

Über den kapillaren Aufstieg von Säuren

von

Zd. H. Skraup, E. Krause und A. v. Biehler.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1910.)

In zwei früheren Mitteilungen ¹ über den kapillaren Aufstieg von Lösungen ist über die im Titel genannte Erscheinung berichtet worden, daß äquivalente Lösungen verschiedener Säuren im allgemeinen bei gleich hohem Aufstieg den Unterschied zeigen, daß die Rotfärbung in Azolitmin- oder Lackmuspapier bei starken Säuren weniger hoch geht als bei schwächeren, die ersteren also vom Papier stärker adsorbiert werden als die letzteren. Es wurden aber auch Ausnahmen beobachtet. So unterscheidet sich die Schwefelsäure in ihrer Steighöhe beispielsweise von Salz- und Salpetersäure nur wenig, trotzdem bei den Konzentrationen, die untersucht werden konnten, eine sehr verschiedene elektrolytische Dissoziation besteht. Andererseits zeigt die Phosphorsäure, die doch eine recht schwache Säure ist, viel kleinere Steighöhen als die starken Säuren.

In der Absicht durch einen Vergleich mit anderen Säuren für diese Unregelmäßigkeiten Anhaltspunkte aufzufinden, haben wir noch andere Säuren untersucht. Es sei von vornherein bemerkt, daß geringfügige Unterschiede mit den früheren Angaben daraus erwachsen sind, daß bei dem größten Teil der in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche eine andere Papier-

¹ Monatshefte für Chemie (1909).

sendung zur Verwendung kam als bei den früheren und daß bei dieser die Adsorption von Salzsäure und anderen Stoffen eine etwas geringere ist als in dem früheren Papier, welches aufgebraucht ist. Nachdem bei Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure die jetzt etwas größer gefundenen Steighöhen im selben Verhältnis stehen als die früheren Zahlen, sind Vergleiche durch Umrechnung gestattet.

Das wesentliche Ergebnis der heute mitzuteilenden Messungen ist: Bei allen organischen Säuren hat sich die früher schon gefundene Regelmäßigkeit bestätigt. Je stärker die Säure ist, desto mehr, je schwächer sie ist, desto weniger wird sie absorbiert. Die große Steighöhe der Essigsäure fällt beispielsweise nach Überführung in die Trichloressigsäure und ganz dasselbe gilt für die Paare: Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure, Benzoessäure und Nitrobenzoessäure. Bei den organischen Säuren konnte auch noch eine andere Frage entschieden werden, die auf der Salzburger Naturforscherversammlung aufgeworfen worden ist. Die kleinen Steighöhen der Phosphorsäure konnten möglicherweise daher rühren, daß sie viel höher basisch ist als Salz- oder Salpetersäure. Und wenn diesem Einwand auch manches entgegenzusetzen wäre, verdiente er doch eine Erledigung.

In dieser Absicht sind die ein-, zwei- und dreibasischen Benzolsulfonsäuren, verschiedene Carbonsäuren des Benzols bis zur Mellithsäure und einige ihrer Konstitution nach nahestehende Carbonsäuren der aliphatischen Reihe wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar- und Tricarballoylsäure untersucht worden. Es zeigte sich, daß mit der Zunahme der Basizität bei den Benzolsulfonsäuren eine Abnahme der Steighöhe überhaupt nicht eintritt, daß bei den Carbonsäuren des Benzols diese allerdings stattfindet, daß sie aber bei dem Wert stehen bleibt, der für starke Säuren gilt, dieses Herabgehen der Steighöhe also mit der allgemeinen Regelmäßigkeit, daß starke Säuren energischer absorbiert werden als schwache in bester Übereinstimmung steht. Und bei der Tricarballoylsäure wurde sogar gefunden, daß ihre Steighöhe noch größer ist als die der Malon-, Bernstein- und Glutarsäure. Während also bei organischen Säuren eine bestimmte Regelmäßigkeit nicht zu verkennen ist,

haben sich die bisher beobachteten Unregelmäßigkeiten bei anorganischen Säuren nur noch vermehrt.

Die Arsensäure zeigt genau so wie die Phosphorsäure abnorm niedrige Steighöhen, was bei der großen Ähnlichkeit der Säuren nicht Wunder nehmen kann. Die Untersuchung der arsenigen Säure scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Letztere waren bei anderen Säuren des Phosphors zu überwinden, es ergaben sich aber wieder schwer erklärliche Sprünge in den Werten. Die vierbasische Pyrophosphorsäure hat zum Unterschied von der Phosphorsäure abnorm hohe Steigwerte. Diese sind bei der Metaphosphorsäure und phosphorigen Säure wieder viel niedriger, bei letzterer nähern sie sich sogar der Höhe für relativ starke Säuren. Ganz besonders auffallend zeigte sich die Fluorwasserstoffsäure. Sie gab fast dieselben Steigwerte wie die Salzsäure, obzwar sie doch viel weniger dissoziiert ist. Wir nahmen einen Versuchsfehler an und haben deshalb die konzentrierte Flußsäure neuerdings destilliert und sodann verdünnt, doch mit demselben Resultat.

Schließlich haben wir sehr flüchtige Säuren, wie schwefelige, Schwefelwasser- und Cyanwasserstoff, untersucht. Bei diesen liefert das Aufsteigen im Streifen wegen des Abdunstens der Säure wenig zuverlässige Zahlen. Bessere die Absorption im Kreise nach Holmgren, doch auch diese erst nach einer Abänderung, die im experimentellen Teil näher angegeben ist. Die Blausäure hat als schwache Säure höhere Steigwerte als die Salzsäure; bei der schwefeligen Säure und dem Schwefelwasserstoff sind bei größeren Verdünnungen die Unterschiede mit der Salzsäure kaum bemerkbar. Das Aufsteigen im Kreise hat größere Fehler wie das im Streifen, ganz besonders auch individuelle; die angeführte Anomalie dürfte aber auf solche Fehler ausschließlich nicht zurückzuführen sein.

Experimenteller Teil.

