Unter den Vergleichen, welche diese Zahlen zulassen, ist die folgende bemerkenswerth :

N	14	P	31	As	75	Sb	122
Fl	19	Cl	35,5	Br	80	J	127

Die Aequivalentgewichte N und Sb zeigen dieselbe Differenz (108) wie Fl und J; die Aequivalentgewichte N und As dieselbe Differenz (61) wie Fl und Br. Die Zahlen der oberen Horizontalreihe sind sämmtlich um 5 kleiner als die der untern; eine Ausnahme findet sich nur bei P und Cl, wo diese Differenz 4,5 ist. Alle Versuche, die ich bis jetzt angestellt habe um eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Aequivalentgewichts des Phosphors zu entdecken und dasselbe zu berichtigen, gaben bis jetzt nur das Resultat, dafs sich das von Schrötter ermittelte Aequivalentgewicht $P = 31$ bestätigt fand.

Man sieht ein, dafs in diesen Resultaten eine Veranlassung liegt, die Metalle in eine Tabelle nach zwei Richtungen hin reihenartig zusammenzustellen, wodurch auch den verschiedenen Analogieen, die sich für sie zeigen, genügt wird. Jedes Metall steht dann zwischen vier andern, mit welchen es nähere oder entferntere Analogie hat.

Berechnung des specifischen Gewichts von starren und gasförmigen Substanzen für den flüssigen Zustand ;

von Dr. *Hugo Schiff* in Bern.

II.

Es ist im Früheren (diese Annalen CVII, 293) besprochen worden, wie man in den Lösungen starrer oder gasförmiger

Körper die gelöste Substanz, als im flüssigen Zustand enthalten, zu betrachten habe, und die 100procentige Lösung dann nichts anderes sei, als die betreffende Substanz im flüssigen Zustande. — Es wurde gezeigt, wie man mittelst Formeln, geordnet nach den Potenzen des Procentgehalts an gelöster Substanz, das specifische Gewicht der flüssigen Substanz aus demjenigen ihrer Lösung berechnen könne, und endlich, dafs man vermittelt eines nach den Potenzen der Sättigungstemperatur geordneten Löslichkeits- (resp. Absorptions-) Coëfficienten, das specifische Gewicht der flüssigen Substanz auch als Function der Sättigungstemperatur auszudrücken im Stande sei. — Es wurde für einige geschmolzene Salze und verflüssigte Gase das specifische Gewicht nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben berechnet.

Die gegenwärtige Abhandlung enthält nun eine Anzahl Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand, zunächst in Bezug auf mit Krystallwasser krystallisirende — ich bezeichne sie im Folgenden als „gewässerte“ — Salze. Die Grundwerthe, welche ich als Ausgangspunkt meiner Berechnungen gebe, werden uns später zu einigen anderen Bemerkungen Gelegenheit geben. — Einen Gegenstand mufs ich indessen schon hier berühren, da hierdurch einige früher berechnete Werthe, als auch die Anwendbarkeit der Methode im Allgemeinen, eine Modification erleidet.

Es fiel mir nämlich bei meinen Untersuchungen auf, dafs die mit den gleichen Grundwerthen berechneten specifischen Gewichte für das gewässerte und das wasserfreie Salz relativ sehr verschieden ausfielen. Für das gewässerte Salz ergaben sich da, wo Controlen vorlagen, recht genügende und im andern Falle wenigstens sehr wahrscheinliche Werthe, während für die wasserfreien Salze, in Anbetracht, dafs dieselben beim Schmelzen sich nur sehr wenig ausdehnen, ungenügende und zum Theil offenbar unrichtige Werthe erhalten wurden. Es

