollen sie doch mitgeteilt werden, da sie immerhin eine annähernde Schätzung der Dichten ermöglichen, die für Korrekptionsrechnungen und technische Zwecke brauchbar sein kann.

Versuche.

Von H. Walter.

Die Dichtebestimmungen wurden meist pyknometrisch gemacht. Außerdem wurden einige Bestimmungen an gemischten Lösungen durch Wägung der aus einer kalibrierten Pipette auslaufenden Mengen gemacht und die Ausdehnung dieser Lösungen in einer Meyerhoffer-Saunders'schen Pipette² bestimmt.

Im folgenden bedeuten:

- d = Dichten, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit;
 d_t = Dichten bei der Temperatur t , auf diese Einheit bezogen;
 d_w = Dichten von reinem Wasser;
 t = Temperatur;
 N_t = Normalität der Lösung bei t° (Grammäquivalente im Liter der Lösung bei der Temperatur t , wobei $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 = 53.05$, $\text{NaOH} = 40.06$ gesetzt ist);
 P = Prozentgehalt der Lösung;
 p = Gramm Na_2CO_3 beziehungsweise NaOH für 100 g Wasser.

¹ Lunge, Taschenbuch etc., p. 224 bis 227.

² Zeitschr. für physik. Chemie, XXVIII, p. 466 (1899).

In gemischten Lösungen sind die auf Na_2CO_3 bezüglichen Größen mit N' und P' , die auf NaOH bezüglichen mit N'' und P'' bezeichnet.

Pyknometrische Versuche.

Es wurde ein Pyknometerfläschchen verwendet, dessen Stöpsel mit einer Kapillare versehen war und welches bei 15° 32.967 cm^3 , bei 60° 32.999 cm^3 , bei 80° 33.020 cm^3 faßte. Die Einzelwerte wichen von den Mittelwerten um höchstens ungefähr 0.01 cm^3 ab.

Das mit der vorgewärmten Lösung beschickte Pyknometer stand fast bis an den Rand 10 Minuten in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $\pm 0.3^\circ$ konstant gehalten wurde, ehe der Flüssigkeitsüberschuß an der Kapillare beseitigt wurde. Dann wurde rasch abgekühlt und gewogen. Die Verdunstung bewirkte keinen erheblichen Fehler, da das mit reinem Wasser gefüllte Pyknometer bei Zimmertemperatur in einer Stunde nur einen Gewichtsverlust von 3 mg erlitt.

Die Dichten sind (mit zwei Ausnahmen) Mittelwerte von zwei Bestimmungen. Bei 60° war der Unterschied zweier zusammengehöriger Pyknometerwägungen im Mittel 10.5 und höchstens 22 mg . Bei 80° wären diese Unterschiede 26 und 52 mg . Da die Abweichungen vom Mittelwerte die Hälfte dieser Beträge sind, kann die Ungleichmäßigkeit der Pyknometerfüllung die Dichten bei 60° höchstens um 3 , bei 80° um 8 Einheiten der vierten Dezimale beeinflussen. Hierin ist der Fehler durch die Ungenauigkeit der Temperatureinstellung bereits enthalten, der höchstens zwei Einheiten der vierten Dezimale erreichen kann.

Der durch das Pyknometervolum in die Rechnung eingehende Fehler beeinflusst die Dichte ebenfalls um weniger als 2 Einheiten der vierten Dezimale. Demgemäß sind die Dichtebestimmungen bei 60° wahrscheinlich bis auf einige Einheiten der vierten Dezimale sicher; bei 80° ist die vierte Dezimale ganz unsicher, die dritte dagegen als sicher zu betrachten.

Die Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert. Die so erhaltenen Dichten sind im folgenden mit d_1 bezeichnet.

Die Gehaltsbestimmung der Lösungen wurde durch Titration von ungefähr 5 cm^3 der Lösung (abgemessen bei der Temperatur der Dichtebestimmung) mit ungefähr Halbnormalsalzsäure und Methylorange als Indikator vorgenommen. Die Pipette wurde bei 15° mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.01% geeicht und das Volum bei höherer Temperatur unter Annahme des kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Glas $= \frac{1}{40.000}$ berechnet.

Die Lösung wurde bei der Temperatur der Dichtebestimmung abgemessen und zunächst in einem Wägegläschen gewogen. Hiedurch ergab sich ein zweiter Wert der Dichte, der mit folgendem unter d_2 mitgeteilt ist.

d_2 ist natürlich unsicherer als d_1 und wurde deshalb bei der rechnerischen Bearbeitung der Zahlen nicht berücksichtigt, ist aber als Maßstab für den beim Pipettieren möglichen Fehler (bei 60° im Mittel weniger als 0.2% , im ungünstigsten Falle 0.4%) von Interesse. Der größte Fehler kam bei der konzentriertesten Ätznatronlösung vor.

Die Titrationsen wurden mindestens doppelt gemacht und stimmten bei einem Verbräuche von 30 bis 70 cm^3 Salzsäure mindestens auf 0.1 cm^3 überein, sind daher höchstens mit einem Fehler von 0.17 bis 0.07% behaftet. Im ganzen kann der Fehler der Gehaltsbestimmung im Mittel auf 0.2% geschätzt werden. Eine Änderung des Gehaltes um 0.2% entspricht einer Dichteänderung von etwa 0.0004 .

In Ätznatron- und gemischten Lösungen wurden Gesamttiter und NaOH (letzteres nach der Methode von Winkler¹) bestimmt.

¹ Diese Methode ist nach Küster (Zeitschr. für anorg. Chemie, 1897, XIII, p. 127 bis 150) durchaus zuverlässig. Auch ich habe bei im Jahre 1898 ausgeführten Versuchen die gleiche Erfahrung gemacht. Bezüglich der Einzelheiten habe ich genau entsprechend den Angaben in Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, III. Aufl., p. 392 unter α (Ätznatron) und 390 bis 391 unter c (Bicarbonat) gearbeitet. Das Lösen des Bariumchlorids sowie das Verdünnen wurde mit ausgekochtem destillierten Wasser vorgenommen.

Die Prozentgehalte ergeben sich aus den Normalitäten nach der Formel $P = \frac{53 \cdot 05 N_t}{10 d_t}$ für Na_2CO_3 ; $P = \frac{40 \cdot 06 N_t}{10 d_t}$ für NaOH . Für Sodalösungen wurden auch Gramm Na_2CO_3 für 100 g Wasser nach der Formel $p = \frac{100P}{100 - P}$ ausgerechnet.

Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Tabelle I.

Lösungen von Na_2CO_3 bei 60° .

Nr.	N_{60}	P	p	d_1	d_2	$d_{\text{ber.}}$	$\frac{\Delta d_1}{\Delta N}$	$\frac{\Delta d_1}{\Delta P}$	$\frac{\Delta d_1}{\Delta p}$
1	7·027	28·74	40·32	1·2971	1·2966	1·380	0·0398	0·0120	0·00641
2	5·960	25·20	33·69	1·2546	1·2529	1·316	0·0418	0·0120	0·00700
3	5·111	22·25	28·62	1·2191 ¹	1·2221	1·265	0·0414	0·0111	0·00703
4	4·036	18·23	22·29	1·1746	1·1738	1·204	0·0448	0·0113	0·00791
5	2·988	14·06	16·36	1·1277	1·1289	1·145			

Die Bedeutung der in der Tabelle vorkommenden Gehaltsangaben (N , P , p) und Dichtebestimmungen (d_1 , d_2) ist bereits früher angegeben. Es ist noch $d_{\text{ber.}}$ sowie $\frac{\Delta d}{\Delta N}$, $\frac{\Delta d}{\Delta P}$, $\frac{\Delta d}{\Delta p}$ zu besprechen. Unter $d_{\text{ber.}}$ finden sich die nach den Formeln von Bremer berechneten Dichten. Für 60° liefern die Bremer'schen Formeln die Gleichung:

$$\text{Dichte} = (1 + 0 \cdot 01076 p) \cdot (0 \cdot 98099 - 0 \cdot 0004780 p).$$

Die Bremer'schen Mittelwerte seiner Konstanten α , c_1 , c_2 , x , ξ geben seine Versuche mit einem möglichen Fehler bis 0·004 in der Dichte wieder.² Seine Rückrechnung der einzelnen Versuchsreihen ist nicht maßgebend, da Bremer hiebei nicht mit den Mittelwerten gerechnet hat, sondern mit Konstanten, die aus derselben Versuchsreihe abgeleitet wurden.

¹ Nur eine Pyknometerwägung gemacht.

² Vergl. Rec. trav. chim., VII, p. 306 (1888).

Immerhin stellen die Bremer'schen Mittelwerte die Dichten der Sodalösungen bis $p = 11$ auf einige Einheiten der dritten Dezimale richtig dar. Dagegen versagen sie, wie aus der Tabelle hervorgeht, bei den von mir untersuchten konzentrierteren Lösungen. Schon bei $p = 16$ weichen gefundene und berechnete Dichte um fast 0.02 ab und bei $p = 40$ erreicht die Abweichung fast eine Einheit der ersten Dezimale; somit können die Bremer'schen Formeln auch nicht zur annähernden Berechnung der Dichte konzentrierter Lösungen verwendet werden.

Die $\frac{\Delta d}{\Delta N}$, $\frac{\Delta d}{\Delta P}$ und $\frac{\Delta d}{\Delta p}$ sind Differenzen der Dichten zweier untereinander stehender Lösungen, dividiert durch die entsprechenden Differenzen der Gehaltsangaben N , P und p . Sie lassen erkennen, daß die Dichten konzentrierter Sodalösungen bei 60° nicht als lineare Funktionen von N oder p und wahrscheinlich auch nicht von P dargestellt werden können.

Tabelle II.

Lösungen von Na_2CO_3 bei 80° .

Nr.	N_{80}	P	p	d_1	$d_{\text{ber.}}$
1	6.900	28.59	40.02	1.2807	1.363
2	3.995	18.26	22.34	1.1607	1.191

Die $d_{\text{ber.}}$ sind wieder nach den Bremer'schen Formeln berechnet, die für 80°

$$d = (1 + 0.01076 p) \cdot (0.96931 - 0.0004422 p)$$

geben. Daß sie auch bei 80° nicht für konzentrierte Lösungen angewandt werden können, geht aus den Zahlen klar hervor.

Tabelle III.

Lösungen von NaOH bei 60° .

Nr.	$N'_{60} + N''_{60}$	N'_{60}	N''_{60}	P'	P''	d_1	d_2
1	7.080	0.142	6.938	0.61	22.57	1.2312	1.2362
2	6.126	0.108	6.018	0.48	20.04	1.2026	1.2020
3	5.054	0.078	4.976	0.35	17.04	1.1692	1.1698
4	4.100	0.082	4.018	0.38	14.16	1.1374	1.1385
5	3.081	0.074	3.007	0.36	10.92	1.1020	1.1039

Die Lösungen enthielten etwas Na_2CO_3 . Unter $N'+N''$ ist der gesamte Alkaligehalt, unter N' der Gehalt an Na_2CO_3 , unter N'' der an NaOH in Normalitäten angegeben.

Tabelle IV.

Lösungen von NaOH bei 80° .

