

Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen

(II. Mitteilung)

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1905.)

Vor kurzem habe ich Interpolationsformeln für die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen mitgeteilt¹ und diese Formeln, die zum Teil auf der Tabelle von Lunge über die Dichten von Sodalösungen bei 30° beruhen, u. a. auch mit den Lunge'schen Tabellen über die Änderung der Dichten mit der Temperatur verglichen. Gestützt auf den Umstand, daß die Lunge'sche Tabelle für Sodalösungen bei 15° auf Wasser von 4° bezogene Dichten enthält, nahm ich an, daß auch die übrigen Lunge'schen Zahlen sich auf die gleiche Einheit beziehen. Diese Annahme trifft aber nicht zu, wie Herr Prof. Lunge mir brieflich mitzuteilen die Güte hatte; während die Zahlen für Sodalösungen bei 15° auf den Gerlach'schen Angaben beruhen und demnach korrigierte Dichten enthalten, sind die übrigen Lunge'schen Dichten die direkt mit der Mohr-Westphal'schen Wage oder (bei Ätznatron) mit dem Aräometer erhaltenen Werte.² Ich habe daher die Berechnung der Interpolationsformeln unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes wiederholt. Zunächst mußten die Lunge'schen Angaben auf wahre Dichten, bezogen auf

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 694 (1905).

² Lunge, Chemische Industrie, 1881, Nr. 11, und 1882, Nr. 10.

Wasser von 4°, umgerechnet werden. Nimmt man an, daß die Apparate bei 17·5° C. justiert waren und der kubische Ausdehnungskoeffizient der verwendeten Senkkörper $\frac{1}{40000}$ betrug, so berechnet sich die wahre Dichte bei der Temperatur t° , bezogen auf Wasser von 4° (D), aus der von Lunge angegebenen (d) nach der Formel $D = d(1 - 0\cdot0021 - 0\cdot000025t) + 0\cdot0012$.¹

Die Unsicherheit der Korrektur infolge des willkürlich angenommenen Ausdehnungskoeffizienten beträgt bei 100° etwa 0·0007, bei 30° 0·0001. Würde die Justierung bei 15° erfolgt sein, so würden sich die Dichten um 0·0004 ändern. Im ganzen darf daher angenommen werden, daß die Unsicherheit der Korrektur bei niederen Temperaturen die dritte Dezimale der Dichten nicht beeinflußt und nur bei hohen Temperaturen 0·001 erreicht.

Wo im folgenden Lunge'sche Dichten benützt sind, sind immer die derart korrigierten Zahlen angegeben, so daß alle Dichten sich auf Wasser von 4° beziehen.

Bei Gelegenheit dieser Umarbeitung hat sich ferner herausgestellt, daß bei Ableitung der Formel XIV ein Rechenfehler unterlaufen ist. Die hiedurch notwendig gewordenen Korrekturen sind ebenfalls im folgenden enthalten.

P bedeutet wieder den Prozentgehalt der Lösungen, N_i ihre Normalität bei t° C. (Grammäquivalente im Liter der Lösung bei der Temperatur t°). d_w^t ist die Dichte des reinen Wassers bei der Temperatur t° .

Dichten der Sodalösungen.

Wie früher, habe ich wieder zunächst Formeln für die Dichten der Sodalösungen bei 30°, 60° und 80° abgeleitet und diese dann zu einer für beliebige Temperaturen gültigen Formel vereinigt. Eine Abänderung habe ich nur in einem Punkte vorgenommen. Früher hatte ich nur Beobachtungen an konzentrierten Lösungen benützt (Tabelle von Lunge für 30°, Beobachtungen von Walter bei 60° und 80°); die so erhaltenen

¹ Vergl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. Leipzig und Berlin, Teubner, 1901, p. 69, Abschnitt III. d ist in den dort gebrauchten Bezeichnungen m/n_0 .

Formeln gaben die Dichten der verdünnten Lösungen etwas zu klein. Daher habe ich jetzt auch Beobachtungen an verdünnten Lösungen mitbenützt. Die nötigen Zahlen verschaffte ich mir, indem ich aus den Bremer'schen Formeln für die vier von ihm untersuchten Konzentrationen die Dichten bei 30°, 60° und 80° rechnete. Die so erhaltenen Werte für 30° und 60° sind jedenfalls genügend genau, da die Bremer'schen Interpolationsformeln für die einzelnen Versuchsreihen die Beobachtungen mit einem Fehler von höchstens 0·00028 darstellen. Etwas unsicherer sind die so erhaltenen Zahlen für 80°, da bei drei von den vier Bremer'schen Versuchsreihen die höchste angewendete Temperatur ungefähr 70° war und daher die Formeln etwas außerhalb des Bereiches verwendet wurden, in dem sie geprüft wurden.

Unter den zur Verfügung stehenden Zahlen wurde eine Auswahl getroffen, derart, daß die benützten Zahlen sich einigermaßen gleichmäßig über das ganze Konzentrationsintervall verteilen.

Für 30° wurden folgende Dichten benützt:

$$P = 3\cdot142 \quad 6\cdot940 \quad 10\cdot131 \quad 13\cdot79 \quad 17\cdot04 \quad 20\cdot47 \quad 24\cdot18 \quad 27\cdot97$$

$$d = 1\cdot0274 \quad 1\cdot0670 \quad 1\cdot1008 \quad 1\cdot140 \quad 1\cdot178 \quad 1\cdot218 \quad 1\cdot261 \quad 1\cdot306$$

Die drei ersten Dichten sind Bremer, die übrigen Lunge entnommen.