spricht dieser Umstand sehr zu Gunsten einer Ansicht, welche aufzustellen man schon früher verschiedene Gründe hatte, nämlich dafs man in den Lösungen gewässerter Salze diese auch als mit dem Krystallwasser inniger verbunden in Lösung zu betrachten habe, dafs dem Krystallwasser in diesen Lösungen eine andere Condensation zukomme, als dem übrigen als Lösungsmittel dienenden Wasser. Es ergibt sich hieraus, dafs wir die Berechnung des specifischen Gewichts eigentlich nur für diejenige Substanz vornehmen können, welche wirklich als in den Lösungen enthalten anzunehmen ist, bei gewässerten Salzen also nur für diese und nicht für ein Salz mit niedrigerem oder gar keinem Wassergehalt. Man kann z. B. aus den für das gewöhnliche Natriumphosphat $\text{PNa}_2\text{HO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ gefundenen Grundwerthen *nicht* auch das specifische Gewicht des Salzes $\text{PNa}_2\text{HO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ oder PNa_2HO_4 oder des Pyrophosphats $2 \text{PNa}_2\text{O}_{3\frac{1}{2}}$ berechnen. Es ergibt sich diess schon daraus, dafs Lösungen des Salzes $\text{PNa}_2\text{HO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ ein viel höheres specifisches Gewicht zeigen, als Lösungen des Pyrophosphats $\text{P}_2\text{Na}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$ von *relativ* gleichem Procentgehalt. Aehnliche Verhältnisse werden sich nun auch bei anderen Salzen zeigen, so z. B. beim Natriumsulfat, welches als 10 fach gewässertes, als 7 fach gewässertes und als wasserfreies Salz in Lösung existirend angenommen werden kann. In manchen Fällen wird man indessen die specifischen Gewichte für Salze mit geringerem Wassergehalt annähernd berechnen können, wobei natürlich die Unsicherheit um so gröfser wird, je mehr man sich von dem normalen Wassergehalt entfernt. Man möge hiernach einige in der früheren Abhandlung berechnete Werthe beurtheilen.

Was nun die Untersuchungsmethode betrifft, deren ich mich bediente, so war ich vor Allem darauf bedacht, die Berechnung der Formeln durch Erzielung äquidifferenten Grundwerthe möglichst zu erleichtern. Um aber Lösungen

von äquidifferentem Procentgehalt zu bekommen, welche zugleich die Berechnung mehrerer Formeln gestatteten, wandte ich eine systematische Verdünnung der Anfangslösung an. Es wurde dieselbe mittelst einer in Zehntel CC. getheilten und controlirten Bürette ausgeführt. Da zu jeder Verdünnung 45 bis 60 CC. genommen wurden, so sieht man leicht ein, daß der durch die Parallaxe bewirkte Ablesungsfehler, welcher höchstens $\frac{1}{25}$ CC. [ein Tropfen *)] betragen konnte, hier ganz unberücksichtigt bleiben kann; indessen habe ich mich auch durch das Experiment davon überzeugt, daß ein Zusatz von $\frac{1}{10}$ CC. Wasser oder Salzlösung zu 50 CC. Flüssigkeit innerhalb unserer Grenzen keine Veränderung bewirkt.

Die systematische Verdünnung wurde folgendermaßen vorgenommen. Die Anfangslösung

1) wurde mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt und so die Lösung

2) erhalten, welche wiederum mit dem halben Gewicht Wasser versetzt die Lösung

3) ergab. Durch Verdünnen mit $\frac{1}{3}$ Gewicht Wasser wurde hieraus die Lösung

4) dargestellt; durch Verdünnen derselben mit dem halben Gewicht Wasser die Lösung

5), aus welcher durch Verdünnen mit dem gleichen Gewicht Wasser die Lösung

6) erhalten wurde.

Bezeichnen wir den Concentrationsgrad der Anfangslösung mit 99, so erhalten wir durch die angegebene systematische Verdünnung Lösungen von den relativen Concentrationsgraden :

*) Im Mittel aus vier fast übereinstimmenden Zählungen erfüllten hundert Tropfen den Raum von 4,65 CC.

Nr. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
99	66	44	33	22	11.

Bei Anführung der Grundwerthe beziehen sich die in der ersten Reihe angegebenen Versuchsnummern zugleich auf diese relativen Concentrationsgrade.

Ziehen wir nun die Lösung von dem Concentrationsgrad 0, also das reine Wasser, zu Hülfe, so haben wir die folgenden äquidifferenten Werthe :

0	11	22	33; —	11	22	33	44
0	22	44	66; —	0	33	66	99.

Wir sind also im Stande, aus unseren sechs Grundwerthen vier viergliedrige Formeln zu entwickeln und dieselben zu combiniren.

Zur Ermittlung des Procentgehalts diene die analytische Methode. Die zur Analyse genommene Menge wurde bei concentrirteren Lösungen unmittelbar abgewogen, bei verdünnteren Lösungen abgemessen. Bei den ersten Versuchsreihen hatte ich mich nicht mit der systematischen Verdünnung begnügt, sondern von jeder Lösung noch eine Analyse ausgeführt. Da ich indessen fand, daß der aus der Analyse der ersten Lösung berechnete Gehalt der übrigen Lösungen sehr nahe mit dem gefundenen Werthe übereinstimmte, so verfuhr ich fernerhin derart, daß ich nur die Anfangs- und Endlösung analysirte, aus beiden Werthen die übrigen berechnete, und aus beiden Berechnungen das Mittel nahm. Beim Natriumphosphat werde ich beispielsweise die sämtlichen Analysen auführen.

