

Et. A 10543

VOLUMCHEMISCHE
UND
OPTISCH-CHEMISCHE STUDIEN.

Behufs Erlangung des Grades
eines

Doctors der Chemie

verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät der Kaiserlichen
Universität Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

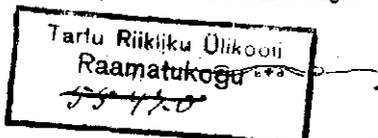
von

Wilhelm Ostwald,

Mag. chem.

Ordentliche Opponenten:

Dr. Joh. Lemberg. — Prof. Dr. Arth. von Oettingen. — Prof. Dr. Carl Schmidt.



Dorpat.

DRUCK VON H. LAAKMANN.

1878.

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathematischen Facultät
der Kaiserlichen Universität in Dorpat.

Dorpat, den 1. December 1878.

Nr. 113.

Prof. Dr. L. Schwarz,
d. Z. Decan der physiko-math. Facultät.

VOLUMCHEMISCHE
UND
OPTISCH-CHEMISCHE STUDIEN.

Von

W. Ostwald,

ASSISTENT AM PHYSIKALISCHEN CABINET ZU DORPAT.

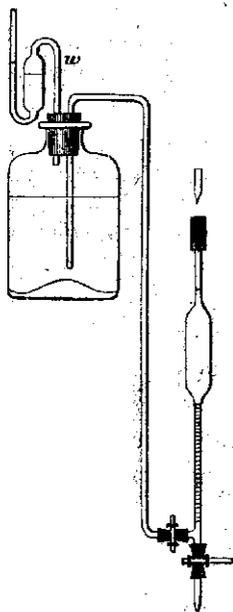
LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1878.

I. Volumchemische Bestimmungen.

Die auf den nachfolgenden Blättern mitzutheilenden Bestimmungen der Volumänderungen, welche die Neutralisation der drei Basen Kali, Natron und Ammoniak mit einer grösseren Anzahl von Säuren begleiten, sind aus zweifachem Grunde angestellt worden. Einmal kam es mir darauf an, einen Ueberblick über die Anwendbarkeit volumchemischer Bestimmungen auf die Probleme der relativen Affinität zu erlangen. Die Anwendbarkeit ist nämlich bedingt durch das Vorhandensein und die Grösse von Differenzen zwischen den Volumänderungen, welche dieselbe Base bei der Neutralisation mit verschiedenen Säuren erleidet, und die directe Bestimmung der Aenderungen selbst ist der kürzeste Weg, zu einer Kenntniss dieser Differenzen zu gelangen. Sodann aber bedurfte ich der absoluten Werthe dieser Aenderungen als Grundlage begonnener Untersuchungen über den Zustand der Salze in wässriger Lösung und die chemische Function des Lösungswassers. Letzteres Problem ist das fundamentale und vor seiner Lösung ist eine genaue Auswerthung der relativen Affinitäten auf irgend einem Wege nicht zu denken, so lange man es mit wässrigen Lösungen zu thun hat. Dennoch liegt es in der Natur der Sache, dass ohne vorläufige annähernde Kenntniss der Grösse der chemischen Verwandtschaft an die Lösung dieses Problems gar nicht gegangen werden kann. Ich habe mit dem vorhandenen Material deshalb gleichzeitig eine Reihe von Affinitätsbestimmungen ausgeführt, die ich mit allem Vorbehalt mittheile, da die theoretische Grundlage zur exacten Berechnung der gewonnenen Zahlen, d. h. zur Berück-

sichtigung des Einflusses, den das Lösungswasser ausübt, zur Zeit noch fehlt.

Was das experimentale Verfahren betrifft, so kann ich



nur auf meine frühere Abhandlung¹⁾ verweisen. Die einzige Veränderung, welche ich getroffen habe, war durch die Nothwendigkeit bedingt, die Lösungen des Kalis, Natrons und Ammoniak gegen die Kohlensäure der Zimmerluft zu schützen. Ich verband deshalb in der durch nebenstehende Zeichnung versinnlichten Weise eine auf dem schmalen Rohr getheilte Pipette von passendem Rauminhalt durch Heber und Quetschhahn so mit der Vorrathflasche, dass die nachdringende Luft die Waschvorrichtung *W* passiren musste, in der sie ihre Kohlensäure abgab. Mit Berücksichtigung

der scheinbaren Ausdehnung meiner Lösungen in Glas, die ich bestimmt hatte, konnte ich nach Auswerthung des Rauminhalts der Pipette und ihres getheilten Rohrs sowie des specifischen Volums der Lösung die gewünschte Gewichtsmenge, statt sie zu wägen bis auf einige Milligramme genau abmessen. Der Schutz gegen die Kohlensäure erwies sich so ausreichend, dass ich für dieselbe Reaction am Anfang und am Ende der zwei Monate dauernden Versuchsreihe völlig gleiche Zahlen erhielt.

Die Präparate, mit denen ich gearbeitet habe, verdanke ich der Güte des Directors des hiesigen chemischen

¹⁾ Kolbe's Journ. f. prakt. Chemie 16. 385 (1877).

Laboratoriums, Prof. Dr. C. Schmidt. Die Kali- und Natronlösung waren nicht ganz rein, ein Ziel, das unerreichbar ist, so lange man mit Glasgefäßen arbeitet. Da sie völlig frei von Kohlensäure sein mussten — es hätten sich sonst im Pyknometer Gasblasen gebildet, die jede Genauigkeit vernichten — behandelte ich sie mit Aetzbaryt und entfernte den Ueberschuss desselben mit Schwefelsäure. Die völlige Fällung des Baryts gelingt wieder nur durch einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure. Die Lösungen enthielten somit eine geringe Menge schwefelsaures Alkali; da sie aber auf normalen Gehalt an kautischem Alkali verdünnt wurden, konnte diese Verunreinigung die Volumänderungen bei der Neutralisation nicht beeinflussen.

Die Säuren waren nach den üblichen Methoden dargestellt oder gereinigt worden. Von den organischen standen mir meist nur kleine Mengen zu Gebote, so dass ich mich mit der Controle ihrer Reinheit durch Abwägen bestimmter Mengen und Titriren derselben begnügte. Sie stammten fast alle aus der zuverlässigen Fabrik von C. A. Kahlbaum in Berlin und bestanden die erwähnte Probe befriedigend.

Der Gehalt meiner Lösungen ist durchgängig ein Aequivalent Säure oder Basis in Grammen in einem Kilogramm Lösung. Die Volumänderungen sind Cubikcentimeter.

Die gefundenen specifischen Volume sind

1. Kali	0,950672	950,663
2. „	0,950663	
3. Natron	0,956629	956,632
4. „	0,956635	
5. Ammoniak	1,007437	1007,440
6. „	1,007443	

Dieselben Lösungen dienten für die ganze Versuchsreihe. Die Zahlen der letzten Spalte sind die Volume, welche ein Aequivalent in Grammen enthalten.

A. Einbasische Säuren.

1. Salpetersäure, HNO_3

	7. HNO_3	0,966619		966,623	
	8. „	0,966627			
9.	$\text{HKO} + \text{HNO}_3$	0,968673	1917,291	1937,346	+ 20,055
10.	„ „	0,968664		1937,328	+ 20,037
11.	$\text{HNaO} + \text{HNO}_3$	0,971516	1923,255	1943,032	+ 19,777
12.	„ „	0,971509		1943,018	+ 19,763
13.	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	0,983827	1974,063	1967,654	— 6,409
14.	„ „	0,983795		1967,590	— 6,473

Die Spalten der Tabelle enthalten nach einander:
 1) Die chemischen Zeichen der Reaction. 2) Die beobachteten specifischen Volume. 3) Die Summe der Volume von Säure und Basis. 4) Das beobachtete Volum der Salzlösung. 5) Die Differenz 4)—3) oder die Ausdehnung. Negative Werthe bedeuten Contraction.

2. Chlorwasserstoffsäure, HCl .

	15. HCl	0,982405		982,406	
	16. „	0,982406			
17.	$\text{HKO} + \text{HCl}$	0,976305	1933,073	1952,610	+ 19,537
18.	„ „	0,976289		1952,578	+ 19,505
19.	$\text{HNaO} + \text{HCl}$	0,979154	1939,037	1958,308	+ 19,271
20.	„ „	0,979121		1958,242	+ 19,205
21.	$\text{NH}_3 + \text{HCl}$	0,991633	1939,846	1933,266	— 6,580
22.	„ „	0,991641		1933,282	— 6,564

3. Bromwasserstoffsäure, HBr .

	23. HBr	0,948107		948,099	
	24. „	9,948090			
25.	$\text{HKO} + \text{HBr}$	0,959194	1898,767	1918,388	+ 19,621
26.	„ „	0,959199		1918,398	+ 19,631
27.	$\text{HNaO} + \text{HBr}$	0,962046	1904,731	1924,092	+ 19,361
28.	„ „	0,962021		1924,042	+ 19,311
29.	$\text{NH}_3 + \text{HBr}$	0,974470	1955,539	1948,940	— 6,599
30.	„ „	0,974504		1949,008	— 6,531
31.	$\text{KBr} + 2\text{HBr}$	0,953663	3814,591	3814,652	+ 0,061
32.	$\text{NaBr} + 2\text{HBr}$	0,955094	3820,265	3820,376	+ 0,111
33.	$\text{NH}_4\text{Br} + 2\text{HBr}$	0,961305	3845,137	3845,220	+ 0,085

4. Jodwasserstoffsäure, HI .

	34. HI	0,906973		906,973	
	35. „	0,906972			

36. HKO + HJ	0,938722	1857,641	1877,444	+ 19,803
37. " "	0,938718		1877,436	+ 19,795
38. HNaO + HJ	0,941578	1863,605	1883,156	+ 19,551
39. " "	0,941562		1883,124	+ 19,519
40. NH ₃ + HJ	0,959990	1914,413	1907,980	- 6,433
41. " "	0,953981		1907,962	- 6,451
42. KJ + 2HJ	0,922882	3691,380	3691,568	+ 0,188
43. NaJ + 2HJ	0,924321	3697,086	3697,284	+ 0,198
44. NH ₄ J + 2HJ	0,930470	3721,917	3721,880	- 0,037

5. Ameisensäure, HCO₂H.

45. HCO ₂ H	0,988148		988,146	
46. " "	0,988144			
47. HKO + HCO ₂ H	0,975603	1938,814	1951,206	+ 12,392
48. " "	0,975572		1951,144	+ 12,380
49. HNaO + HCO ₂ H	0,978470	1944,778	1956,940	+ 12,162
50. " "	0,978461		1956,922	+ 12,144
51. NH ₃ + HCO ₂ H	0,990989	1995,586	1981,978	- 13,608
52. " "	0,990994		1981,988	- 13,598
53. KCO ₂ H + HCO ₂ H	0,979761	2939,321	2939,283	+ 0,038
54. NaCO ₂ H + HCO ₂ H	0,981696	2945,077	2945,088	+ 0,011
55. NH ₄ CO ₂ H + HCO ₂ H	0,990012	2970,129	2970,036	- 0,093