Daraus folgt

$$d_{30} = 0\cdot9957 + 0\cdot0099750 P + 0\cdot00004071 P^2$$

und

$$d_{30} = 0\cdot9957 + 0\cdot051977 N_{30} - 0\cdot0010056 N_{30}^2.$$

Für 60° wurden benützt:

$$P = 3\cdot142 \quad 6\cdot940 \quad 10\cdot131 \quad 14\cdot06 \quad 18\cdot23 \quad 25\cdot20 \quad 28\cdot74$$

$$d = 1\cdot0141 \quad 1\cdot0527 \quad 1\cdot0855 \quad 1\cdot1277 \quad 1\cdot1746 \quad 1\cdot2546 \quad 1\cdot2971$$

Die drei ersten Zahlen sind Bremer, die übrigen Walter entnommen. Die Beobachtung Walter's für $P = 22\cdot25$ wurde als minder sicher nicht berücksichtigt. Aus diesen Zahlen folgt:

$$d_{60} = 0\cdot9833 + 0\cdot0096828 P + 0\cdot00004298 P^2$$

und

$$d_{60} = 0\cdot9833 + 0\cdot051255 N_{60} - 0\cdot0009487 N_{60}^2.$$

Für 80° endlich wurden benützt:

$$\begin{array}{cccc} P = & 4\cdot591 & 10\cdot131 & 18\cdot26 & 28\cdot59 \\ d = & 1\cdot0171 & 1\cdot0731 & 1\cdot1607 & 1\cdot2807 \end{array}$$

Die beiden ersten Werte sind nach Bremer extrapoliert, die beiden andern stammen von Walter. Hieraus folgt:

$$\begin{array}{l} d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot0095523 P + 0\cdot00004362 P^2 \\ \text{und} \quad d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot051134 N_{80} - 0\cdot0009295 N_{80}^2. \end{array}$$

Aus den Formeln für die Temperaturen 30°, 60° und 80° folgen endlich die allgemeinen Formeln

$$d_t = d_{80}^t + (0\cdot0103829 - 0\cdot0415527t + 0\cdot07643 t^2) P + (0\cdot043689 + 0\cdot061534 t - 0\cdot09865 t^2) P^2 \quad 1)$$

$$d_t = d_{80}^t + (0\cdot053348 - 0\cdot045650 t + 0\cdot063603 t^2) N_t - (0\cdot0010962 - 0\cdot053583 t + 0\cdot071873 t^2) N_t^2. \quad 2)$$

Die nach den Formeln 1) und 2) berechneten Dichten (d_1 und d_2) sind im folgenden mit den gefundenen ($d_{\text{gef.}}$) zusammengestellt. Beigefügt sind die Differenzen $\Delta = d_{\text{gef.}} - d_{\text{ber.}}$

Tabelle von Gerlach-Lunge für 15°.

P	N_{15}	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
0·67	0·127	1·007	1·006	+0·001	1·006	+0·001
1·33	0·254	1·014	1·013	+0·001	1·012	+0·002
2·09	0·403	1·022	1·021	+0·001	1·020	+0·002
3·43	0·670	1·036	1·0345	+0·0015	1·034	+0·002
7·12	1·443	1·075	1·0735	+0·0015	1·073	+0·002
11·81	2·505	1·125	1·125	0	1·124	+0·001
12·61	2·696	1·134	1·133	+0·001	1·133	+0·001
14·24	3·092	1·152	1·152	0	1·152	0

Tabelle von Lunge für 30°.

P	N_{30}^*	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
13·79	2·964	1·140	1·141	-0·001	1·141	-0·001
17·04	3·783	1·178	1·177	+0·001	1·178	0
20·47	4·700	1·218	1·217	+0·001	1·218	0
24·18	5·746	1·261	1·261	0	1·261	0
27·97	6·884	1·306	1·307	-0·001	1·306	0

* Die Zahlen für die Normalitäten sind gegen die frühere Mitteilung verändert, weil die Korrektur der Dichten auch eine Korrektur der Normalitäten bedingte.

Versuche von Kohlrausch und Hallwachs (16° C.).

N_{16}	P	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
0·0025	0·013275	0·9991	0·9991	0	0·9991	0
0·005	0·02654	0·9993	0·9992	+0·0001	0·9993	0
0·01	0·05308	0·9995	0·9995	0	0·9995	0
0·02	0·1061	1·0001	1·0000	+0·0001	1·0001	0
0·05	0·2648	1·0018	1·0017	+0·0001	1·0016	+0·0002
0·1	0·5281	1·0046	1·0043	+0·0003	1·0042	+0·0004
0·2	1·0505	1·0100	1·0099	+0·0001	1·0095	+0·0005
0·5	2·587	1·0262	1·0255	+0·0007	1·0250	+0·0012
1	5·046	1·0519	1·0512	+0·0007	1·0505	+0·0014
2	9·6315	1·1007	1·1004	+0·0003	1·0999	+0·0008
3	13·844	1·1467	1·1470	-0·0003	1·1472	-0·0005

