Volumchemische Studien;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

III. Ueber Massenwirkung des Wassers.

Schon im Jahre 1847 wies H. Rose auf die wichtige Rolle hin, welche die Massenwirkung des Wassers bei chemischen Reactionen spielt und zeigte an einer langen Reihe von Beispielen¹⁾, dass das bis dahin als „indifferent“ angesehene Wasser sehr merkbare Affinitätskräfte entfalten kann. Einer der ersten von Rose untersuchten Vorgänge ist die progressive Zerlegung der sauren Sulfate durch steigende Wassermengen, die bis zur völligen Scheidung in freie Säure und neutrales Salz führt. Durch die späteren thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen²⁾ und M. Berthelot³⁾ haben wir eine genauere Kenntniss des Ganges dieser Zersetzung erlangt; auch die Grösse derselben konnte ich in jüngster Zeit annähernd bestimmen.⁴⁾ Die nachstehenden Untersuchungen beziehen sich auf eine dieser Reactionen, auf die Wechselwirkung zwischen schwefelsaurem Natron, Schwefelsäure und Wasser und sind mittelst der volumchemischen Methode nach folgendem Schema ausgeführt worden.

Vom schwefelsauren Natron wurden vier Lösungen hergestellt, in denen je ein Atom (= 142 Grm.) Na_2SO_4 zu ein, zwei, drei und vier Kilogrammen Flüssigkeit gelöst war; sie sollen fortan mit Na_2SO_4 (1), Na_2SO_4 (2), Na_2SO_4 (3) und Na_2SO_4 (4) bezeichnet werden. Die Lösung Na_2SO_4 (1) mit 14,2 % Salz war bei 20° nahezu gesättigt. Ebenso fertigte ich vier entsprechende Lösungen von Schwefelsäure H_2SO_4 (1),

¹⁾ Pogg. Ann. **82**, 545 ff. (1847).

²⁾ Das. **138**, 72 (1869).

³⁾ Ann. chim. phys. [4] **29**, 433 (1873).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] **19**, 483 (1879).

H_2SO_4 (2), H_2SO_4 (3) und H_2SO_4 (4). Jede Natronsulfatlösung wurde mit jeder Schwefelsäurelösung in den fünf Verhältnissen

verbunden, so dass im Ganzen 80 Combinationen zu untersuchen waren. Die Bestimmungen wurden in gewohnter Weise doppelt ausgeführt.

Die nachfolgenden Tabellen sind ganz wie früher geordnet; es folgen auf einander: 1) die chemische Formel, 2) das specifische Volum, 3) die Summe der Volume der Componenten oder das Volum vor der Reaction, 4) das Volum nach der Reaction, 5) die Differenz 4 — 3 oder die Ausdehnung. Negative Werthe bedeuten Contraction.

Tab. I. Umlösungen.

No. 1.	Na_2SO_4 (1)	0,882158	882,160
„ 2.	„	0,882156	
„ 3.	„	0,882167	
„ 4.	Na_2SO_4 (2)	0,938901	1877,772
„ 5.	„	0,938884	
„ 6.	„	0,938873	
„ 7.	Na_2SO_4 (3)	0,958623	2875,893
„ 8.	„	0,958639	
„ 9.	Na_2SO_4 (4)	0,968743	3874,928
„ 10.	„	0,968733	
„ 11.	„	0,968720	
„ 12.	Na_2SO_4 (8)	0,984124	7873,032
„ 13.	„	0,984134	
„ 14.	Na_2SO_4 (16)	0,991984	15871,768
„ 15.	„	0,991987	
„ 16.	H_2SO_4 (1)	0,937823	937,811
„ 17.	„	0,937808	
„ 18.	„	0,937803	
„ 19.	H_2SO_4 (2)	0,968318	1936,634
„ 20.	„	0,968318	
„ 21.	„	0,968314	
„ 22.	H_2SO_4 (3)	0,978627	2935,889
„ 23.	„	0,978622	
„ 24.	„	0,978640	

No. 25.	H ₂ SO ₄ (4)	0,983855	3935,420
„ 26.	„	0,983866	
„ 27.	„	0,983843	
„ 28.	H ₂ SO ₄ (8)	0,991724	7933,784
„ 29.	„	0,991722	
„ 30.	H ₂ SO ₄ (16)	0,995751	15931,924
„ 31.	„	0,995738	

Die Lösungen 12—15 und 28—31 wurden nicht zu weiteren Versuchen benutzt; ihr Volum ist zum Zwecke späterer Rechnungen bestimmt worden.

Tab. II. Na₂ SO₄ (1) + n H₂ SO₄ (1).

No. 32.	n = 1/3	0,898308	1194,76	1197,74	2,98
„ 33.	„	0,898323		1197,76	3,00
„ 34.	n = 1/2	0,903552	1351,07	1355,33	4,26
„ 35.	„	0,903531		1355,30	4,23
„ 36.	n = 1	0,913275	1819,97	1826,55	6,58
„ 37.	„	0,913271		1826,54	6,57
„ 38.	n = 2	0,922033	2757,78	2766,10	8,32
„ 39.	„	0,922039		2766,12	8,34
„ 40.	n = 3	0,926167	3695,59	3704,67	9,08
„ 41.	„	0,926148		3704,59	9,00

Tab. III. Na₂ SO₄ (1) + n H₂ SO₄ (2).

No. 42.	n = 1/3	0,917622	1527,71	1529,37	1,66
„ 43.	„	0,917635		1529,39	1,68
„ 44.	n = 1/2	0,926531	1850,48	1853,06	2,58
„ 45.	„	0,926536		1853,07	2,59
„ 46.	n = 1	0,941048	2818,59	2823,14	4,55
„ 47.	„	0,941024		2823,07	4,48
„ 48.	n = 2	0,952214	4755,42	4761,07	5,65
„ 49.	„	0,952231		4761,16	5,74
„ 50.	n = 3	0,956887	6692,06	6698,21	6,15
„ 51.	„	0,956894		6698,26	6,20

Tab. IV. Na₂ SO₄ (1) + n H₂ SO₄ (3).