Die in dieser Arbeit angeführten Zahlen sind, wo es nicht anders angegeben ist, durch Versuche ermittelt worden, bei welchen der Papierstreifen nicht in freier Luft, sondern ent-

weder in einem allseitig geschlossenen Gefäß hing, welches unten erweitert, aber oben zu einem Rohr verjüngt war. Oder sie hingen in einem auch unten offenen Rohr derart, daß der Nullpunkt einige Millimeter unten herausragte und das Papierende tauchte dann in eine mit der untersuchten Flüssigkeit gefüllte Krystallisierschale bis 0 ein. Beide Anordnungen, welche die Verdunstung behindern, gaben dieselben Werte. Da bei sehr schwachen Säuren und auch ebenso bei vielen Salzen das obere Ende der Rotfärbung bei neutralem Azolitminpapier infolge der geringen Farbenunterschiede schwer festzustellen ist, haben wir häufig noch einen kleinen Kunstgriff angewendet. Es wurde nämlich der Papierstreifen rasch in den Luftraum eines wässriges Ammoniak enthaltenden Gefäßes getaucht. Das intensiv blau gewordene Papier blieb dann etwa 10 Minuten an freier Luft liegen, wobei es schon nach kurzer Zeit die ursprüngliche rotviolette Farbe angenommen hatte. Beim Aufsteigen von Säuren oder sauer reagierenden Salzen wurde nun aber die »feuchte«, nur Wasser enthaltende Zone deutlich blau und war die Grenze zwischen »feucht« und »rot« viel leichter zu erkennen. Wir haben uns in vielen Fällen überzeugt, daß hierdurch die Steighöhen so gut wie nicht beeinflusst werden. Bei Wasser, bei welchem mit neutralem Papier die Grenze halbwegs gut festzustellen ist, gab das mit NH_3 vorbehandelte Papier in der Regel nur um etwa 1 *mm* höhere Werte.

Wenn in der Folge bei Beschreibung der Steigversuche » NH_3 « vermerkt wird, so ist mit NH_3 gebläutes Azolitminpapier gemeint. Steht »Rohr«, so ist eine der Anordnungen gemeint, welche das Abdunsten von Flüssigkeit aus dem Streifen hindern sollen. Steht »Luft«, so erfolgte der Aufstieg ohne diese Schutzvorrichtung in freier Atmosphäre.

Das in dieser Arbeit verwendete Löschpapier, welches wieder von J. H. Munktells, Pappersfabriks Aktienboerg, Gryckobo in Schweden bezogen worden ist, läßt Säuren höher aufsteigen wie das, welches bei den früheren Versuchen verwendet worden ist.

Wir geben nachstehend die für Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure ermittelten Endwerte.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Salzsäure	—	73	59	39·5	23·5	13
Salpetersäure	99·5	77	—	—	25	15
Schwefelsäure	100	76	61	40	26	14

Die Versuche wurden im »Rohr« ausgeführt, die Zahlen bei Salz- und Schwefelsäure sind das Mittel zweier Versuchsreihen; sie sind höher wie die in der ersten Abhandlung mitgeteilten. Zu bemerken ist, daß die für Schwefelsäure gefundenen Abweichungen noch geringer sind als die früher gefundenen.

Organische Säuren.

Ameisensäure und Propionsäure.

In der früheren Mitteilung ist die Steighöhe der normalen Lösungen nicht angegeben worden. Wir haben die Versuche nachgetragen und gefunden, daß normale Lösungen ebenso wie die der Essigsäure eine Absorption nicht zeigen, also für 100 *mm* Steighöhe der Lösung auch die Rotfärbung bis 100 *mm* geben.

Trichloressigsäure (Luft).

Die Trichloressigsäure gestattet als starke Säure gute Ablesungen. Ihre Werte sind viel niedriger wie die der schwachen Essigsäure und fallen mit denen der Salzsäure zusammen. In runden Klammern sind die Maße für Essig-, in eckigen die für Salzsäure angeführt.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Für feucht 100 rot.	95 (100) [94]	75 (88) [72]	34 (67) [34]	22 (36) [21]

Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure.

2·95 g Bernsteinsäure in 50 *cm*³ gelöst = $N/1$ -Lösung, 1·38 g Dibrombernsteinsäure in 100 *cm*³ = $N/10$ -Lösung Azolitmin, über NH_3 gebläut im Rohr.

Wasser	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/1$ Bernsteinsäure	—	40	50	60	70	80	90	100
$N/10$ Bernsteinsäure	—	40	49	58	68	77	86	95
$N/10$ Dibrombernsteinsäure	—	33	—	49	56	64	73	80

Wasser	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/_{20}$ Bernsteinsäure	—	39	46	56	64	72	79	88
$N/_{20}$ Dibrombernsteinsäure	20	—	—	43	48	53	62	68
$N/_{50}$ Bernsteinsäure	25	32	38	45	52	59	67	73
$N/_{50}$ Dibrombernsteinsäure	13	12	24	29	33	36	39	43
$N/_{100}$ Bernsteinsäure	18	—	29	36	40	45	49	54
$N/_{100}$ Dibrombernsteinsäure	—	11	13	15	17	20	24	26
$N/_{200}$ Bernsteinsäure	12	—	19	24	27	30	33	36
$N/_{200}$ Dibrombernsteinsäure	6	—	8	9	10	12	13	15

Die Dibrombernsteinsäure hat als stärkere Säure geringere Steighöhe wie die Bernsteinsäure. Die Steighöhen der Dibrombernsteinsäure sind bei den konzentrierteren Lösungen um etwa 7 mm, bei den verdünnteren nur um etwa 3 mm höher wie die der Salzsäure.

Benzoessäure (Luft).

Infolge der geringen Löslichkeit wurde nur die $N/_{50}$ - und $N/_{100}$ -Lösung untersucht. Die Ablesungen sind hier sehr schwierig. Um ein Urteil über sie zu ermöglichen, geben wir alle Ablesungen wieder:

Feucht	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/_{50}$ Benzoessäure ..	9?	12?	15	19	25	31	35	40	43	49
$N/_{50}$ HCl	—	—	16	20	—	28	34	40	44	47
$N/_{100}$ Benzoessäure ..	—	10	11	15	19	21	25	29	31	35
$N/_{100}$ HCl	—	—	—	14	—	19	23	25	29	32
$N/_{500}$ Benzoessäure .	2	—	—	5	6	—	—	—	8	21

σ -Nitrobenzoessäure.

	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/_{50}$	—	13	—	20	24	26	29	34	37
$N/_{100}$	—	—	10	14	16	18	20	23	26
$N/_{500}$	2	—	—	—	4	—	—	5	5·5

Die Nitrobenzoessäure hat viel geringere Steighöhen wie die Benzoessäure.