6. Essigsäure, HC₂O₂H₃.

56. HC ₂ O ₂ H ₃	0,991475		991,462	
57. " "	0,991448			
58. HKO + HC ₂ O ₂ H ₃	0,975824	1942,130	1951,648	+ 9,518
59. " "	0,975826		1951,656	+ 9,526
60. HNaO + HC ₂ O ₂ H ₃	0,978705	1948,094	1957,410	+ 9,316
61. " "	0,978676		1957,352	+ 9,258
62. NH ₃ + HC ₂ O ₂ H ₃	0,991325	1998,902	1982,650	- 16,252
63. " "	0,991316		1982,632	- 16,270
64. KC ₂ O ₂ H ₃ + HC ₂ O ₂ H ₃	0,980990	2943,114	2942,970	- 0,144
65. NaC ₂ O ₂ H ₃ + HC ₂ O ₂ H ₃	0,982882	2948,843	2948,646	- 0,197
66. NH ₄ C ₂ O ₂ H ₃ + HC ₂ O ₂ H ₃	0,991288	2974,103	2973,864	- 0,239

7. Monochloressigsäure, HC₂O₂H₂Cl.

67. HC ₂ O ₂ H ₂ Cl	0,966700		966,689	
68. " "	0,966678			
69. HKO + HC ₂ O ₂ H ₂ Cl	0,964110	1917,557	1928,220	+ 10,663
70. " "	0,964102		1928,204	+ 10,847
71. HNaO + HC ₂ O ₂ H ₂ Cl	0,966976	1923,321	1933,952	+ 10,631
72. " "	0,966973		1933,946	+ 10,625
73. NH ₃ + HC ₂ O ₂ H ₂ Cl	0,979527	1974,129	1959,054	- 15,075
74. " "	0,979515		1959,030	- 15,099

75. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	0,964989	2894,901	2894,967	+	0,066
76. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	0,966899	2900,638	2900,697	+	0,059
77. $\text{NH}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	0,975219	2925,791	2925,657	-	0,074

8. Dichloressigsäure, $\text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$.

78. $\text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,947379		947,377		
79. " "	0,947375				
80. $\text{HKO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,955500	1898,045	1911,000	+	12,955
81. " "	0,955491		1910,982	+	12,937
82. $\text{HNaO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,958368	1904,009	1916,736	+	12,729
83. " "	0,958346		1916,692	+	12,683
84. $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,970918	1954,817	1941,836	-	12,981
85. " "	0,970893		1941,786	-	12,969
86. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,952942	2858,868	2858,726	+	0,358
87. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,954832	2864,091	2864,496	+	0,405
88. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,963185	2889,188	2889,555	+	0,367

9. Trichloressigsäure, $\text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$.

89. $\text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,922663				
90. " "	0,922653		922,659		
91. " "	0,922661				
92. $\text{HKO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,945344	1873,327	1880,688	+	17,362
93. " "	0,945340		1880,680	+	17,353
94. $\text{HNaO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,948184	1879,291	1896,368	+	17,077
95. " "	0,948174		1896,348	+	17,057
96. $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,960722	1830,099	1921,444	-	8,655
97. " "	0,960712		1921,424	-	8,675
98. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,987712	2813,343	2818,186	-	0,307
99. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,939633	2819,017	2818,899	-	0,118

10. Propionsäure, $\text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$.

100. $\text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,993490		993,500		
101. " "	0,993509				
102. $\text{HKO} + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,976017	1944,168	1952,034	+	7,861
103. " "	0,975981		1951,962	+	7,794
104. $\text{HNaO} + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,978906	1950,132	1957,812	+	7,680
105. " "	0,978905		1957,810	+	7,678
106. $\text{NH}_3 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,991554	2000,940	1983,108	-	17,832
107. " "	0,991564		1983,128	-	17,812
108. $\text{KC}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,981740	2945,512	2945,220	-	0,292
109. $\text{NaC}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,983660	2951,311	2950,980	-	0,331
110. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	0,992066	2976,618	2976,198	-	0,420

11. Buttersäure, $\text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$.

111. $\text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,995346		995,356		
112. " "	0,995365				

113.	HKO + HC ₄ O ₂ H ₇	0,976520	1946,024	1953,040	+ 7,061
114.	" "	0,976488		1952,976	+ 6,952
115.	HNaO + HC ₄ O ₂ H ₇	0,979412	1951,988	1958,824	+ 6,836
116.	" "	0,979420		1958,840	+ 6,852
117.	NH ₅ O + HC ₄ O ₂ H ₇	0,992070	2002,796	1984,140	— 18,656
118.	" "	0,992093		1984,186	— 18,610
119.	KC ₄ O ₂ H ₇ + HC ₄ O ₂ H ₇	0,982660	2948,363	2947,980	— 0,383
120.	NaC ₄ O ₂ H ₇ + HC ₄ O ₂ H ₇	0,984647	2953,941	2953,941	— 0,249
121.	NH ₄ C ₄ O ₂ H ₂ + HC ₄ O ₂ H ₇	0,992999	2978,997	2978,997	— 0,522

12. Isobuttersäure, HC₄O₃H₇.

122.	HC ₄ O ₂ H ₇	0,995591		995,592	
123.	" "	0,995592			
124.	HKO + HC ₄ O ₃ H ₇	0,976288	1946,260	1952,576	+ 6,316
125.	" "	0,976273		1952,546	+ 6,286
126.	HNaO + HC ₄ O ₃ H ₇	0,979172	1952,224	1958,344	+ 6,120
127.	" "	0,979226		1958,452	+ 6,228
128.	NH ₅ O + HC ₄ O ₃ H ₇	0,991883	2003,032	1983,766	— 19,266
129.	" "	0,991879		1983,758	— 19,274
130.	KC ₄ O ₃ H ₇ + HC ₄ O ₃ H ₇	0,982552	2948,153	2947,056	— 0,497
131.	NaC ₄ O ₃ H ₇ + HC ₄ O ₃ H ₇	0,984578	1954,044	2953,734	— 0,310
132.	NH ₄ C ₄ O ₃ H ₇ + NC ₄ O ₃ H ₇	0,992930	2979,354	2978,730	— 0,624

13. Glycolsäure, HC₂O₃H₃.

133.	HC ₂ O ₃ H ₃	0,954317		954,311	
134.	" "	0,954305			
135.	HKO + HC ₂ O ₃ H ₃	0,957808	1904,979	1914,616	+ 9,637
136.	" "	0,957287		1914,574	+ 9,595
137.	HNaO + HC ₂ O ₃ H ₃	0,960211	1910,948	1920,408	+ 9,465
138.	" "	0,950256		1920,512	+ 9,569
139.	NH ₅ O + HC ₂ O ₃ H ₃	0,972639	1961,751	1945,278	— 16,473
140.	" "	0,972616		1945,232	— 16,519

14. Milchsäure, HC₃O₃H₅.

141.	HC ₃ O ₃ H ₅	0,973569		973,572	
142.	" "	0,973574			
143.	HKO + HC ₃ O ₃ H ₅	0,966259	1924,240	1932,518	+ 8,278
144.	" "	0,966248		1932,496	+ 8,256
145.	HNaO + HC ₃ O ₃ H ₅	0,969171	1930,204	1938,848	+ 8,138
146.	" "	0,969166		1938,832	+ 8,128
147.	NH ₅ O + HC ₃ O ₃ H ₅	0,981627	1981,012	1963,292	— 17,720
148.	" "	0,981646		1963,254	— 17,758
149.	KC ₃ O ₃ H ₅ + HC ₃ O ₃ H ₅	0,968659	2706,079	2905,977	— 0,102
150.	NaC ₃ O ₃ H ₅ + HC ₃ O ₃ H ₅	0,970584	2911,910	2911,752	— 0,158
151.	NH ₄ C ₃ O ₃ H ₅ + HC ₃ O ₃ H ₅	0,978880	2936,845	2936,640	— 0,205

B. Zweibasische Säuren.

15. Schwefelsäure, H_2SO_4 .

	152. H_2SO_4	0,968486	1936,84		
	153. „	0,968408			
154.	$H_2K_2O_2 + H_2SO_4$	0,965494	3888,18	3861,98	+ 23,80
155.	„	0,965495		3861,98	+ 23,80
156.	$H_2Na_2O_2 + H_2SO_4$	0,968278	3850,11	3873,11	+ 23,00
157.	„	0,968257		3873,03	+ 22,92
158.	$N_2H_6 + H_2SO_4$	0,980758	3951,72	3923,03	- 28,69
159.	„	0,980752		3923,01	- 28,71

16. Chromsäure, CrO_3 .

	160. CrO_3	0,962892	1935,77		
	161. „	0,962874			
162.	$H_2K_2O_2 + CrO_3$	0,961211	3827,10	3844,84	+ 17,74
163.	„	0,961255		3844,86	+ 17,70
164.	$H_2Na_2O_2 + CrO_3$	0,964000	3839,03	3856,00	+ 16,97
165.	„	0,963991		3855,96	+ 16,93
166.	$N_2H_6 + CrO_3$	0,976961	3940,65	3906,76	- 33,88
167.	„	0,976685		3906,74	- 33,91
168.	$K_2CrO_4 + CrO_3$	0,965427	5770,64	5792,56	+ 21,92
169.	$K_2CrO_4 + 2CrO_3$	0,964794	7696,40	7718,35	+ 21,95
170.	$Na_2CrO_4 + CrO_3$	0,967292	5781,75	5803,57	+ 21,82
171.	$Na_2CrO_4 + 2CrO_3$	0,966175	7707,52	7729,40	+ 21,88
172.	$N_2H_3CrO_4 + CrO_3$	0,975597	5832,50	5853,58	+ 21,08
173.	$N_2H_3CrO_4 + 2CrO_3$	0,972415	7758,26	7779,32	+ 21,06

17. Selenige Säure, H_2SeO_3 .

	174. H_2SeO_3	0,955934	1911,86		
	175. „	0,955938			
	176. „	0,955923			
177.	$H_2K_2O_2 + H_2SeO_3$	0,956638	3813,20	3826,55	+ 13,35
178.	„	0,956659		3826,64	+ 13,44
179.	$H_2Na_2O_2 + H_2SeO_3$	0,959628	3825,13	3838,51	+ 13,38
180.	„	0,959590		3838,86	+ 13,23
181.	$N_2H_6 + H_2SeO_3$	0,973451	3926,74	3893,80	- 32,94
182.	„	0,973431		3893,72	- 33,02
183.	$K_2SeO_3 + H_2SeO_3$	0,958477	5738,46	5750,86	+ 13,60
184.	$K_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	0,957913	7650,33	7663,30	+ 13,97
185.	$Na_2SeO_3 + H_2SeO_3$	0,960338	5750,30	5762,03	+ 11,73
186.	$Na_2SeO_3 + 2H_2SeO_3$	0,959303	7662,17	7674,42	+ 12,25
187.	$N_2H_3SeO_3 + \frac{1}{2}H_2SeO_3$	0,971772	4276,14	4275,80	- 0,34
188.	$N_2H_3SeO_3 + \frac{2}{3}H_2SeO_3$	0,970751	4658,51	4659,60	+ 1,09
189.	$N_2H_3SeO_3 + H_2SeO_3$	0,968721	5805,87	5812,33	+ 6,66
190.	$Na_2H_3SeO_3 + 2H_2SeO_3$	0,965584	7717,54	7724,67	+ 7,13