Ich führe im Folgenden an :

1. Die Versuchstemperatur.

A. Analyse der Anfangslösung und die daraus für die übrigen Lösungen berechneten Gehalte. In vielen Fällen diene die bei der Temperatur t^0 gesättigte Lösung als Anfang.

B. Analyse der Endlösung und daraus abgeleitete Werthe der übrigen Lösungen.

P. Den zur Berechnung angewandten Procentgehalt, das Mittel aus den Berechnungen A und B.

D. Das durch directe Bestimmung gefundene specifische Gewicht der Lösung.

D_n. Das nach der unter Nr. n aufgeführten Formel berechnete specifische Gewicht.

Diff. enthält die Differenz zwischen D und D_n.

1) Natriumphosphat $\text{PNa}_2\text{HO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$. $t = 19^\circ$.

	CC.	Grm.	Magnesiapyro- phosphat	Natrium- phosphat	pC.
A	—	3,562	0,117	0,3764	10,567
B	20	20,134	0,073	0,2350	1,167.

Nr.	A	B	P	D	D ₁	Diff.
1	10,567	10,609	10,588	1,0442	1,0444	+ 0,0002
2	6,974	7,002	6,988	1,0292	1,0292	± 0,0000
3	5,283	5,304	5,294	1,0220	1,0221	+ 0,0001
4	4,650	4,668	4,659	1,0198	1,0195	— 0,0003
5	3,488	3,501	3,495	1,0160	1,0146	— 0,0014
6	2,325	2,334	2,330	1,0114	1,0097	— 0,0017
7	1,163	1,167	1,165	1,0067	1,0049	— 0,0018

$$1) \quad D = 1 + 0,00415 p + 0,00000355 p^2.$$

Es wurden hier keine äquidifferenten Werthe erhalten, weil die Verdünnungen nicht dem Gewicht, sondern dem Volum nach vorgenommen wurden. Die Löslichkeit dieses Salzes ist viel geringer als die in den Lehrbüchern sich vorfindende Angabe von Pagenstecher; dieser viel zu hohen Angabe liegt wahrscheinlich der Umstand zu Grunde, daß das Natriumphosphat übersättigte Lösungen von ganz besonderer Hartnäckigkeit zu bilden vermag.

Wie sich aus dem Folgenden ergibt stimmen die oben für die Concentrationen 2 bis 6 berechneten Werthe sehr gut mit den gefundenen überein.

Nr.	CC.	Grm.	Magnesia- pyrophosphat	Natrium- phosphat	Procentgehalt
6	15	15,171	0,109	0,3503	2,309
5	10	10,161	0,111	0,3566	3,510
4	10	10,198	0,147	0,4740	4,648
3	10	10,220	0,168	0,5414	5,298
2	5	5,146	0,110	0,3557	6,912

Das spezifische Gewicht der flüssigen Substanz berechnet sich nach Formel 1) zu 1,4505. — Für die starre Substanz fanden Kopp 1,586, Playfair und Joule 1,525 und ich 1,528. — Nach Kopp's Untersuchungen giebt 1 Volum starrer Substanz 1,056 Vol. geschmolzener Substanz, wonach das aus obigen Angaben für den flüssigen Zustand berechnete spezifische Gewicht 1,502-1,444-1,442 beträgt. Meine Bestimmung des spec. Gewichts wurde mit einem viermal umkrystallisirten Salz vorgenommen.

2) *Chlorcalcium* $\text{CaCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 18^{\circ},3$.

	CC.	Grm.	CCa_2O_3	$\text{CaCl} + 3 \text{aq.}$	pC.
A	—	4,545	1,665	3,663	80,58
B	10	10,37	0,423	0,931	8,98.

Nr.	A	B	P	D	D_2	Diff.
1	80,58	80,82	80,70	1,3950	1,3880	— 0,0070
2	53,72	53,88	53,80	1,2455	1,2454	— 0,0001
3	35,84	35,92	35,88	1,1569	1,1570	+ 0,0001
4	26,86	26,94	26,90	1,1155	1,1150	— 0,0005
5	17,92	17,96	17,94	1,0738	1,0747	+ 0,0009
6	8,96	8,98	8,97	1,0368	1,0364	— 0,0004

2) $D = 1 + 0,003935 p + 0,00001346 p^2 - 0,0000000335 p^3$.