Phthalsäure (Luft).

Bei verschiedenen Konzentrationen ist die Höhe der roten Zone im Azolitminpapier bei Beginn des Steigens nahezu gleich, erst über 70 mm traten Änderungen ein und sind halb-

wegs genaue Messungen möglich. Zwei unabhängige Beobachter kamen zu denselben Zahlen. In Klammern sind die für äquivalente Salzsäure ermittelten Zahlen ersichtlich.

$N_{/25}$ (HCl)	$N_{/50}$ (HCl)	$N_{/100}$ (HCl)
70 —	30—40 34	20 (21)

Die Phthalsäure hat kleinere Steighöhen als die Benzoesäure. Ihre Steighöhen sind von denen der Salzsäure wenig verschieden.

Trimesinsäure (Luft).

Diese wurde nach dem Verfahren von Ullmann aus Mesitylen dargestellt. Es sei aufmerksam gemacht, daß das Filtrat vom Braunstein mit Schwefelsäure in starkem Überschuß angesäuert werden muß, da sonst ein sehr schwerlösliches, saures Kalisalz statt der freien Säure ausfällt.

Die Steigversuche wurden mit Azolitminpapier (gebläut durch NH_3) an der Luft ausgeführt und vergleichsweise Salzsäure aufsteigen gelassen.

Feucht	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$N_{/25}$ Trimesinsäure	—	23	26	32	36	41	46	53	57
$N_{/50}$ Trimesinsäure	8	18	23	26	31	35	38	45	52
$N_{/100}$ Trimesinsäure	—	14	17	21	24	27	28	34	38
$N_{/50}$ Salzsäure	11	15	18	22	26	30	33	39	45
$N_{/100}$ Salzsäure	6	7	10	13	16	17	20	26	28

Trimesinsäure steigt darnach höher auf als die äquivalente Salzsäurelösung, ihre Steighöhen sind größer wie die der Phthalsäure.

Mellithsäure Azolitmin (Luft).

Kahlbaum'sches Präparat aus Wasser umkrystallisiert. Titration mit $N_{/10}$ NaOH richtige Zahlen. Azolitmin Rohr. Die mit * bezeichneten Versuche wurden nach Bläuung mit NH_3 ausgeführt.

Feucht	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Rot $N_{/10}$	{ —	—	—	46	55	63	71	81	85
	{ —	25	33	39	47	55	64	73	80 *
$N_{/20}$		21	27	33	38	46	54	57	66

Feucht	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
$N_{/50}$	}	14	20	24	27	30	36	44	46	49
		13	16	20	27	31	37	44	48	53 *
		13	17	23	24	33	37	44	47	52 *
			18	23	26	28	34	37	42	45 *
$N_{/100}$	}	11	15	20	24	24	27	30	34	37
		8	12	14	17	18	22	24	27	28 *
				8	11	14	17	18	23	27 *
$N_{/100}$			4	11	18	17	—	24	26·5	

Bei der $N_{/100}$ dürften die unter * angegebenen Zahlen die richtigen sein. Ungebläutes Azolitminpapier gibt sehr unscharfe Grenzen. Bei den $N_{/100}$ -Säuren ist auch, was die Intensität der Färbung betrifft, zwischen Salzsäure und Mellithsäure kein Unterschied.

Die Mellithsäure gibt fast dieselben Werte wie die Trimessinsäure.

Aliphatische Säuren.

Von Säuren der aliphatischen Reihe wurden Oxalsäure und Bernsteinsäure, die schon in der ersten Mitteilung beschrieben worden sind, und dann noch Malonsäure, Glutarsäure und Tricarballysäure verglichen. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir die genannten Säuren äquivalenter Konzentration sowie auch Salzsäure gleichzeitig gemessen. Der Aufstieg erfolgte im Rohr mit gebläutem Papier. Aufstieg bis 100.

	$N_{/10}$	$N_{/100}$
Oxalsäure	76	23
Malonsäure	90	47 ?
Bernsteinsäure	91	47
Glutarsäure	93	47
Tricarballysäure	96	55
Salzsäure	77	24

Die Oxalsäure steigt ungefähr so hoch wie die Salzsäure, die anderen viel niedriger. Die Homologen der Oxalsäure, die Malon-, Bernstein- und Glutarsäure steigen gleich hoch. Die dreibasische Tricarballysäure steigt höher wie die zweibasische Glutarsäure. Die Zunahme der Basizität drückt die Steighöhe hier ebensowenig wie bei den Benzolsulfosäuren.

Benzolsulfosäuren (Luft).

Die hierbei nötigen Präparate sind uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik überlassen worden, wofür wir unseren besten Dank auch an dieser Stelle abstaten.

Das Bariumsalz der Monosulfosäure, welches wir durch Umsetzung des Natriumsalzes aus Bariumbromid in verdünnter alkoholischer Lösung erhielten, war nach einmaligem Umkrystallisieren vollständig rein. 0·1816 g gaben 0·0908 g $\text{BaSO}_4 = 29\cdot4\%$ Ba, berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = 29\cdot4\%$. Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure wurde die Lösung der Monosulfosäure gewonnen. Das in analoger Art erhaltene Bariumsalz der Disulfosäure war aber mit Natriumsalzen vermenget. Wir fanden in demselben 3·03% Na.

Auch das rohe Bariumsalz der Trisulfosäure, das uns überlassen wurde, enthält erhebliche Mengen von Natrium und stieß seine Reindarstellung auf große Schwierigkeiten.

Wir haben deshalb die freie Disulfo- und Trisulfosäure derart gewonnen, daß wir die Kalium- oder Natriumsalze in das Chlorid überführten und gewogene Mengen des Chlorids durch mit Salzsäure angesäuertes Wasser verseiften. Aus den Lösungen wurde das Chlor mit feuchtem Silberoxyd quantitativ entfernt und der Gehalt der Sulfosäure im Filtrat durch Titration kontrolliert. Es sei bemerkt, daß die Bariumsalze der Di- und Trisulfosäuren für die Darstellung der Chloride wenig geeignet sind, da sie sich mit PCl_5 äußerst schwierig umsetzen. Bei der Trisulfosäure mußte die Zerlegung des Chlorids in verdünnt alkoholischer Lösung erfolgen. Nach Entfernung des Chlors wurde der Alkohol durch Destillation entfernt.