18. Phosphorige Säure, H_2PO_3H .

191.	H_2PO_3H	0,980699	1961,41		
192.	"	0,980702			
193.	"	0,980707			
194.	$H_2K_2O_3 + H_2PO_3H$	0,968355	3862,74	3873,42	+ 10,68
195.	"	0,968371		3873,48	+ 10,74
196.	$H_2Na_2O_2 + H_2PO_3H$	0,971318	3874,67	3885,27	+ 10,60
197.	"	0,971304		3885,22	+ 10,55
198.	$N_2H_6 + H_2PO_3H$	0,984343	3976,28	3997,37	- 38,91
199.	"	0,984338		3997,35	- 38,93
200.	$K_2PO_3H + H_2PO_3H$	0,975002	5834,87	5850,01	+ 15,14
201.	$K_2PO_3H + 2H_2PO_3H$	0,976562	7796,26	7812,50	+ 16,24
202.	$Na_2PO_3H + H_2PO_3H$	0,976910	5846,65	5861,46	+ 14,81
203.	$Na_2PO_3H + 2H_2PO_3H$	0,977977	7808,05	7823,82	+ 15,77
204.	$N_2H_6PO_3H + \frac{1}{2}H_2PO_3H$	0,984504	4329,64	4381,82	+ 2,18
205.	$N_2H_6PO_3H + \frac{2}{3}H_2PO_3H$	0,984756	4721,92	4726,83	+ 4,91
206.	$N_2H_6PO_3H + H_2PO_3H$	0,985287	5898,76	5911,71	+ 12,95
207.	$N_2H_6PO_3H + 2H_2PO_3H$	0,984232	7860,17	7874,26	+ 14,09

19. Oxalsäure $H_2C_2O_4$.

208.	$H_2C_2O_4$	0,978761		1957,53.	
209.	"	0,978768			
210.	$H_2K_2O_2 + H_2C_2O_4$	0,969666	3358,87	3878,66	+ 19,80
211.	"	0,969655		3878,62	+ 19,75
212.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_2O_4$	0,972578	3870,79	3890,31	+ 19,52
213.	"	0,972561		3890,24	+ 19,45
214.	$N_2H_6 + H_2C_2O_4$	0,985057	5972,41	3940,23	- 32,18
215.	"	0,985027		3940,11	- 32,30
216.	$N_2H_6C_2O_4 + H_2C_2O_4$	0,984470	5897,80	5906,82	+ 9,12

20. Bernsteinsäure $H_2C_4O_4H_4$.

217.	$H_2C_4O_4H_4$	0,981781		1963,57.	
218.	"	0,981789			
219.	$H_2K_2O_2 + H_2C_4O_4H_4$	0,970353	3864,90	3881,41	+ 16,51
220.	"	0,970327		3881,31	+ 16,41
221.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_4O_4H_4$	0,973199	3876,83	3892,80	+ 15,96
222.	"	0,973235		3892,94	+ 16,11
223.	$N_2H_6 + H_2C_4O_4H_4$	0,985803	3978,45	3943,21	- 35,24
224.	"	0,985794		3943,17	- 35,28
225.	$K_2C_4H_4O_4 + H_2C_4H_4O_4$	0,974238	5844,93	5845,43	+ 0,50
226.	$K_2C_4H_4O_4 + 2H_2C_4H_4O_4$	0,976143	7808,50	7809,14	+ 0,64
227.	$Na_2C_4H_4O_4 + 2H_2C_4H_4O_4$	0,977547	7819,94	7820,38	+ 0,44
228.	$N_2H_6C_4H_4O_4 + H_2C_4H_4O_4$	0,984470	5906,76	5906,82	+ 0,06
229.	$N_2H_6C_4H_4O_4 + 2H_2C_4H_4O_4$	0,983804	7870,33	7870,43	+ 0,10

21. Äpfelsäure $H_2C_4O_5H_4$.

230.	$H_2C_4O_5H_4$	0,974325	1948,69.		
231.	"	0,974366			
232.	$H_2K_2O_2 + H_2C_4O_5H_4$	0,966815	3850,03	3867,26	+ 17,23
233.	"	0,966800		3867,20	+ 17,17
234.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_4O_5H_4$	0,969734	3861,95	3878,94	+ 16,98
235.	"	0,969720		3878,88	+ 16,93
236.	$N_2H_6 + H_2C_4O_5H_4$	0,982167	3963,57	3928,67	— 34,90
237.	"	0,982159		3928,64	— 34,93
238.	$K_2C_2O_5H_4 + H_2C_2O_5H_4$	0,969532	5815,92	5817,19	+ 1,27
239.	$K_2C_2O_5H_4 + 2H_2C_2H_5O_4$	0,970801	7764,61	7766,41	+ 1,80
240.	$Na_2C_2O_5H_4 + H_2C_2H_5O_4$	0,971515	5827,60	5829,09	+ 1,39
241.	$Na_2C_2O_5H_4 + 3H_2C_2H_5O_4$	0,972688	9724,98	9726,88	+ 1,90
242.	$N_2H_5C_2O_5H_4 + H_2C_2H_5O_4$	0,979728	5878,37	5878,37	+ 1,03
243.	$N_2H_5C_2O_5H_4 + 2H_2C_2H_5O_4$	0,978422	7827,37	7827,37	+ 1,34

22. Weinsäure $H_2C_4O_6H_4$.

244.	$H_2C_4O_6H_4$	0,966742	1933,50.		
245.	"	0,966760			
246.	$H_2K_2O_2 + H_2C_4O_6H_4$	0,963423	3834,83	3853,69	+ 18,86
247.	"	0,963401		3853,60	+ 18,77
248.	$H_2Na_2O_2 + H_2C_4O_6H_4$	0,966318	3846,77	3865,27	+ 18,50
249.	"	0,966306		3865,22	+ 18,47
250.	$N_2H_6 + H_2C_4O_6H_4$	0,978623	3948,38	3914,49	— 33,89
251.	"	0,978612		3914,45	— 33,93
252.	$Na_2C_4O_6H_4 + H_2C_4O_6H_4$	0,966654	5798,75	5799,92	+ 1,17
253.	$Na_2C_4O_6H_4 + 2H_2C_4O_6H_4$	0,966767	7732,25	7734,14	+ 1,89

C. Dreibasische Säuren.

23. Citronensäure, $H_3C_6O_7H_5$.

254.	$H_3C_6O_7H_5$	0,973639	2920,91		
255.	"	0,973634			
256.	$H_3K_3O_3 + H_3C_6O_7H_5$	0,966113	5772,92	5796,68	+ 23,76
257.	"	0,966133		5796,80	+ 23,88
258.	$H_3Na_3O_3 + H_3C_6O_7H_5$	0,969280	5790,81	5815,68	+ 24,87
259.	"	0,969298		5815,79	+ 24,98
260.	$N_3H_3 + H_3C_6O_7H_5$	0,981329	5943,23	5887,97	— 55,26
261.	"	0,981339		5888,03	— 55,20
262.	$K_3C_6H_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	0,969146	8717,65	8722,48	+ 4,83
263.	$K_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	0,970412	11638,56	11644,94	+ 6,38
264.	$K_3C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	0,971074	14559,47	14566,11	+ 6,64
265.	$Na_3C_6O_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	0,971167	8736,65	8740,50	+ 3,85
266.	$Na_3C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	0,978181	11657,56	11662,57	+ 5,01
267.	$Na_3C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	0,972252	14578,47	14583,78	+ 5,31

268.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + H_3C_6O_7H_5$	0,979314	8808,92	8813,88	+ 4,91
269.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + 2H_3C_6O_7H_5$	0,977953	11729,83	11735,44	+ 5,61
270.	$N_3H_{12}C_6O_7H_5 + 3H_3C_6O_7H_5$	0,977125	14650,74	14656,88	+ 6,14

24. Phosphorsäure, H_3PO_4 .

271.	H_3PO_4	0,980743			
272.	"	0,980744	2942,22		
273.	"	0,980733			
274.	$H_3K_3O_3 + H_3PO_4$	0,964924	5794,23	5789,54	- 4,69
275.	"	0,964916		5789,50	- 4,73
276.	$H_3Na_3O_3 + H_3PO_4$	0,967990	5812,42	5807,94	- 4,18
277.	"	0,967983		5807,90	- 32,56
278.	$N_3H_9 + H_3PO_4$	0,988613	5964,54	5931,98	- 32,62
279.	"	0,988654		5931,92	- 42,62
280.	$K_3PO_4 + H_3PO_4$	0,970293	8731,74	8732,64	+ 0,90
281.	$K_3PO_4 + 2H_3PO_4$	0,973307	11673,97	11679,68	+ 5,71
282.	$K_3PO_4 + 3H_3PO_4$	0,975068	14616,21	14626,02	+ 9,81
283.	$Na_3PO_4 + H_3PO_4$	0,972221	87501,4	8749,99	+ 0,15
284.	$Na_3PO_4 + 2H_3PO_4$	0,974718	11692,37	11696,62	+ 4,25
285.	$Na_3PO_4 + 3H_3PO_4$	0,976170	14634,61	14642,40	+ 7,79
286.	$N_3H_{12}PO_4 + H_3PO_4$	0,982617	8874,17	8843,55	- 40,62
287.	$N_3H_{12}PO_4 + 2H_3PO_4$	0,981195	11816,41	11774,34	- 42,07
288.	$N_3H_{12}PO_4 + 3H_3PO_4$	0,981293	14758,64	14719,40	- 39,24

25. Arsensäure H_3AsO_4 .

289.	H_3AsO_4	0,970637		2911,88	
290.	"	0,970619			
291.	$H_3K_3O_3 + H_3AsO_4$	0,960726	5763,89	5764,34	+ 0,47
292.	"	0,960746		5764,48	+ 0,59
293.	$H_3Na_3O_3 + H_3AsO_4$	0,963779	5782,08	5782,67	+ 0,59
294.	"	0,963769		5782,61	+ 0,53
295.	$N_3H_9 + H_3AsO_4$	0,981563	5934,20	5889,38	- 45,82
296.	"	0,981538		5889,23	- 45,97
297.	$K_3AsO_4 + H_3AsO_4$	0,965517	8676,30	8689,65	+ 13,35
298.	$K_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	0,967623	11588,18	11611,48	+ 23,30
299.	$K_3AsO_4 + 3H_3AsO_4$	0,968383	14501,87	14525,75	+ 23,88
300.	$Na_3AsO_4 + H_3AsO_4$	0,967449	8694,53	8707,04	+ 12,51
301.	$Na_3AsO_4 + 2H_3AsO_4$	0,969042	11628,50	11628,50	+ 22,09
302.	$Na_3AsO_4 + 3H_3AsO_4$	0,969505	14520,10	14542,58	+ 22,48
303.	$N_3H_{12}AsO_4 + H_3AsO_4$	0,975958	8801,19	5783,62	- 17,57
304.	$N_3H_{12}AsO_4 + 2H_3AsO_4$	0,975248	11713,07	14704,18	- 8,89
305.	$N_3H_{12}AsO_4 + 3H_3AsO_4$	0,974563	14626,76	14618,45	- 8,31

D. Relative Affinitäten.

In diesem Abschnitte werde ich die Zahlenergebnisse meiner Versuche über die Zersetzung neutraler Salze durch äquivalente Mengen freier Säuren mittheilen. Die Anordnung der Tabellen entspricht völlig der der vorhergehenden Abschnitte.