No. 52.	n = 1/3	0,930737	1860,79	1861,47	0,68
„ 53.	„	0,930727		1861,45	0,66
„ 54.	n = 1/2	0,940595	2350,11	2351,49	1,38
„ 55.	„	0,940600		2351,50	1,39
„ 56.	n = 1	0,955240	3818,05	3820,96	2,91
„ 57.	„	0,955265		3821,06	3,01

No. 58.	n = 2	0,965426	6753,94	6757,98	4,04
„ 59.	„	0,965421		6757,95	4,01
„ 60.	n = 3	0,969416	9689,83	9694,16	4,33
„ 61.	„	0,969437		9694,37	4,54

Tab. V. $\text{Na}_2\text{SO}_4(1) + n\text{H}_2\text{SO}_4(4)$.

No. 62.	n = $\frac{1}{3}$	0,940238	2193,97	2193,89	—0,08
„ 63.	„	0,940245		2193,91	—0,06
„ 64.	n = $\frac{1}{2}$	0,950092	2849,87	2850,28	+0,41
„ 65.	„	0,950125		2850,38	+0,51
„ 66.	n = 1	0,963893	4817,58	4819,47	1,89
„ 67.	„	0,963912		4819,56	1,98
„ 68.	n = 2	0,972892	8753,00	8756,03	3,03
„ 69.	„	0,972881		8755,93	2,93
„ 70.	n = 3	0,976291	12688,42	12691,78	3,36
„ 71.	„	0,976297		12691,86	3,44

Tab. VI. $\text{Na}_2\text{SO}_4(2) + n\text{H}_2\text{SO}_4(1)$.

No. 72.	n = $\frac{1}{3}$	0,940211	2190,38	2193,83	3,45
„ 73.	„	0,940210		2193,82	3,44
„ 74.	n = $\frac{1}{2}$	0,940612	2346,68	3351,53	4,85
„ 75.	„	0,940632		2351,43	4,75
„ 76.	n = 1	0,941036	2815,58	2823,11	7,53
„ 77.	„	0,941057		2823,17	7,59
„ 78.	n = 2	0,940822	3753,39	3763,29	9,90
„ 79.	„	0,940818		3763,27	9,88
„ 80.	n = 3	0,940389	4691,21	4701,95	10,74
„ 81.	„	0,940389		4701,95	10,74

Tab. VII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(2) + n\text{H}_2\text{SO}_4(2)$.

No. 82.	n = $\frac{1}{3}$	0,947398	2523,34	2526,39	2,95
„ 83.	„	0,947427		2526,47	3,13
„ 84.	n = $\frac{1}{2}$	0,950154	2846,08	2850,46	4,38
„ 85.	„	0,950137		2850,41	4,33
„ 86.	n = 1	0,955248	3814,41	3820,99	6,58
„ 87.	„	0,955254		3821,02	6,61
„ 88.	n = 2	0,959926	5751,04	5759,56	8,52
„ 89.	„	0,959919		5759,51	8,47
„ 90.	n = 3	0,962116	7687,67	7696,93	9,26
„ 91.	„	0,962098		7696,78	9,11

Tab. VIII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(2) + n\text{H}_2\text{SO}_4(3)$.

No. 92.	n = $\frac{1}{3}$	0,953035	2856,40	2859,10	2,70
„ 93.	„	0,953064		2859,19	2,79

No. 94.	$n = \frac{1}{2}$	0,956997	3345,72	3349,48	3,76
„ 95.	„	0,957021		3349,57	3,85
„ 96.	$n = 1$	0,963910	4813,66	4819,55	5,89
„ 97.	„	0,963911		4819,55	5,89
„ 98.	$n = 2$	0,969624	7749,55	7756,99	7,44
„ 99.	„	0,969622		7756,98	7,43
„ 100.	$n = 3$	0,972136	10685,44	10693,50	8,06
„ 101.	„	0,972145		10693,60	8,16

Tab. IX. $\text{Na}_2\text{SO}_4(2) + n\text{H}_2\text{SO}_4(4)$.

No. 102.	$n = \frac{1}{3}$	0,957578	3189,58	3191,92	2,34
„ 103.	„	0,957574		3191,91	2,33
„ 104.	$n = \frac{1}{2}$	0,962181	3845,48	3848,72	3,24
„ 105.	„	0,962174		3848,70	3,22
„ 106.	$n = 1$	0,969690	5813,19	5818,14	4,95
„ 107.	„	0,969726		5818,36	5,17
„ 108.	$n = 2$	0,975514	9748,61	9755,14	6,53
„ 109.	„	0,975509		9755,09	6,48
„ 110.	$n = 3$	0,977928	13684,03	13691,00	6,97
„ 111.	„	0,977929		13691,01	6,98

Tab. X. $\text{Na}_2\text{SO}_4(3) + n\text{H}_2\text{SO}_4(1)$.

No. 112.	$n = \frac{1}{3}$	0,957556	3188,50	3191,85	3,35
„ 113.	„	0,957577		3191,92	3,42
„ 114.	$n = \frac{1}{2}$	0,956975	3344,80	3349,41	4,61
„ 115.	„	0,956994		3349,48	4,68
„ 116.	$n = 1$	0,955251	3813,70	3821,00	7,30
„ 117.	„	0,955245		3820,98	7,28
„ 118.	$n = 2$	0,952230	4751,52	4761,15	9,63
„ 119.	„	0,952233		4761,17	9,65
„ 120.	$n = 3$	0,949984	5689,33	5699,90	10,57
„ 121.	„	0,949975		5699,85	10,52

Tab. XI. $\text{Na}_2\text{SO}_4(3) + n\text{H}_2\text{SO}_4(2)$.