Nr.	$N'_{80}+N''_{80}$	N'_{80}	N''_{80}	P'	P''	d_1
1	7·078	0·127	6·951	0·55	22·81	1·2207
2	4·015	0·088	3·927	0·42	14·01	1·1232

Tabelle V.

Lösungen von Na_2CO_3 und NaOH bei 60° .

Nr.	$N'_{60}+N''_{60}$	N'_{60}	N''_{60}	P'	P''	d_1	d_2
1	7·008	3·660	3·348	15·38	10·63	1·2621	1·2599
2	6·121	3·198	2·923	13·79	9·52	1·2302	1·2319
3	5·199	2·725	2·474	12·10	8·29	1·1952 ¹	1·1924
4	4·164	2·178	1·986	9·965	6·86	1·1594	1·1606
5	3·983	2·056	1·927	9·47	6·70	1·1521	1·1542
6	3·071	1·618	1·453	7·69	5·22	1·1158	1·1170

Tabelle VI.

Lösungen von Na_2CO_3 und NaOH bei 80° .

Nr.	$N'_{80}+N''_{80}$	N'_{80}	N''_{80}	P'	P''	d_1
1	7·078	3·598	3·480	15·26	11·14	1·2510
2	4·015	2·040	1·975	9·48	6·93	1·1417

Pipettenversuche.

Es wurden bei $11\cdot5^\circ$ Dichtebestimmungen derart vorgenommen, daß der Inhalt einer auf Ausfluß geeichten Pipette von ungefähr 5 cm^3 in ein Wägegläschen abgelassen und darin gewogen wurde. Hierauf wurde der Gehalt durch Titration bestimmt. Jede Bestimmung wurde zweimal ausgeführt.

¹ Nur aus einer Pycnometerwägung.

Im folgenden sind die Mittelwerte angegeben. Bezüglich der möglichen Fehler beim Titrieren gilt das bei den pyknometrischen Versuchen Angegebene. Die Differenz der zwei Wägungen des Pipetteninhaltes, auf denen die Dichtebestimmung beruht, betrug bei Versuch Nr. 2 22 *mg*, bei den andern Versuchen 0·5 bis 4 *mg*, im Mittel 2·5 *mg*.

Der mögliche Fehler der Dichtebestimmung ist jedoch höher anzusetzen, als diesen Angaben entspricht, da Natronlaugen erheblich anders aus der Pipette ausfließen als Wasser. Mit Rücksicht auf die aus dem Früheren ersichtlichen Abweichungen zwischen derartigen und pyknometrischen Dichtebestimmungen sind Fehler von 0·002 wahrscheinlich und größere nicht ausgeschlossen.

Von denselben Lösungen wurde die Ausdehnung in der Meyerhoffer-Saunders'schen Pipette bestimmt. Sie faßte rund 4·8 *cm*³. Die geteilte Röhre hatte 100 Teilstriche und ein Teilstrich entsprach rund 0·01 *cm*³. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases wurde zu $\frac{1}{40.000}$ angenommen. Der hiedurch bewirkte Fehler ist jedenfalls kleiner als die Meßfehler.

Die Tabelle enthält die Gehaltsangaben $N'_{11.5} + N''_{11.5}$, $N'_{11.5}$, $N''_{11.5}$, P' , P'' ; die Dichten bei 11·5° und 80° ($d_{11.5}$ und d_{80}) und die Ausdehnungen von 11·5 bis 80° in Bruchteilen des Volums bei 11·5° (Einzelwerte α_1 und α_2 , Mittelwerte α). Die Dichten bei 80° sind berechnet nach der Formel $d_{80} = \frac{d_{11.5}}{1 + \alpha}$ und sind mindestens auf zwei bis drei Einheiten der dritten Dezimale unsicher.

Tabelle VII.

Lösungen von Na₂CO₃ und NaOH.

Nr.	$N'_{11.5} + N''_{11.5}$	$N'_{11.5}$	$N''_{11.5}$	P'	P''	$d_{11.5}$	d_{80}	α_1	α_2	α
1	5·073	0·866	4·207	3·845	14·10	1·196	1·157	0·0327	0·0349	0·0338
2	4·726	0·706	4·020	3·171	13·63	1·182	1·142	0·0348	0·0356	0·0352
3	4·114	0·483	3·631	2·204	12·51	1·164	1·126	0·0339	0·0343	0·0341
4	3·230	0·351	2·879	1·642	10·17	1·136	1·097	—	—	0·0351
5	4·983	0·060	4·923	0·2686	16·64	1·186	—	—	—	—

Interpolationsformeln.

Von R. Wegscheider.

Es ist üblich, die Dichten der Lösungen als Funktionen der Prozentgehalte darzustellen. Diese Darstellung ist sehr unbequem, wenn es sich darum handelt, die Dichte einer Lösung zu berechnen, deren Gehalt durch Analyse einer gemessenen (nicht gewogenen) Menge bestimmt wurde. Denn dann gibt die Analyse nicht den Prozentgehalt, sondern den Gehalt in der Raumeinheit und man kann die Dichte nur durch Annäherungen finden.

Nun wird aber bei Lösungen der Gehalt meist in gemessenen Mengen bestimmt; die so erhaltenen Normalitäten werden bei physikalisch-chemischen Untersuchungen überwiegend für die Rechnung verwendet. Ich habe daher im folgenden die Dichten nicht bloß als Funktion der Prozentgehalte, sondern auch als Funktion der Normalitäten ausgedrückt.

Die Methode der kleinsten Quadrate ist immer als Näherungsrechnung ausgeführt worden.¹

Die einzelnen Walter'schen Versuche sind im folgenden durch Angabe der Tabellen- und Versuchsnummer gekennzeichnet.

Lösungen von Na_2CO_3 bei 60° .

Die Dichten lassen sich nicht als lineare Funktion von N_{60} darstellen, wie aus den im experimentellen Teile mitgeteilten

Werten $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ hervorgeht. Das zeigt sich auch, wenn man die

¹ Vergl. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 1901, p. 15 bis 21. Für den im folgenden öfters vorkommenden Fall, daß die Verbesserung einer Formel $f(x) = A + Bx + Cx^2$ nur durch Änderung von B und C bei ungeändertem A erzielt werden soll, ist die Verbesserung von C gegeben durch $\delta_2 = \frac{\Sigma x^3 \cdot \Sigma x r - \Sigma x^2 \cdot \Sigma x^2 r}{(\Sigma x^3)^2 - \Sigma x^2 \cdot \Sigma x^4}$, die von B durch $\delta_1 = \frac{\Sigma x r - \delta_2 \Sigma x^2}{\Sigma x^2}$. Hierin bedeutet r die experimentell gefundenen Werte von $f(x)$, vermindert um die nach der Näherungsformel berechneten, x die zugehörigen Werte der unabhängigen Veränderlichen. δ_1 und δ_2 sind zu den Konstanten der Näherungsformel zu addieren.

Interpolationsformel ausrechnet. Die Methode der kleinsten Quadrate gibt $d_{60} = 1.0041 + 0.04189 N_{60}$. In der nachfolgenden Tabelle sind die nach dieser Formel berechneten Dichten unter d_a und die Differenzen $d_{\text{gef.}} - d_a$ unter Δ_a angeführt. Die Δ_a übersteigen immerhin, wenn auch nur wenig, die Versuchsfehler und vor allem zeigen sie einen deutlichen Gang, der zusammen mit dem für $N = 0$ folgenden Wert $d_w^{60} = 1.0041$ (statt 0.9833) lehrt, daß die Dichten als Ordinaten in einem Koordinatensystem, auf dessen Abszisse die N aufgetragen sind, eine gegen die Abszisse konkave Kurve bilden.

Durch Hinzufügung eines quadratischen Gliedes erhält man Formeln, welche die Versuchsergebnisse gut darstellen. Die Methode der kleinsten Quadrate liefert $d_{60} = 0.9855 + 0.05011 N_{60} - 0.000832 N_{60}^2$. Die mit dieser Formel berechneten Dichten und Differenzen sind mit d_{β} und Δ_{β} bezeichnet. Für verdünnte Lösungen muß diese Formel ungenau werden, da sie für die Dichte des reinen Wassers 0.9855 (statt 0.9833) liefert. Ich habe daher die Rechnung auch so geführt, daß ich das von N_{60} freie Glied gleich d_w^{60} ¹ setzte und die beiden andern Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete. Hiedurch entsteht

$$d_{60} = 0.9835 + 0.05082 N_{60} - 0.0008915 N_{60}^2. \quad \text{I)}$$

Diese Formel gibt die Dichten und Differenzen d_I und Δ_I . Die Übereinstimmung ist kaum schlechter als bei der vorhergehenden Formel. Sie wurde den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt.

Ähnlich steht es bei der Darstellung der Dichte als Funktion von P . Aus den Versuchen I, 1 und I, 5 berechnet sich die lineare Formel $d_{60} = 0.9656 + 0.0115 P$, welche die Dichten und Differenzen d_I und Δ_I gibt. Die Zahlen lassen deutlich erkennen, daß die gefundenen Dichten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eine zur P -Achse konvexe Kurve bilden. Die Methode der kleinsten Quadrate liefert die Formel

$$d_{60} = 0.9835 + 0.009657 P + 0.00004350 P^2. \quad \text{II)}$$

¹ Aus Versehen wurde bei der Berechnung der Wert 0.9835 verwendet. Da hiedurch nichts Wesentliches geändert wird, habe ich die Ausbesserung des Fehlers, die immerhin weitläufige Rechnungen erfordert hätte, unterlassen.

Diese stellt die Versuche gut dar; die zugehörigen Dichten und Differenzen sind in der folgenden Tabelle unter d_{II} und Δ_{II} aufgeführt.

Versuch	I, 1	I, 2	I, 3	I, 4	I, 5
$d_{gef.}$	1·2971	1·2546	1·2191	1·1746	1·1277
d_{α}	1·2984	1·2538	1·2182	1·1731	1·1292
Δ_{α}	-0·0013	+0·0008	+0·0009	+0·0015	-0·0015
d_{β}	1·2986	1·2545	1·2199	1·1741	1·1278
Δ_{β}	+0·0005	+0·0001	-0·0008	+0·0005	-0·0001
d_{γ}	1·2967	1·2547	1·2199	1·1741	1·1273
Δ_{γ}	+0·0004	-0·0001	-0·0008	+0·0005	+0·0004
d_{γ}	1·2971 ¹	1·2563	1·2222	1·1759	1·1277 ¹
Δ_{γ}	—	-0·0017	-0·0031	-0·0013	—
d_{II}	1·2968	1·2544	1·2198	1·1740	1·1279
Δ_{II}	+0·0003	+0·0002	-0·0007	+0·0006	-0·0002

Es sei noch bemerkt, daß allen Versuchen das gleiche Gewicht beigelegt wurde. Richtiger wäre es wohl, dem Versuche I, 3 nur das halbe Gewicht beizulegen.

Die Formeln I und II geben die Dichten 14- bis 29prozentiger Lösungen ungefähr auf $\pm 0\cdot0005$ richtig.

Lösungen von Na_2CO_3 bei 80° .