Das hiernach für die flüssige Verbindung berechnete spec. Gewicht beträgt 1,495; meine frühere Berechnung nach annähernden Angaben von Richter betrug 1,486. — Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher zur Controle dem Volume nach verdünnt wurde, ergab 1,489, während mit Zugrunde-

legung der Kopp'schen Bestimmung über die Volumveränderung beim Schmelzen ein spec. Gewicht von 1,442 (Kopp) und 1,462 (Filhol) gefunden wurde.

3) *Chlormagnesium* $\text{MgCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 24^\circ$.

A ging verloren.

B 10 CC. = 10,268 Grm. = 0,453 $\text{Mg}_4\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,825 $\text{MgCl} + 3 \text{aq}$. = 8,04 pC.

Nr.	P	D	D_3	Diff.
1	72,36	1,2784	1,2786	+ 0,0002
2	48,24	1,1756	1,1756	$\pm$ 0,0000
3	32,16	1,1141	1,1138	— 0,0003
4	24,12	1,0843	1,0843	$\pm$ 0,0000
5	16,08	1,0551	1,0554	+ 0,0003
6	8,04	1,0268	1,0275	+ 0,0007

3) $D = 1 + 0,003427 p + 0,0000022 p^2 + 0,000000054 p^3$.

Berechnet : 1,419.

Gefunden : 1,558 Filhol.

Es bezieht sich hier und im Folgenden „Berechnet“ auf die flüssige und „Gefunden“ auf die starre Substanz.

4) *Chlorbaryum* $\text{BaCl} + \text{H}_2\text{O}$. $t = 21^\circ,5$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	$\text{BaCl} + \text{aq}$.	pC.
A	—	4,110	1,240	1,2930	31,46
B	10	10,261	0,344	0,3601	3,51.

Nr.	A	B	P	D	D_4	Diff.
1	31,46	31,59	31,53	1,2878	1,2903	+ 0,0025
2	20,97	21,06	21,02	1,1770	1,1781	+ 0,0011
3	13,98	14,04	14,01	1,1123	1,1121	— 0,0002
4	10,49	10,53	10,51	1,0816	1,0817	+ 0,0001
5	6,99	7,02	7,00	1,0531	1,0531	$\pm$ 0,0000
6	3,49	3,51	3,50	1,0261	1,0225	— 0,0036

4) $D = 1 + 0,007243 p + 0,0000453 p^2 + 0,0000006567 p^3$.

Berechnet : 2,834.

Gefunden : 3,075.

334 *Schiff, Berechnung des spec. Gewichts von starren*

Es ist kaum wahrscheinlich, daß das Chlorbaryum beim Schmelzen eine starke Ausdehnung erleiden sollte; bei der zweiten Versuchsreihe, bei welcher dem Volume nach verdünnt wurde, ist indessen ein sehr nahe kommender Werth erhalten worden.

5) *Magnesiumnitrat* $\text{NMgO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 21^\circ$.

	CC.	Grm.	$\text{P}_2\text{Mg}_4\text{O}_7$	Nitrat	pC.
A	—	4,749	1,238	2,845	59,90
B	10	10,268	0,299	0,687	6,69.

Nr.	A	B	P	D	D_5	Diff.
1	59,90	60,21	60,05	1,2969	1,2990	+ 0,0021
2	39,94	40,14	40,04	1,1840	1,1840	$\pm$ 0,0000
3	26,62	26,76	26,69	1,1162	1,1161	— 0,0001
4	19,96	20,07	20,02	1,0847	1,0847	$\pm$ 0,0000
5	13,31	13,38	13,34	1,0549	1,0548	— 0,0001
6	6,65	6,69	6,67	1,0267	1,0266	— 0,0001

$$5) \quad D = 1 + 0,003881 p + 0,00001708 p^2 - 0,0000000229 p^3.$$

Berechnet : 1,536.

6) *Natriumcarbonat* $\text{CN}_2\text{O}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$. $t = 23^\circ$.

	CC.	Grm.	CCa_2O_3	Soda	pC.
A	—	5,222	0,890	2,545	48,75
B	10	10,219	0,194	0,555	5,43.

Nr.	A	B	P	D	D_6	Diff.
1	48,75	48,87	48,81	1,1995	1,1994	— 0,0001
2	32,50	32,58	32,54	1,1307	1,1306	— 0,0001
3	21,67	21,72	21,70	1,0859	1,0858	— 0,0001
4	16,25	16,29	16,27	1,0638	1,0629	— 0,0009
5	10,83	10,86	10,85	1,0430	1,0421	— 0,0009
6	5,42	5,43	5,425	1,0219	1,0209	— 0,0010

$$6) \quad D = 1 + 0,0038 p + 0,00000811 p^2 - 0,0000000464 p^3.$$

Berechnet : 1,415; früher 1,438.