Ameisensäure und Trichloressigsäure.

306. $\text{KCO}_2\text{H} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,959556	2373,63	2378,67	+ 4,84
307. $\text{NaCO}_2\text{H} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,961472	2379,69	2384,42	+ 4,73
308. $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,969816	2904,64	2909,45	+ 4,81

Monochloressigsäure und Trichloressigsäure.

309. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,952264	2850,87	2856,79	+ 5,92
310. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,954180	2856,61	2862,54	+ 5,93
311. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,962495	2881,70	2887,49	+ 5,79

Dichloressigsäure und Trichloressigsäure.

312. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,945611	2833,65	2836,83	+ 3,18
313. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,947542	2839,37	2842,63	+ 3,26
314. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,955837	2864,47	2867,51	+ 3,04

Zu weiteren Versuchen mit dichloressigsäuren Salzen stellte ich neue Präparate dar, welche folgende Constanten hatten.

315. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,955508	1910,99		
316. „	0,955486			
317. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,958370	1916,73		
318. „	0,958360			
319. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	0,970921	1941,82		
320. „	0,970894			
321. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,945655	2833,65	2836,96	+ 3,31
322. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,947583	2839,39	2843,75	+ 3,36
323. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	0,955870	2864,47	2867,61	+ 3,14

Dichloressigsäure und Milchsäure.

324. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	0,961442	2834,57	2834,33	— 0,24
325. „	0,961405		2834,22	— 0,35
326. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	0,963309	2890,30	2889,98	— 0,37
327. „	0,963329		2889,99	— 0,31
328. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HCl}_3\text{O}_3\text{H}_5$	0,971665	2915,39	2915,00	— 0,39
329. „	0,971628		2914,88	— 0,50

Dichloressigsäure und Salpetersäure.

330.	$\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HNO}_3$	0,961099	2877,62	2883,29	+ 5,68
331.	„ „	0,961087		2883,26	+ 5,64
332.	$\text{NaC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HNO}_3$	0,962996	2883,35	2888,99	+ 5,64
333.	„ „	0,962993		2888,98	+ 5,63
334.	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HNO}_3$	0,971180	2908,44	2913,54	+ 5,10
335.	„ „	0,971171		2913,51	+ 5,07

Dichloressigsäure und Salzsäure.

336.	$\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HCl}$	0,966174	2893,40	2898,51	+ 5,11
337.	„ „	0,966141		2898,42	+ 5,02
338.	$\text{NaC}_2\text{O}_2\text{HCl} + \text{HCl}$	0,968067	2899,14	2904,20	+ 5,06
339.	„ „	0,968079		2904,24	+ 5,10
340.	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HCl}$	0,976354	2924,22	2929,06	+ 4,84
341.	„ „	0,976342		2929,03	+ 4,61

Zu den folgenden Versuchen dienten Ameisensäure-Präparate mit den Constanten

342.	KCO_2H	0,975560	1951,14		
343.	„	0,975575			
344.	NaCO_2H	0,978440	1956,87		
345.	„	0,978433			
346.	$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H}$	0,991016	1982,01		
347.	„	0,990997			

Ameisensäure und Essigsäure.

348.	$\text{KCO}_2\text{H} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,980622	2942,61	2941,87	— 0,74
349.	„ „	0,980618		2941,85	— 0,76
350.	$\text{NaCO}_2\text{H} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,982538	2948,35	2947,58	— 0,77
351.	„ „	0,982546		2947,64	— 0,71
352.	$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,990914	2973,49	2972,74	— 0,75
353.	„ „	0,990897		2972,69	— 0,80

Für die Essigsäure hatte ich gefunden

354.	$\text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,991482	991,475		
355.	„	0,991467			

Ameisensäure und Buttersäure.

356.	$\text{KCO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,981734	2946,49	2945,20	— 1,29
357.	„ „	0,981723		2945,17	— 1,32
358.	$\text{NaCO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,983666	2952,23	2950,99	— 1,24
359.	„ „	0,983657		2950,97	— 1,26
360.	$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,992027	2977,37	2976,08	— 1,29
361.	„ „	0,992046		2976,14	— 1,23

Ameisensäure und Milchsäure.

362. $\text{KCO}_2\text{H} + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	0,974268	2924,60	2922,80	— 1,80
363. $\text{NaCO}_2\text{H} + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	0,976174	2930,44	2928,52	— 1,92
364. $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	0,984487	2955,58	2953,46	— 2,12

Ameisensäure und Isobuttersäure.

365. $\text{KCO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,981770	2946,73	2945,31	— 1,42
366. „ „	0,981785		2945,36	— 1,37
367. $\text{NaCO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,983723	2952,47	2951,17	— 1,30
368. „ „	0,983727		2951,18	— 1,29
369. $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	0,992085	2977,60	2976,25	— 1,35
370. „ „	0,992078		2976,23	— 1,37

Buttersäure und Essigsäure.

371. $\text{KC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,981862	2944,48	2945,59	+ 1,11
372. $\text{NaC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,983765	2950,30	2951,30	+ 1,00
373. $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,992168	2975,62	2976,50	+ 0,88

Isobuttersäure und Essigsäure.

374. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,981837	2944,02	2945,51	+ 1,49
375. $\text{NaC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,983751	2949,81	2951,25	+ 1,34
376. $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	0,992131	2975,22	2976,39	+ 1,17

Glycolsäure und Ameisensäure.

377. $\text{KC}_2\text{O}_3\text{H}_3 + \text{HCO}_2\text{H}$	0,967980	2902,77	2903,94	+ 1,17
378. „ „	0,967953		2903,86	+ 1,09
379. $\text{NaC}_2\text{O}_3\text{H}_3 + \text{HCO}_2\text{H}$	0,969907	2908,64	2909,72	+ 1,10
380. „ „	0,969895		2909,69	+ 1,05
381. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_3\text{H}_3 + \text{HCO}_2\text{H}$	0,978189	2933,43	2934,57	+ 1,14
382. „ „	0,978203		2934,61	+ 1,18

Bernsteinsäure und Ameisensäure.

383. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,977257	5857,75	5863,54	+ 5,89
384. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,979216	5869,09	5875,30	+ 6,21
385. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,987551	5919,49	5925,31	+ 5,82

Apfelsäure und Ameisensäure.

386. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,974759	5843,52	5848,55	+ 5,03
387. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,976686	5855,20	5860,12	+ 4,92
388. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,984982	5904,94	5909,89	+ 4,95

Weinsäure und Ameisensäure.

389. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	0,974134	5841,74	5844,80	+ 3,06
--	----------	---------	---------	--------

II. Optisch-chemische Bestimmungen.

Im Jahre 1863 veröffentlichten Dale und Gladstone¹⁾, später Landolt²⁾ und Wüllner³⁾ Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den Brechungscoefficienten und den Dichten von Flüssigkeiten und gelangten sämmtlich zu dem Ergebniss, dass die Function $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ sei, dass somit der um Eins verminderte Brechungscoefficient sich der Dichte proportional ändere. Die Constanz von $\frac{n-1}{d}$ ist zwar keine absolute, wie aus Landolt's und Wüllner's Bestimmungen hervorgeht, sie findet aber doch so angenähert statt, dass sich zwischen den Volumänderungen und den Aenderungen der Brechungscoefficienten wässriger Lösungen durch chemische Vorgänge eine weitgehende Analogie erwarten liess. Es war somit Aussicht vorhanden eine weitere Methode quantitativer physikalischer Analyse zu gewinnen und die Resultate volumchemischer Bestimmungen einer erwünschten Controle zu unterwerfen.

Ich nehme gleich voraus, dass die erwartete Analogie wirklich vorhanden ist, und dies ist mein Grund, die Ergebnisse meiner optischen Versuche gleichzeitig mit den volumchemischen zu veröffentlichen.

Die Bestimmung der Brechungscoefficienten geschah vermittelst eines Spectrometers aus der Meyerstein'schen Werkstatt, welches 10 Secunden ablesen liess. Es hatte dieselben Dimensionen, wie die Apparate, mit denen Landolt und Wüllner arbeiteten, und ich kann deshalb in Bezug auf die Technik ganz auf die oben citirten Arbeiten der beiden Forscher hinweisen, von denen namentlich der letztere dieselbe sehr eingehend erörtert. Ich wick von ihnen nur darin ab, dass ich, um der Unver-

1) Philos. Transact. 1863, S. 317.

2) Landolt, Pogg. Ann. 123, 595 (1864).

3) Pogg. Ann. 133, 1 (1868).

änderlichkeit des brechenden Winkels sicher zu sein, die planparallelen Gläser des Hohlprismas mittelst Canada-balsam an den Prismenkörper kittete, und dass ich als Lichtquelle glühenden Natriumdampf (eine Kochsalzperle in einer Alkoholflamme) benutzte. Meine Normaltemperatur war 20° .

Was die Fehlergrenze für die Bestimmungen des Brechungscoefficienten anlangt, so kann ich hierüber ebenfalls auf Wüllner verweisen. Da ich die Einstellungen stets mehrmals wiederholte, so konnte ich $\pm 5''$ als höchsten Ablesungsfehler ansehen, der im Brechungscoefficienten etwas mehr als ± 2 in der fünften Decimale ausmacht. Die Fehler in der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösungen mag ebensoviel betragen; ± 4 bis 5 in der fünften Decimale sind somit als Grenze der Genauigkeit anzusehen. Dies wird bestätigt durch eine Reihe von Brechungscoefficienten des destillirten Wassers, die ich, um eine Controle für etwaige Aenderungen des Apparats zu haben, von Zeit zu Zeit während der Arbeit bestimmte. Ich erhielt folgende Zahlen für Natriumlicht und $+ 20^{\circ}$.