Bei 60° ließ sich die Dichte durch Formeln darstellen, welche d_w^{60} und zwei andere Konstanten enthielten. Es darf wohl angenommen werden, daß die gleiche Form auch bei 80° verwendbar ist. Die zwei unbekanntenen Koeffizienten wurden aus den zwei Bestimmungen der Tabelle II berechnet. Mit Rücksicht auf $d_w^{80} = 0\cdot9719$ ergab sich

$$d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot05070 N_{80} - 0\cdot0008617 N_{80}^2 \quad \text{III)}$$

und

$$d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot009523 P + 0\cdot00004470 P^2. \quad \text{IV)}$$

Es ist anzunehmen, daß diese Formeln die dritte Dezimale der Dichte von Lösungen mit 18 bis 29% Na_2CO_3 richtig oder mit einem Fehler von $\pm 0\cdot001$ ergeben.

¹ Aus diesen Versuchen wurden die Konstanten abgeleitet.

Lösungen von Na_2CO_3 bei beliebigen Temperaturen.

Um aus den Formeln I bis IV Formeln zu gewinnen, welche für beliebige Temperaturen gelten, habe ich die Annahme gemacht, daß die Koeffizienten der vom Gehalte der Lösungen abhängigen Glieder lineare Funktionen der Temperatur sind und daß für das vom Gehalt unabhängige Glied die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur zu setzen ist. Wird der Gehalt in Gewichtsprozenten ausgedrückt, so bedeutet diese Annahme, daß für eine Lösung von gegebener Zusammensetzung der Überschuß ihrer Dichte über die des reinen Wassers von derselben Temperatur eine lineare Temperaturfunktion ist. Diese Annahme ist also verschieden von der zuerst wohl von Wüllner¹ und dann in ausgedehntem Maße von Mendelejeff benützten, derzufolge die Dichte der Lösung selbst eine lineare Temperaturfunktion ist.

Auf Grund der hier gemachten Annahme erhält man aus den Formeln I und III

$$d_t = d_w^t + (0.05118 - 0.000006 t) N_t - \\ - (0.000981 - 0.00000149 t) N_t^2, \quad \delta)$$

aus den Formeln II und IV

$$d_t = d_w^t + (0.010059 - 0.0000067 t) P + \\ + (0.00003990 + 0.00000006 t) P^2. \quad \varepsilon)$$

Da diese Formeln für $t = 60^\circ$ beziehungsweise $t = 80^\circ$ in die Formeln I bis IV übergehen, stellen sie die Walter'schen Versuche mit der gleichen Genauigkeit dar wie letztere. Die im folgenden mitgeteilte Berechnung einiger Dichtebestimmungen von Bremer, in der d_s und d_e die nach Formel δ und ε berechneten Dichten, Δ_s und Δ_e die Unterschiede zwischen gefundenen und berechneten Dichten angeben, zeigte, daß bei Temperaturen von 27° aufwärts Formel δ die Versuche mit einem Fehler von höchstens 0.0017, Formel ε mit einem

¹ Pogg. Ann., 133, 1 (zitiert nach Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., II, 92).

Fehler von höchstens 0·0008 darstellt, also besser als die Bremer'schen Mittelwerte seiner Konstanten. Nur bei 16 bis 18° treten Abweichungen bis 0·0035 bei Formel δ und bis 0·0021 bei Formel ϵ auf, also von derselben Größe wie bei Benützung der Bremer'schen Mittelwerte.

Nichtsdestoweniger war eine Verbesserung der Formeln δ und ϵ wünschenswert, und zwar darum, weil die Abweichungen bei ersterer ausnahmslos und bei letzterer fast ausnahmslos nach derselben Richtung liegen: die berechneten Dichten der verdünnten Lösungen sind zu klein. Die Verbesserung wurde in folgender Weise vorgenommen: Die Berechnungen der Bremer'schen Versuche wurden benützt, um die Fehler der Formeln δ und ϵ für die drei zur Rechnung benützten Bremer'schen Lösungen bei 60° und 80° zu schätzen. Diese Fehler und die Fehler der Formeln δ und ϵ für die Walter'schen Messungen I, 1, I, 2, I, 4, I, 5, II, 1, II, 2 (die letzteren beiden sind Null) wurden für eine Annäherungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate benützt, welche die an den Formeln I bis IV anzubringenden Korrekturen lieferte. Aus den so erhaltenen neuen Formeln für 60° und 80° wurden abermals in der früheren Weise Formeln für beliebige Temperaturen abgeleitet. So erhielt man

$$d_t = d_w^t + (0\cdot05132 - 0\cdot00000175 t) N_t - \\ - (0\cdot000985 - 0\cdot00000063 t) N_t^2 \quad \text{V}$$

$$d_t = d_w^t + (0\cdot010087 - 0\cdot00000684 t) P + \\ + (0\cdot000040035 + 0\cdot000000577 t) P^2. \quad \text{VI}$$

Die Walter'schen Messungen werden durch diese Formeln zwar vielleicht etwas schlechter dargestellt als durch δ und ϵ , aber doch mit genügender Annäherung. Das zeigt folgende Zusammenstellung:

Versuch	I, 1	I, 2	I, 3	I, 4	I, 5	II, 1	II, 2
Δ_δ	+0·0004	-0·0001	-0·0008	+0·0005	+0·0004	0	0
Δ_ϵ	+0·0004	-0·0004	-0·0014	-0·0002	-0·0003	+0·0002	-0·0008
Δ_δ	+0·0003	+0·0002	-0·0007	+0·0006	-0·0002	0	0
Δ_{VI}	-0·0003	-0·0003	-0·0011	+0·0002	-0·0005	-0·0004	-0·0003

Bei den Bremer'schen Versuchen werden die Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Dichte durch Anwendung der Formeln V und VI etwas (aber nicht wesentlich) kleiner und zeigen im ganzen denselben Charakter wie bei den Formeln δ und ε . Daraus folgt, daß die Form der Gleichungen eine völlig genaue Darstellung der Versuche nicht gestattet. Noch schärfer tritt dies bei der Berechnung der in den Tabellen von Gerlach-Lunge (15°) und Lunge (30°) enthaltenen Dichten hervor. Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den aus den Formeln V und VI berechneten Dichten gehen bis 0·005.

Es wurde daher die Hinzufügung von Gliedern mit t^2 versucht, wofür die Lunge'schen Tabellen zusammen mit den Versuchen von Walter benützt wurden. Zunächst wurde die Genauigkeit der Lunge-Gerlach'schen Tabellen an der Hand der Versuche von Bremer geprüft. Zu diesem Zwecke wurden die Dichten der von Bremer untersuchten Lösungen für 15° interpoliert, und zwar einerseits aus den Bremer'schen Formeln für dieselbe Lösung, welche die Versuchsergebnisse in der Regel mit einem Fehler von weniger als 0·0001 darstellen (d_α), andererseits aus der Tabelle (d_β). Das Ergebnis ist:

P	3·142	4·592	6·940	10·131
d_α	1·032	1·048	1·073	1·107
d_β	1·033	1·048	1·073	1·107

In der Gerlach-Lunge'schen Tabelle für 15° sind daher die dritten Dezimalen als richtig anzusehen.

Ein Vergleich der Lunge'schen Tabelle für 30° mit Bremer'schen Zahlen ist nicht möglich, da Bremer keine Versuche mit höheren Konzentrationen als $P = 10$ gemacht hat, während die Lunge'sche Tabelle mit $P = 13\cdot8$ beginnt.

Für die Ableitung einer Formel mit t^2 -Gliedern war nun folgende Erwägung maßgebend. Es hatte sich, wie früher erwähnt, gezeigt, daß die aus den Walter'schen Versuchen an konzentrierten Lösungen abgeleiteten Formeln die Bremer'schen Beobachtungen an verdünnten Lösungen bei Temperaturen von 27° aufwärts besser darstellen als Bremer's eigene, auf den verdünnten Lösungen beruhende Formel. Daher schien es zweckmäßig, auch jetzt wieder die Beobachtungen an

konzentrierten Lösungen zu Grunde zu legen. Demgemäß konnte neben den Versuchen von Walter nur die Lunge'sche Tabelle für 30° verwendet werden. Letztere läßt sich darstellen durch

$$\begin{aligned} d_{30} &= 0.9957 + 0.05230 N_{30} - 0.001012 N_{30}^2 & \zeta) \\ \text{oder} & \\ d_{30} &= 0.9957 + 0.010206 P + 0.00003453 P^2. & \eta) \end{aligned}$$

Rückrechnungen mit diesen Formeln (d_ζ, d_η beziehungsweise $\Delta_\zeta, \Delta_\eta$) finden sich in einer folgenden Tabelle.

Es standen nun die Formeln von der Form $d_t = d_w^t + AN + BN^2$ für drei Temperaturen 80°, 60° und 30° zur Verfügung und es konnten daher die A und B durch die Form $a + bt + ct^2$ dargestellt werden. Das Gleiche gilt für die P -Formeln.

So erhielt man

$$\begin{aligned} d_t &= d_w^t + (0.05534 - 0.0001273 t + 0.000000867 t^2) N_t \\ &\quad - (0.0012244 - 0.00000859 t + 0.0000000507 t^2) N_t^2 \quad \text{VII)} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} d_t &= d_w^t + (0.0111726 - 0.00003918 t + 0.000000232 t^2) P \\ &\quad + (0.000016956 + 0.0000007292 t - \\ &\quad - 0.00000000478 t^2) P^2. \quad \text{VIII)} \end{aligned}$$

Diese Formeln müssen die Versuche bei 30°, 60° und 80° ebensogut darstellen wie die Formeln I bis IV, ζ und η , aus denen sie entstanden sind. Sie erweisen sich aber, wie aus den folgenden Berechnungen hervorgeht, nicht durchwegs als ausreichend, um die Dichten bei 15° auf 0.001 genau darzustellen.

Daher wurde eine Verbesserung der Formeln versucht. Zunächst wurden die Dichten der Gerlach-Lunge'schen Tabelle für 15° durch Formeln ausgedrückt. Es ergab sich

$$\begin{aligned} d_{15} &= 0.9991 + 0.05625 N_{15} - 0.002271 N_{15}^2 & \vartheta) \\ d_{15} &= 0.9991 + 0.010868 P - 0.00001311 P^2. & \iota) \end{aligned}$$

Diese Formeln stehen, wie die im folgenden enthaltenen Rückrechnungen (Indices ϑ, ι) zeigen, mit den Zahlen der Tabelle in befriedigender Übereinstimmung.