No. 122.	$n = \frac{1}{3}$	0,961287	3521,44	3524,72	3,28
„ 123.	„	0,961300		3524,77	3,33
„ 124.	$n = \frac{1}{2}$	0,962196	3844,21	3848,78	4,57
„ 125.	„	0,962188		3848,75	4,54
„ 126.	$n = 1$	0,963900	4812,53	4819,50	6,97
„ 127.	„	0,963908		4819,54	7,01
„ 128.	$n = 2$	0,965452	6749,16	6758,16	9,00
„ 129.	„	0,965463		6758,24	9,08
„ 130.	$n = 3$	0,966190	8685,80	8695,71	9,91
„ 131.	„	0,966202		8695,82	10,02

Tab. XII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(3) + n\text{H}_2\text{SO}_4(3)$.

No. 132.	$n = \frac{1}{3}$	0,964402	3854,52	3857,61	3,09
„ 133.	„	0,964445		3857,78	3,26
„ 134.	$n = \frac{1}{2}$	0,966267	4343,84	4348,20	4,36
„ 135.	„	0,966254		4348,14	4,30
„ 136.	$n = 1$	0,869713	5811,78	5818,28	6,50
„ 137.	„	0,969716		5818,30	6,52
„ 138.	$n = 2$	0,972888	8747,67	8755,99	8,32
„ 139.	„	0,972881		8755,93	8,26
„ 140.	$n = 3$	0,974400	11683,56	11692,80	9,24
„ 141.	„	0,974399		11692,79	9,23

Tab. XIII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(3) + n\text{H}_2\text{SO}_4(4)$.

No. 142.	$n = \frac{1}{3}$	0,967064	4187,70	4190,62	2,92
„ 143.	„	0,967035		4190,48	2,78
„ 144.	$n = \frac{1}{2}$	0,969511	4843,60	4847,55	3,95
„ 145.	„	0,969512		4847,56	3,96
„ 146.	$n = 1$	0,973894	6811,31	6817,26	5,95
„ 147.	„	0,973915		6817,40	6,09
„ 148.	$n = 2$	0,977684	10746,73	10754,52	7,79
„ 149.	„	0,977672		10754,39	7,66
„ 150.	$n = 3$	0,979348	14682,15	14690,22	8,07
„ 151.	„	0,979364		14690,46	8,31

Tab. XIV. $\text{Na}_2\text{SO}_4(4) + n\text{H}_2\text{SO}_4(1)$.

No. 152.	$n = \frac{1}{3}$	0,967054	4187,53	4190,56	3,03
„ 153.	„	0,967050		4190,55	3,02
„ 154.	$n = \frac{1}{2}$	0,966225	4343,85	4348,01	4,16
„ 155.	„	0,966244		4348,10	4,25
„ 156.	$n = 1$	0,963886	4812,74	4819,43	6,69
„ 157.	„	0,963912		4819,56	6,81
„ 158.	$n = 2$	0,959926	5750,55	5759,56	9,01
„ 159.	„	0,959914		5759,48	8,93
„ 160.	$n = 3$	0,956888	6688,36	6698,22	9,86
„ 161.	„	0,956900		6698,30	9,94

Tab. XV. $\text{Na}_2\text{SO}_4(4) + n\text{H}_2\text{SO}_4(2)$.

No. 162.	$n = \frac{1}{3}$	0,969338	4520,47	4523,58	3,11
„ 163.	„	0,969512		4523,62	3,15
„ 164.	$n = \frac{1}{2}$	0,969512	4843,25	4847,56	4,31
„ 165.	„	0,969507		4847,54	4,29
„ 166.	$n = 1$	0,969718	5811,56	5818,31	6,75
„ 167.	„	0,969710		5818,26	6,70

No. 168.	n = 2	0,969628	7748,19	7757,02	8,83
„ 169.	„	0,969614		7756,91	8,72
„ 170.	n = 3	0,969443	9684,83	9694,43	9,60
„ 171.	„	0,969454		9694,54	9,71

Tab. XVI. $\text{Na}_2\text{SO}_4(4) + n\text{H}_2\text{SO}_4(3)$.

No. 172.	n = $\frac{1}{3}$	0,971334	4853,56	4856,67	3,11
„ 173.	„	0,971341		4856,71	3,15
„ 174.	n = $\frac{1}{2}$	0,972228	5342,87	5347,25	4,38
„ 175.	„	0,972190		5347,04	4,17
„ 176.	n = 1	0,973910	6810,82	6817,37	6,55
„ 177.	„	0,973887		6817,21	6,39
„ 178.	n = 2	0,975496	9746,71	9754,96	8,25
„ 179.	„	0,975509		9755,09	8,38
„ 180.	n = 3	0,976293	12682,64	12691,81	9,17
„ 181.	„	0,976312		12692,06	9,41

Tab. XVII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(4) + n\text{H}_2\text{SO}_4(4)$.

No. 182.	n = $\frac{1}{3}$	0,973076	5186,73	5189,74	3,01
„ 183.	„	0,973074		5189,73	3,00
„ 184.	n = $\frac{1}{2}$	0,974459	5842,64	5846,75	4,11
„ 185.	„	0,974461		5846,77	4,13
„ 186.	n = 1	0,977073	7810,35	7816,58	6,23
„ 187.	„	0,977065		7816,52	6,17
„ 188.	n = 2	0,979478	11745,77	11753,74	7,97
„ 189.	„	0,979473		11753,68	7,91
„ 190.	n = 3	0,980609	15681,19	15689,74	8,55
„ 191.	„	0,980620		15689,92	8,73

Um die Uebersicht der gewonnenen Werthe der Volumänderungen zu erleichtern, stelle ich dieselben in etwas anderer Ordnung zusammen. Es sind nämlich in den folgenden Tabellen die Volumänderungen solcher Combinationen vereinigt, welche gleiches Verhältniss zwischen schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure haben. Es sind dies die unter *d* stehenden Zahlen. Die daneben unter *s* verzeichneten Zahlen bedeuten das Gewicht der Lösung in Kilogrammen, wenn das des schwefelsauren Natrons in derselben gleich 142 Grm. (= 1 Mol. Na_2SO_4) gesetzt wird. Sie berechnen sich einfach aus den Verdünnungsgraden und den verhältnissmässigen Antheilen der Componenten. $\text{Na}_2\text{SO}_4(2) + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4(4)$ hat z. B. das Gesamtgewicht $2 + \frac{1}{3} \cdot 4 = 3\frac{1}{3}$ Kgrm. Die Werthe *s* drücken somit den Grad der Verdünnung aus.