1,332951	— 17
1,332969	+ 1
1,332960	— 8
1,332994	+ 26
1,332961	— 7
1,332957	— 11
1,332987	+ 19
<hr/>	
1,332968	

Zur Zeit, als ich die volumchemischen Bestimmungen ausführte, stand mir das Spectrometer nicht zur Verfügung. Ich habe also nicht mit denselben Flüssigkeiten arbeiten können und entschloss mich deshalb, um für die mühsame Wägung die bequemere Messung der Flüssigkeitsmengen eintreten lassen zu können, die Lösungen nicht dem Gewichte, sondern dem Volumen nach äquivalent zu machen. Man erlangt hierbei neben der Bequemlichkeit noch einen theoretischen Vortheil.

Es müssen nämlich bei der Berechnung der Aende-

rungen, um die es sich hier handelt, Brechungscoefficienten addirt und multiplicirt werden. Solange man dieselben als Verhältniss der Sinus des Einfall- und Brechungswinkels, oder auch als Verhältniss der Lichtgeschwindigkeit auffasst, hat ein solches Verfahren keinen Sinn. Betrachtet man dagegen den Brechungscoefficienten als den numerischen Werth der Zeit, welche der Lichtstrahl zum Durcheilen gleicher Strecken im leeren Raum (resp. in der Luft) und im untersuchten Mittel braucht, so giebt es einen verständlichen Sinn, wenn man die Zeiten addirt, welche der Lichtstrahl braucht, um z. B. nacheinander die getrennten Lösungen von Säure und Basis zu durcheilen und mit der Zeit vergleicht, welche erforderlich ist, wenn Säure und Basis nicht mehr räumlich getrennt, sondern chemisch verbunden sich ihm in den Weg stellen.

Diese Betrachtungsweise, welche sich um den Gang des Lichts durch gleiche Strecken dreht, erfordert aber die Volumäquivalenz der Lösungen. Gewichtsäquivalente Lösungen, wie bei meinen volumchemischen Versuchen wären anzuwenden, wenn nicht die Brechungscoefficienten, sondern ihre Reciproken, also nicht die Zeiten, in welchen das Licht gleiche Strecken, sondern die Strecken, welche es in gleichen Zeiten zurücklegt, die Grundlage der Rechnung bilden. Beide Rechnungsweisen werden übrigens bei der Kleinheit der Unterschiede, um die es sich hier handelt, kaum verschiedene Resultate ergeben.

Die nachfolgenden Tabellen entsprechen vollständig denen der vorigen Abtheilung. Um unnütze Nullen zu vermeiden, habe ich sämtliche Brechungscoefficienten mit 100000 multiplicirt.

1. Kali	134357,0
2. Natron	134363,9
3. Ammoniak	133382,8

A. Einbasische Säuren.

1. Salpetersäure, HNO_3

4. HNO_3	134076,0		
5. $\text{HKO} + \text{HNO}_3$	133763,1	266433	267536 — 897
6. $\text{HNaO} + \text{HNO}_3$	133776,2	268440	267552 — 888

7. $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	133798,8	267459	267598	+ 139
8. $\text{KNO}_3 + 2\text{HNO}_3$	133921,2	535688	535685	— 3
9. $\text{NaNO}_3 + 2\text{HNO}_3$	133925,4	535704	535702	— 2
10. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_3$	133936,9	535750	535748	— 2

2. Chlorwasserstoffsäure, H Cl.

11. HCl 134125,5

12. $\text{HKO} + \text{HCl}$	133800,4	268483	267601	— 882
13. $\text{HNaO} + \text{HCl}$	133804,9	268489	267610	— 879
14. $\text{NH}_3 + \text{HCl}$	133828,3	267508	267657	+ 148
15. $\text{KCl} + 2\text{HCl}$	133965,0	535852	535860	+ 8
16. $\text{NaCl} + 2\text{HCl}$	133968,0	535861	535872	+ 11
17. $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl}$	133977,0	535908	535908	0

3. Bronwasserstoffsäure, H Br.

13. HBr 134499,8

19. $\text{HKO} + \text{HBr}$	133970,4	268857	267941	— 916
20. $\text{HNaO} + \text{HBr}$	133978,4	268864	267957	— 907
21. $\text{NH}_3 + \text{HBr}$	133999,7	267883	267999	+ 117
22. $\text{KBr} + 2\text{HBr}$	134235,0	536940	536940	0
23. $\text{NaBr} + 2\text{HBr}$	134241,6	536956	536966	+ 10
24. $\text{NH}_4\text{Br} + 2\text{HBr}$	134253,2	536999	537013	+ 14

4. Jodwasserstoffsäure, H J.

25. HJ 135344,4

26. $\text{HKO} + \text{HJ}$	134381,5	269701	268763	— 938
27. $\text{HNaO} + \text{HJ}$	134392,5	269708	268785	— 923
28. $\text{NH}_3 + \text{HJ}$	134413,7	268727	268827	+ 100
29. $\text{KJ} + 2\text{HJ}$	134860,8	539452	539443	— 9
30. $\text{NaJ} + 2\text{HJ}$	134865,8	539474	539463	— 11
31. $\text{NH}_4\text{J} + 2\text{HJ}$	134877,5	539516	539510	— 6

5. Ameisensäure, H CO₂ H.

32. HCO₂H 133570,2

33. $\text{HKO} + \text{HCO}_2\text{H}$	133721,6	267927	267443	— 484
34. $\text{HNaO} + \text{HCO}_2\text{H}$	133728,2	267934	267456	— 478
35. $\text{NH}_3 + \text{HCO}_2\text{H}$	133744,4	266953	267489	+ 536
36. $\text{KCO}_2\text{H} + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133645,1	534584	534580	— 3
37. $\text{NaCO}_2\text{H} + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133648,7	533597	534595	— 2
38. $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133654,7	534629	534619	— 10

6. Essigsäure, H C₂ O₂ H₃.

39. HC₂O₂H₃ 133749,5

40. $\text{HKO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	133872,2	268106	267744	— 362
41. $\text{HNaO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	133879,5	268113	267759	— 354
42. $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	133889,0	267132	267778	+ 646

43. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	133833,5	401494	401501	+	7
44. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	133836,6	401501	401510	+	9
45. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_3$	133843,6	401528	401537	+	9

7. Monochloressigsäure, $\text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$.

43. $\text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$ 134240,1

47. $\text{HKO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134086,2	258597	268172	—	425
48. $\text{HNaO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134096,2	268604	268192	—	412
49. $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134113,1	267623	268226	+	603
50. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134135,3	402413	402406	—	7
51. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134141,7	402433	402425	—	7
52. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134154,1	402466	402462	—	4

8. Dichloressigsäure, $\text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$.

53. $\text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$ 134705,9

54. $\text{HKO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134255,0	269063	268511	—	552
55. $\text{HNaO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134262,8	269070	268526	—	544
56. $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134281,1	268089	268562	+	473
57. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134387,7	403217	403163	—	54
58. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134395,2	403232	403186	—	46
59. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134405,9	403268	403218	—	50

9. Trichloressigsäure, $\text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$.

60. $\text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ 135263,6

61. $\text{HKO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	134423,1	269621	268846	—	774
62. $\text{HNaO} + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	134426,7	269628	268853	—	774
63. $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	134440,0	268646	268911	+	264
64. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	134705,9	404110	404118	+	8
65. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	134707,4	404117	404122	—	5
66. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$	134723,3	404174	404179	+	5

10. Propionsäure, $\text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$.

67. $\text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$ 133990,9

68. $\text{HKO} + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	134015,1	268348	268030	—	318
69. $\text{HNaO} + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	134024,7	268355	268049	—	306
70. $\text{NH}_3 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	134036,4	267374	268073	+	699
71. $\text{KC}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	134010,7	402021	402032	+	11
72. $\text{NaC}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	134017,3	402040	402052	+	12
73. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_2\text{H}_5$	134026,1	402064	402078	+	14

11. Buttersäure, $\text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$.

74. $\text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$ 134143,4

75. $\text{HKO} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134110,4	268500	268221	—	279
76. $\text{HNaO} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134119,2	268507	268233	—	269
77. $\text{NH}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134128,0	267526	268256	+	730

78. $\text{KC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134127,2	402364	402382	+ 17
79. $\text{NaC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134131,0	402382	402393	+ 11
80. $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134140,5	402399	402421	+ 22

12. Isobuttersäure. $\text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$.

81. $\text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$ 1340962				
81a. $\text{HKO} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134099,4	268453	268199	— 254
82. $\text{HNaO} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134106,0	258460	268212	— 248
83. $\text{NH}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134118,4	267479	268237	+ 758
84. $\text{KC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134102,7	402295	402308	+ 13
85. $\text{NaC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134105,3	402308	402316	+ 8
86. $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	134115,2	402333	402346	+ 13

13. Milchsäure. $\text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$.

87. $\text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$ 134232,0				
88. $\text{HKO} + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	134117,8	268589	268236	— 353
89. $\text{HNaO} + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	134125,8	268596	268252	— 344
90. $\text{NH}_3 + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	134138,0	267615	268276	+ 661
91. $\text{KC}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	134150,7	402468	402452	— 16
92. $\text{NaC}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	134158,3	402484	402475	— 9
93. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HC}_3\text{O}_3\text{H}_5$	134168,3	402508	402505	— 4

B. Zweibasische Säuren.

14. Schwefelsäure. H_2SO_4 .

94. H_2SO_4 133872,5 267745				
95. $2\text{HKO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	133822,5	536459	535290	— 1169
96. $2\text{HNaO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	133832,0	536473	535323	— 1145
97. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	133854,8	534511	535419	+ 908

15. Chromsäure. CrO_3 .

98. CrO_3 134586,2 269172				
99. $2\text{HKO} + \text{CrO}_3$	134313,4	537886	537254	— 632
100. $2\text{HNaO} + \text{CrO}_3$	134328,5	537900	537314	— 586
101. $2\text{NH}_3 + \text{CrO}_3$	134341,1	535938	537364	+ 1426
102. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$	134200,6	806426	805204	— 1222
103. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CrO}_3$	134297,9	1075598	1074333	— 1215
104. $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$	134212,3	806486	805274	— 1212
105. $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CrO}_3$	134304,1	1075659	1074433	— 1226
106. $\text{N}_2\text{H}_3\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$	134223,3	806537	805340	— 1197
107. $\text{N}_2\text{H}_3\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$	134310,7	1075709	1074486	— 1223

16. Selenige Säure. H_2SeO_3 .

108. H_2SeO_3 133965,3 267931				
109. $2\text{HKO} + \text{H}_2\text{SeO}_3$	134043,0	536645	536172	— 473
110. $2\text{HNaO} + \text{H}_2\text{SeO}_3$	134045,9	536658	536183	— 475

111. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	134013,7	534696	536055	+ 1359
112. $\text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	133989,5	804103	803637	— 466
113. $\text{K}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SeO}_3$	133948,4	1072033	1071587	— 446
114. $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	133942,7	804114	803656	— 458
115. $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SeO}_3$	133950,6	1072045	1071605	— 440
116. $\text{N}_2\text{H}_8\text{SeO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SeO}_3$	134013,1	589641	589658	+ 17
117. $\text{N}_2\text{H}_8\text{SeO}_3 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{SeO}_3$	133988,8	643227	643146	— 81
118. $\text{N}_2\text{H}_8\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	133956,5	803985	803739	— 246
119. $\text{N}_2\text{H}_8\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SeO}_3$	133954,9	1071914	1071639	— 275

17. Oxalsäure. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

120. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	133811,1	267622		
121. $2\text{HKO} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	133865,4	536336	535462	— 874
122. $2\text{HNaO} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	133873,5	536350	535491	— 856
123. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	133823,0	534388	534532	+ 1144
124. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	133791,3	803154	802748	— 406

18. Bernsteinsäure. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$.

125. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133941,1	267682		
126. $2\text{HKO} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133989,4	536596	535958	— 638
127. $2\text{HNaO} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133991,0	536610	535964	— 646
128. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	134007,8	534648	536031	— 1333
129. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133965,2	803840	803791	— 49
130. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133960,0	1071722	1071680	— 42
131. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133967,6	803846	803806	— 40
132. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133960,9	1071728	1071688	— 40
133. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133978,3	803913	803870	— 43
134. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	133968,9	1071796	1071751	— 45

19. Aepfelsäure. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$.

135. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	1340891	268178		
136. $2\text{HKO} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134043,3	536893	536173	— 720
137. $2\text{HNaO} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134052,5	536906	536210	— 696
138. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134073,1	534944	536292	+ 1348
139. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134049,6	804351	804298	— 53
140. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134059,4	1072530	1072475	— 55
141. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134053,3	804388	804320	— 68
142. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	134061,3	1072566	1072490	— 78
143. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$	134070,5	804471	804421	— 50
144. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4$	135074,5	1072649	1072596	— 53

20. Weinsäure. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$.

145. $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	134229,0	268458		
146. $2\text{HKO} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	134086,1	537172	536344	— 828
147. $2\text{HNaO} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	134090,9	537186	536364	— 822

148. $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	134114,8	535224	536459	+1275
149. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	134128,7	804822	804772	— 50
150. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	134146,4	1073280	1073171	— 109

C. Dreibasische Säuren.

21. Citronensäure. $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$.

151. $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134120,0	402360		
152. $3\text{HKO} + \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134063,6	805431	804442	— 1019
153. $3\text{HNaO} + \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134064,3	805452	804386	— 1066
154. $3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134095,0	802508	804570	+ 2062
155. $\text{K}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134058,5	1072652	1072468	— 184
156. $\text{K}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134066,7	1340891	1340667	— 224
157. $\text{K}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + 2\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134071,9	1509132	1508863	— 269
158. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134058,4	1072626	1072467	— 159
159. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134067,2	1340866	1340672	— 194
160. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + 2\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134074,2	1509106	1508890	— 216
161. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134076,8	1072810	1072614	— 196
162. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134082,8	1341050	1340828	— 222
163. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + 2\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	134086,2	1509290	1509036	— 254

22. Phosphorsäure. H_3PO_4 .

164. H_3PO_4	133635,6	400907		
165. $3\text{HKO} + \text{H}_3\text{PO}_4$	1339931	803978	803959	— 19
166. $3\text{HNaO} + \text{H}_3\text{PO}_4$	1339931	803959	803959	— 40
167. $3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	1336951	801055	802171	+ 1116
168. $\text{K}_3\text{PO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	1338941	1071230	1071153	— 77
169. $\text{K}_3\text{PO}_4 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	1338244	1338501	1338244	— 257
170. $\text{K}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	1337796	1605772	1605355	— 417
171. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	1338940	1071230	1071152	— 78
172. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	1338256	1338501	1338259	— 242
173. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	1337848	1605772	1605418	— 354
174. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{PO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	1337723	1069442	1070178	+ 736
175. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{PO}_4 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	1338060	1336713	1338060	+ 1347
176. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	1337818	1503984	1505382	+ 1398

23. Arseniksäure. H_3AsO_4 .

177. H_3AsO_4	1337018	401105		
178. $3\text{HKO} + \text{H}_3\text{AsO}_4$	134000,4	804176	804002	— 174
179. $3\text{HNaO} + \text{H}_3\text{AsO}_4$	134001,9	804197	804011	— 186
180. $3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4$	133308,2	801254	802849	+ 1595
181. $\text{K}_3\text{AsO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	133872,7	1071406	1070982	— 424
182. $\text{K}_3\text{AsO}_4 + \frac{4}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	133800,9	1338808	1338009	— 799
183. $\text{K}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	133764,9	1606213	1605179	— 1034
184. $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	133877,0	1071415	1071016	— 399

185. $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	133808,7	1338818	1338087	— 731
186. $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	133769,3	1606222	1605232	— 990
187. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{AsO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	133863,4	1070253	1070947	+ 694
188. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{AsO}_4 + \frac{1}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	133812,6	1337656	1338126	+ 470
189. $\text{N}_3\text{H}_{12}\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	133774,7	1605060	1605294	+ 234

D. Relative Affinitäten.

Dichloressigsäure und Salpetersäure.

190. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl} + \text{HNO}_3$	134098,0	402587	402294	— 293
191. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HNO}_3$	134100,9	402602	402303	— 299
192. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HNO}_3$	134119,8	402638	402359	— 279

Dichloressigsäure und Salzsäure.

193. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HCl}$	134119,8	402636	402359	— 287
194. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HCl}$	134130,5	402651	402391	— 260
195. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{HCl}_2 + \text{HCl}$	134143,4	402688	402430	— 258

Trichloressigsäure und Monochloressigsäure.

196. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134374,1	403086	403122	+ 36
197. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134375,5	403094	403127	+ 33
198. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_3 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}$	134396,3	403151	403189	+ 38

Buttersäure und Ameisensäure.

199. $\text{KC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HCO}_2\text{H}$	133883,2	401791	401650	— 141
200. $\text{Na}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HCO}_2\text{H}$	133885,3	401809	401656	— 153
201. $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HCO}_2\text{H}$	133892,7	401826	401678	— 148

Isobuttersäure und Ameisensäure.

202. $\text{KC}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HCO}_2\text{H}$	133867,7	401769	401603	— 166
203. $\text{Na}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HCO}_2\text{H}$	33871,4	401782	401614	— 168
204. $\text{NH}_4\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_7 + \text{HCO}_2\text{H}$	133882,4	401807	401647	— 160

Ameisensäure und Isobuttersäure.

205. $\text{KCO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133868,5	401539	401605	+ 66
206. $\text{NaCO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133872,4	401553	401617	+ 64
207. $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133880,2	401585	401641	+ 56

Für die folgenden Versuche ist eine Ameisensäure mit dem Brechungscoefficienten

$$\text{HCO}_2\text{H} = 133574,6$$

verwendet werden.

Propionsäure und Ameisensäure.

208. $\text{KC}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HCO}_2\text{H}$	133927,3	401605	401482	— 123
209. $\text{Na}_3\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HCO}_2\text{H}$	133931,0	401624	401493	— 131
210. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_5 + \text{HCO}_2\text{H}$	133841,0	401647	401523	— 124

Milchsäure und Ameisensäure.

211. $\text{KC}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HCO}_2\text{H}$	133909,2	401810	401728	- 82
212. $\text{NaC}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HCO}_2\text{H}$	133911,8	401826	401735	- 91
213. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HCO}_2\text{H}$	133928,6	401851	400786	- 75

Essigsäure und Buttersäure.

214. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133977,2	401888	401932	+ 44
215. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133985,1	401902	401955	+ 53
216. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133987,3	401921	401962	+ 41

Essigsäure und Isobuttersäure.

217. $\text{KC}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133961,8	401840	401895	+ 46
218. $\text{NaC}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133970,8	401855	401912	+ 57
219. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{HC}_4\text{O}_2\text{H}_7$	133978,7	401874	401936	+ 62

Milchsäure und Dichloressigsäure.

220. $\text{KC}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134246,1	402041	402738	- 203
221. $\text{NaC}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134251,3	402058	402754	- 204
222. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5 + \text{HC}_2\text{O}_2\text{HCl}_2$	134265,0	402082	402795	- 187

Bernsteinsäure und Ameisensäure.

223. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133811,9	803106	802872	- 234
224. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133815,2	803114	802892	- 222
225. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133825,9	803180	802956	- 224

Äpfelsäure und Ameisensäure.

226. $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133858,9	803322	803153	- 169
227. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133863,3	803360	803180	- 180
228. $\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133875,0	803442	803250	- 192

Weinsäure und Ameisensäure.

229. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 + 2\text{HCO}_2\text{H}$	133903,6	803513	803422	- 91
--	----------	--------	--------	------

III. Resultate.

Als erste und am meisten in die Augen springende Thatsache ergibt sich beim Ueberblick der gewonnenen Zahlen, dass der Voraussetzung entsprechend die Volumänderungen und die Aenderungen des Brechungscoefficienten vollständig analog (mit umgekehrtem Vorzeichen) verlaufen. Eine vollständige Proportionalität der entsprechenden Werthe findet indessen nicht statt. Es weist dieses darauf hin, dass die Constanz des specifischen Brechungsvermögens keine vollkommene ist, insbesondere wo es sich um chemische Aenderungen handelt, eine That-

sache, die sich auch aus Landolt's Arbeiten ergibt. Die Analogie bei den Zahlenreihen ist bei alledem so vollständig, dass die aus den gefundenen Volumänderungen zu ziehenden Schlüsse unter Berücksichtigung des Zeichens unmittelbar für die optischen Erscheinungen gelten. Beim Vergleich der Zahlenwerthe ist indessen die Fehlergrenze zu berücksichtigen, die bei den optischen Versuchen etwa fünfmal weiter ist, als bei den volumchemischen. Diese Ueberlegenheit der älteren Methode ist keine principielle; Versuche, die ich begonnen habe, die Bestimmung der Brechungscoefficienten genauer und bequemer zu machen, lassen mich bereits hoffen, die optische Methode auf den Grad der Genauigkeit der volumchemischen bringen zu können, und dann ist sie wiederum durch die fast zehnmal geringere Substanzmenge, die sie erfordert, der anderen überlegen.

Um bei der nachfolgenden Discussion der erhaltenen Zahlen nicht immer wieder die volumchemischen und die optisch-chemischen besonders benennen zu müssen, schliesse ich alle Zahlen, die sich auf optische Versuche beziehen, in eckige Klammern [].

Ich gebe zunächst eine Tabelle über die bei der Neutralisation einbasischer Säuren erhaltenen Resultate.

Tab. I. Neutralisation einbasischer Säuren.