Man hatte nun je vier Werte der Koeffizienten von N , N^2 , P , P^2 , aus denen die drei Konstanten der Form $A = a + bt + ct^2$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Man erhielt

$$d_t = d_w^t + (0.06015 - 0.0003172t + 0.000002531t^2)N_t - (0.003284 - 0.00008844t + 0.0000007428t^2)N_t^2 \quad \kappa)$$

und

$$d_t = d_w^t + (0.011633 - 0.00005801t + 0.0000004004t^2)P + (-0.00005346 + 0.000003455t - 0.00000002838t^2)P^2. \quad \lambda)$$

Diese Formeln schließen sich naturgemäß den Dichten bei 15° besser an, aber dafür ist der Anschluß an die Beobachtungen bei höherer Temperatur zum Teile ganz erheblich verschlechtert, wie folgende Berechnung der Walter'schen Versuche bei 60° zeigt:

Versuchsnummer	I, 1	I, 2	I, 4	I, 5
$d_{\text{gef.}}$	1.2971	1.2546	1.1746	1.1277
d_x	1.3043	1.2597	1.1756	1.1278
Δ_x	-0.007	-0.005	-0.001	0
d_λ	1.3019	1.2580	—	1.1286
Δ_λ	-0.005	-0.003	--	-0.001

Die Formeln κ und λ sind daher im ganzen sicher nicht besser als VII und VIII. Ich berücksichtige sie daher im folgenden nicht und führe sie nur an, weil sie erstens vielleicht einmal als Ausgangspunkt für weitere Näherungsrechnungen dienen können und weil zweitens ihr Verhalten es einigermaßen wahrscheinlich macht, daß für eine genaue Darstellung der Dichten aller Sodalösungen zwischen 15 und 80° bei dem hier gewählten Ansätze Glieder mit t^3 nötig sind.

Nunmehr seien die im vorhergehenden bereits erwähnten, zur Prüfung der verschiedenen Formeln ausgeführten Rückrechnungen zusammengestellt. Die Umrechnung der verschiedenen Gehaltsangaben ineinander geschah nach den Formeln

$$N_t = \frac{1000 p d_t}{53 \cdot 05 (100 + p)} = \frac{10 P d_t}{53 \cdot 05}, \quad P = \frac{100 p}{100 + p}.$$

Tabelle von Gerlach-Lunge für 15°.

P	0.67	1.33	2.09	3.43	7.12	11.81	12.61	14.24
$d_{\text{gef.}}$	1.007	1.014	1.022	1.036	1.075	1.125	1.134	1.152
$N_{15 \text{ ber.}}$...	0.127	0.254	0.403	0.670	1.443	2.505	2.696	3.092
d_V	1.006	1.012	1.020	1.033	1.071	1.122	1.130	1.148
Δ_V	+0.001	+0.002	+0.002	+0.003	+0.004	+0.003	+0.004	+0.004
d_{VI}	1.006	1.012	1.020	1.034	1.072	1.123	1.131	1.150
Δ_{VI}	+0.001	+0.002	+0.002	+0.002	+0.003	+0.002	+0.003	+0.002
d_{VII}	1.006	1.013	1.021	1.034	1.074	1.127	1.136	1.154
Δ_{VII}	+0.001	+0.001	+0.001	+0.002	+0.001	+0.002	+0.002	+0.002
d_{VIII}	1.006	1.013	1.021	1.036	1.076	1.128	1.138	1.156
Δ_{VIII}	+0.001	+0.001	+0.001	0	+0.001	+0.003	+0.004	+0.004
d_{g}	1.006	1.013	1.021	1.036	1.076	1.126	1.134	1.151
Δ_{g}	+0.001	+0.001	+0.001	0	+0.001	+0.001	0	+0.001
d_{a}	1.006	1.014	1.022	1.036	1.076	1.126	1.134	1.151
Δ_{a}	+0.001	0	0	0	+0.001	+0.001	0	+0.001

Daran anschließend sei eine Berechnung der Versuche von Kohlrausch und Hallwachs¹ erwähnt.

Diese Forscher geben $\frac{d_{16}^{16} - 1}{N}$. Daraus habe ich die unter $d_{\text{gef.}}$ angegebenen d_{g} berechnet.

¹ Wied. Ann., 50, 122 (1893).

	0	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	3	
N	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	3
d_{gef}	0.9991	0.9993	0.9995	1.0001	1.0018	1.0046	1.0100	1.0262	1.0519	1.1007	1.1467
d_{VII}	0.9991	0.9993	0.9995	1.0001	1.0017	1.0044	1.0097	1.0255	1.0514	1.1016	1.1497
Δ_{VII}	0	0	0	+0.0001	+0.0002	+0.0003	+0.0007	+0.0007	+0.0005	-0.0006	-0.0030

Tabelle von Lunge für 30°.

P	13.79	17.04	20.47	24.18	27.97
d_{gef}	1.142	1.180	1.220	1.263	1.308
$N_{30 \text{ ber}}$	2.969	3.789	4.708	5.755	6.895
d_{V}	1.140	1.176	1.216	1.259	1.303
Δ_{V}	+0.002	+0.004	+0.004	+0.004	+0.005
d_{VI}	1.140	1.176	1.216	1.259	1.305
Δ_{VI}	+0.002	+0.004	+0.004	+0.004	+0.003
$d_{\xi} = d_{\text{VII}}$	1.142	1.179	1.220	1.263	1.307
$\Delta_{\xi} = \Delta_{\text{VII}}$	0	+0.001	0	0	+0.001
$\eta = d_{\text{VIII}}$	1.143	1.180	1.219	1.263	1.308
$\Delta_{\eta} = \Delta_{\text{VIII}}$	-0.001	0	+0.001	0	0

Versuche von Bremer.

 $p = 3.243, P = 3.142.$

	18.31°	22.54	27.91	42.21	53.47	68.88
t	18.31°	22.54	27.91	42.21	53.47	68.88
$d_{\text{gef.}}$	1.0312	1.0299	1.0282	1.0226	1.0174	1.0092
$d_{\text{w.}}^t$	0.9986	0.9977	0.9963	0.9914	0.9866	0.9785
$N_{\text{ber.}}$	0.6105	0.6098	0.6088	0.6054	0.6024	0.5975
d_{δ}	1.0294	—	1.0271	1.0219	1.0169	1.0085
Δ_{δ}	+0.0018	—	+0.0011	+0.0007	+0.0005	+0.0007
d_{ε}	1.0302	—	1.0277	1.0225	1.0175	1.0091
Δ_{ε}	+0.0010	—	+0.0005	+0.0001	—0.0001	+0.0001
d_{γ}	1.0295	1.0286	1.0271	1.0220	1.0171	1.0087
Δ_{γ}	+0.0017	+0.0013	+0.0011	+0.0006	+0.0003	+0.0005
d_{VI}	1.0303	1.0293	1.0278	1.0226	1.0176	1.0092
Δ_{VI}	+0.0009	+0.0006	+0.0004	0	—0.0002	0
d_{VII}	1.0311	1.0296	1.0279	1.0223	1.0170	1.0085
Δ_{VII}	+0.0001	+0.0003	+0.0003	+0.0003	+0.0004	+0.0007
d_{VIII}	1.0320	1.0307	1.0289	1.0230	1.0176	1.0090
Δ_{VIII}	—0.0008	—0.0008	—0.0007	—0.0004	—0.0002	+0.0002

$p = 7.4587, P = 6.940.$

t	16.13	25.97	34.09	48.45	64.68	75.29	99.73
d_{ref}^I	1.0721	1.0685	1.0653	1.0587	1.0501	1.0439	1.0269
d_w^I	0.9989	0.9968	0.9944	0.9888	0.9809	0.9747	0.9587
N_i ber.	1.403	1.398	1.394	1.386	1.374	1.366	1.344
d_0	1.0686	—	1.0637	1.0576	1.0490	1.0424	1.0252
Δ_8	+0.0035	—	+0.0016	+0.0011	+0.0011	+0.0015	+0.0017
d_e	1.0700	—	1.0646	1.0584	1.0498	1.0431	1.0261
Δ_8	+0.0021	—	+0.0007	+0.0003	+0.0003	+0.0008	+0.0008
d_V	1.0688	1.0665	1.0640	1.0579	1.0494	1.0427	1.0255
Δ_V	+0.0033	+0.0020	+0.0013	+0.0008	+0.0007	+0.0012	+0.0014
d_{VI}	1.0701	1.0675	1.0648	1.0585	1.0499	1.0432	1.0261
Δ_{VI}	+0.0020	+0.0010	+0.0005	+0.0002	+0.0002	+0.0007	+0.0008
d_{VII}	1.0718	1.0684	1.0650	1.0579	1.0489	1.0423	1.0260
Δ_{VII}	+0.0003	+0.0001	+0.0003	+0.0008	+0.0012	+0.0016	+0.0009
d_{VIII}	1.0738	1.0698	1.0662	1.0588	1.0497	1.0430	1.0271
Δ_{VIII}	+0.0017	+0.0013	+0.0009	+0.0001	+0.0004	+0.0009	+0.0002

$$p = 11.27,^1 \quad P = 10.131.$$

t	18.29	24.33	29.23	34.50	39.76	70.04
$d_{\text{gef.}}$...	1.1056	1.1032	1.1014	1.0987	1.0960	1.0795
d_w^t	0.9986	0.9972	0.9959	0.9942	0.9923	0.9779
N_t ber. .	2.112	2.106	2.103	2.098	2.093	2.062
d_{δ}	1.1021	—	—	—	1.0949	1.0789
Δ_{δ}	+0.0035	—	—	—	+0.0011	+0.0006
d_{ε}	1.1306	—	—	—	1.0959	1.0797
Δ_{ε}	+0.0020	—	—	—	+0.0001	-0.0002
d_V	1.1025	1.1008	1.0994	1.0975	1.0952	1.0790
Δ_V	+0.0031	+0.0024	+0.0020	+0.0012	+0.0008	+0.0005
d_{VI}	1.1037	1.1020	—	—	1.0961	1.0798
Δ_{VI} ...	+0.0019	+0.0012	—	—	-0.0001	-0.0003
d_{VII} ...	1.1064	1.1037	—	—	1.0962	1.0787
Δ_{VII} ...	-0.0008	-0.0005	—	—	-0.0002	+0.0008
d_{VIII} ..	1.1082	1.1054	1.1030	1.1002	1.0973	1.0793
Δ_{VIII} ..	-0.0026	-0.0022	-0.0016	-0.0015	-0.0013	+0.0002

Ausdehnung von Sodalösungen nach Gerlach.

Die mir zugängliche Quelle² gibt für Lösungen von 5 und 15⁰/₀ die Verhältnisse $\frac{v_t}{v_0} = \frac{d_0}{d_t}$. Diese Verhältnisse habe ich aus den Formeln V bis VIII in folgender Weise abgeleitet. Es wurde zunächst $\frac{d_{60}}{d_t}$ aus der Formel berechnet und dieser

¹ Bremer gibt irrtümlich 10.14; diese Zahl ist in Wirklichkeit der Prozentgehalt, wie aus den in Rec. trav. chim., Z, 298 (1888) mitgeteilten Wägungen hervorgeht. Hiernach ist auch sein α zu ändern. Es ist für Reihe IV 0.00993. Die α zeigen nach dieser Verbesserung einen regelmäßigen Gang mit p . Daraus ergibt sich die Unmöglichkeit, das Bremer'sche d_0 durch die lineare Formel $d_0 = 1 + \alpha p$ darzustellen. Der Mittelwert von α wird 0.01048. Würde man diesen Wert bei den im experimentellen Teil enthaltenen Berechnungen der Dichten konzentrierter Sodalösungen nach Bremer benützen, so würden die Dichten um 0.006 bis 0.016 kleiner. An der Schlußfolgerung, daß die Bremer'sche Formel bei konzentrierten Lösungen versagt, würde dadurch nichts geändert.