Tab. XVIII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(m) + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4(n)$.

	n = 1		n = 2		n = 3		n = 4	
	s	d	s	d	s	d	s	d
m = 1	1 $\frac{1}{3}$	2,99	1 $\frac{2}{3}$	1,67	2	0,67	2 $\frac{1}{3}$	-0,07
m = 2	2 $\frac{1}{3}$	3,45	2 $\frac{2}{3}$	3,04	3	2,75	3 $\frac{1}{3}$	2,34
m = 3	3 $\frac{1}{3}$	3,39	3 $\frac{2}{3}$	3,30	4	3,17	4 $\frac{1}{3}$	2,85
m = 4	4 $\frac{1}{3}$	3,02	4 $\frac{2}{3}$	3,13	5	3,13	5 $\frac{1}{3}$	3,00

Tab. XIX. $\text{Na}_2\text{SO}_4(m) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4(n)$.

m = 1	1 $\frac{1}{2}$	4,24	2	2,59	2 $\frac{1}{2}$	1,39	3	0,46
m = 2	2 $\frac{1}{2}$	4,80	3	4,35	3 $\frac{1}{2}$	3,81	4	3,23
m = 3	3 $\frac{1}{2}$	4,65	4	4,56	4 $\frac{1}{2}$	4,33	5	3,96
m = 4	4 $\frac{1}{2}$	4,20	5	4,30	5 $\frac{1}{2}$	4,28	6	4,12

Tab. XX. $\text{Na}_2\text{SO}_4(m) + \text{H}_2\text{SO}_4(n)$.

m = 1	2	6,57	3	4,51	4	2,96	5	1,93
m = 2	3	7,56	4	6,60	5	5,89	6	5,06
m = 3	4	7,29	5	6,99	6	6,51	7	6,02
m = 4	5	6,76	6	6,72	7	6,47	8	6,20

Tab. XXI. $\text{Na}_2\text{SO}_4(m) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(n)$.

m = 1	3	8,33	5	5,69	7	4,03	9	2,98
m = 2	4	9,88	6	8,50	8	7,43	10	6,57
m = 3	5	9,64	7	9,05	9	8,29	11	7,73
m = 4	6	8,97	8	8,78	10	8,32	12	7,94

Tab. XXII. $\text{Na}_2\text{SO}_4(m) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(n)$.

m = 1	4	9,04	7	6,17	10	4,44	13	3,40
m = 2	5	10,74	8	9,18	11	8,11	14	7,06
m = 3	6	10,52	9	9,97	12	9,23	15	8,19
m = 4	7	9,89	10	9,66	13	9,29	16	8,64

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen lässt zunächst gar keine Beziehung zwischen den Reihen s und d , also zwischen der Verdünnung und der Volumänderung bei der Einwirkung derselben Antheile von schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure erkennen: mit zunehmender Verdünnung nehmen die Werthe von d bald zu, bald ab. Auch findet man in jeder Tabelle mehrere Combinationen von gleicher Verdünnung, die also völlig gleich zusammengesetzt sind; dieselben zeigen keineswegs, der Bildung gleicher Mengen sauren Sulfats entsprechend, gleiche Volumänderungen.

Dass indessen doch diese Flüssigkeiten gleiche Anordnung ihrer Bestandtheile zeigen, geht daraus hervor, dass ihre specifischen Volume sich vollkommen gleich ergeben haben, wie man aus dem Vergleich der bezüglichen Werthe in den Tabellen II bis XVII ersehen kann. Da dieser Nachweis von Wichtigkeit ist, setze ich alle vergleichbaren Werthe der Volume her.

Es haben gleiche Verdünnung in Tab. XVIII die Lösungen:

	<i>s</i>	No.	Spec. Volum (Mittel)
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \frac{1}{3} \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	$2\frac{1}{3}$	72, 73	0,940211
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (1) + \frac{1}{3} \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		62, 63	0,940242
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \frac{1}{3} \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	$3\frac{1}{3}$	112, 113	0,957567
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \frac{1}{3} \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		102, 103	0,957576
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (4) + \frac{1}{3} \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	$4\frac{1}{3}$	152, 153	0,967052
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \frac{1}{3} \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		142, 143	0,967050

In Tab. XIX sind gleich verdünnt:

$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	$2\frac{1}{2}$	74, 75	0,940622
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (1) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (3) \}$		54, 55	0,940598
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (2) \}$	3	84, 85	0,950146
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (1) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		64, 65	0,950109
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	$3\frac{1}{2}$	114, 115	0,956985
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (3) \}$		94, 95	0,956982
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (2) \}$	4	124, 125	0,962192
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		104, 105	0,962178
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (4) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	$4\frac{1}{2}$	154, 155	0,966235
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (3) \}$		134, 135	0,966261
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (4) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (2) \}$	5	164, 165	0,969510
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		144, 145	0,969512

In Tab. XX sind gleich verdünnt:

$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	3	76, 77	0,941047
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (1) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (2) \}$		46, 47	0,941036
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	4	116, 117	0,955248
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (2) \}$		86, 87	0,955251
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (1) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (3) \}$		56, 57	0,955253
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (4) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) \}$	5	156, 157	0,963866
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (3) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (2) \}$		127, 128	0,963904
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (2) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (3) \}$		96, 97	0,963911
$\{ \text{Na}_2 \text{SO}_4 (1) + \text{H}_2 \text{SO}_4 (4) \}$		66, 67	0,963903