Die Versuche erfolgten in freier Luft, die Zahlen sind also um einige Millimeter zu hoch. Di- und Trisäure färben sehr deutlich. Die Monosäure weniger. Vergleichsweise wurde deshalb bei der Monosulfosäure neben ganz neutralem Papier auch solches verwendet, welches vorübergehend in Ammoniakgas getaucht und dann 10 Minuten an freier Luft belassen wurde. Diese Versuche sind mit * bezeichnet. In den Tabellen sind für Salzsäure jene Zahlen angegeben, welche bei ihr mit derselben Papiersorte und beim Steigen in freier Luft gefunden wurden.

Feucht 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
 Rot:

Normal.

Monosulfosäure 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Zehntelnormal.

Monosulfosäure	{ 9	16	26	33	41	48	57	68	77	86
	{ 9 *	16	25	32	40	47	56	68	73	80
Disulfosäure	—	17	25	33	41	48	57	65	74	83
Trisulfosäure	9	17	25	34	42	49	59	68	76	85
Salzsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77

Fünfzigstelnormal.

Monosulfosäure	{ 5	7	10	16	20	24	29	34	39	44
	{ 5 *	7	11	15	20	25	29	35	39	43
Disulfosäure	5	8	12	17	22	26	30	35	39	44
Trisulfosäure	5	8	12	17	22	28	31	36	41	46
Salzsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44

Hundertstelnormal.

Monosulfosäure	{ 3	6	7	10	14	18	20	23	26	30
	{ 3 *	5	7	9	11	15	18	20	23	27
Disulfosäure	3	6	9	12	13	16	20	22	26	28
Trisulfosäure	4	7	8	12	14	17	19	23	26	29
Salzsäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27

Alle drei Säuren geben Zahlen, welche mit denen der Salzsäure besonders bei größerer Verdünnung gut übereinstimmen.

Um Ablesungsfehler möglichst auszuschließen, wurden die drei $N/_{50}$ -Lösungen gleichzeitig nebeneinander untersucht.

Monosulfosäure	5	8	12	16	20	25	29	34	39	44
Disulfosäure	5	8	13	17	21	25	29	35	39	44
Trisulfosäure	6	8	13	17	20	25	29	35	40	45

Anorganische Säuren (Luft).

Phosphorsäure und Arsensäure sowie andere Phosphor und Arsen haltende Säuren.

Phosphorsäure. Da, wie in der ersten Mitteilung angegeben ist, diese abnorm niedrige Steigwerte gibt, haben wir mit neuerlich bereiteten Lösungen die Versuche wiederholt. Die

Titration erfolgte mit Methylorange. Bei diesen Versuchen diente die Papiersorte, die Salzsäure höher steigen läßt als die früher verwendete. Es sind auch die Höhen der Phosphorsäure größer. Das Verhältnis zwischen den Werten beider Säuren ist aber dasselbe, so daß die früheren Angaben bestätigt sind. Die Zahlen für Salzsäure sind wieder in Klammern beigesetzt.

	$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/150}$
Feucht = 100, rot ...	100 (100)	52 (73)	19 (39)	12 (25)	6 (18)

Arsensäure zeigt ganz dieselbe Abweichung wie die Phosphorsäure. Der Gehalt einer mehr als normalen Arsensäure wurde gewichtsanalytisch festgestellt und nach dem Analyseergebnis die Lösungen verdünnt.

	$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Feucht = 100, rot	100 (100)	55 (77)	20 (39)	10 (25)

Diese Zahlen wurden mit weißem Papier noch nach einer anderen Methode kontrolliert. Nach dem Aufstieg bis 100 wurde in Silbernitrat gelegt. In dem unteren Teile trat nun schwache, im oberen Teile starke Braunrotfärbung ein. Nach der bei der Chromsäure gemachten analogen Beobachtung ist die lichte Zone die, in welche die freie Säure aufgestiegen ist, die dunklere jene, in welche das aus der Asche des Papiers entstandene Salz gedrungen ist. Die Grenze beider Zonen kann also als Wert für die Steighöhe der Säure gelten.

$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
89	53	15	9

Die Zahlen stimmen mit Ausnahme der für die $N_{/1}$ -Lösung recht gut mit den früheren überein. Dagegen wurden wohl dieselben Farbenercheinungen, aber ganz andere Zahlen erhalten, als vorher mit Salzsäure gewaschenes Papier verwendet wurde. Es war hier eine Abnahme kaum zu konstatieren.

$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
97	96	96	95

Es sei bemerkt, daß Versuche in breiterem Umfang mit gewaschenem Papier beabsichtigt sind.

Pyrophosphorsäure. 52 g krystallisiertes Natriumphosphat wurde durch Glühen in Pyrophosphat übergeführt, die wässrige Lösung mit Bleiacetat ausgefällt und das Bleisalz in 150 cm^3 Wasser mit SH_2 zerlegt. Der Schwefelwasserstoff wurde durch einen Strom von Kohlendioxyd entfernt, zum Schlusse im Vakuum. Die so erhaltene Lösung sollte halbnormal sein. In einer Probe wurde oxydiert und mit Magnesiainischung die Phosphorsäure bestimmt. Die Analyse zeigte, daß die Konzentration so gut wie richtig getroffen war. Es wurde gefunden, daß 10 cm^3 nach Erwärmen mit NO_3H 0·2857 g, beziehungsweise 0·2823 g $Mg_2P_2O_7$ lieferten, gleich 0·229 g $H_4P_2O_7$, beziehungsweise 0·226 g statt wie berechnet 0·222 g.

Die Grenzen sind hier sehr unscharf. Doch ist mit Sicherheit festzustellen, daß die Pyrophosphorsäure sehr viel größere Steighöhen hat als die Phosphorsäure und auch viel größere als die Salzsäure. Die in Klammern befindlichen Zahlen sind wieder die Steighöhen der Salzsäure.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/40$	$N/50$	$N/100$
Rot	100 (100)	100 (73)	91 (61)	81	73? (39)	65—70 (23)

Es sei noch erwähnt, daß eine $N/200$, mit NH_3 neutralisiert, mit $AgNO_3$ einen rein weißen Niederschlag gab, also Orthophosphorsäure nicht enthält.