² Jahresber. für Chemie, 1859, 48. Wie das Volum der 15prozentigen Lösung bei 0° ermittelt wurde, ist dort nicht angegeben.

Wert mit dem von Gerlach gegebenen $\frac{d_0}{d_{60}}$ multipliziert. Da die Formeln für $t = 60^\circ$ ungefähr richtig sind, ist dann Nichtübereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ein Beweis für einen Fehler des berechneten d_t , wenn die Richtigkeit der Beobachtungen vorausgesetzt wird. Ist das berechnete d_t zu groß, so ist das berechnete $\frac{v_t}{v_{60}}$ zu klein. Die Differenzen haben also bei gleichem Fehler das entgegengesetzte Zeichen wie in den früheren Tabellen.

Bei den Formeln VI und VIII bot die Berechnung von d_{60} und d_t keine Schwierigkeit, da der Gehalt der Lösung in Prozenten angegeben ist. Für die Prüfung der Formeln V und VII wurde dagegen folgendermaßen vorgegangen. Auf Grund der Formel VIII wurden folgende Dichten angenommen: Für die Lösung mit 5% Na_2CO_3 $d_{60} = 1.0326$, für die mit 15% $d_{60} = 1.1379$. Hieraus ergaben sich die N_{60} zu 0.9732 und 3.2174. Nun ist d_t gegeben durch einen Ausdruck von der Form $d_t = A_t + B_t N_t - C_t N_t^2$. Setzt man $\frac{d_t}{d_{60}} = x$, so ist wegen

$$\frac{N_t}{N_{60}} = \frac{d_t}{d_{60}}$$

$$d_{60} x = A_t + B_t N_{60} x - C_t N_{60}^2 x^2.$$

Setzt man ferner

$$\frac{4 A_t C_t N_{60}^2}{(d_{60} - B_t N_{60})^2} = \tan^2 \alpha,$$

so ist

$$x = \frac{(d_{60} - B_t N_{60}) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}{C_t N_{60}^2 \cdot \cos \alpha}$$

und

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{1}{x} \cdot \frac{d_0}{d_{60}}.$$

Hiebei wurde jeweilig das d_{60} der zu prüfenden Formel eingesetzt.

Lösung mit 5% Na₂CO₃.

t	$\frac{v_t}{v_0}$ Gef.	$\frac{v_t}{v_0}$ V	Δ_V	$\frac{v_t}{v_0}$ VI	Δ_{VI}	$\frac{v_t}{v_0}$ VII	Δ_{VII}	$\frac{v_t}{v_0}$ VIII	Δ_{VIII}
0°	1·0000	1·0048	-0·0048	1·0039	-0·0039	1·0010	-0·0010	0·9992	+0·0008
10	1·0019	1·0052	-0·0033	1·0044	-0·0025	1·0023	-0·0004	1·0010	+0·0009
20	1·0045	1·0067	-0·0022	1·0062	-0·0017	1·0048	-0·0003	1·0038	+0·0007
30	1·0080	1·0097	-0·0017	1·0089	-0·0009	1·0081	-0·0001	1·0073	+0·0007
40	1·0119	1·0127	-0·0008	1·0126	-0·0007	1·0122	-0·0003	1·0117	+0·0002
50	1·0165	1·0169	-0·0004	1·0169	-0·0004	1·0168	-0·0003	1·0166	-0·0001
60	1·0220	1·0220	—	1·0220	—	1·0220	—	1·0220	—
70	1·0278	1·0276	+0·0002	1·0277	+0·0001	1·0279	-0·0001	1·0277	+0·0001
80	1·0339	1·0340	-0·0001	1·0340	-0·0001	1·0337	+0·0002	1·0339	0
90	1·0402	1·0409	-0·0007	1·0408	-0·0006	1·0407	-0·0005	1·0405	-0·0003
100	1·0464	1·0483	-0·0019	1·0485	-0·0021	1·0476	-0·0012	1·0476	-0·0012

Lösung mit 15% Na₂CO₃.

t	$\frac{v_t}{v_0}$ Gef.	$\frac{v_t}{v_0}$ V	Δ_V	$\frac{v_t}{v_0}$ VI	Δ_{VI}	$\frac{v_t}{v_0}$ VII	Δ_{VII}	$\frac{v_t}{v_0}$ VIII	Δ_{VIII}
0°	1·0000	1·0095	-0·0095	1·0069	-0·0069	0·9983	+0·0017	0·9970	+0·0030
10	1·0033	1·0097	-0·0064	1·0078	-0·0045	1·0014	+0·0019	1·0006	+0·0027
20	1·0070	1·0111	-0·0041	1·0099	-0·0029	1·0055	+0·0015	1·0049	+0·0021
30	1·0112	1·0137	-0·0025	1·0129	-0·0017	1·0102	+0·0010	1·0097	+0·0015
40	1·0160	1·0171	-0·0011	1·0168	-0·0008	1·0152	+0·0008	1·0150	+0·0010
50	1·0210	1·0213	-0·0003	1·0212	-0·0002	1·0207	+0·0003	1·0206	+0·0004
60	1·0263	1·0263	—	1·0263	—	1·0263	—	1·0263	—

70	1·0318	1·0319	1·0320	1·0320	1·0323	1·0322	1·0322	—0·0004
80	1·0379	1·0382	1·0384	1·0384	1·0384	1·0383	1·0383	—0·0004
90	1·0439	1·0450	1·0451	1·0451	1·0445	1·0444	1·0444	—0·0005
100	1·0499	1·0526	1·0526	1·0526	1·0508	1·0507	1·0507	—0·0008

Lunge's Tabelle über die Änderung der Dichte mit der Temperatur.

Die von Lunge in seinem Taschenbuche gegebenen Zahlen wurden nur mit der Formel VIII, und zwar nur für vier Lösungen verglichen; das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt. Unter d_L sind die von Lunge angegebenen Dichten angeführt, unter d_{VIII} die nach Formel VIII berechneten. Δ_{VIII} ist $d_L - d_{VIII}$. Die Prozentgehalte sind gemäß den Dichten der betreffenden Lösung den Lunge'schen Tabellen für 15° oder 30° entnommen.

t	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
d_L	—	—	—	1·285	1·279	1·273	1·267	1·260	1·252	1·243	1·234
d_{VIII}	—	—	—	1·285	1·278	1·271	1·264	1·257	1·250	1·243	1·236
Δ_{VIII}	—	—	—	0	+0·001	+0·002	+0·003	+0·003	+0·002	0	—0·002
$P = 26·04.$											
d_L	—	—	—	1·241	1·236	1·230	1·223	1·216	1·210	1·204	1·197
d_{VIII}	—	—	—	1·240	1·234	1·227	1·220	1·213	1·206	1·200	1·193
Δ_{VIII}	—	—	—	+0·001	+0·002	+0·003	+0·003	+0·003	+0·004	+0·004	+0·004
$P = 22·29.$											

*
‡

t	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
d_L	1·156	1·152	1·148	1·144	1·139	1·134	1·128	1·122	1·116	1·110	1·104
d_{VIII} ..	1·160	1·156	1·151	1·145	1·139	1·133	1·127	1·121	1·114	1·107	1·101
Δ_{VIII} ..	-0·004	-0·004	-0·003	-0·001	0	+0·001	+0·001	+0·001	+0·002	+0·003	+0·003
d_L	1·075	1·071	1·069	1·065	1·061	1·056	1·051	1·045	1·040	1·034	1·029
d_{VIII} ..	1·075	1·073	1·069	1·065	1·060	1·055	1·049	1·043	1·037	1·031	1·024
Δ_{VIII} ..	0	-0·002	0	0	+0·001	+0·001	+0·002	+0·002	+0·003	+0·003	+0·005

$$P = 14 \cdot 0.^1$$

$$P = 6 \cdot 65.$$

Die Übereinstimmung zwischen der Lunge'schen Tabelle und der Formel VIII ist nicht befriedigend, da Abweichungen bis 0·005 vorkommen. Bei Temperaturen über 40° sind die Zahlen von Lunge fast durchwegs höher als die aus Formel VIII folgenden. Dagegen sind von 20° abwärts die Zahlen Lunge's meist niedriger. Diese Unterschiede können indes nicht gegen Formel VIII ins Treffen geführt werden, wie aus dem Vergleiche der Lunge'schen Angaben mit den von Bremer und von Walter gefundenen Zahlen hervorgeht ($\Delta = d_L - d_{gef}$).

¹ Für dieselbe Lösung gibt Lunge die Dichte bei 30° zu 1·144, bei 15° zu 1·150 an. Unter Benützung der Lunge'schen Tabellen für 30° und 15° folgen für diese Lösung die Prozentgehalte 13·96 und 14·02. Daher wurde 14·0 angenommen.

Versuche von Bremer.

$$P = 3 \cdot 142.$$

$t \dots$	22·54	42·21	53·47	68·88
$d_L \dots$	1·033	1·024	1·018	1·010
$d_{\text{gef.}}$	1·030	1·023	1·017	1·009
$\Delta \dots$	+0·003	+0·001	+0·001	+0·001

$$P = 6 \cdot 94.$$

$t \dots$	16·13	25·97	34·09	48·45	64·68	75·29	99·73
$d_L \dots$	1·073	1·070	1·066	1·060	1·051	1·046	1·032
$d_{\text{gef.}}$	1·072	1·069	1·065	1·059	1·050	1·044	1·027
$\Delta \dots$	+0·001	+0·001	+0·001	+0·001	+0·001	+0·002	+0·005

$$P = 10 \cdot 131.$$

$t \dots$	18·29	24·33	29·23	34·50	39·76	70·04
$d_L \dots$	1·106	1·103	1·101	1·099	1·097	1·080
$d_{\text{gef.}}$	1·106	1·103	1·101	1·099	1·096	1·080
$\Delta \dots$	0	0	0	0	+0·001	0

Versuche von Walter.

$P \dots$	25·20	22·25	18·26	18·23	14·06
$t \dots$	60	60	80	60	60
$d_L \dots$	1·257	1·223	1·162	1·176	1·128
$d_{\text{gef.}}$	1·255	1·219	1·161	1·175	1·128
$\Delta \dots$	+0·002	+0·004	+0·001	+0·001	0

Man sieht, daß die Lunge'schen Zahlen (mit Ausnahme der Lösung mit $P = 10 \cdot 13$) fast durchwegs höher sind¹ als die Angaben zweier unabhängiger Beobachter. Die Abweichung erreicht (geradeso wie beim Vergleiche mit Formel VIII) in einem Falle 0·005. Bei höheren Temperaturen weichen die Lunge'schen Zahlen von den Beobachtungen und von der Formel VIII im gleichen Sinn und um ungefähr denselben Betrag ab. Daher ist die Formel VIII der Lunge'schen Tabelle bei höheren Temperaturen jedenfalls überlegen.

¹ Daß diese Abweichungen zum Teile darauf beruhen, daß vielleicht Lunge's Dichten nicht auf Wasser von 4° bezogen sind, ist wenig wahrscheinlich. Denn die Lunge'sche Tabelle für 15° stimmt mit den Beobachtungen von Bremer überein, während sie durchwegs um 0·001 höhere Werte enthalten müßte, wenn die Dichten sich auf Wasser von 15° beziehen würden.