Versuche von Bremer.

$$P = 3·142$$

t	N_t	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
15·00	—	1·032 **	1·031	+0·001	—	—
18·31	0·6105	1·0312	1·0308	+0·0004	1·0302	+0·0010
22·54	0·6098	1·0299	1·0297	+0·0002	0·0292	+0·0007
27·91	0·6088	1·0282	1·0281	+0·0001	1·0276	+0·0006
30·00	0·6085	1·0274 *	1·0274	0	1·0270	+0·0004
42·21	0·6054	1·0226	1·0227	-0·0001	1·0223	+0·0003
53·47	0·6024	1·0174	1·0176	-0·0002	1·0172	+0·0002
60·00	0·6006	1·0141 *	1·0141	0	1·0137	+0·0004
68·88	0·5975	1·0092	1·0092	0	1·0087	+0·0005
80·00	0·5936	1·0023 **	1·0023	0	1·0019	+0·0004

$$P = 4·591$$

t	N_t	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
15·00	0·907	1·048 **	1·047	+0·001	1·046	+0·002
18·25	0·9059	1·0468	1·0459	+0·0009	1·0453	+0·0015
28·27	0·9030	1·0435	1·0429	+0·0006	1·0424	+0·0011
38·41	0·8995	1·0394	1·0391	+0·0003	1·0385	+0·0009
49·50	0·8952	1·0344	1·0341	+0·0003	1·0336	+0·0008
60·00	0·8906	1·0291 *	1·0287	+0·0004	1·0282	+0·0009
61·66	0·8897	1·0281	1·0277	+0·0004	1·0272	+0·0009
68·78	0·8863	1·0241	1·0237	+0·0004	1·0232	+0·0009
80·00	0·8802	1·0171 **	1·0167	+0·0004	1·0162	+0·0009

* Interpoliert.

** Extrapoliert.

$$P = 6.940$$

t	N_t	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
15.00	—	1.073 **	1.072	+0.001	—	—
16.13	1.403	1.0721	1.0712	+0.0009	1.0706	+0.0015
25.97	1.398	1.0685	1.0683	+0.0002	1.0677	+0.0008
30.00	1.396	1.0670 *	1.0669	+0.0001	1.0663	+0.0007
34.09	1.394	1.0653	1.0653	0	1.0647	+0.0006
48.45	1.386	1.0587	1.0587	0	1.0583	+0.0004
60.00	1.377	1.0527 *	1.0526	+0.0001	1.0521	+0.0006
64.68	1.374	1.0501	1.0499	+0.0002	1.0495	+0.0006
75.29	1.366	1.0439	1.0433	+0.0006	1.0428	+0.0011
80.00	1.361	1.0407 *	1.0403	+0.0004	1.0398	+0.0009
99.73	1.344	1.0269	1.0265	+0.0004	1.0260	+0.0009

$$P = 10.131$$

t	N_t	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
15.00	—	1.107 **	1.106	+0.001	—	—
18.29	2.112	1.1056	1.1052	+0.0004	1.1047	+0.0009
24.33	2.106	1.1032	1.1031	+0.0001	1.1026	+0.0006
29.23	2.103	1.1014	1.1012	+0.0002	1.1008	+0.0006
30.00	2.102	1.1008 *	1.1009	—0.0001	1.1005	+0.0003
34.50	2.098	1.0987	1.0990	—0.0003	1.0986	+0.0001
39.76	2.093	1.0960	1.0965	—0.0005	1.0961	—0.0001
60.00	2.073	1.0855*	1.0858	—0.0003	1.0855	0
70.04	2.062	1.0795	1.0797	—0.0002	1.0794	+0.0001
80.00	2.049	1.0731 **	1.0732	—0.0001	1.0728	+0.0003

Versuche von Walter.

t	P	N_t	$d_{\text{gef.}}$	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
60	14.06	2.988	1.1277	1.1279	—0.0002	1.1280	—0.0003
60	18.23	4.036	1.1746	1.1741	+0.0005	1.1747	—0.0001
60	22.25	5.111	1.2191	1.2200	—0.0009	1.2205	—0.0014
60	25.20	5.960	1.2546	1.2546	0	1.2551	—0.0005
60	28.74	7.027	1.2971	1.2971	0	1.2966	+0.0005
80	18.26	3.995	1.1607	1.1609	—0.0002	1.1613	—0.0006
80	28.59	6.900	1.2807	1.2807	0	1.2805	+0.0002

* Interpoliert.

** Extrapoliert.

Ausdehnung von Sodalösungen nach Gerlach.

Die Berechnung geschah ebenso wie in meiner früheren Mitteilung. Nur gebe ich jetzt als Differenzen Δ (abweichend von der früheren Mitteilung) die Werte $\frac{v_t}{v_0}$ ber.— $\frac{v_t}{v_0}$ gef., weil diese Differenzen ebenso wie die im vorstehenden angeführten positiv werden, wenn die berechnete Dichte zu klein ist. Bei 60° sind nach Formel 1) die Dichten der 5prozentigen und der 15prozentigen Lösung 1·0328 und 1·1382. Daher wurden die für die Rechnung nach Formel 2) nötigen Normalitäten bei 60° zu 0·97342, beziehungsweise 3·2183 angenommen.