	<i>s</i>	No.	Spec. Volum.
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + \text{H}_2\text{SO}_4(2) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(3) + \text{H}_2\text{SO}_4(3) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(2) + \text{H}_2\text{SO}_4(4) \end{array} \right\}$	6	166, 167 136, 137 106, 107	$\left. \begin{array}{l} 0,969714 \\ 0,969715 \\ 0,969708 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + \text{H}_2\text{SO}_4(3) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(3) + \text{H}_2\text{SO}_4(4) \end{array} \right\}$	7	176, 177 146, 147	$\left. \begin{array}{l} 0,973899 \\ 0,973905 \end{array} \right\}$

In Tab. XXI sind gleich verdünnt:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(3) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(1) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(1) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(2) \end{array} \right\}$	5	118, 119 48, 49	$\left. \begin{array}{l} 0,952232 \\ 0,952223 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(1) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(2) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(2) \end{array} \right\}$	6	158, 159 88, 89	$\left. \begin{array}{l} 0,959920 \\ 0,959923 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(3) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(2) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(1) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(3) \end{array} \right\}$	7	128, 129 58, 59	$\left. \begin{array}{l} 0,965458 \\ 0,965424 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(2) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(2) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(3) \end{array} \right\}$	8	168, 169 98, 99	$\left. \begin{array}{l} 0,969621 \\ 0,969623 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(3) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(3) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(1) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(4) \end{array} \right\}$	9	138, 139 68, 69	$\left. \begin{array}{l} 0,972885 \\ 0,972887 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(3) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(2) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(4) \end{array} \right\}$	10	178, 179 108, 109	$\left. \begin{array}{l} 0,975503 \\ 0,975512 \end{array} \right\}$

In Tab. XXII endlich sind gleich verdünnt:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(1) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(1) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(2) \end{array} \right\}$	7	160, 161 50, 51	$\left. \begin{array}{l} 0,956894 \\ 0,956891 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(2) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(1) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(3) \end{array} \right\}$	10	170, 171 60, 61	$\left. \begin{array}{l} 0,969449 \\ 0,969427 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4(4) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(3) \\ \text{Na}_2\text{SO}_4(1) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(4) \end{array} \right\}$	13	180, 181 70, 71	$\left. \begin{array}{l} 0,976303 \\ 0,976294 \end{array} \right\}$

Die spezifischen Volume gleich zusammengesetzter Lösungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 0,000025$) überein, ein Beweis sowohl für den richtigen Gehalt der Urösungen, wie auch dafür, dass das chemische Gleichgewicht bei denselben Verhältnissen der drei Stoffe sich unabhängig von der ursprünglichen Vertheilung stets in gleicher Weise herstellt. Der vorhin hervorgehobene Unterschied der entsprechenden Volumänderungen muss sich also auf den einzigen Unterschied zurückführen lassen, der bei den vergleichbaren Versuchen vorhanden ist: auf die verschiedene Vertheilung des Wassers. Der chemische Vorgang der angestellten Versuche beschränkt sich somit nicht auf die Bildung von saurem Sulfat bis zu der Grenze, welche durch das gleichzeitig vor-

handene Wasser bestimmt wird, sondern das Wasser der einen Lösung wirkt auf die andere Lösung und umgekehrt.

Dass in der That die gegenseitigen Verdünnungen der Lösungen im Stande sind, von den fraglichen Unterschieden Rechenschaft zu geben, erhellt aus der Grösse der hierbei stattfindenden Volumänderungen, welche von derselben Grössenordnung sind, wie die auf der Bildung des sauren Sulfats beruhenden. Die oben (Tab. I) gegebenen Volume der Urösungen gestatten ihre Berechnung.

Ehe indessen an diese gegangen werden kann, muss man bestimmte Annahmen über die Weise machen, in welcher sich die Lösungen gegenseitig beeinflussen. Es lässt sich hierüber a priori nichts sagen, und mir ist auch keine Untersuchung bekannt, welche hierüber Auskunft gäbe. Es sind nun folgende Fälle möglich.

1) Die beiden gelösten Stoffe theilen sich in die vorhandene Wassermenge, so dass das von einem Stoff gebundene Wasser ohne Einfluss auf den anderen ist und umgekehrt.

2) Die gesammte Wassermenge wirkt auf jeden der Stoffe, so dass der Zusatz einer Lösung zu einer anderen auf den in der letzteren enthaltenen Stoff wirkt, wie der Zusatz einer entsprechenden Menge reinen Wassers; ebenso wirkt das Wasser der zweiten Lösung auf den in der ersten enthaltenen Stoff.

3) Es treten die Fälle 1) und 2) gleichzeitig ein, so dass jeder Stoff bestimmte Antheile Wasser völlig bindet, während das übrige Wasser auf beide gleichzeitig wirkt.

Streng berechnen lässt sich nur der zweite Fall; für den ersten können orientirende Schätzungen vorgenommen werden, welche zeigen, ob die Differenzen zu verschwinden beginnen; der dritte bietet eine dreifache Unendlichkeit von Möglichkeiten und ist somit für die Rechnung nahezu hoffnungslos. Ich habe viele Rechnungsversuche gemacht, aus denen sich ergab, dass eine dem zweiten Fall entsprechende Annahme die besten Resultate giebt. Ich beeile mich, hinzuzufügen, dass ich den dritten Fall für den wahrscheinlichsten halte. Da aber auch nicht unwahrscheinlich ist, dass

je nach der Verdünnung der Antheil des gebundenen Wassers sich ändern wird, so musste ich auf entsprechende Rechnungen verzichten.