Gültigkeitsbereich und Genauigkeit der Formeln.

Die zur Prüfung der Formeln V bis VIII herangezogenen Versuche betreffen so ziemlich das ganze Gebiet der stabilen Sodalösungen zwischen 0 und 100°. Als nicht geprüft sind zu betrachten die ganz konzentrierten Sodalösungen (30 bis 37%), die in der Nähe des Löslichkeitsmaximums (32°) stabil sind. Es fehlen ferner Dichtebestimmungen an konzentrierten Lösungen (20 bis 30%) bei Temperaturen zwischen 90 und 100°. Es bleibt daher zweifelhaft, mit welchen Fehlern die Anwendung der Formeln in diesen Gebieten behaftet ist. Doch glaube ich, daß man sie mindestens auf die 20- bis 30prozentigen Lösungen bis 100° ohne erheblichen Fehler wird anwenden dürfen. Bedenken hinsichtlich der Anwendbarkeit auf Lösungen von etwa 2 bis 8° C. können ebenfalls erhoben werden, und zwar insbesondere wegen des Dichtemaximums des reinen Wassers. Da aber in diesem Gebiete die Dichte des reinen Wassers sich um nicht viel mehr als 0·0001 ändert, glaube ich, daß die Fehler der Formeln bei 2 bis 8° nicht wesentlich größer sein werden als bei 0° und 10°.

Abgesehen von diesen Gebieten kann über die Fehler der Formeln zusammenfassend das Folgende gesagt werden. Im allgemeinen stellen sie die Dichten so dar, daß die dritte Dezimale um eine Einheit fehlerhaft sein kann; eine größere Genauigkeit kann nicht beansprucht werden, da die benützten Beobachtungen zum Teile keine größere Genauigkeit haben. Größere Abweichungen (über $\pm 0\cdot0014$) kommen in folgenden Gebieten vor.

Formel V (Dichte als lineare Funktion von t und quadratische Funktion von N) gibt zu niedrige Werte bei niedrigen Temperaturen. Der Fehler ist um so größer, je niedriger die Temperatur und je höher die Konzentration und erreicht im ungünstigsten Falle ($P = 15$, $t = 0$) fast 0·01. Ungefähr 0·005 beträgt der Fehler für $P = 5$ bei $t = 0$, $P = 10$ bei $t = 15$, $P = 28$ bei $t = 30$. Von 40° aufwärts kann die Formel wahrscheinlich auch für konzentrierte Lösungen als richtig angesehen werden; für $P = 7$ ist sie von 34° ab, für $P = 3$ von 22° ab richtig. Erst über 90° treten abermals Fehler auf, die aber

bei 100° für $P = 15$ noch unter 0.003 bleiben. Auch hier sind die berechneten Dichten zu niedrig.

Ähnliches gilt für Formel VI (Dichte als lineare Funktion von t und quadratische von P); nur sind die Fehler kleiner und erreichen höchstens 0.007 (bei $P = 15$, $t = 0$). Für $P = 3$, $t = 18$ sowie $P = 7$, $t = 25$ ist die Formel bereits brauchbar.

Formel VII (Dichte als quadratische Funktion von t und N) kann im ganzen untersuchten Intervall als ziemlich richtig gelten. Die Abweichungen überschreiten (mit einer Ausnahme) nicht 0.002 . Bei 15° sind die berechneten Dichten für $P > 10$ um diesen Betrag größer als die gefundenen, bei 30° und darüber sind sie auf 0.001 richtig. Erwähnenswert ist noch, daß für $P = 7$ die berechnete Dichte bei 75° um 0.0016 zu klein ist.

Formel VIII (Dichte als quadratische Funktion von t und P) verhält sich im allgemeinen wie Formel VII; nur sind die bei niederen Temperaturen eintretenden Abweichungen etwas größer. Gegenüber der Gerlach-Lunge'schen Tabelle für 15° sind für $P = 11.8$ bis 14.2 die berechneten Werte um 0.003 bis 0.004 zu groß. Auch bei der Berechnung der Bremer'schen Versuche mit $P = 7$ und $P = 10$ bei Zimmertemperatur (für $t = 10$ bis 30°) zeigen sich Abweichungen derart, daß die berechneten Dichten zu groß sind (höchstens um 0.0026). Der Fehler, den Formel VII bei $t = 75^\circ$, $P = 7$ aufweist, tritt bei Formel VIII nicht deutlich hervor, da die Abweichung nur 0.0009 beträgt.

Es ist immerhin ein bemerkenswerter Erfolg der gewählten Formeln, daß sie ein so umfangreiches Gebiet mit ziemlicher Annäherung darstellen. Es sei daher nochmals hervorgehoben, daß ihnen folgende Annahmen zu Grunde liegen:

1. Bei gegebener Temperatur läßt sich die Dichte darstellen durch Formeln von der Form $d_w + AX + BX^2$, wo d_w die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur, X die Gehaltsangabe (Normalität oder Prozentgehalt), A und B Konstanten bedeuten.

2. Der Einfluß der Temperatur läßt sich dadurch zum Ausdruck bringen, daß man A und B als Funktionen der Temperatur darstellt. Schon die Annahme einer linearen Funktion

gibt innerhalb eines umfangreichen Gebietes eine ziemliche Annäherung.

Endlich sei erwähnt, daß die für 60° beziehungsweise 80° geltenden Formeln I bis IV in den Formeln VII und VIII enthalten sind und daß daher die Prüfung der letzteren Formeln auch die Anwendbarkeit der Formeln I bis IV für verdünnte Lösungen beweist. Daß übrigens die Formeln VII und VIII wegen der Ungleichmäßigkeit und Unvollständigkeit der zu Grunde liegenden Versuche nur als vorläufige zu betrachten sind, braucht wohl kaum ausdrücklich hervorgehoben zu werden.

Lösungen von NaHO bei 60°.

Die von Herrn Walter untersuchten NaHO-Lösungen waren nicht ganz frei von Carbonat; diesbezüglich konnte aber eine Korrektur angebracht werden. Es zeigte sich nämlich, wie später gezeigt wird, daß die Dichte von Lösungen, die Na_2CO_3 und NaHO nebeneinander enthalten, sich bei gleichem Gesamttiter annähernd linear mit dem Sodagehalt ändert. Ist d' die Dichte einer Na_2CO_3 -Lösung von der Normalität N , d'' die Dichte einer reinen NaHO-Lösung von gleicher Normalität, so kann die Dichte (d) einer Lösung, die in Bezug auf Na_2CO_3 die Normalität N' , in Bezug auf NaHO die Normalität $N-N'$ hat, annähernd ausgedrückt werden durch

$$d = d'' + \frac{(d' - d'')N'}{N}.$$

Aus dieser Formel kann d'' berechnet werden, da d , N und N' durch den Versuch gegeben ist und d' aus Formel I berechnet werden kann. Die kleine Ungenauigkeit der Formel bewirkt keinen merklichen Fehler, da die anzubringende Korrektur im höchsten Falle 0·0014 betrug.

In der folgenden Tabelle bedeutet N_{60} die Normalität der Lösung, P den Prozentgehalt reiner Natronlauge von der Normalität N_{60} , d die, wie angegeben, ermittelte Dichte der reinen NaHO-Lösung. $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ und $\frac{\Delta d}{\Delta P}$ sind Differenzen der Dichten zweier nebeneinander stehender Lösungen, dividiert

durch die Differenzen der Normalitäten beziehungsweise Prozentgehalte. d_{IX} , d_x , d_X sind Dichten, die nach den im folgenden entwickelten Formeln berechnet sind, Δ_{IX} , Δ_x , Δ_X ihre Differenzen gegen die gefundene und wegen des Na_2CO_3 -Gehaltes korrigierte Dichte.

N	7·080	6·126	5·054	4·100	3·081
P	23·06	20·43	17·32	14·45	11·20
d	1·2298	1·2015	1·1684	1·1366	1·1013
$\frac{\Delta d}{\Delta N}$		0·0297	0·0309	0·0333	0·0346
$\frac{\Delta d}{\Delta P}$		0·0108	0·0106	0·0111	0·0109
d_{IX}	1·2297	1·2016	1·1681	1·1367	1·1013
Δ_{IX}	+0·0001	-0·0001	+0·0003	-0·0001	0
d_x	1·2298 ¹	1·2012	1·1676	1·1365	1·1013 ¹
Δ_x	0	+0·0003	+0·0008	+0·0001	
d_X	1·2302	1·2014	1·1676	1·1367	1·1017
Δ_X	-0·0004	+0·0001	+0·0008	-0·0001	-0·0004

Der Gang der Differenzquotienten zeigt, daß die Dichten nicht als lineare Funktionen der Normalitäten darstellbar sind. Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich unter Benützung der Dichte des Wassers bei 60°

$$d_{60} = 0·9833 + 0·04099 N_{60} - 0·0008730 N_{60}^2. \quad IX)$$

Die Formel gibt die Beobachtungen sehr gut wieder, wie die damit berechneten Dichten (d_{IX} der Tabelle) und deren Abweichungen gegen die aus den Versuchen abgeleiteten (Δ_{IX}) zeigen. Sie wird wohl auch annähernd für verdünntere Lösungen brauchbar sein. Dagegen sind Extrapolationen auf erheblich konzentriertere Lösungen unzulässig, da die Formel für $N = 23·5$ ein Dichtemaximum gibt.

Die Dichte der untersuchten NaHO-Lösungen läßt sich im untersuchten Bereiche sehr annähernd als lineare Funktion der Prozentgehalte darstellen. Aus den Werten für $P = 23·06$ und $11·20$ ergibt sich $d_{60} = 0·9799 + 0·010835 P$ (vergl. d_x

¹ Zur Berechnung der Konstanten verwendet.

und Δ_x der Tabelle). Da aber diese Formel im Gebiete der verdünnten Lösungen ungenau werden muß, habe ich auch eine quadratische Formel berechnet, welche die Dichte des reinen Wassers enthält. Sie lautet

$$d_{60} = 0.9833 + 0.010464 P + 0.00001050 P^2. \quad \text{X)}$$

Wie d_x und Δ_x zeigen, schließt sie sich den Beobachtungen etwas schlechter an als die lineare Formel; sie bietet aber mehr Aussicht auf Brauchbarkeit für verdünntere Lösungen.

Lösungen von NaHO bei 80°.

Durch die im vorigen angegebene Verbesserung erhält man für die Dichte Na_2CO_3 -freier NaHO-Lösungen:

N_{80}	P	d
7.078	23.25	1.2195
4.015	14.33	1.1223

Hieraus berechnen sich die Formeln

$$d_{80} = 0.9719 + 0.04072 N_{80} - 0.000810 N_{80}^2 \quad \text{XI)}$$

$$d_{80} = 0.9719 + 0.010248 P + 0.00001728 P^2. \quad \text{XII)}$$

Lösungen von NaHO bei beliebiger Temperatur.