Lösung mit 5% Na₂CO₃

t	$\frac{v_t}{v_0}$ gef.	$\frac{v_t}{v_0}$ 1	Δ_1	$\frac{v_t}{v_0}$ 2	Δ_2
0	1·0000	1·0027	+0·0027	1·0033	+0·0033
10	1·0019	1·0035	+0·0016	1·0038	+0·0019
20	1·0045	1·0055	+0·0010	1·0057	+0·0012
30	1·0080	1·0086	+0·0006	1·0087	+0·0007
40	1·0119	1·0124	+0·0005	1·0125	+0·0006
50	1·0165	1·0169	+0·0004	1·0169	+0·0004
60	1·0220	1·0220	—	1·0220	—
70	1·0278	1·0277	—0·0001	1·0277	—0·0001
80	1·0339	1·0340	+0·0001	1·0341	+0·0002
90	1·0402	1·0408	+0·0006	1·0409	+0·0007
100	1·0464	1·0482	+0·0018	1·0482	+0·00018

Lösung mit 15% Na₂CO₃

t	$\frac{v_t}{v_0}$ gef.	$\frac{v_t}{v_0}$ 1	Δ_1	$\frac{v_t}{v_0}$ 2	Δ_2
0	1·0000	1·0037	+0·0037	1·0042	+0·0042
10	1·0033	1·0054	+0·0021	1·0056	+0·0023
20	1·0070	1·0083	+0·0013	1·0083	+0·0013
30	1·0112	1·0119	+0·0007	1·0118	+0·0006
40	1·0160	1·0162	+0·0002	1·0161	+0·0001
50	1·0210	1·0209	—0·0001	1·0209	—0·0001
60	1·0263	1·0263	—	1·0263	—
70	1·0318	1·0321	+0·0003	1·0320	+0·0002
80	1·0379	1·0383	+0·0004	1·0383	+0·0004
90	1·0439	1·0450	+0·0011	1·0450	+0·0011
100	1·0499	1·0520	+0·0021	1·0522	+0·0023

Ergebnis der Prüfung der neuen Formeln.

Als zulässiger Fehler der Formeln ist mit Rücksicht auf die Grundlagen, auf denen sie beruhen, $\pm 0\cdot0015$ anzusehen.

Mit den zu ihrer Gewinnung benützten Versuchen (Tabelle von Lunge für 30° , Versuche von Walter bei 60° und 80°) stehen sie in befriedigender Übereinstimmung. Gegenüber der Lunge'schen Tabelle kommen nur Abweichungen von $\pm 0\cdot001$ vor; das ist zulässig, weil die Werte der Tabelle nur mit drei Dezimalen mitgeteilt sind. Die Zahlen von Walter werden (mit Ausnahme des weniger sicheren Wertes für $t = 60^\circ$, $P = 22\cdot25$, bei dem die Abweichungen $-0\cdot0009$, beziehungsweise $-0\cdot0014$ betragen) innerhalb der Versuchsfehler dargestellt.

Gegenüber der Tabelle von Gerlach-Lunge für 15° sind bis $P = 7\cdot12$ die berechneten Dichten durchwegs zu klein. Die Abweichungen überschreiten bei Formel 1) nicht $0\cdot0015$, bei Formel 2) gehen sie bis $0\cdot002$. Formel 1) erweist sich der früher gegebenen Formel VIII entschieden überlegen, während Formel 2) bei 15° nicht besser ist als die früher gegebene Formel VII; nur liegen die größten Fehler jetzt in andern Konzentrationsgebieten.

Gegenüber dieser etwas mangelhaften Übereinstimmung der neuen Formeln mit den Versuchsdaten bei 15° ist es sehr auffällig, daß die Versuche von Kohlrausch und Hallwachs bei 16° viel besser wiedergegeben werden. Auch hier sind für $P = 0\cdot26 - 9\cdot63$ die berechneten Dichten durchwegs zu klein, aber die größte Abweichung erreicht bei Formel 1) nur $0\cdot0007$ und bei Formel 2) $0\cdot0014$. Zu erwähnen ist auch, daß der große Fehler ($0\cdot0030$), den die Formel VII für $P = 13\cdot8$ gegeben hatte, bei Formel 2) vermieden ist; allerdings ist dafür die Übereinstimmung für $P = 2\cdot5 - 5\cdot0$ bei Formel 2) schlechter als bei Formel VII.

Die Versuche von Bremer werden durch Formel 1) mit einem Fehler von höchstens $0\cdot0009$, durch Formel 2) mit einem Fehler von höchstens $0\cdot0015$ wiedergegeben. Auch hier ist im ganzen eine Verbesserung gegenüber Formel VII und VIII zu bemerken. Immerhin sind aber die Fehler nicht regellos.

Die berechneten Dichten sind sowohl nach Formel 1) als auch nach 2) für $t = 16-29^\circ$ ausnahmslos zu klein. Außerdem gibt Formel 2) für $P = 3.1-6.94$ bei allen Temperaturen zu kleine Werte. Ob die Beseitigung dieser systematischen Abweichungen nur durch Vermehrung der Konstanten in den Formeln erreichbar ist, lasse ich dahingestellt.