	Kali.	• Natron.	Ammoniak.
Salpetersäure	+ 20,046 [—897]	+ 19,770 [—888]	— 6,441 [+139]
Salzsäure	+ 19,521 [—882]	+ 19,238 [—879]	— 6,572 [+148]
Bromwasserstoffsäure	+ 19,626 [—916]	+ 19,336 [—907]	— 6,565 [+117]
Jodwasserstoffsäure	+ 19,799 [—938]	+ 19,535 [—923]	— 6,442 [+100]
Ameisensäure	+ 12,361 [—484]	+ 12,153 [—478]	— 13,593 [+536]
Essigsäure	+ 9,522 [—363]	+ 9,287 [—354]	— 16,261 [+646]
Monochloressigsäure	+ 10,855 [—425]	+ 10,628 [—412]	— 15,087 [+603]
Dichloressigsäure	+ 12,946 [—552]	+ 12,702 [—544]	— 12,975 [+473]
Trichloressigsäure	+ 17,857 [—774]	+ 17,067 [—774]	— 8,665 [+264]
Propionsäure	+ 7,830 [—318]	+ 7,679 [—306]	— 17,822 [+699]
Buttersäure	+ 6,934 [—279]	+ 6,844 [—269]	— 18,633 [+730]
Isobuttersäure	+ 6,801 [—254]	+ 6,174 [—246]	— 19,270 [+758]
Glycolsäure	+ 9,616 —	+ 9,517 —	— 16,496 —
Milchsäure	+ 8,267 [—353]	+ 8,133 [—344]	— 17,739 [+661]

Die untersuchten Säuren zerfallen auf den ersten Blick in zwei gut unterschiedene Gruppen, die anorganischen und die organischen Säuren. Die der ersten Gruppe zeigen nämlich beim Kali und Natron etwa doppelt so grosse, beim Ammoniak etwa dreimal so kleine Werthe, wie die bei der zweiten. Indessen wird durch die Chlorsubstitutionsprodukte der Essigsäure ein Uebergang zwischen beiden hergestellt und vorläufige Versuche haben mich gelehrt, dass auch die Aetherschwefelsäuren Werthe ergeben, welche denen der Salz- und Salpetersäure nahe kommen. Für Reihen analoger Säuren finden stetig auf- oder absteigende Werthe statt. So nehmen dieselben zu in der Reihe HCl, HBr, HI, in der Reihe $C_3H_4O_2$, $C_2H_3ClO_2$, $C_2H_2Cl_2O_2$, $C_2HCl_3O_2$, in der Reihe $C_2H_4O_2$, $C_2H_4O_3$ und $C_3H_6O_2$, $C_3H_6O_3$, sie nehmen ab in der Reihe CH_2O_2 , $C_3H_4O_2$, $C_3H_6O_2$, $C_4H_8O_2$ und $C_2H_4O_3$, $C_3H_6O_3$.

Vergleicht man die Werthe, welche dieselbe Säure mit verschiedenen Basen ergiebt, so findet man sie für Kali und Natron stets positiv [negativ], für Ammoniak stets negativ [positiv]; die ersteren sind nahezu gleich, nur zeigt das Natron durchgängig kleinere Zahlen. Die Differenzen der zu derselben Säure und ver-

Tab. II. Differenzen in Bezug auf die Säure.

	Kali-Ammoniak.		Natron-Ammoniak.		Kali-Natron.	
Salpetersäure	26,487	[1036]	26,211	[1027]	0,276	[9]
Salzsäure	26,093	[1030]	25,810	[1027]	0,283	[3]
Bromwasserstoffsäure	26,191	[1033]	25,901	[1024]	0,290	[9]
Jodwasserstoffsäure	26,241	[1038]	25,977	[1023]	0,264	[15]
Ameisensäure	25,954	[1020]	25,746	[1014]	0,202	[7]
Essigsäure	25,783	[1009]	25,548	[1000]	0,235	[9]
Monocholessigsäure	25,942	[1023]	25,715	[1015]	0,227	[13]
Dichlolessigsäure	25,921	[1025]	25,677	[1017]	0,244	[8]
Trichlolessigsäure	26,022	[1033]	25,732	[1038]	0,290	[0]
Propionsäure	25,652	[1017]	25,501	[1005]	0,151	[12]
Buttersäure	25,617	[1009]	25,477	[999]	0,140	[10]
Isobuttersäure	25,572	[1012]	25,444	[1006]	0,137	[6]
Glycolsäure	26,112	—	26,013	—	0,099	—
Milchsäure	26,006	[1014]	25,872	[1005]	0,134	[9]

schiedenen Basen gehörigen Zahlen sind von Säure zu Säure nahezu constant, wie die vorstehende Tabelle ausweist.

Bei den optischen Versuchen ist noch die hiermit im Zusammenhang stehende merkwürdige Thatsache hervorzuheben, dass die Brechungscoefficienten äquivalenter Kalinatron- und Ammoniaksalzlösungen fast gleich sind. Die Abweichungen finden regelmässig in dem Sinne statt, dass die Natronsalze grössere Brechungscoefficienten zeigen, als die Kalisalze, und die Ammoniaksalze grössere als beide. (Vgl. S. 19—22), sie gehen also unerwarteter Weise umgekehrt wie die Atomgewichte, d. h. umgekehrt wie die absoluten Gewichte in gleichen Volumen gelösten Substanz.

Ebenso wie die zu einer Säure und verschiedenen Basen gehörigen Zahlen nahezu constante Differenzen von Säure zu Säure zeigen, ergeben sich solche auch bei Betrachtung derselben Basis und verschiedener Säuren. Ich stelle die Differenzen gegen den kleinsten beobachteten Werth, den für Isobuttersäure, zusammen.

Tab. III. Differenzen in Bezug auf die Basis.

	Kali.		Natron.		Ammoniak.	
Salpetersäure	13,735	[643]	13,696	[640]	12,829	[619]
Salzsäure	13,220	[628]	13,064	[631]	12,769	[610]
Bromwasserstoffsäure	13,325	[662]	13,162	[659]	12,705	[641]
Jodwasserstoffsäure	13,498	[684]	13,361	[675]	12,828	[658]
Ameisensäure	6,060	[230]	6,019	[230]	5,677	[222]
Essigsäure	3,221	[109]	3,113	[106]	3,009	[112]
Monochloressigsäure	4,554	[171]	4,454	[164]	4,183	[155]
Dichloressigsäure	6,645	[198]	6,528	[196]	6,295	[185]
Trichloressigsäure	13,056	[520]	12,893	[526]	10,605	[494]
Propionsäure	1,529	[64]	1,505	[58]	1,448	[59]
Buttersäure	0,683	[25]	0,670	[21]	0,637	[25]
Isobuttersäure	0,000	[00]	0,000	[00]	0,000	[00]
Glycolsäure	3,315	—	3,343	—	2,774	—
Milchsäure	1,966	[99]	1,959	[96]	1,531	[81]

Wie in der Tab. II die zu einer Basis gehörigen Verticalcolumnen nahezu constant waren, sind es hier die zu

einer Säure gehörigen Horizontalcolumnen. Die Abweichungen von der vollständigen Gleichheit erscheinen hier etwas beträchtlicher und zeigen sich darin denen der Tab. II analog, dass dort die schwächere Säure, hier die schwächere Basis meist den kleineren Werth aufweist. Wir werden später Gelegenheit haben, hierauf näher einzugehen.

Vernachlässigen wir einstweilen diese kleinen Unterschiede, so können wir sagen, dass in der Tab. I die Differenzen entsprechender Glieder sowohl der horizontalen wie der verticalen Reihen constant sind. In dieser Thatsache ist die Begründung des von Valson aufgestellten Gesetzes der Moduln ¹⁾ enthalten, nach welchem man die Dichte äquivalenter Salzlösungen dadurch berechnen kann, dass man von einer Normallösung ausgehend, bestimmte Constanten sowohl für die Säure wie für die Basis zaddirt.

Es ist diese Form der constanten Horizontal- und Verticaldifferenzen in den Werthen der physikalischen Eigenschaften systematisch geordneter Verbindungen hauptsächlich auch diejenige, welche sich beinahe in allen stöchiometrischen Beziehungen wiederfindet. Kopp, der zuerst auf sie aufmerksam machte, hat derartige Regelmässigkeiten in den specifischen Volumen und den Siedepunkten der zusammengesetzten Aether u. s. w. aufgefunden. Die Erscheinung deutet auf ein allgemeines Gesetz hin, welchem die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften durch den Verbindungsvorgang zu folgen scheinen. Man erhält nämlich die besprochenen Regelmässigkeiten als unmittelbare Folge der Annahme, dass die durch den Verbindungsvorgang veranlasste Aenderung der physikalischen Eigenschaften einen constanten Werth hat für jeden Bestandtheil, der in die Verbindung tritt und also unabhängig ist von den anderen Bestandtheilen, mit denen der erste sich verbindet.

¹⁾ Compt. rend. 73, 441 (1874).

Nehmen wir ein Beispiel. Es sei eine Reihe von Säuren A, A', \dots und von Basen B, B', \dots gegeben. Verbinden sich dieselben mit einander, so entstehen Volumänderungen. Nun besagt die oben gemachte Annahme, dass diese Volumänderungen sich jedesmal aus zwei Gliedern additiv zusammensetzen, von denen das eine a, a', \dots nur von der Säure, das andere b, b', \dots nur von der Basis abhängt. Ordnet man die unter dieser Annahme erhaltenen Werthe tabellarisch, so erhält man die Form

$a + b$	$a' + b$	$a'' + b$	$a''' + b$	\dots
$a + b'$	$a' + b'$	$a'' + b'$	$a''' + b'$	\dots
$a + b''$	$a' + b''$	$a'' + b''$	$a''' + b''$	\dots
$a + b'''$	$a' + b'''$	$a'' + b'''$	$a''' + b'''$	\dots
				\dots

in welcher sowohl die horizontalen wie die verticalen Differenzen constant sind.

Es ist zu bemerken, dass selbst bei Annahme der eben gemachten Hypothese eine Bestimmung der Werthe a, a', \dots und b, b', \dots aus der Tabelle nicht möglich ist. Auch büsst dieselbe ihre charakteristische Eigenschaft nicht ein, wenn man zu jedem Gliede eine Constante c addirt.

Das besprochene Gesetz, oder viel mehr die Erscheinung, aus der dasselbe abgeleitet ist, scheint einen sehr allgemeinen Charakter zu haben. Dieselbe findet nicht nur bei den Siedepunkten, specifischen Volummen und Brechungsvermögen¹⁾ organischer Substanzen, bei den Volum- und Refractionsänderungen wässriger Salzlösungen statt, sondern auch für letztere bei den capillaren Steighöhen²⁾, dem elektrischen Leitungsvermögen³⁾, den Erniedrigungen der Gefrierpunkte⁴⁾. Auch die specifischen Wärmen fester Körper kann man hier anführen.

Was die schon mehrfach erwähnten Schwankungen der Differenzen betrifft, so wäre der aufgestellten Hypo-

1) Landolt, Pogg. Ann. 123, 595 (1864).

2) Valson, Ann. chim. phys. [4] 20, 361 (1870).