Aus den Gleichungen IX bis XII kann man folgende Formeln gewinnen:

$$d_t = d_w^t + (0.04180 - 0.0000135 t) N_t - (0.001062 - 0.00000315 t) N_t^2 \quad \lambda)$$

$$d_t = d_w^t + (0.011112 - 0.0000108 t) P + (-0.00000984 + 0.000000339 t) P^2. \quad \mu)$$

Wie die folgende Tabelle (berechnete Dichten d_λ und d_μ , Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten Δ_λ und Δ_μ) zeigt, stellen diese Formeln die Beobachtungen bei 15° nicht dar.

Die Abweichungen erreichen schon bei 25% 0.011 beziehungsweise 0.007. Es mußten daher Glieder mit t^2 hinzugefügt werden. Zu diesem Zwecke konnten die für 15° gültigen

Tabellen von Schiff-Gerlach, Lunge oder Pickering benützt werden, die sich untereinander zum Teile nicht unbedeutlich unterscheiden, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

<i>P</i>	<i>d</i> nach Gerlach	<i>d</i> nach Lunge	<i>d</i> nach Pickering	Δ
1	1·012	1·012	1·011	+0·001
3	1·035	1·032	1·033	—0·001
5	1·058	1·056	1·055	+0·001
7	1·081	1·080	1·078	+0·002
10	1·115	1·115	1·111	+0·004
15	1·170	1·169	1·167	+0·002
20	1·225	1·225	1·222	+0·003
25	1·279	1·276	1·277	—0·001
30	1·332	1·333	1·331	+0·002
40	1·437	1·438	1·434	+0·004

Δ sind die Differenzen zwischen den Dichten nach Lunge und nach Pickering. Die Zahlen Gerlach's unterscheiden sich meistens wenig von denen Lunge's.

Ich habe im folgenden die Angaben Pickering's benützt.

Zu diesem Zwecke habe ich aus den Angaben von Pickering für 5, 10, 15, 20 und 25% NaHO folgende Interpolationsformeln abgeleitet:

$$d_{15} = 0\cdot9991 + 0\cdot04297 N_t - 0\cdot0010263 N_t^2 \quad \nu)$$

$$d_{15} = 0\cdot9991 + 0\cdot011249 P - 0\cdot00000535 P^2. \quad \omicron)$$

Beide Formeln versagen bei sehr hohen Konzentrationen. Im übrigen stellt, wie die folgende Tabelle (d_ν , Δ_ν , d_\omicron , Δ_\omicron) zeigt, die Formel ν die Dichte bei 25% mit einem Fehler von höchstens 0·0014, Formel \omicron bis 30% mit einem Fehler von höchstens 0·0006 dar (bis 25% 0·0003).

Die Formeln IX bis XII, ν und \omicron lassen sich zusammenfassen in

$$d_t = d_w^t + 0\cdot04405 - 0\cdot0000791 t + 0\cdot000000469 t^2) N_t - (0\cdot001081 - 0\cdot00000370 t + 0\cdot0000000039 t^2) N_t^2 \quad \text{XIII}$$

$$d_t = d_w^t + (0\cdot0116027 - 0\cdot000025111 t + 0\cdot00000010222 t^2) P + (0\cdot000006746 - 0\cdot00000014474 t + 0\cdot0000000034553 t^2) P^2. \quad \text{XIV}$$

Man wird erwarten dürfen, daß die Formeln die Dichten von Lösungen mit 0 bis 25% NaHO zwischen 15 und 80° in der dritten Dezimale ungefähr (auf zwei Einheiten) richtig wiedergeben. Doch leidet diese Vermutung an einiger Unsicherheit, da keine Temperatur zwischen 15 und 60° und keine verdünnte Lösung bei höherer Temperatur geprüft ist.

Tabelle von Pickering (15°).

	1	3	5	7	10	15	20	25	30	40	50
P	1	3	5	7	10	15	20	25	30	40	50
N_{15}	0.2523	0.7734	1.320	1.883	2.773	4.368	6.101	7.969	9.970	14.32	19.10
$d_{gef.}$	1.0106	1.0331	1.0555	1.0777	1.1111	1.1665	1.2219	1.2771	1.3312	1.4343	1.5303
d_{λ}	1.0095	1.0307	1.0522	1.0738	1.1066	1.1615	1.2151	1.2661	1.3130	1.3867	1.4234
Δ_{λ}	+0.0011	+0.0024	+0.0033	+0.0039	+0.0045	+0.0050	+0.0068	+0.0110	+0.0182	+0.0476	+0.1069
d_{μ}	—	—	1.0537	—	1.1081	1.1623	1.2162	1.2699	—	—	—
Δ_{μ}	—	—	+0.0018	—	+0.0030	+0.0042	+0.0057	+0.0072	—	—	—
$d_{XIII} = d_{\delta}$	1.0098	1.0317	1.0541	1.0764	1.1104	1.1672	1.2231	1.2764	1.3256	1.4041	1.4457
$\Delta_{XIII} = \Delta_{\nu}$	+0.0008	+0.0014	+0.0014	+0.0013	+0.0007	-0.0007	-0.0012	+0.0007	+0.0056	+0.0302	+0.0846
$d_{XIV} = d_{\theta}$	1.0103	1.0328	1.0552	1.0775	1.1111	1.1666	1.2220	1.2770	1.3318	1.4405	1.5482
$\Delta_{XIV} = \Delta_{\theta}$	+0.0003	+0.0003	+0.0003	+0.0002	0	-0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0006	-0.0062	-0.0179

Eine erheblich schlechtere Übereinstimmung zeigen allerdings vereinzelt, zu besonderen Zwecken ausgeführte Dichtebestimmungen; sie sind durchwegs höher als die berechneten Dichten. Vielleicht sind die Abweichungen auf einen CO_2 -Gehalt der untersuchten Lösungen zurückzuführen.

Beob- achter ..	Le						
	Le Blanc ¹	Le Blanc ¹	u. Roh- land ²	Ka- nitz ³	Ka- nitz ³	Ka- nitz ³	Ka- nitz ³
<i>P</i>	8.73	3.67	3.82	—	—	—	—
<i>N_t</i>	—	—	—	1	0.5	0.25	0.125
<i>t</i>	20°	20°	20°	25°	25°	25°	25°
<i>d_{gef.}</i> ...	1.0968	1.0416	1.0464	1.0432	1.0210	1.0113	1.0058
<i>d_{XIII}</i> ...	—	—	—	1.0385	1.0181	1.0076	1.0023
Δ_{XIII} ...	—	—	—	+0.0047	+0.0029	+0.0037	+0.0035
<i>d_{XIV}</i> ...	1.0959	1.0392	1.0409	—	—	—	—
Δ_{XIV} ...	+0.0009	+0.0024	+0.0055	—	—	—	—

Tabelle von Lunge für die Änderung der Dichte mit der Temperatur.

Ein Vergleich dieser Tabelle mit Formel XIV ergibt folgendes. d_L sind die aus der Tabelle von Lunge interpolierten Dichten, d_{XIV} die nach der Formel berechneten, Δ ist $d_L - d_{XIV}$.

<i>t</i> ...	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°
$P = 30.$							
<i>d_L</i> ..	1.341	1.335	1.331	1.320	1.310	1.299	1.289
<i>d_{XIV}</i>	1.354	1.346	1.337	1.321	1.307	1.295	1.286
Δ ...	-0.013	-0.011	-0.006	-0.001	+0.003	+0.004	+0.003
$P = 25.$							
<i>d_L</i> ..	1.284	1.279	1.273	1.263	1.252	1.241	1.229
<i>d_{XIV}</i>	1.294	1.287	1.280	1.265	1.251	1.239	1.228
Δ ...	-0.010	-0.008	-0.007	-0.002	+0.001	+0.002	+0.001
$P = 20.$							
<i>d_L</i> ..	1.232	1.227	1.222	1.213	1.203	1.193	1.182
<i>d_{XIV}</i>	1.235	1.229	1.223	1.210	1.197	1.184	1.172
Δ ...	-0.003	-0.002	-0.001	+0.003	+0.006	+0.009	+0.010

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 555 (1889).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 19, 272 (1896).

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 22, 341 (1897).

$t \dots$ 0° 10° 20° 40° 60° 80° 100°

$P = 10.$

$d_L \dots$	1·120	1·117	1·113	1·105	1·095	1·084	1·072
d_{XIV}	1·117	1·114	1·110	1·101	1·089	1·076	1·062
$\Delta \dots$	+0·003	+0·003	+0·003	+0·004	+0·006	+0·008	+0·010

$P = 5.$

$d_L \dots$	1·060	1·057	1·054	1·048	1·039	1·028	1·016
d_{XIV}	1·058	1·057	1·054	1·046	1·036	1·024	1·010
$\Delta \dots$	+0·002	0	0	+0·002	+0·003	+0·004	+0·006

$P = 1.$

$d_L \dots$	1·016	1·013	1·010	1·004	0·995	0·983	0·972
d_{XIV}	1·011	1·011	1·009	1·003	0·994	0·982	0·969
$\Delta \dots$	+0·005	+0·002	+0·001	+0·001	+0·001	+0·001	+0·003

Die Zahlen der Lunge'schen Tabelle sind in der Regel höher als die aus Formel XIV folgenden. Nur bei konzentrierten Lösungen und niederen Temperaturen kehrt sich das Verhältnis um. Es läßt sich nicht sagen, welche Zahlen richtiger sind. Die experimentelle Unterlage der Formel XIV ist nicht umfassend genug. Aber anderseits ist mir über die der Lunge'schen Tabelle zu Grunde liegenden Versuche nichts bekannt.

Immerhin sind einige Umstände geeignet, Bedenken gegen die Lunge'sche Tabelle zu erwecken. Daß die Lunge'sche Tabelle für 15° höhere Werte gibt als die von Pickering, ist schon erwähnt. Wie nach dem Vergleiche mit Formel XIV selbstverständlich ist, gibt sie auch bei 60° und 80° höhere Werte als die Versuche von Walter. Die Größe der Abweichungen erhellt aus folgender Tabelle, in der d_L Dichten nach Lunge, $d_{gef.}$ Dichten nach den Walter'schen Versuchen bedeuten. Δ ist $d_L - d_{gef.}$.

$t \dots$	60°	60°	60°	60°	60°	80°	80°
$P \dots$	23·06	20·43	17·32	14·45	11·20	23·25	14·33
$d_L \dots$	1·234	1·207	1·176	1·142	1·107	1·225	1·130
$d_{gef.}$	1·230	1·202	1·168	1·134	1·101	1·220	1·122
$\Delta \dots$	+0·004	+0·005	+0·008	+0·008	+0·006	+0·005	+0·008

Ferner spricht gegen die Tabelle von Lunge, daß sie bei verdünnten Lösungen (P unter 1·2) kein oberhalb 0° liegendes Dichtemaximum erkennen läßt.¹ Die Formel XIV gibt dagegen beispielsweise für $P = 1$ ein Dichtemaximum in der Gegend von 2° . Die so berechnete Temperatur ist wahrscheinlich etwas zu hoch. Aber mit Rücksicht auf die geringe Änderung der Dichte in der Nähe des Maximums entspricht die Annäherung jedenfalls den berechtigten Anforderungen.

Lösungen von NaHO und Na_2CO_3 .