Erheblich schlechter als die früheren Formeln geben die neuen die Ausdehnung der Sodalösungen nach Gerlach wieder. Abweichungen über 0.0015 treten bei den Temperaturen 0° , 10° und 100° auf, und zwar immer in dem Sinne, daß die berechneten Dichten zu klein sind. Diese Abweichungen erreichen bei 0° 0.004, bei 10° und 100° nur 0.002. Die Abweichungen bei 100° verlieren übrigens dadurch sehr an Bedeutung, daß sie sowohl bei $P = 5$ als bei $P = 15$ auftreten, während der Versuch von Bremer für $P = 6.94$, $t = 99.73$ nur Abweichungen von 0.0004, beziehungsweise 0.0009 ergibt.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden:

Die Formeln 1) und 2) stellen die Dichten der Sodalösungen zwischen 16° bis 90° [Formel 1) schon von 15° an] und mindestens zum Teil auch noch bis 100° mit einem Fehler von 0.001 dar, abwärts bis 10° und aufwärts bis 100° mit einem Fehler von 0.002. Bei tieferen Temperaturen wird der Fehler größer und erreicht bei 0° 0.004.

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

Bringt man die eingangs erwähnte Korrektur an, so erweist sich Lunge's Tabelle als genauer als früher angegeben. Dies geht aus folgendem Vergleiche der korrigierten Lunge'schen Dichten (d_L) mit den von Bremer und Walter gefundenen hervor.

Versuche von Bremer.

$$P = 3.142$$

t	d_L	$d_{\text{gef.}}$	Δ
22.54	1.031	1.030	+0.001
42.21	1.022	1.023	-0.001
53.47	1.016	1.017	-0.001
68.88	1.007	1.009	-0.002

$$P = 6.94$$

t	d_L	$d_{\text{gef.}}$	Δ
16.13	1.072	1.072	0
25.97	1.068	1.069	-0.001
34.09	1.064	1.065	-0.001
48.45	1.058	1.059	-0.001
64.68	1.048	1.050	-0.002
75.29	1.043	1.044	-0.001
99.73	1.028	1.027	+0.001

$$P = 10.131$$

t	d_L	$d_{\text{gef.}}$	Δ
18.29	1.104	1.106	-0.002
24.33	1.101	1.103	-0.002
29.23	1.099	1.101	-0.002
34.50	1.097	1.099	-0.002
39.76	1.095	1.096	-0.001
70.04	1.077	1.080	-0.003

Versuche von Walter.

P	t	d_L	$d_{\text{gef.}}$	Δ
25.20	60	1.254	1.255	-0.001
22.25	60	1.220	1.219	+0.001
18.26	80	1.158	1.161	-0.003
18.23	60	1.173	1.175	-0.002
14.06	60	1.125	1.128	-0.003

Die Angaben der Lunge'schen Tabelle sind also meist zu niedrig; die Abweichungen gehen bis 0.003. Dementsprechend fallen auch die Abweichungen zwischen der Tabelle und den Formeln 1) und 2) aus, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$P = 26.04$$

t	N_t	d_L	$d_1=d_2$	Δ
30	6.293	1.282	1.283	-0.001
40	6.263	1.276	1.277	-0.001
50	6.234	1.270	1.271	-0.001
60	6.204	1.264	1.265	-0.001
70	6.165	1.256	1.258	-0.002
80	6.126	1.248	1.250	-0.002
90	6.082	1.239	1.243	-0.004
100	6.0375	1.230	1.234	-0.004

$$P = 22 \cdot 29$$

t	N_t	d_L	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
30	5·206	1·239	1·238	+0·001	1·239	0
40	5·181	1·233	1·233	0	1·233	0
50	5·155	1·227	1·227	0	1·228	-0·001
60	5·126	1·220	1·221	-0·001	1·221	-0·001
70	5·092	1·212	1·214	-0·002	1·214	-0·002
80	5·067	1·206	1·207	-0·001	1·207	-0·001
90	5·042	1·200	1·199	+0·001	1·200	0
100	5·013	1·193	1·191	+0·002	1·192	+0·001

$$P = 14 \cdot 0$$

t	N_t	d_L	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
0	3·048	1·155	1·152	+0·003	1·152	+0·003
10	3·035	1·150	1·151	-0·001	1·150	0
20	3·024	1·146	1·147	-0·001	1·147	-0·001
30	3·014	1·142	1·143	-0·001	1·143	-0·001
40	3·0005	1·137	1·139	-0·002	1·138	-0·001
50	2·985	1·131	1·133	-0·002	1·133	-0·002
60	2·969	1·125	1·127	-0·002	1·127	-0·002
70	2·953	1·119	1·121	-0·002	1·121	-0·002
80	2·937	1·113	1·114	-0·001	1·114	-0·001
90	2·919	1·106	1·107	-0·001	1·107	-0·001
100	2·903	1·100	1·100	0	1·100	0

$$P = 6 \cdot 65$$

t	N_t	d_L	d_1	Δ_1	d_2	Δ_2
0	1·346	1·074	1·071	+0·003	1·070	+0·004
10	1·342	1·070	1·069	+0·001	1·069	+0·001
20	1·338	1·067	1·067	0	1·066	+0·001
30	1·332	1·063	1·064	-0·001	1·063	0
40	1·327	1·059	1·060	-0·001	1·059	0
50	1·321	1·054	1·055	-0·001	1·054	0
60	1·314	1·048	1·050	-0·002	1·049	-0·001
70	1·306	1·042	1·044	-0·002	1·043	-0·001
80	1·300	1·037	1·037	0	1·037	0
90	1·292	1·031	1·031	0	1·030	+0·001
100	1·286	1·026	1·023	+0·003	1·023	+0·003