Die Berechnung der Volumänderungen, welche durch Verdünnung der Lösungen hervorgebracht wird, geschieht nun mittelst der Werthe der Tab. I. Es ist das Volum von 1 Kgrm. der Lösung Na_2SO_4 (1) = 882,160 Ccm. Fügt man 1 Kgrm. Wasser = 1000 Ccm. hinzu, so ist

$$\begin{aligned}\text{das Volum vor der Mischung} &= 1882,160 \\ \text{das Volum von } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (2)} &= 1877,772\end{aligned}$$

$$\text{die Volumänderung durch Verdünnung} = - 4,388$$

Die anderen Lösungen werden in ähnlicher Weise berechnet, und man erhält als Volumänderungen für die Verdünnung der Lösungen (1):

Na_2SO_4 (1)		H_2SO_4 (1)	
Verdünnung.	Volumänderung.	Verdünnung.	Volumänderung.
(2)	— 4,388	(2)	— 1,177
(3)	— 6,267	(3)	— 1,922
(4)	— 7,232	(4)	— 2,391
(8)	— 9,128	(8)	— 4,027
(16)	— 10,393	(16)	— 5,887

Um die Volumänderung bei der Verdünnung der anderen Urlösungen (2), (3) und (4) zu finden, hat man von dem Werth, den die Lösung (1) giebt, den Werth abzuziehen, der der Verdünnung der Lösung (1) auf den Gehalt der fraglichen Urlösung entspricht. So ergiebt sich z. B. für die Verdünnung von Na_2SO_4 (3) auf Na_2SO_4 (8) — 9,128 — (— 6,267) = — 2,861 Ccm.

Werthe, für welche keine directen Versuche vorlagen, habe ich graphisch interpolirt. Die etwas verwickelte Berechnung der Correctionen wegen der gegenseitigen Verdünnung der Lösungen wird am besten an einem Beispiel erläutert.

Es sei gegeben Na_2SO_4 (2) + $\frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4$ (4) mit dem Gesamtgewicht $2 + \frac{1}{3} \times 4 = 3\frac{1}{3}$. Die direct gefundene Volumänderung ist 2,34; sie ist das Resultat dreier Vorgänge: a) der Bildung des sauren Sulfats, b) der Verdünnung

des schwefelsauren Natrons, c) der der Schwefelsäure. Daher ist $2,34 = a + b + c$; gesucht wird $a = 2,34 - b - c$.

Um b zu bestimmen, hat man die Wassermenge zu finden, mit welcher $\text{Na}_2\text{SO}_4(2)$ verdünnt wird. Diese ist gleich dem Gewicht der Schwefelsäurelösung $\frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4(4)$, weniger dem Gewicht des darin enthaltenen Schwefelsäurehydrats, also gleich $\frac{1}{3}(4 - 0,098) = 1,301$, wo 0,098 Kgrm. das Gewicht von einem Molekül H_2SO_4 ist. Es wird also $\text{Na}_2\text{SO}_4(2)$ auf $\text{Na}_2\text{SO}_4(3,301)$ verdünnt. Für die Verdünnung von $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ auf $\text{Na}_2\text{SO}_4(3,301)$ ergiebt die Curve $-6,63$, für die von $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ auf $\text{Na}_2\text{SO}_4(2)$ war oben der Werth $-4,39$ gefunden worden; es bleibt somit für die Verdünnung von $\text{Na}_2\text{SO}_4(2)$ auf $\text{Na}_2\text{SO}_4(3,301)$ die Differenz $-2,24$.

Bei der Berechnung der Correction c für die Schwefelsäure ist zu beachten, dass von derselben nur $\frac{1}{3}$ Mol. vorhanden ist, welches auf $3\frac{1}{3} - 0,142^1) = 3,191$ verdünnt wird. Die Zahlen der Tabelle auf S. 316, wie die Werthe der Curve gelten aber für 1 Mol. Da $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{H}_2\text{SO}_4(4)$ auf 3,191 verdünnt wird, so ist die gesuchte Correction $\frac{1}{3}$ des Werthes, welcher der Verdünnung von $\text{H}_2\text{SO}_4(4)$ auf $3 \times 3,191$, also auf $\text{H}_2\text{SO}_4(9,573)$ entspricht. Die Curve giebt für $\text{H}_2\text{SO}_4(1)$ auf $\text{H}_2\text{SO}_4(9,573) = -4,50$, davon für $\text{H}_2\text{SO}_4(1)$ auf $\text{H}_2\text{SO}_4(4) - 2,39$ bleibt für $\text{H}_2\text{SO}_4(4)$ auf $\text{H}_2\text{SO}_4(9,573) - 2,11$. Der dritte Theil hiervon ist die gesuchte Correction $c = -0,70$.

Die der Bildung des sauren Sulfats entsprechende Volumänderung a ist somit

$$\begin{aligned} a &= 2,34 - (-2,24) - (-0,70) = \\ a &= 2,34 + 2,24 + 0,70 = 5,28. \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise sind die Correctionen für alle 80 Combinationen berechnet worden. Die nachfolgenden Tabellen geben unter d nochmals die unmittelbar gefundenen Volumänderungen, unter b die auf das schwefelsaure Natron, unter c die auf die Schwefelsäure bezügliche Correction, unter a endlich die Summe der drei Werthe, die der Bildung des sauren Sulfats allein entsprechen. Die Ordnung

¹⁾ 0,142 ist das Gewicht von 1 Mol. Na_2SO_4 .

der Tabellen ist nach steigender Verdünnung; jede Tabelle enthält die Combinationen, welche gleiche Verhältnisse von Na_2SO_4 und H_2SO_4 haben, also bis auf das Wasser gleich zusammengesetzt sind.

Tab. XXIII. Na_2SO_4 (m) + $\frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4$ (n).