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Dichte gemischter Lösungen von gleichem Gesamttiter sich annähernd linear mit dem Sodagehalt ändert oder mit andern Worten, daß sie nach der Mischungsregel aus den Dichten der Na_2CO_3 - und NaHO-Lösung von gleichem Gesamttiter berechenbar ist.² Ist N' die Normalität in Bezug auf Na_2CO_3 , N'' in Bezug auf NaHO und ist $N = N' + N''$, ferner A und B die Koeffizienten der Gleichungen $d = d_w + AN + BN^2$, so ist annähernd

$$\begin{aligned} d &= d_w + (A' + B'N)N' + (A'' + B''N)N'' \\ &= d_w + A'N' + B'N'^2 + A''N'' + B''N''^2 + (B' + B'')N'N''. \end{aligned}$$

Auch hinsichtlich der Prozentgehalte gilt, daß bei gleichem Gesamtprozentgehalte die Dichte sich annähernd linear mit dem Sodagehalt ändert. In der vorstehenden Formel sind nur die N durch die P zu ersetzen.

So bekommt man aus den Formeln I und IX beziehungsweise II und X für 60° die Formeln

$$\begin{aligned} d_{60} &= 0\cdot9834^3 + 0\cdot05082 N'_{60} - 0\cdot0008915 N_{60}^{\prime 2} + 0\cdot04099 N_{60}'' \\ &\quad - 0\cdot000873 N_{60}''^2 - 0\cdot0017645 N'_{60} N_{60}'' \quad (\pi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{60} &= 0\cdot9834^3 + 0\cdot009657 P' + 0\cdot00004350 P'^2 + \\ &\quad + 0\cdot010464 P'' + 0\cdot00001050 P''^2 + 0\cdot00005400 P'P''. \quad (\rho) \end{aligned}$$

¹ Vergl. de Coppet, Jahresber. für Chemie, 1871, 31.

² Vergl. dazu Tammann, Zeitschr. für physik. Chemie, 14, 172 (1894).

³ Diese Zahl wurde mit Rücksicht auf den Umstand gewählt, daß die Formeln I und II mit 0·9835 gerechnet sind.

Die Abweichungen zwischen gefundener und berechneter Dichte übersteigen (vom Versuche V, 3 abgesehen, der auf einer einzigen Messung beruht) nicht 0·0026; aber die berechneten Dichten sind durchwegs zu groß. Es tritt daher eine kleine Abweichung von der einfachen Proportionalität auf. Eine Korrektur der Formeln ist jedenfalls so anzubringen, daß nur der Faktor von $N'N''$, beziehungsweise $P'P''$ geändert wird, weil die Änderung eines andern Koeffizienten die Änderung der Formeln für reine Na_2CO_3 - oder NaHO -Lösungen bedeuten würde.

Demgemäß kann man setzen:

$$d_{60} = 0\cdot9834 + 0\cdot05082 N'_{60} - 0\cdot0008915 N'^2_{60} + \\ + 0\cdot04099 N''_{60} - 0\cdot000873 N''^2_{60} - 0\cdot0019419 N'_{60} N''_{60} \quad \text{XV)}$$

$$d_{60} = 0\cdot9834 + 0\cdot009657 P' + 0\cdot00004350 P'^2 + \\ + 0\cdot010464 P'' + 0\cdot00001050 P''^2 + \\ + 0\cdot00004166 P' P'' \quad \text{XVI)}$$

Diese Formeln geben (von Versuch V, 3 abgesehen) keine Abweichung, die 0·001 wesentlich übersteigt.

Numer.	V, 1	V, 2	V, 3	V, 4	V, 5	V, 6
$d_{\text{gef.}}$	1·2621	1·2302	1·1952	1·1594	1·1521	1·1158
d_{π}	1·2634	1·2328	1·1996	1·1604	1·1529	1·1170
Δ_{π}	-0·0013	-0·0026	-0·0044	-0·0010	-0·0008	-0·0012
d_{ρ}	1·2635	1·2325	1·1995	1·1599	1·1527	1·1174
Δ_{ρ}	-0·0014	-0·0023	-0·0043	-0·0005	-0·0006	-0·0016
d_{XV}	1·2612	1·2310	1·1984	1·1596	1·1522	1·1165
Δ_{XV}	+0·0009	-0·0008	-0·0032	-0·0002	-0·0001	-0·0007
d_{XVI} . . .	1·2615	1·2309	1·1983	1·1590	1·1519	1·1169
Δ_{XVI} . . .	+0·0006	-0·0007	-0·0031	+0·0004	+0·0002	-0·0011

Analog erhält man für 80° nach Anbringung einer Korrektur

$$d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot05070 N'_{80} - 0\cdot0008617 N'^2_{80} + \\ + 0\cdot04072 N''_{80} - 0\cdot000810 N''^2_{80} - \\ - 0\cdot0019046^1 N'_{80} N''_{80} \quad \text{XVII)}$$

$$d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot009523 P' + 0\cdot00004470 P'^2 + \\ + 0\cdot010248 P'' + 0\cdot00001728 P''^2 + \\ + 0\cdot00004385^2 P' P'' \quad \text{XVIII)}$$

¹ Ohne Korrektur 0·001672, $\Delta = -0\cdot0031$ und $-0\cdot0005$.

² Ohne Korrektur 0·00006198, $\Delta = -0\cdot0034$ und $-0\cdot0003$.

Die Berechnung der Walter'schen Versuche ergibt:

Nummer	VI, 1	VI, 2	VII, 1	VII, 2	VII, 3	VII, 4
N'_{80}	3·598	2·040	0·838	0·682	0·467	0·339
N''_{80}	3·480	1·975	4·070	3·884	3·510	2·783
d_{gef}	1·2510	1·1417	1·157	1·142	1·126	1·097
d_{XVII}	1·2514	1·1412	1·160	1·147	1·125	1·094
Δ_{XVII}	-0·0004	+0·0005	-0·003	-0·005	+0·001	+0·003
d_{XVIII}	1·2514	1·1408	1·159	1·147	1·125	1·094
Δ_{XVIII}	-0·0004	+0·0009	-0·002	-0·005	+0·001	+0·003

Die Formeln stellen also die Versuche innerhalb der Fehlergrenzen dar, jedoch mit Ausnahme von VII, 2. Mit Rücksicht darauf, daß die Zusammensetzung der Lösung bei diesen Versuchen sich von VII, 3 nicht stark unterscheidet, bin ich geneigt anzunehmen, daß der Fehler nicht auf Seite der Formel liegt. Die Versuche VII können nach der Art ihrer Ausführung keine genauen Dichtewerte liefern, da die Dichte bei 80° aus der nicht sehr genau bestimmten Dichte bei 11·5° und dem Ausdehnungskoeffizienten abgeleitet wurde.

Leitet man in ähnlicher Weise wie für 60° und 80° Formeln für beliebige Temperaturen aus den Formeln VII, VIII, XIII und XIV ab, so wird auch in ihnen das Glied mit $N'N''$ beziehungsweise $P'P''$ einer Korrektur bedürfen. In Ermanglung ausreichender Anhaltspunkte habe ich angenommen, daß diese Korrektur eine lineare Temperaturfunktion ist, die aus den Korrekturen bei 60° und 80° abgeleitet werden kann. So erhält man

$$d_t = d_w^t + (0·05534 - 0·0001273t + 0·000000867t^2) N'_t - (0·0012244 - 0·00000859t + 0·0000000507t^2) N''_t + (0·04405 - 0·0000791t + 0·000000469t^2) N'_t - (0·001081 - 0·00000370t + 0·0000000039t^2) N''_t - (0·0023172 - 0·00000953t + 0·0000000546t^2) N'_t N''_t \quad \text{XIX}$$

$$d_t = d_w^t + (0·0111726 - 0·00003918t + 0·000000232t^2) P^t + (0·000016956 + 0·0000007272t - 0·00000000478t^2) P'^2 + (0·0116027 - 0·000025111t + 0·00000010222t^2) P'' + (0·000006746 - 0·00000014474t + 0·0000000034553t^2) P''^2 + (0·000028732 + 0·00000029496t - 0·000000001325t^2) P'P'' \quad \text{XX}$$

Mit diesen Formeln habe ich versuchsweise die Bestimmungen von Walter bei 11.5° berechnet.

Nummer.	VII, 1	VII, 2	VII, 3	VII, 4	VII, 5
$d_{\text{gef.}}$	1.196	1.182	1.164	1.136	1.186
d_{XIX}	1.201	1.188	1.165	1.132	1.189
Δ_{XIX}	-0.005	-0.006	-0.001	+0.004	-0.003
d_{XX}	1.204	1.190	1.167	1.134	1.193
Δ_{XX}	-0.007	-0.008	-0.003	+0.002	-0.007

Die Abweichungen sind etwas größer, als nach der Genauigkeit der zu Grunde liegenden Formeln für reine NaHO- und Na_2CO_3 -Lösungen zu erwarten war; immerhin wird aber die zweite Dezimale richtig wiedergegeben, obwohl die Versuchstemperatur mit Rücksicht auf die Grundlagen der Formel recht ungünstig war. Im übrigen muß es dahingestellt bleiben, welcher Anteil der Abweichungen auf die Versuchsfehler und welcher auf die willkürliche Annahme, betreffend die Abhängigkeit der Koeffizienten von $N'N''$ beziehungsweise $P'P''$ von der Temperatur, kommt.

Die Formeln XIX und XX schließen die Formeln für reine NaHO- und Na_2CO_3 -Lösungen für beliebige Temperaturen sowie die Formeln für gemischte Lösungen bei 60° und 80° in sich; für diese Fälle haben sie daher dieselbe Genauigkeit wie die früher gegebenen Formeln. Im übrigen wird man, insbesondere bei niederen Temperaturen, die dritte Dezimale als ganz unsicher betrachten müssen. Ausgeschlossen ist ihre Anwendung auf ganz konzentrierte Lösungen von achtfach normalen aufwärts.

Zusammenfassung.

1. Es werden Dichtebestimmungen an Na_2CO_3 - und NaHO-Lösungen bei 60° und 80° sowie an gemischten Lösungen mitgeteilt.

2. Die Dichten der reinen Na_2CO_3 - und NaHO-Lösungen lassen sich bis zur Normalität 8 zwischen 0 bis 100° , beziehungsweise 15 bis 80° durch Formeln von der Form

$$d_t = d_{w}^t + (a + bt + ct^2)X + (a' + b't + c't^2)X^2$$

darstellen, wo d_w^t die Dichte des reinen Wassers bei derselben Temperatur, X eine Gehaltsangabe (Normalität bei derselben Temperatur oder Prozentgehalt), a, b, c, a', b', c' Konstanten bedeuten. Der Fehler bleibt meist unter 0·002.

3. Die Dichten der Lösungen von Na_2CO_3 und NaHO lassen sich annähernd nach der Mischungsregel berechnen. Durch Anbringung einer kleinen Korrektur werden Formeln erhalten, welche alle Beobachtungen an reinen und gemischten NaHO - und Na_2CO_3 -Lösungen bis zur Normalität 8 zwischen 10° und 80° mit einem Fehler von einigen Einheiten der dritten Dezimale darstellen.