Für Temperaturen zwischen 16° und 80° werden die aus Formel 1) folgenden Dichten den Angaben der Lunge'schen

Tabelle vorzuziehen sein, da in diesem Intervall die Formel 1) für genügend viele Konzentrationen geprüft ist und von den Beobachtungen höchstens um 0·0015 abweicht, während Lunge's Tabelle Abweichungen bis 0·003 gibt. Wünscht man auf Grund der Formel 1) eine Tabelle anzulegen, welche für den praktischen Gebrauch die Abhängigkeit des Prozentgehaltes von der scheinbaren (mit dem Aräometer oder der Mohr'schen Wage bestimmten) Dichte angibt, so ist die Formel zu benutzen:

$$d_s = (d_1 - 0\cdot0012)[2\cdot0012 - d_w^{t_0} + \alpha(t - t_0)].$$

Hierin bedeutet d_s die scheinbare Dichte, α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Aräometers oder Senkkörpers, t_0 die Temperatur der Justierung des Instrumentes (Temperatur des Wassers, das bei der Dichtebestimmung in Luft die Dichte 1 zeigt), $d_w^{t_0}$ die wahre Dichte des reinen Wassers bei dieser Temperatur, t die Temperatur der Sodälösung.

Für Temperaturen über 80° und unter 15° kann die Lunge'sche Tabelle zur Prüfung der Formeln 1) und 2) herangezogen werden. Diese Prüfung ergibt bei 0° (in Übereinstimmung mit den Gerlach'schen Ausdehnungsversuchen), daß die Dichten nach Formel 1) und 2) um 0·003 bis 0·004 zu niedrig sein können. Bei 10° stimmen die Formeln mit der Tabelle auf 0·001 überein, während sie nach Gerlach um rund 0·002 zu niedrige Werte geben sollen. Bei 100° und für die konzentriertesten Lösungen schon bei 90° weichen die Formeln von der Lunge'schen Tabelle bei 0·004 ab. Der Abweichung für $P = 6\cdot65$ kann mit Rücksicht auf die ziemlich gute Übereinstimmung der Formeln mit dem Bremer'schen Werte für $P = 6\cdot94$ keine Bedeutung beigelegt werden. Auch das Gewicht der Abweichungen für $P = 26\cdot04$ wird dadurch vermindert, daß bei dieser Konzentration die Tabelle auch bei 80° und 70° mit den Formeln nicht stimmt. Bemerkenswert ist ferner, daß die Formeln für $P = 14$ mit der Tabelle stimmen, dagegen für $P = 15$ von den Gerlach'schen Versuchen abweichen. Für alle Abweichungen zwischen den Formeln und der Tabelle ist übrigens zu berücksichtigen, daß sie die möglichen Fehler der Tabelle (0·003) nicht wesentlich übersteigen.

Als Gesamtergebnis dieser Vergleichung kann ausgesprochen werden, daß die Formeln im Hinblick auf die Nichtübereinstimmung ihrer Abweichungen gegen die Versuchsreihen verschiedener Beobachter möglicherweise sogar abwärts bis 10° und aufwärts bis 100° brauchbar sein können, daß dagegen ihre Ungenauigkeit bei 0° wahrscheinlich ist.

Dichten der Ätznatronlösungen.

Die von mir gegebene, durch einen Rechenfehler entstellte Formel XIV ist zu ersetzen durch

$$d_t = d_{wv}^t + (0.0116027 - 0.0425111t + 0.0610222t^2)P - \\ - (0.0410817 - 0.0636748t + 0.092034t^2)P^2. \quad 3)$$

Infolgedessen sind bei der Berechnung der Versuche von Le Blanc sowie Le Blanc und Rohland die dort angeführten berechneten Werte (d_{XIV}) zu ersetzen durch 1.0952, 1.0391, 1.0407. Das Ergebnis der Vergleichung ändert sich dadurch nicht wesentlich; die Differenzen sind jetzt $+0.0016$, $+0.0025$, $+0.0057$.

Für 18° folgt aus Formel 3) $d_t = d_{wv}^t + 0.011184P - 0.05427P^2$; das stimmt nicht mit der in meiner ersten Mitteilung erwähnten Mac Gregor'schen Formel für kleine P $d_t = d_{wv}^t + 0.014563P$. In der Tat hat schon der Referent in den Jahresberichten für Chemie bei Mac Gregor einen Druckfehler vermutet.

Die übrigen Formeln (insbesondere auch XIII) bedürfen keiner Abänderung, da zu ihrer Ableitung keine Lunge'schen Zahlen benützt wurden, wohl aber meine Angaben über die Abweichungen Lunge'scher Zahlen von denen anderer Beobachter und von meinen Formeln.

Die an den Lunge'schen Zahlen für 15° anzubringende Korrektur beträgt bis $P = 7 - 0.001$, darüber -0.002 . Die Abweichungen zwischen den Zahlen Lunge's und Pickering's liegen dann zwischen -0.003 und $+0.002$, während sie früher mit -0.001 bis $+0.004$ angegeben wurden. Die Übereinstimmung zwischen den Zahlen von Gerlach-Schiff und

Lunge wird durch Anbringung der Korrektur verschlechtert; die Lunge'schen Zahlen sind dann durchwegs niedriger, und zwar bis um 0·005.