Metaphosphorsäure ist in reinem Zustand schwieriger darzustellen als die schematischen Angaben in den Lehrbüchern vermuten lassen. Wir haben Phosphorsäure in einer Platinschale bis zur Entwicklung schwerer Nebel erhitzt. Die zähe Masse wurde im Verhältnis 25 : 300 in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Salpetersäure erwärmt, mit Magnesiainischung ausgefällt und nach den Daten der Phosphorsäurebestimmung verdünnt. Nach den ausgeführten Reaktionen konnte Orthophosphorsäure höchstens in Spuren vorhanden sein.

	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/150$
Feucht = 100 rot	100	93	60—62	35—36	25

Phosphorige Säure. Es wurde ein krystallisiertes Handelspräparat verwendet, die Steigversuche sofort vor-

genommen. Darnach wurde nach Oxydation die Phosphorsäure bestimmt, entsprechend dem Analysenergebnis die etwas zu konzentrierte $2N/1$ -Lösung verdünnt (100 auf 112·8) und die Steigversuche wiederholt. Eine Differenz war nicht eingetreten.

	$2N/1$	$N/5$	$N/25$	$N/50$	$N/75$	$N/100$
Feucht = 100 rot	100	82—83	47—48	30	23—24	18 (25)

Zum Unterschied von der Pyrophosphorsäure sind die Steighöhen der Metasäure und ganz besonders der phosphorigen Säure niedriger. Die letzteren sind wenig verschieden von denen der Salzsäure.

Unterphosphorige Säure. Das Handelspräparat erwies sich als so stark kalkhaltig, daß von einer Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

Arsenige Säure. Es schien nicht unwahrscheinlich, daß Lösungen von amorphem und krystallisiertem Arsenitrioxyd in Wasser verschiedene Steighöhen zeigen. Versuche mit Azolitminpapier gaben infolge der sehr schwachen Rotfärbung keine halbwegs sicheren Resultate. Auch Steigversuche in ungefärbtem Papier unter Anwendung von Farbenreaktionen verliefen nicht viel besser.

Beim Einhängen von Streifen in verdünnte Salzsäurelösung und dann in SH_2 -Gas war die Gelbfärbung überall von gleicher Höhe.

Gelbfärbung bis	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Amorphes As_2O_3	91	90	89
Krystallisiertes As_2O_3	—	—	90

Jedenfalls zeigen die beiden Formen von As_2O_3 keine Unterschiede.

Es wurde hierauf die Lösung des amorphen Trioxyds durch Zufügen von titriertem Ammoniak in das primäre Salz verwandelt. Nach dem Aufstieg bis 100 wurde bei 100 abgeschnitten, dann in Silbernitrat getaucht. Dabei färbte sich jeder Streifen von unten gerechnet gelb, dann kam eine farblose, über dieser wieder eine gelbe Zone, die nach kurzer Zeit in Braun überging. Die erste Zahl ist die Höhe der unteren, die zweite das untere Ende der oberen gelben Zone.

$N/20$	$N/50$	$N/100$
65, 90	41, 90	30, 90

Als nun wieder die Lösung des Trioxyds aufstieg, die Streifen sehr kurz in NH_3 -Gas getaucht und dann mit Silbernitrat getränkt wurden, war die Gelbfärbung im oberen Teile nicht zu sehen und im unteren Teile bei allen Lösungen nahezu gleich hoch.

$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
92	90	85

Hierauf wurde in Streifen von gewaschenem Papier aufsteigen lassen. Kamen diese direkt in Silbernitrat, so trat keine Gelbfärbung ein, sondern erst nach vorhergehendem Eintauchen in NH_3 -Gas. Bei ungewaschenem Papier war auch ohne NH_3 -Zutritt sofort Gelbfärbung wahrzunehmen. Dagegen trat auch in gewaschenem Papier Färbung durch SH_2 -Gas ein. Die Färbungen waren bei amorphem und krystallisiertem Trioxyd gleich hoch und auch nach beiden Färbemethoden dieselben. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind die Höhen der Silber-, die eingeklammerten jene der SH_2 -Färbung.

Amorph	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
	95 (95)	95 (95)	94 (94)	92 (93)

Die Erscheinungen bei der arsenigen Säure werden offenbar dadurch auch kompliziert, daß neben der Säure auch aus den Mineralsubstanzen des Papiers entstandene Arsenite aufstiegen.

Der besseren Übersicht halber seien die Zahlen für die vier phosphorhaltigen Säuren zusammengestellt.

	H_3PO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	HPO_3	H_3PO_3
$N/_{10}$	52	75	80—100	69
$N/_{50}$	22	73	58— 60	29
$N/_{100}$	12	65	33	18

Fluorwasserstoff (Rohr).

Käufliche Flußsäure wurde in Platingefäßen frisch destilliert und von der mittleren Fraktion die zur Darstellung von 200 cm^3 $N/_{10}$ -Säure ungefähr nötige Menge abgewogen. Beim Titrieren wurde zum Abmessen eine mit Wachs-Vaseline-Benzingemisch eingelassene Pipette benützt, deren Kapazität zu $7 \cdot 5 \text{ cm}^3$ bestimmt wurde. Da die ersten Steigversuche ein überraschendes

Resultat gaben, wurden die Lösungen ein zweitesmal bereitet und untersucht.

11·95 g der überdestillierten Säure wurden mit 190 g H₂O verdünnt, 7·5 cm³ verbrauchten 45·1 g N₁₅ Lauge = 9 cm³ N₁. Es wurden also zu den 192 cm³ noch 38 g H₂O hinzugefügt und durch Titration kontrolliert.

Bei der zweiten Darstellung verbrauchten 7·5 cm³ 38·23 cm³ N₁₅ Lauge, 15 cm³ dieser Lösung + 135 cm³ H₂O = 150 cm³ N₁₀ Lösung.

15 cm³ dieser Lösung verbrauchten 15·7 cm³ Lauge. Es wurden also noch 6 cm³ zu 135 g N₁₀ Lösung hinzugefügt. 15 cm³ N₁₀-Säure brauchten 15 cm³ N₁₀-Lauge.