Gefunden : 1,475 Schiff; 1,454 Playfair u. Joule.

7) *Natriumsulfat* $\text{SNa}_2\text{O}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$. $t = 19^\circ$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	$\text{SNa}_2\text{O}_4 + \text{aq.}$	pC.
A	10	11,222	2,437	3,3530	29,88
B	10	10,131	0,247	3,3394	3,35.

Nr.	A	B	P	D	D_7	Diff.
1	29,88	30,15	30,01	1,1222	1,1225	+ 0,0003
2	19,92	20,10	20,01	1,0806	1,0807	+ 0,0001
3	13,28	13,40	13,34	1,0533	1,0533	$\pm$ 0,0000
4	9,96	10,05	10,00	1,0398	1,0398	$\pm$ 0,0000
5	6,62	6,70	6,66	1,0263	1,0264	+ 0,0001
6	3,31	3,35	3,33	1,0131	1,0131	$\pm$ 0,0000

$$7) \quad D = 1 + 0,00393 p + 0,0000053 p^2.$$

Berechnet : 1,446; früher 1,466.

Gefunden : 1,465 Schiff; 1,469 Playfair u. Joule;
1,520 Filhol.

8) *Kupfervitriol* $\text{SCu}_2\text{O}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. $t = 18^\circ$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	$\text{SCu}_2\text{O}_4 + \text{aq.}$	pC.
A	8	9,719	2,702	2,887	29,71
B	15	15,312	0,480	0,512	3,34.

Nr.	A	B	P	D	D_8	Diff.
1	29,71	30,06	29,89	1,2147	1,2147	$\pm$ 0,0000
2	19,81	20,04	19,97	1,1355	1,1354	- 0,0001
3	13,20	13,36	13,28	—	—	—
4	9,90	10,02	9,96	1,0649	1,0648	- 0,0001
5	6,60	6,68	6,64	1,0423	1,0426	+ 0,0003
6	3,30	3,34	3,32	1,0210	1,0211	+ 0,0001

$$8) \quad D = 1 + 0,0063 p + 0,000014 p^2 + 0,000000483 p^3.$$

Berechnet : 2,253.

Gefunden : 2,260 Schiff; 2,274 Kopp.

9) *Eisenvitriol* $\text{SF}_2\text{O}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$. $t = 17^\circ,2$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	Vitriol	pC.
A	6	7,399	2,315	2,760	37,30
B	10	10,220	0,341	0,428	4,19.

Nr.	A	B	P	D	D ₉	Diff.
1	37,30	37,71	37,50	1,2332	1,2332	± 0,0000
2	24,87	25,14	25,00	1,1473	1,1473	± 0,0000
3	16,58	16,76	16,67	1,0943	1,0943	± 0,0000
4	12,43	12,57	12,50	1,0693	1,0693	± 0,0000
5	8,29	8,38	8,34	1,0450	1,0451	+ 0,0001
6	4,15	4,19	4,17	1,0220	1,0220	± 0,0000

9) $D = 1 + 0,005175 p + 0,00003043 p^2 - 0,0000000682 p^3.$

Berechnet : 1,754.

Gefunden : 1,884.

10) *Zinkvitriol* $\text{SZn}_2\text{O}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}.$ $t = 20^{\circ},5.$

	CC.	Grm.	SBa ₂ O ₄	Vitriol	pC.
A	—	6,461	3,285	4,015	62,14
B	10	10,397	0,587	0,717	6,90.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₀	Diff.
1	62,14	62,10	62,12	1,4650	1,4647	— 0,0003
2	41,43	41,40	41,41	1,2790	1,2787	— 0,0003
3	27,62	27,60	27,61	1,1740	1,1742	+ 0,0002
4	20,71	20,70	20,70	1,1271	1,1269	— 0,0002
5	13,81	13,80	13,80	1,0817	1,0822	+ 0,0005
6	6,91	6,90	6,90	1,0397	1,0401	+ 0,0004

10) $D = 1 + 0,005681 p + 0,00001812 p^2 + 0,0000001748 p^3.$

Berechnet : 1,924.

Gefunden : 1,953.