Der Vergleich der Lunge'schen Tabelle für beliebige Temperaturen mit den Versuchen von Walter ergibt bei Berücksichtigung der Korrektur folgendes:

t	P	d_L	$d_{gef.}$	Δ
60°	23·06	1·231	1·230	+0·001
60	20·43	1·204	1·202	+0·002
60	17·32	1·173	1·168	+0·005
60	14·45	1·139	1·137	+0·002
60	11·20	1·104	1·101	+0·003
80	23·25	1·221	1·220	+0·001
80	14·33	1·127	1·122	+0·005

Die Übereinstimmung ist also besser geworden, aber immerhin wenig befriedigend.

Im ganzen ergibt sich, daß die Lunge'sche Tabelle bei 15° auf 0·003, bei 60° und 80° auf 0·005 unsicher ist.

Der Vergleich der Lunge'schen Tabelle mit Formel 3) ergibt folgendes:

$$P = 30$$

t	d_L	d_3	Δ
0°	1·339	1·338	+0·001
10	1·333	1·334	-0·001
20	1·329	1·329	0
40	1·317	1·318	-0·001
60	1·306	1·307	-0·001
80	1·295	1·295	0
100	1·284	1·283	+0·001

$$P = 25$$

t	d_L	d_3	Δ
0°	1·283	1·283	0
10	1·277	1·279	-0·002
20	1·271	1·275	-0·004
40	1·260	1·263	-0·003
60	1·249	1·251	-0·002
80	1·237	1·239	-0·002
100	1·225	1·226	-0·001

$P = 20$

t	d_L	d_3	Δ
0°	1·231	1·228	+0·003
10	1·225	1·224	+0·001
20	1·220	1·220	0
40	1·210	1·209	+0·001
60	1·200	1·197	+0·003
80	1·189	1·184	+0·005
100	1·178	1·170	+0·008

 $P = 10$

t	d_L	d_3	Δ
0°	1·119	1·115	+0·004
10	1·116	1·113	+0·003
20	1·111	1·109	+0·002
40	1·103	1·100	+0·003
60	1·092	1·089	+0·003
80	1·081	1·076	+0·005
100	1·068	1·062	+0·006

 $P = 5$

t	d_L	d_3	Δ
0°	1·059	1·058	+0·001
10	1·056	1·056	0
20	1·052	1·054	-0·002
40	1·046	1·046	0
60	1·036	1·036	0
80	1·025	1·024	+0·001
100	1·013	1·010	+0·003

 $P = 1$

t	d_L	d_3	Δ
0°	1·015	1·011	+0·004
10	1·012	1·011	+0·001
20	1·009	1·009	0
40	1·002	1·003	-0·001
60	0·993	0·994	-0·001
80	0·980	0·982	-0·002
100	0·969	0·969	0

Die Übereinstimmung zwischen Formel und Tabelle ist durch die angebrachten Korrekturen ganz wesentlich verbessert worden. Die Abweichungen übersteigen nur für zwei Angaben

bei 100° die aus den Beobachtungen bei 15°, 60° und 80° folgende Unsicherheit der Tabelle. Die großen Abweichungen für 100° treten bei Konzentrationen auf, innerhalb deren auch eine starke Abweichung der Tabelle von einer Walter'schen Beobachtung bei 80° liegt. Ein entscheidendes Argument gegen Formel 3) kann somit aus der Lunge'schen Tabelle nicht abgeleitet werden. Da ferner die Formel 3) die vorläufig zuverlässigsten Beobachtungen besser darstellt als Lunge's Tabelle, wird sie bis auf weiteres der Tabelle vorzuziehen sein. Auch für die praktisch fast ausschließlich vorkommenden, schwach CO₂-haltigen Lösungen ist Lunge's Tabelle nicht vorzuziehen, da sie zum Teile niedrigere Dichten gibt als Formel 3).

Lösungen von NaHO und Na₂CO₃.

Die Abänderung der Formeln für die Na₂CO₃-Lösungen erforderte die Neuberechnung der Formeln für gemischte Lösungen; sie wurde in derselben Weise wie früher vorgenommen.

Für 60° sind die Formeln XV und XVI zu ersetzen durch

$$d_{60} = 0.9833 + 0.051255 N'_{60} - 0.039487 N'^2_{60} + \\ + 0.04099 N''_{60} - 0.038730 N''^2_{60} - 0.0020069 * N'_{60} N''_{60} \quad 4)$$

$$d_{60} = 0.9833 + 0.0096828 P' + 0.044298 P'^2 + \\ + 0.010464 P'' + 0.041050 P''^2 + 0.044040 P' P'' \quad ** \quad 5)$$

Den Vergleich dieser Formeln mit den Beobachtungen habe ich nunmehr auf Walter's Versuche an Ätznatronlösungen ausgedehnt, die ja wegen ihres (wenn auch geringen) CO₂-Gehaltes ebenfalls gemischte Lösungen waren. Es ergibt sich:

Nummer	$d_{\text{gef.}}$	d_4	Δ_4	d_5	Δ_5
III. 1.	1.2312	1.2309	+0.0003	1.2313	-0.0001
III. 2.	1.2026	1.2026	0	1.2023	+0.0003
III. 3.	1.1692	1.1689	+0.0003	1.1683	+0.0009
III. 4.	1.1374	1.1374	0	1.1375	-0.0001
III. 5.	1.1020	1.1020	0	1.1025	-0.0005

* Ohne Korrektur 0.0018217.