Wasser	N ₁₀		N ₂₀		N ₅₀		N ₁₀₀		N ₂₀₀		
	R o t f ä r b u n g										
20	17	18	13	14	11	6					
30	26	27	20	—	15	7				6	
40	35	36	27	28	19	9				8	
50	—	42	35	35	25	13				11	
60	50	50	40	—	29	17				13	
70	57	58	45	46	—	21				14	
80	65	66	51	53	37	24				17	
90	73	74	56	58	39	26				18	
100	79	80	61	63	43	29				19	
Titriert		15 cm ³ N ₁₀ HF und 15 cm ³ H ₂ O		7·5 cm ³ N ₁₀ HF und 30 cm ³ H ₂ O		7·5 cm ³ N ₁₀ HF und 67·5 cm ³ H ₂ O		15 cm ³ N ₁₀₀ HF und 15 cm ³ H ₂ O			

Die Versuche mit frisch destillierter und neu hergestellter Flußsäure gaben folgende Resultate:

Wasser	N ₁₀		N ₂₀		N ₅₀		N ₁₀₀	
	R o t f ä r b u n g							
20	16		14		11		—	
30	26		—		15		9	
40	33		30		20		12	
50	42		34		25		14	
60	49		—		29		16	
70	58		—		32		20	
80	63		50		36		23	
90	70		58		39		25	
100	78		64		42		27	

Die Flußsäure unterscheidet sich demnach in den Steighöhen von den starken Säuren sehr wenig, was wohl das auffallendste Ergebnis ist.

Sehr flüchtige Säuren.

Läßt man beispielsweise schweflige Säure aufsteigen, so bemerkt man, daß schon an freier Luft, noch mehr im geschlossenen Rohr Unregelmäßigkeiten auftreten. Bei konzentrierteren Lösungen kann es vorkommen, daß die Rötung des Azolitminpapiers weiter hinaufgeht als überhaupt Flüssigkeit aufgestiegen ist. Es geht eben aus der Lösung genügend Schwefeldioxyd in die Luft, um auch das trocken gebliebene Papier zu färben. Andererseits beobachtet man an freier Luft, so z. B. bei Kohlensäure, daß die rote Zone anfänglich regelmäßig sich vergrößert, dann aber nicht mehr, offenbar weil Kohlendioxyd gasförmig entweicht. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man auch bei der Untersuchung von Ammoniak und sehr flüchtigen Aminen. Diese Versuchsfehler konnten voraussichtlich eingeschränkt werden, wenn der Aufstieg zwischen Glaslinealen erfolgt, wie es Goppelsroeder getan hat. Da aber dazu erst eine kompliziertere Apparatur gehört, haben wir die Holmgrensche Anordnung gewählt. Da das Aufsaugen im Kreis in kürzerer Zeit beendet ist, war auch anzunehmen, daß die Fehler sich weniger äußern.

Wir haben bei einzelnen Versuchen Papiere gewählt, die kreuzweise eine Millimeteinteilung hatten, auf einer Glasplatte lagen und auf die nach Ausfluß der Pipette eine Schale gestülpt wurde, die am inneren Umfang mit feuchtem Papier ausgekleidet war. Wir haben weiter, um die bequemste Anordnung zu finden, als Unterlage auch trockenes Löschpapier oder, wie Holmgren es empfohlen, ein kleines, aufrecht gestelltes Becherglas gewählt. Später haben wir die Blätter zwischen Spiegelscheiben gelegt, von welchen die obere kreuzweise eine Millimeteinteilung und bei der Kreuzung ein Loch von etwa 2 mm Durchmesser hatte, durch welches ein feines Pipettchen durchgesteckt werden konnte. Wir kamen dabei auch auf einen höchst einfachen Kunstgriff, das Ausfließen zu regulieren, daß am Papier das Aufsteigen ohne zwischengehendes

Auftreten von Tropfen vor sich geht. Man braucht dazu bloß die oben fest verschlossene Pipette mit Druck fest auf das Papier zu setzen und dann den Druck nachzulassen, um ein ganz gleichmäßiges Ausfließen und Aufsaugen zu bewirken.

Es sei bemerkt, daß selbstverständlich mehrere Ablesungen möglich sind, wenn man von Zeit zu Zeit das Ausbreiten beider Kreise beobachtet. Aber auch wenn man das unterläßt, sind doch zwei möglich, da Flüssigkeiten im Papier sich nach der Richtung des Papiers auf der Papiermaschine weiter ausdehnen als in der dazu senkrechten, also eine Ellipse bilden.

Wir haben zunächst die Absorption der Salzsäure studiert und dabei folgende Resultate erhalten, die in aller Kürze mitgeteilt werden. Das direkt abgelesene Verhältnis der beiden Durchmesser ist dabei stets auf einem »feuchten« Durchmesser von 100 umgerechnet. Es wird deshalb nur der so umgerechnete Durchmesser der sauren Zone angegeben.

Liegt das Papier an freier Luft, so macht es schon einen großen Unterschied aus, ob, wie Holmgren es empfohlen, auf die Mündung eines Becherglases oder auf eine Glasplatte gelegt wird.

Bei $N/_{10}$ HCl war der saure Durchmesser im ersten Fall 92, im zweiten 84.

Wird das Papier mit einer feuchten Schale bedeckt, so ist der berechnete Durchmesser auch wieder größer, wenn die Unterlage Löschpapier ist, als wenn sie Glas ist.

Diese letzteren Werte fallen aber vollständig mit jenen überein, die man erhält, wenn das Papier beiderseitig zwischen Glas liegt. Die Fehlerunterschiede scheinen bei größeren Konzentrationen größer zu sein als bei kleineren Konzentrationen.

Weiter wurde untersucht, in welchem Verhältnis die beiden Durchmesser in verschiedenen Zeiten stehen. Beim Steigen im Streifen wird das Verhältnis der zwei Höhen sehr bald nahezu konstant. Im Kreise ist es anders. Bei Umrechnung auf 100 nehmen die Werte des sauren Durchmessers konstant ab.

$N_{/10}$ »Feuchter« Durchmesser.	20	22	24	26	28	30	
»Roter« Durchmesser	17	18	20	22	22·5	23	
»Dieser auf 100 berechnet« ..	85	82	83	84	80	76	
$N_{/20}$ detto	{	20	22	24	26	28	30
		16	16	17	17	18	18
		80	72	70	67	64	60
$N_{/50}$ detto	{	20	22	24	26	28	32
		11·5	13	14	14	15	15
		58	59	58	52	53	47
$N_{/100}$ detto	{	20	22	24	26	28	30
		10	10	10	10	10	10
		50	45	40	38	36	33

Bei großer Verdünnung wächst nur der feuchte Durchmesser, der saure stellt sich fast augenblicklich konstant ein. Ob von den für 100 berechneten Zahlen die anfänglich oder die später beobachteten richtiger sind, ist schwer zu entscheiden.