11) *Magnesiumsulfat* $\text{SMg}_2\text{O}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}.$ $t = 23^{\circ}.$

	CC.	Grm.	SBa ₂ O ₄	Bittersalz	pC.
A	—	6,910	3,405	3,592	52,00
B	10	10,273	0,568	0,599	5,83.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₁	Diff.
1	52,00	52,47	52,23	1,2863	1,2867	+ 0,0004
2	34,66	34,98	34,82	1,1806	1,1806	± 0,0000
3	23,10	23,32	23,21	1,1162	1,1167	+ 0,0005
4	17,33	17,49	17,36	1,0862	1,0866	+ 0,0004
5	11,55	11,66	11,60	1,0569	1,0570	+ 0,0001
6	5,78	5,83	5,80	1,0273	1,0270	— 0,0003

II) $D = 1 + 0,004776 p + 0,00000846 p^2 + 0,000000098 p^3$.

Berechnet : 1,660; früher 1,672.

Gefunden : 1,685.

12) *Ammoniumeisensulfat* $\text{SAmFeO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$. $t = 16^0,5$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	Salz	pC.
A	6	7,000	2,183	1,835	26,21
B	10	10,354	0,731	0,612	5,91.

Nr.	A	B	P	D	D_{12}	Diff.
1	26,21	26,59	26,40	1,1666	1,1666	$\pm 0,0000$
2	17,47	17,73	17,60	1,1083	1,1083	$\pm 0,0000$
3	11,65	11,82	11,74	1,0708	1,0711	$+ 0,0003$
4	8,74	8,86	8,80	1,0530	1,0529	$- 0,0001$
5	5,84	5,91	5,87	1,0354	1,0351	$- 0,0003$

12) $D = 1 + 0,005918 p + 0,00001083 p^2 + 0,0000001715 p^3$.

Berechnet : 1,867.

Gefunden : 1,813.

Es ist mir vorerst nicht möglich gewesen, noch weitere Salze aus der Doppelsulfatreihe der Magnesiumgruppe zu untersuchen. Der vorstehend für das Ammoniumeisensulfat gefundene Werth ist unwahrscheinlich, da er eine Contraction beim Schmelzen des Salzes bedingen würde.

Ich führe im Folgenden noch eine kleine Anzahl wasserfrei krystallisirender Salze auf; obwohl dieselben zum Theil offenbar unrichtige Werthe für das spec. Gewicht der flüssigen Substanz geben, so glaube ich die Formeln dennoch geben zu müssen, weil sie wenigstens dazu dienen können, Tabellen über das spec. Gewicht von Lösungen verschiedenen Gehalts zu berechnen.

13) *Ammoniumsulfat* SAm_2O_4 . $t = 19^0$.

	CC.	Grm.	SBa_2O_4	SAm_2O_4	pC.
A	5	6,245	4,757	2,696	43,17
B	10	10,275	0,873	0,494	4,80.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₃	Diff.
1	43,17	43,20	43,19	1,2491	1,2491	± 0,0000
2	28,82	28,80	28,81	1,1655	1,1656	+ 0,0001
3	19,21	19,20	19,20	1,1100	1,1102	+ 0,0002
4	14,39	14,40	14,40	1,0829	1,0827	— 0,0002
5	9,60	9,60	9,60	1,0556	1,0554	— 0,0002
6	4,80	4,80	4,80	1,0275	1,0276	+ 0,0001

13) $D = 1 + 0,005757 p - 0,00000148 p^2 + 0,0000000391 p^3.$

Berechnet : 1,600.

Gefunden : 1,628.

14) Kaliumchromat CrK_2O_4 . $t = 19^0,5.$

	CC.	Grm.		CrK_2O_4	pC.
A	5	6,894	3,455 CrBa_2O_4	2,657	38,55
B	20	20,698	1,464 CrPb_2O_4	0,881	4,26.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₄	Diff.
1	38,55	38,34	38,44	1,3787	1,3780	— 0,0007
2	25,70	25,56	25,63	1,2333	1,2336	+ 0,0003
3	17,13	17,04	17,09	1,1476	1,1482	+ 0,0006
4	12,85	12,78	12,81	1,1087	1,1086	— 0,0001
5	8,56	8,52	8,54	1,0703	1,0710	+ 0,0007
6	4,28	4,26	4,27	1,0349	1,0348	— 0,0001

14) $D = 1 + 0,008 p + 0,00003324 p^2 + 0,0000004048 p^3.$

Berechnet : 2,538.

Gefunden : 2,662.