** Ohne Korrektur 0.045348 P'P''.

Nummer	$d_{\text{gef.}}$	d_4	Δ_4	d_5	Δ_5
V. 1.	1·2621	1·2611	+0·0010	1·2614	+0·0007
V. 2.	1·2302	1·2311	-0·0009	1·2309	-0·0007
V. 3.	1·1952	1·1985	-0·0033	1·1983	-0·0031
V. 4.	1·1594	1·1597	-0·0003	1·1591	+0·0003
V. 5.	1·1521	1·1525	-0·0004	1·1520	+0·0001
V. 6.	1·1158	1·1167	-0·0009	1·1168	-0·0010

Die Differenzen übersteigen (abgesehen von dem weniger zuverlässigen Versuche V. 3.) nicht 0·0010.

Für 80° sind die Formeln XVII und XVIII zu ersetzen durch

$$d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot051134N'_{80} - 0\cdot0^39295N'^2_{80} + 0\cdot04072N''_{80} - 0\cdot000810N''^2_{80} - 0\cdot0019753N'_{80}N''_{80} \quad 6)$$

$$d_{80} = 0\cdot9719 + 0\cdot0095523P' + 0\cdot0^44362P'^2 + 0\cdot010248P'' + 0\cdot0^41728P''^2 + 0\cdot0^44200P'P'' \quad 7)$$

Der Vergleich mit den Beobachtungen ergibt:

Nummer	$d_{\text{gef.}}$	d_6	Δ_6	d_7	Δ_7
IV. 1.	1·2207	1·2205	+0·0002	1·2204	+0·0003
IV. 2.	1·1232	1·1231	+0·0001	1·1231	+0·0001
VI. 1.	1·2510	1·2510	0	1·2513	-0·0003
VI. 2.	1·1417	1·1416	+0·0001	1·1410	+0·0007
VII. 1.	1·157	1·160	-0·003	1·159	-0·002
VII. 2.	1·142	1·147	-0·005	1·147	-0·005
VII. 3.	1·126	1·125	+0·001	1·125	+0·001
VII. 4.	1·097	1·094	+0·003	1·094	+0·003

Mit Ausnahme von VII. 2. überschreiten die Abweichungen nicht die wahrscheinlichen Fehler der Beobachtungen.

Ebenso wie früher wurden endlich Formeln für beliebige Temperaturen abgeleitet, welche an Stelle der Formeln XIX und XX zu treten haben. Sie lauten:

$$d_t = d'_w + (0\cdot053348 - 0\cdot0^45650t + 0\cdot0^63603t^2)N'_t - (0\cdot0010962 - 0\cdot0^53583t + 0\cdot0^71873t^2)N'^2_t + (0\cdot04405 - 0\cdot0^4791t + 0\cdot0^6469t^2)N''_t - (0\cdot001081 - 0\cdot0^5370t + 0\cdot0^839t^2)N''^2_t - (0\cdot0022106 - 0\cdot0^54753t + 0\cdot0^72263t^2)N'_tN''_t \quad 8)$$

* Ohne Korrektur $0\cdot0017395N'_{80}N''_{80}$.

** Ohne Korrektur $0\cdot046090P'P''$.

$$\begin{aligned}
 d_t = d_w^t &+ (0\cdot0103829 - 0\cdot0^4 15527t + 0\cdot0^7 643 \quad t^2) P' \\
 &+ (0\cdot0^4 3689 + 0\cdot0^6 1534 t - 0\cdot0^9 865 \quad t^2) P'^2 \\
 &+ (0\cdot0116027 - 0\cdot0^4 25111t + 0\cdot0^6 10222 t^2) P'' \\
 &- (0\cdot0^4 10817 - 0\cdot0^6 36748t + 0\cdot0^9 2034 \quad t^2) P''^2 \\
 &+ (0\cdot0^4 30453 + 0\cdot0^6 22988t - 0\cdot0^8 10684 t^2) P'P''. \quad 9)
 \end{aligned}$$

Die Prüfung dieser Formeln an den Walter'schen Messungen bei $11\cdot5^\circ$ ergab:

Nummer	$d_{\text{gef.}}$	d_g	Δ_g	d_g	Δ_g
VII. 1.	1·196	1·200	-0·004	1·200	-0·004
VII. 2.	1·182	1·187	-0·005	1·187	-0·005
VII. 3.	1·164	1·164	0	1·164	0
VII. 4.	1·136	1·132	+0·004	1·132	+0·004
VII. 5.	1·186	1·190	-0·004	1·189	-0·003

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist bei den neuen Formeln besser als bei den früheren; immerhin dürften aber die Abweichungen die Versuchsfehler noch übersteigen. Es kann daher auch für die Formeln 8) und 9) dasselbe gesagt werden, was in der ersten Mitteilung über die Formeln XIX und XX gesagt wurde.