Es muß aber bemerkt werden, daß solche Bestimmungen sehr von der Individualität des Beobachters abhängen. Die vorstehend mitgeteilten, recht gut übereinstimmenden Zahlen hat Herr Biehler ermittelt. Zwei andere Beobachter (Skraup und Lang) kamen zu anderen Zahlen. Beide fanden sie übereinstimmend:

$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	NCl
88	54	41	

Es wurden deshalb bei Messungen im Kreise vom selben Beobachter gleichzeitig Messungen der zu untersuchenden Säure und der äquivalenten Salzsäure vorgenommen.

Außer allem Zweifel ist, daß die für 100 berechneten Werte der Höhe im Kreise bei konzentrierten Säuren gleich groß sind wie die bei direkter Beobachtung im Streifen, bei geringeren Konzentrationen erstere aber erheblich größer sind.

	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Im Kreise	76	60	47	33
Im Streifen	73	59	39	23

Schließlich sei noch bemerkt, daß bei Vergleich unserer späteren Papiersorte mit der früheren sich zeigte, daß die später bezogene Salzsäure verschiedener Konzentration nicht bloß beim Aufstieg im Streifen weniger kräftig adsorbiert, sondern auch im Kreise.

Nach den bei der Salzsäure gemachten Erfahrungen konnten Messungen bei flüchtigen Säuren, die aus den früher erwähnten Gründen im Streifen nicht zu beobachten sind, ausgeführt und die erhaltenen Werte in Vergleich gesetzt werden.

Schwefelige Säure.

Zur Herstellung der Lösung wurde kohlensäurefreies Wasser mit SO_2 (aus Cu-drehspänen und konzentrierter H_2SO_4 entwickelt) bei Zimmertemperatur gesättigt und nach der bekannten Löslichkeit des Gases die Lösungen annähernd hergestellt. Die $N/_{100}$ -Lösung wurde titriert und nach dem Titrationsergebnis die übrigen Lösungen verdünnt. Aufsteigen in Streifen: a) zwischen Glasplatten; b) in freier Atmosphäre; c) im Rohr; Aufstieg bis 100.

	$N/_{11}$	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Rot a.....	80	40 36	11	10
Rot b.....	42	24 29	11	10
Rot c.....	—	43	22	—

Die großen Differenzen rühren vermutlich davon her, daß einmal die konzentrierten Lösungen an freier Luft Schwefeldioxyd verlieren, das anderemal dieses zwischen Glasplatten auch nach oben hin färbt.

Ausbreitung im Kreise.

Das Azolitminpapier lag auf einer Platte, eine mit Filterpapier ausgelegte Schale wurde aufgelegt. Die linksstehende Zahl ist der Durchmesser des äußersten Kreises, die rechtsstehende des inneren, rotgefärbten Kreises.

$N/_{10}$		$N/_{20}$		$N/_{50}$		$N/_{100}$	
24	17	—	—	—	—	—	—
30	18	30	14	30	12	30	11

Rechnet man die Durchmesser auf 100 *mm* feuchten Durchmesser des größten Kreises um, so erhält man:

60 46 40 36

Das Azolitminpapier war durch eine durchlochte, eingeteilte Glasplatte gedeckt. Während der Ausbreitung wurden die beiden Durchmesser wiederholt abgelesen.

$N_{/10}$		$N_{/20}$		$N_{/50}$		$N_{/100}$	
20	16	20	13	20	12	20	9
22	18	22	14·5	22	12·5	22	10
24	20	—	—	24	12·5	24	10
26	22	—	—	26	13	26	10
28	26	—	—	28	13	28	10·5
30	30	—	—	30	13	30	10·5
Rötung überholt die Wassergrenze				32	13	32	10·5

Wie oben auf 100 gerechnet ergibt sich:

80	65	60	45
82	66	57	45
83	—	52	42
85	—	50	38
93	—	47	37
100	—	43	35
—	—	41	33

Bei der $N_{/10}$ ist zwischen Glasplatten zweifellos Dioxyd ausgetreten und in die feuchte Zone allmählich eingedrungen.

H₂S.

Sauerstoffreies Wasser wurde mit H₂S gesättigt und der Löslichkeit entsprechend ungefähr auf $N_{/10}$ verdünnt. 10 cm³ der $N_{/10}$ -Lösung wurden titriert und nach dem Titrationsresultate auch die übrigen Lösungen gestellt.

10 cm³ H₂S ($N_{/10}$) wurden in überschüssige $N_{/10}$ J-Lösung langsam einfließen gelassen und dann das überschüssige J zurücktitriert. 10 cm³ H₂S ($N_{/10}$) verbrauchen 15 cm³ J-Lösung. Es wurden also 30 cm³ der Lösung auf 45 cm³ verdünnt.

Steigversuche im Streifen: $N_{/10}$ Lösung a) zwischen Glasplatten; b) in freier Atmosphäre (das die Lösung enthaltende Gefäßchen war durch Glasplatten abgedeckt); c) im Rohre.

a			b		c		
40	—	—	40	(20)	40	(21)	—
50	—	—	50	(25)	50	(24)	—
60	—	—	60	(26)	60	(26)	—
70	—	—	70	(27)	70	(29)	18
80	(45)	30	80	(28)	80	(31)	—
90	(46)	32	90	(28)	90	(31)	—
100	(49)	32	100	(29)?	100	(32)	20
	A	B		A		A	B

Beim Aufsteigen bilden sich drei Zonen: eine oberste feuchte, daran schließt sich eine blaue, worauf eine rote folgt. Die Zahlen in Klammer (*A*) geben die obere Grenze der blauen, die ohne Klammer die obere der roten Zone an.

Da die Ablesung der roten Zone sehr schwierig war, wurden die Versuche im Kreise wiederholt.

Ausbreitung von H₂S im Kreise. Papier mit Glasschale (feucht wie früher) bedeckt.

Die Zahlen *B* geben die rote Zonengrenze, die eingeklammerten Zahlen *A* die blaue an.

N _{/10}			N _{/20}			N _{/50}			N _{/100}		
10	(9)	6	30	(18)	11	30	(17)	9	11	(7·5)	4
11	(9)	6	32	(19)	11·5	32	(17)	9·5	12	(8)	4
12	(9·5)	6							13	(8)	4·5
13	(9·5)	6							14	(8·5)	5
14	(10)	6							15	(8·5)	5
15	(10)	6									
	A	B		A	B		A	B		A	B

Die blauen und roten Durchmesser auf feuchten Durchmesser = 100 gerechnet.