15) Natriumnitrat NNaO_3 . $t = 20^0,2.$

	CC.	Grm.	Nitrat	pC.
A	6	8,284	3,846	46,43
B	10	10,342	0,535	5,17.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₅	Diff.
1	46,43	46,53	46,48	1,3806	1,3808	+ 0,0002
2	30,95	31,02	30,99	1,2326	1,2327	+ 0,0001
3	20,64	20,68	20,66	1,1478	1,1470	— 0,0008
4	15,48	15,51	15,50	1,1075	1,1075	± 0,0000
5	10,32	10,34	10,33	1,0698	1,0700	+ 0,0002
6	5,16	5,17	5,165	1,0342	1,0342	± 0,0000

und gasförmigen Substanzen für den flüssigen Zustand. 339

15) $D = 1 + 0,006484 p + 0,00002544 p^2 + 0,0000002416 p^3.$

Berechnet : 2,145 ; früher 2,04.

Gefunden : 2,200 Kopp, Schiff; 2,225 Karsten;
2,188 Marx.

16) *Kaliumnitrat* $\text{NKaO}_3.$ $t = 21^0.$

	CC.	Grm.	NKaO_3	pC.
A	6	7,010	1,765	25,20
B	20	20,340	0,557	2,74.

Nr.	A	B	P	D	D_{16}	Diff.
1	25,20	24,66	24,93	1,1683	1,1685	+ 0,0002
2	16,80	16,44	16,62	1,1073	1,1074	+ 0,0001
3	11,20	10,96	11,08	1,0695	1,0692	— 0,0003
4	8,40	8,22	8,31	1,0510	1,0510	+ 0,0000
5	5,60	5,48	5,54	1,0337	1,0334	— 0,0003
6	2,80	2,74	2,77	1,0170	1,0163	— 0,0007

16) $D = 1 + 0,005794 p + 0,00004275 p^2 - 0,0000001742 p^3.$

Berechnet : 1,833 (?); früher 2,028.

Gefunden : 2,104 Schiff; 2,101 Karsten; 2,058 Kopp;
1,933 Wattson.

Der Procentgehalt an gelöster Substanz wurde bei Nr. 15
und 16 durch Abdampfen bestimmt.

17) *Bleinitrat* $\text{NPbO}_3.$ $t = 17^0,5.$

	CC.	Grm.	Bleioxyd	Nitrat	pC.
A	—	4,109	0,965	1,430	34,80
B	13	13,859	0,723	1,071	7,73.

Nr.	A	B	P	D	D_{17}	Diff.
1	34,80	34,78	34,79	1,3816	1,3816	± 0,0000
2	23,20	23,19	23,20	1,2274	1,2274	± 0,0000
3	15,47	15,46	15,46	1,1415	1,1412	— 0,0003
4	11,60	11,59	11,60	1,1022	1,1022	± 0,0000
5	7,73	7,73	7,73	1,0661	1,0659	— 0,0002

17) $D = 1 + 0,007989 p + 0,00006336 p^2 + 0,0000006406 p^3.$

Berechnet : 3,073 ?

Gefunden : 4,400 Karsten; 4,405 Schiff.

18) *Jodkalium* KaJ. $t = 21^{\circ}$.

	CC.	Grm.	AgJ	KaJ	pC.
A	—	3,211	2,041	1,442	44,90
B	10	10,380	0,738	0,521	5,02.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₈	Diff.
1	44,90	45,18	45,04	1,4829	1,4833	+ 0,0004
2	29,93	30,10	30,02	1,2786	1,2786	± 0,0000
3	19,96	20,08	20,02	1,1713	1,1720	+ 0,0007
4	14,97	15,06	15,01	1,1232	1,1233	+ 0,0001
5	9,98	10,04	10,01	1,0789	1,0794	+ 0,0005
6	4,99	5,02	5,005	1,0380	1,0384	+ 0,0004

18) $D = 1 + 0,007513 p + 0,0000342 p^2 + 0,0000008231 p^3$.

Berechnet : 2,916 ; früher 2,735.

Gefunden : 2,85 Schiff; 2,908 Karsten; 3,091 Boullay.

19) *Chlorkalium* KaCl. $t = 17^{\circ},5$.

	CC.	Grm.	AgCl	KaCl	pC.
A	—	4,082	1,946	1,013	24,81
B	10	10,172	0,536	0,279	2,74.

Nr.	A	B	P	D	D ₁₉	Diff.
1	24,81	24,66	24,75	1,1729	1,1730	+ 0,0001
2	16,54	16,44	16,50	1,1115	1,1114	— 0,0001
3	11,04	10,96	11,00	1,0730	1,0725	— 0,0005
4	8,27	8,22	8,25	1,0529	1,0535	+ 0,0006
5	5,52	5,48	5,50	1,0360	1,0353	— 0,0007
6	2,76	2,74	2,75	1,0170	1,0173	+ 0,0003

19) $D = 1 + 0,006217 p + 0,00003574 p^2 - 0,00000018 p^3$.