<i>m</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>s</i>
1	1	2,99	1,78	0,73	5,50	$1\frac{1}{3}$
1	2	1,67	3,14	0,48	5,30	$1\frac{2}{3}$
1	3	0,67	4,30	0,37	5,34	2
1	4	—0,07	5,07	0,35	5,35	$2\frac{1}{3}$
2	1	3,45	0,70	1,15	5,30	
2	2	3,04	1,33	0,88	5,25	$2\frac{2}{3}$
2	3	2,75	1,85	0,75	5,35	3
2	4	2,34	2,24	0,70	5,28	$3\frac{1}{3}$
3	1	3,39	0,36	1,50	5,25	
3	2	3,30	0,67	1,17	5,14	$3\frac{2}{3}$
3	3	3,17	0,95	1,04	5,16	4
3	4	2,85	1,23	0,96	5,04	$4\frac{1}{3}$
4	1	3,02	0,27	1,75	5,04	
4	2	3,13	0,54	1,44	5,11	$4\frac{2}{3}$
4	3	3,13	0,70	1,25	5,08	5
4	4	3,00	0,87	1,14	5,01	$5\frac{1}{3}$

Tab. XXIV. Na_2SO_4 (m) + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (n).

<i>m</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>s</i>
1	1	4,24	2,50	0,88	7,62	$1\frac{1}{2}$
1	2	2,59	4,40	0,56	7,55	2
1	3	1,39	5,45	0,41	7,25	$2\frac{1}{2}$
2	1	4,80	1,06	1,37	7,23	
1	4	0,46	6,22	0,38	7,06	3
2	2	4,35	1,83	0,99	7,17	3
2	3	3,81	2,39	0,82	7,02	$3\frac{1}{2}$
3	1	4,65	0,51	1,78	6,94	
2	4	3,23	2,81	0,77	6,81	4
3	2	4,56	0,93	1,37	6,86	4
3	3	4,33	1,33	1,18	6,84	$4\frac{1}{2}$
4	1	4,20	0,37	2,14	6,71	
3	4	3,96	1,65	1,14	6,75	5
4	2	4,30	0,69	1,69	6,68	5
4	3	4,28	0,94	1,47	6,69	$5\frac{1}{2}$
4	4	4,12	1,18	1,35	6,65	6

Tab. XXV. Na_2SO_4 (m) + H_2SO_4 (n).

<i>m</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>s</i>
1	1	6,57	4,10	1,06	11,73	2
1	2	4,51	6,18	0,67	11,36	3
2	1	7,56	1,79	1,85	11,20	
1	3	2,96	7,17	0,42	10,55	4
2	2	6,60	2,78	1,16	10,54	
3	1	7,29	0,90	2,34	10,53	4
1	4	1,93	7,90	0,41	10,24	5
2	3	5,89	3,51	0,88	10,28	
3	2	6,99	1,63	1,62	10,24	5
4	1	6,76	0,67	2,80	10,23	
2	4	5,06	3,91	0,84	9,81	6
3	3	6,51	2,03	1,31	9,85	
4	2	6,72	1,07	2,05	9,84	6
3	4	6,02	2,52	1,21	9,75	7
4	3	6,47	1,56	1,68	9,71	
4	4	6,20	1,90	1,58	9,68	8

Tab. XXVI. Na_2SO_4 (m) + 2 H_2SO_4 (n).

1	1	8,33	6,00	1,08	15,41	3
2	1	9,88	2,69	2,22	14,79	4
1	2	5,69	7,82	0,78	14,29	5
3	1	9,64	1,55	3,04	14,23	
2	2	8,50	3,95	1,44	13,89	6
4	1	8,97	1,11	3,80	13,88	
1	3	4,03	8,76	0,48	13,27	7
3	2	9,05	2,49	1,96	13,50	
2	3	7,43	4,71	0,94	13,08	8
4	2	8,78	1,87	2,42	13,07	
1	4	2,98	9,36	0,46	12,80	9
3	3	8,29	3,09	1,40	12,78	
2	4	6,57	5,20	0,90	12,67	10
4	3	8,32	2,36	1,84	12,52	
3	4	7,73	3,51	1,30	12,54	11
4	4	7,94	2,70	1,70	12,34	12

Tab. XXVII. Na_2SO_4 (m) + 3 H_2SO_4 (n).

1	1	9,09	7,00	1,20	17,24	4
2	1	10,74	3,39	2,40	16,53	5
3	1	10,52	2,02	3,36	15,90	6
4	1	9,39	1,49	4,23	15,61	7
1	2	6,17	8,72	0,69	15,58	
2	2	9,18	4,67	1,38	15,29	8

<i>m</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>s</i>
3	2	9,97	3,07	2,16	15,20	9
4	2	9,66	2,33	2,76	14,75	10
1	3	4,44	9,56	0,54	14,54	
2	3	8,11	5,37	0,99	14,47	11
3	3	9,23	3,65	1,41	14,29	12
4	3	9,29	2,83	1,83	13,95	13
1	4	3,40	10,06	0,42	13,88	
2	4	7,06	5,80	0,93	13,79	14
3	4	8,19	4,03	1,35	13,57	15
4	4	8,64	3,13	1,77	13,54	16

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen zeigt, dass die Unregelmässigkeiten der direct gefundenen Volumänderungen durch die auf der gegenseitigen Verdünnung der Versuchsfüssigkeiten beruhenden Correctionen vollständig verschwinden. Die Werthe für gleich zusammengesetzte Flüssigkeiten (die in den Tabellen durch Klammern zusammengefasst sind) werden nahezu gleich; die übrig bleibenden Unterschiede lassen sich durch Versuchsfehler erklären, welche durch die graphische Interpolation der Correctionen noch erhöht wurden. Es erscheint somit höchst wahrscheinlich, dass die der Berechnung der Correctionen zu Grunde liegende Annahme eine der Wahrheit nahe kommende ist, dass also bei der Wechselwirkung von Lösungen neben der Reaction der gelösten Körper noch eine andere stattfindet, welche in der wechselseitigen Wirkung des Wassers der einen Lösung auf die andere und umgekehrt besteht. Die Wahrscheinlichkeit der Annahme wird noch durch den hohen Werth erhöht, den diese secundären Wirkungen im Vergleich zu den unmittelbar beobachteten haben; wenn durch Correctionen, die häufig mehr als das Doppelte des corrigirten Werthes betragen, die von der Theorie geforderte Uebereinstimmung erzielt wird, so wird dadurch die principielle Richtigkeit derselben nahezu bewiesen.