(90)	60	(60)	36	(56)	30	(68)	36	
(80)	50	(60)	36	(53)	30	(66)	33	
(71)	44					(61)	36	
(67)	40					(56)	33	
	A	B	A	B	A	B	A	B

Das Azolitminpapier lag auf einer Glasplatte und war mit einer durchlochtem bedeckt.

$N/_{10}$			$N/_{20}$			$N/_{50}$			$N/_{100}$		
20	—	10	20	(14)	10	20	—	9	20	—	6
22	(16)	12	22	(16)	10	22	(14)	10	22	—	7
24	(17)	12	24	(16)	10	24	(15)	10	24	(14)	8
26	(18)	12	26	(17)	10	26	(15)	10	26	(14)	8
28	(18)	12	28	(17)	10	28	(16)	10	28	(14)	8
30	(18)	12	30	(17)	10	30	(17)	10	30	(14)	8
32	(20)	12	32	(18)	11	32	(17)	10	32	(14)	8
	A	B		A	B		A	B		A	B
	blau	rot									

Die roten, beziehungsweise blauen Durchmesser auf 100 feuchten berechnet:

50	(70) 50	45	30
(73) 55	(73) 46	(64) 46	32
(69) 46	(65) 38	41	(58) 33
(60) 40	36	(58) 38	(54) 30
(62) 40	(56) 33	36	(50) 29
	(56) 33	(56) 33	(46) 28
		(51) 31	(40) 25
A B	A B	A B	A B

Vergleicht man die für SO_3H_2 und SH_2 ermittelten Zahlen mit jenen, die unter denselben Umständen für HCl ermittelt worden sind, so findet man:

	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
SO_3H_2	—	41	33
SH_2	{ 40	30	33
	{ 40	31	28
HCl	76	43	33

Daß in verdünnten Lösungen ein Unterschied kaum besteht, das stimmt mit der sonst ermittelten Regel nicht, daß schwache Säuren höher ansteigen als starke.

Blausäure (nach Bestimmungen von Herrn Lang).

Bei der Blausäure wurden wieder ausschließlich die Versuche nach der Holmgren'schen Methode im Kreise ausgeführt.

Die Ausbreitung der Blausäure wurde mit Guajak tinktur derart kontrolliert, daß das Papier, wenn eine Vergrößerung der Kreisfläche nicht mehr eintrat, möglichst rasch in eine alkoholische Guajakharzlösung gebracht, rasch abgepreßt und mit Kupfersulfatlösung getränkt wurde. Die käufliche Tinktur erwies sich als unbrauchbar. Wir verdanken Prof. J. Moeller ein Harz von vorzüglicher Qualität.

Es sei noch erwähnt, daß bei der Färbung nicht bloß der innere Kreis intensiv blau gefärbt wird, sondern auch das Kreissegment, in welches bloß Wasser gedrungen ist, außen einen schmalen blauen Rand erhält.

Die Blausäure ist aus Kaliumferrocyanid dargestellt und der Gehalt durch Titration mit Silbernitrat festgestellt worden.

Blausäure $N/_{10}$		Salzsäure $N/_{10}$	
Feuchter Halbmesser	Blauer Halbmesser	Feuchter Halbmesser	Roter Halbmesser
12	9·5	11·3	10
11·5	9		
12	9·5		
11·5	9·5		
11·5	9		
11	8·5		

Für 100 *mm* feuchten Halbmesser berechnen sich die Halbmesser der Säuren ansteigend mit 78 für Blausäure, 88 für Salzsäure.

$N/_{50}$ Blausäure		Salzsäure	
12·5	9	11·8	9·2
11·5	8·5		
12·5	10		
11·5	9		
12	9·5		
11	9		
12	10		
13·5	9		

Auf 100 gerechnet	78,	54	
Blausäure $N/_{100}$		Salzsäure	
12	9	11·3	4·7
11·5	8·5		
12	9		
11	8		
12	9		
2·5	8		

Auf 100 gerechnet	73	41																		
	Blausäure $N/_{200}$	Salzsäure																		
	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12·5</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">8</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">9</td> </tr> <tr> <td>11·5</td> <td>7</td> <td>11</td> <td>8·5</td> </tr> <tr> <td>12·5</td> <td>9</td> <td>12·5</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">11·5</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">8</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">12</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">8·5</td> </tr> </table>	12·5	8	12	9	11·5	7	11	8·5	12·5	9	12·5	9	11·5	8	12	8·5	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">11·3</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">3·2</td> </tr> </table>	11·3	3·2
12·5	8	12	9																	
11·5	7	11	8·5																	
12·5	9	12·5	9																	
11·5	8	12	8·5																	
11·3	3·2																			

Auf 100 gerechnet	69	28								
	Blausäure $N/_{300}$	Salzsäure								
	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">7·5</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12·75</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">—</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>7</td> <td>11</td> <td>6·5</td> </tr> </table>	12	7·5	12·75	—	11	7	11	6·5	Bei der Salzsäure war von da ab eine Ablesung nicht mehr möglich
12	7·5	12·75	—							
11	7	11	6·5							

Auf 100 gerechnet, Blausäure	62	62																
	$N/_{400}$	$N/_{800}$																
	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12·5</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">7</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12·5</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">7</td> </tr> <tr> <td>11·5</td> <td>6</td> <td>11·5</td> <td>6</td> </tr> </table>	12·5	7	12·5	7	11·5	6	11·5	6	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12·5</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">6</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">12·5</td> <td style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">6</td> </tr> <tr> <td>11·5</td> <td>5</td> <td>11·5</td> <td>6</td> </tr> </table>	12·5	6	12·5	6	11·5	5	11·5	6
12·5	7	12·5	7															
11·5	6	11·5	6															
12·5	6	12·5	6															
11·5	5	11·5	6															

Auf 100 gerechnet, Blausäure 54 46

Die Blausäure steigt in verdünnten Lösungen höher wie die Salzsäure, was mit den sonstigen Erfahrungen bei schwächeren Säuren übereinstimmt. Ihre Steighöhen nehmen mit fortschreitender Verdünnung aber sehr wenig ab.