Berechnet : 1,800 ; früher 1,885.

Gefunden : 1,995.

20) *Chlornatrium* NaCl. $t = 20^{\circ}$.

	CC.	Grm.	AgCl	NaCl	pC.
A	—	4,291	2,776	1,131	26,37
B	10	10,201	0,739	0,301	2,95.

Nr.	A	B	P	D	D ₂₀	Diff.
1	26,37	26,55	26,46	1,2021	1,2021	$\pm$ 0,0000
2	17,58	17,70	17,64	1,1299	1,1299	$\pm$ 0,0000
3	11,72	11,80	11,76	1,0847	1,0840	$\pm$ 0,0007
4	8,79	8,85	8,82	1,0617	1,0617	$\pm$ 0,0000
5	5,86	5,90	5,88	1,0402	1,0403	$\pm$ 0,0001
6	2,93	2,95	2,94	1,0201	1,0198	$\pm$ 0,0003

20) $D = 1 + 0,006533 p + 0,00005785 p^2 - 0,0000006073 p^3$.

Berechnet : 1,625 ? ; früher 2,114.

Gefunden : 2,148.

21) *Salmiak* NH_4Cl . $t = 19^\circ$.

P 7 CC. = 7,365 Grm. Nr. 2 = 3,545 AgCl = 1,322 AmCl = 17,95 pC.

Nr.	P	D	D ₂₁	Diff.
1	26,93	1,0767	1,0767	$\pm$ 0,0000
2	17,95	1,0522	1,0522	
3	8,98	1,0264	1,0264	

21) $D = 1 + 0,00294 p + 0,0000008 p^2 - 0,000000016 p^3$.

Berechnet : 1,142 ?

Gefunden : 1,522.

Die für einige der zuletzt angeführten Salze für den flüssigen Zustand berechneten specifischen Gewichte sind offenbar viel zu niedrig. Ich kann mir vorerst keine Rechenschaft hierüber geben. Ich dachte zuerst an die Annahme einiger Chemiker, dafs man in den Lösungen der Haloïdsalze dieselben mit Wasser nach festem Verhältnifs verbunden, als wasserstoffsaurer Oxyde anzunehmen habe. Der Umstand jedoch, dafs die Berechnungen zu niedrig ausfallen, spricht aber gerade gegen eine solche Annahme. Wäre das Salz mit einem Theil des Lösungsmittels fester verbunden, käme einem Theil desselben eine gröfsere Contraction zu, als dem übrigen Wasser, so würden die spec. Gewichte höher ausfallen müssen, indem bei diesem Contractionsverhältnifs ein Pyknometer

z. B. ein größeres Gewicht an Substanz fassen würde. In diesem Falle wäre also eher ein höherer Werth für das berechnete spec. Gewicht zu erwarten. Der Umstand, daß die Berechnung zu niedrig ausfällt, spricht gegen die Annahme, daß die Lösungen der Haloïdsalze eine Verbindung des Salzes mit Wasser nach festem Verhältniß enthalten.

Das practische Interesse, welches sich an die vorstehenden Untersuchungen knüpft, ist die Verwerthung der berechneten Formeln zur Aufstellung von Tabellen über das spec. Gewicht von Lösungen verschiedenen Gehalts; ich denke diese Tabellen später nachzuliefern. Eine spätere Abhandlung wird uns Gelegenheit zur Besprechung einiger theoretischer Punkte, welche mit vorstehenden Untersuchungen in Verbindung stehen, geben.

Schließlich noch einige Worte über die Bestimmung der spec. Gewichte vorstehend aufgeführter Lösungen. Es wurden dieselben meistens mittelst des Pyknometers bestimmt und die Angaben öfters durch die früher beschriebene Vorrichtung (diese *Annalen* CVII, 59) controlirt. Der Apparat war hierzu unten in eine Kugel ausgeblasen und faßte etwa 20 CC. Flüssigkeit. Die einzelnen Bestimmungen stimmten ohne Ausnahme in der dritten Decimale völlig, in der vierten nahe überein, und ich hielt mich daher für berechtigt, das Mittel der einzelnen Bestimmungen — es wurden deren mindestens drei gemacht — bis auf vier Decimalen auszurechnen. Außerdem ist jede Versuchsreihe wiederholt ausgeführt worden, so daß vorliegende Arbeit das Resultat von etwa 800 Wägungen ist.

Bern, Anfangs September 1858.