Auch die zweite Forderung, die die Theorie stellt, dass nämlich mit zunehmender Wassermenge die Menge des gebildeten sauren Sulfats abnehmen muss, findet sich in den stetig abnehmenden Werthen der Spalte *a* befriedigt. Die noch nachbleibenden Unregelmässigkeiten sind auch hier durch

die Versuchsfehler zu erklären, welche für die specifischen Volume etwa $\pm 0,000025$ betragen. Für die Volumänderungen sind sie verschieden; sie wachsen proportional der Verdünnung s und haben den Werth $0,025 s$. Hierzu kommen noch die ihrer Grösse nach schwer zu bestimmenden Fehler der graphischen Interpolation der Correctionswerthe.

Die Zahlen der Spalte a werden also in naher Beziehung zu den Mengen des in der Lösung gebildeten sauren Sulfates stehen; ob sie diesen aber proportional sind, ist eine andere, zunächst noch nicht zu beantwortende Frage. Sie liesse sich entscheiden, wenn man die Menge des in der Lösung befindlichen Sulfates genau genug feststellen könnte. Die hier vorhandene Unsicherheit haftet auch allen Schlüssen an, die man auf die Zahlenverhältnisse der Spalte a begründet, und ich will deshalb nur auf einen Punkt hinweisen, dessen Erörterung nahe liegt.

Die Guldberg-Waage'sche Theorie der chemischen Verwandtschaft setzt die Intensität dieser Kraft proportional dem Produkt der auf einander wirkenden Massen. Es muss dann, wenn es sich um eine Wechselwirkung zwischen zwei Stoffen oder Verbindungen handelt, zu jedem Verhältniss derselben ein anderes existiren, welches die gleiche Intensität der chemischen Kräfte besitzt. Nennt man die chemische Masse des einen Stoffes m , die des anderen n , so ist die Affinität $= k.m.n$, wo k eine Constante ist. Der gleiche Werth der Affinität $k.n.m$ aber wird erhalten, wenn man dem ersten Stoff die Masse n , dem zweiten die Masse m ertheilt. Wenden wir das Gesagte auf unseren Fall an, so muss z. B. 1 Atom schwefelsaures Natron plus 3 Atome Schwefelsäure eben so viel saures Sulfat geben, wie 1 Atom Schwefelsäure plus 3 Atome schwefelsaures Natron. Wir haben zwar in unserem Falle noch den dritten Stoff, das Wasser, können dessen chemische Masse aber in den zu vergleichenden Fällen gleich machen.

Unsere Zahlen gestatten nun einen ausgedehnten Vergleich unter dem angegebenen Gesichtspunkt. Der Tabelle XXIII entspricht die Tab. XXVII, wenn die Zahlen der letzteren durch 3 dividirt werden, denn $\frac{1}{3}(\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4)$

ist gleich $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{3}\text{Na}_2\text{SO}_4$. Die Verdünnungen sind der Reihe nach dieselben. Ebenso sind die Tab. XXIV und XXVI entsprechend, da die Reactionen $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\frac{1}{2}(\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ der oben angegebenen Bedingung gemäss sind. Wir erhalten folgende Vergleichstafeln:

Tab. XXVIII.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4$	<i>s</i>	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{3}\text{Na}_2\text{SO}_4$
5,50	$1\frac{1}{3}$	5,75
5,30	$1\frac{2}{3}$	5,51
5,34	2	5,30
5,35	$2\frac{1}{3}$	5,20
5,30	$2\frac{1}{3}$	5,19
5,25	$2\frac{2}{3}$	5,08
5,35	3	5,07
5,28	$3\frac{1}{3}$	4,92
5,25	$3\frac{1}{3}$	4,85
5,14	$3\frac{2}{3}$	4,82
5,16	4	4,76
5,04	$4\frac{1}{3}$	4,65
5,04	$4\frac{1}{3}$	4,63
5,11	$4\frac{2}{3}$	4,60
5,08	5	4,52
5,01	$5\frac{1}{3}$	4,51

Tab. XXIX.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	<i>s</i>	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$
7,62	$1\frac{1}{2}$	7,71
7,55	2	7,40
7,25	$2\frac{1}{2}$	7,15
7,23	$2\frac{1}{2}$	7,12
7,06	3	6,95
7,17	3	6,94
7,02	$3\frac{1}{2}$	6,64
6,94	$3\frac{1}{2}$	6,75
6,81	4	6,54
6,86	4	6,54
6,84	$4\frac{1}{2}$	6,40
6,71	$4\frac{1}{2}$	6,39
6,75	5	6,34
6,68	5	6,26
6,69	$5\frac{1}{2}$	6,27
6,65	6	6,17

Die Zahlen der beiden Tabellen zeigen ein ähnliches Verhalten; während sie für grössere Concentration nahe übereinstimmen, sind sie für starke Verdünnung grösser bei überwiegendem Natronsulfat als bei überwiegender Schwefelsäure. Es ist dies wahrscheinlich darin begründet, dass das Wasser die Affinität der beiden Stoffe zu einander in verschiedener Weise beeinflusst, und zwar ist, entsprechend der anderweitigen Erfahrung, die Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Wasser grösser, als die zwischen Natronsulfat und Wasser. Daher kann sich in Gegenwart grösserer Wassermengen bei einem Ueberschuss von Natronsulfat eine grössere Menge sauren Sulfats unzersetzt halten, als beim äquivalenten Ueberschuss von Schwefelsäure; die letztere wird durch ihre Verwandtschaft zum Wasser stärker in ihrer Wirkung beeinträchtigt, als das erstere.

Dorpat, Mai 1880.