3) Kohlrausch, Ph. Carls Repertorium 13, 10 (1877).

4) Coppet, Ann. chim. phys. [4] 23, 25, (1871 und 72).

these die Annahme hinzuzufügen, dass die Werthe a, a', \dots und b, b', \dots geringe Modificationen zweiter Ordnung erleiden durch Ursachen, welche von Verbindung zu Verbindung verschieden sind. Als wesentlichste dieser Ursachen würde dann die Intensität der chemischen Verwandtschaft anzusehen sein, welche in unserem besonderen Fall, der Salzbildung in wässriger Lösung, dem zersetzenden Einfluss des Wassers ihrer Grösse entsprechend widersteht. Das Kleinerwerden der Differenzen würde dann nicht von einer Aenderung der Summanden a und b herühren, sondern davon, dass die Reaction, auf welche sie sich beziehen, gar nicht vollständig stattfindet. Wir werden in der That weiter unten bei der Phosphor- und Arsensäure Zahlen begegnen, deren starke Abweichungen ganz unzweifelhaft in der Unvollständigkeit der Reaction begründet sind.

Ich wende mich zu den Zahlen der beiden vorhergehenden Abschnitte zurück und fasse zunächst die Einwirkung der einbasischen Säuren auf ihre Neutralsalze ins Auge.

Tab. IV. Uebersättigung neutraler Salze.

	Kali.		Natron.		Ammoniak.	
Salpetersäure	—	[−3]	—	[−9]	—	[−2]
Salzsäure	—	[+8]	—	[+11]	—	[0]
Bromwasserstoffsäure	+0,06	[0]	+0,11	[+10]	+0,09	[+14]
Jodwasserstoffsäure	+0,19	[−8]	+0,20	[−11]	−0,04	[−6]
Ameisensäure	+0,04	[−3]	+0,01	[−2]	−0,09	[−10]
Essigsäure	−0,14	[+6]	−0,20	[+9]	−0,24	[+9]
Monochloressigsäure	+0,07	[−6]	+0,06	[−7]	−0,07	[−4]
Dichloressigsäure	+0,36	[−54]	+0,41	[−46]	+0,37	[−50]
Trichloressigsäure	−0,20	[+8]	−0,12	[+5]	—	[+5]
Propionsäure	−0,29	[+11]	−0,33	[+12]	−0,42	[+15]
Buttersäure	−0,38	[+17]	−0,25	[+11]	−0,52	[+22]
Isobuttersäure	−0,50	[+13]	−0,31	[+7]	−0,62	[+13]
Milchsäure	−0,10	[−15]	−0,16	[−9]	−0,20	[−4]

Die Zahlen sind durchgängig sehr klein; sie übersteigen häufig kaum die möglichen Versuchsfehler von $\pm 0,08$ und $[\pm 12]$. Das Zeichen ist wechselnd, ohne dass eine be-

sondere Regelmässigkeit zu erkennen wäre. Die ganze Erscheinung wird erst discutirt werden können, wenn die chemischen Functionen des Lösungswassers bekannt sind.

Ich gehe nun auf die Frage nach der Anwendbarkeit der volumchemischen und optisch-chemischen Methode zur Bestimmung relativer Affinitäten über. Ein Blick auf die Tab. I lehrt, dass die Neutralisation derselben Basis mit verschiedenen Säuren entsprechenden Werthe verschieden genug sind, um vielfältige Combinationen mit genügend grossen Unterschieden zu ermöglichen. Leider geben gerade die Säuren, welche die grössten Unterschiede zeigen, die anorganischen und die organischen, keine verwertbaren Resultate, weil ihre Affinitäten gar zu verschieden sind. Eine leichte Ueberlegung zeigt nämlich, dass ein Affinitätsverhältniss unter übrigens gleichen Umständen um so genauer bestimmt werden kann, je weniger es von Eins abweicht; die Affinitäten der Salzsäure und Essigsäure z. B. aber verhalten sich etwa wie 80:1. Indessen lassen sich unter den organischen Säuren genug brauchbare Combinationen gewinnen.

Ich theile in Folgendem die Berechnung meiner in dieser Beziehung angestellten und in den beiden vorhergehenden Abschnitten mitgetheilten Versuche mit, indem ich nochmals auf den bereits am Anfang gemachten Vorbehalt hinweise, und für die erlangten Resultate nur annähernde Geltung in Anspruch nehme. Bei den optischen Versuchen treten die hier besonders einflussreichen Versuchsfehler so in den Vordergrund, dass ich sie nur zum Vergleich hersetzen werde; die weiteren Schlüsse beziehen sich nur auf die volumchemischen Bestimmungen.

Aus Thomsen's¹⁾ und meinen Versuchen über die Salpeter- und Salzsäure ist hervorgegangen, dass beide Säuren fast gleich stark sind; die Salzsäure ist etwas schwächer. Setzt man die Affinität der Salpetersäure = 100, so ist die der Salzsäure = 98.

Die beiden nachfolgenden Tabellen enthalten die Re-

¹⁾ Pogg. Ann. 138, 65 (1869).

sultate, zu denen ich bei der Berechnung der Theilungsversuche gelangt bin. Es wirkte immer ein Aequivalent freier Säure auf ein Aequivalent neutralen Salzes. In der ersten Columne der Tabellen ist diejenige Säure zuerst genannt, welche vorher mit der Basis verbunden war; die folgenden Columnen enthalten die Procente der von der zweitgenannten Säure der ersten entzogenen Basis. Bei der Berechnung dieser Zahlen ist die Volumänderung, welche das Salz durch Einwirkung der freien Säure erleidet durch die Differenz der Volumänderungen bei der Neutralisation beider Säuren dividirt worden, nachdem die kleinen Correctionen wegen der Einwirkung der freien Säuren auf ihre Salze (Tab. IV) angebracht waren.

Tab. V. Theilungsverhältnisse einbasischer Säuren.
Volumchemische Bestimmungen.

	Kal.	Natron.	Ammoniak.	Mittel.
1. Dichloressigsäure : Salpetersäure	77	77	75	76
2. Dichloressigsäure : Salzsäure	74	75	79	74
3. Dichloressigsäure : Trichloressigsäure	{ 70 73	{ 71 71	{ 70 72	71
4. Dichloressigsäure : Milchsäure	8	9	11	9
5. Monochloressigsäure : Trichloressigsäure	92	92	92	92
6. Ameisensäure : Trichloressigsäure	97	96	97	97
7. Ameisensäure : Milchsäure	43	46	48	46
8. Ameisensäure : Essigsäure	25	23	23	24
9. Ameisensäure : Buttersäure	21	21	19	20
10. Ameisensäure : Isobuttersäure	19	19	18	19
11. Buttersäure : Essigsäure	54	52	53	53
12. Isobuttersäure : Essigsäure	56	51	53	53
13. Propionsäure : Ameisensäure	78	80	79	79
14. Glycolsäure : Ameisensäure	43	44	45	44

Im Allgemeinen stimmen die entsprechenden Werthe der Tabellen V und VI ziemlich gut mit einander überein. Für den Vergleich ist zu bemerken, dass entgegengesetzte Reactionen, wie Tab. VI No. 8 und 9 sich zu 100 ergänzen. Um somit z. B. Tab. VI No. 3 mit Tab. V No. 4 zu vergleichen, sind von einem der Werthe die Ergänzungen zu 100 zu nehmen.

Tab. VI. Theilungsverhältnisse einbasischer Säuren.
Optische Bestimmungen.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Mittel.
1. Dichloressigsäure : Salpetersäure	80	81	78	80
2. Dichloressigsäure : Salzsäure	80	78	71	75
3. Milchsäure : Dichloressigsäure	88	91	90	90
4. Milchsäure : Ameisensäure	59	63	55	59
5. Trichloressigsäure : Monochloressigsäure	10	9	11	10
6. Propionsäure : Ameisensäure	80	79	74	78
7. Buttersäure : Ameisensäure	73	75	79	76
8. Isobuttersäure : Ameisensäure	74	74	73	74
9. Ameisensäure : Isobuttersäure	26	26	25	26
10. Essigsäure : Buttersäure	38	50	30	39
11. Essigsäure : Isobuttersäure	31	45	44	40

In meiner mehrfach erwähnten früheren Arbeit habe ich bewiesen, dass die relative Affinität der Salpetersäure und Salzsäure von der Basis unabhängig ist. Eine gleiche Unabhängigkeit scheint auch für die anderen Säuren, soweit die Unsicherheit der Rechnungen es zu behaupten gestattet, aus den vorstehenden Tabellen hervorzugehen, denn die Unterschiede sind nicht beträchtlich und völlig ungleichmässig vertheilt. Ich habe deshalb die für Kali, Natron und Ammoniak gefundenen Zahlen in Mittelwerthe vereinigt, die ich meinen weiteren Rechnungen zu Grunde lege.

Man erhält zunächst, wenn man von Salpetersäure = 100 ausgeht

$$\text{Dichloressigsäure} = \frac{24}{76} \times 100 = 32.$$

Aus Salzsäure = 98 kommt

$$\text{Dichloressigsäure} = \frac{26}{74} \times 98 = 34,$$

$$\text{Mittel Dichloressigsäure} = 33.$$

Hieraus folgt weiter

$$\text{Trichloressigsäure} = \frac{71}{29} \times 33 = 80$$

und

$$\text{Milchsäure} = \frac{9}{91} \times 33 = 3,3.$$

Aus Trichloressigsäure = 80 folgt

$$\text{Monochloressigsäure} = \frac{8}{92} \times 80 = 7,0,$$

$$\text{Ameisensäure} = \frac{3}{97} \times 80 = 2,5.$$

Der für Ameisensäure gefundene Werth ist wegen des Missverhältnisses der concurrirrenden Affinitäten (40 : 1) sehr unsicher. Nehmen wir z. B. den noch innerhalb der Versuchsfehler liegenden Theilungswerth $\frac{5}{95}$ an, so kommt für die Affinität der Ameisensäure fast der doppelte Werth 4,0. Zu einem zuverlässigeren Werth gelangen wir von der Milchsäure aus. Wir erhielten für dieselbe 3,3, woraus sich ergibt

$$\text{Ameisensäure} = \frac{54}{46} \times 3,3 = 3,9.$$

Aus Ameisensäure = 3,9 folgt weiter

$$\text{Essigsäure} = \frac{24}{76} \times 3,9 = 1,23,$$

$$\text{Propionsäure} = \frac{21}{79} \times 3,9 = 1,04,$$

$$\text{Buttersäure} = \frac{20}{80} \times 3,9 = 0,98,$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{19}{81} \times 3,9 = 0,92,$$

$$\text{Glycolsäure} = \frac{56}{44} \times 3,9 = 5,0.$$

Von der Essigsäure = 1,23 ausgehend, erhalten wir endlich

$$\text{Buttersäure} = \frac{47}{53} \times 1,23 = 1,09,$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{47}{53} \times 1,23 = 1,09,$$

Werthe, welche stark von den oben gefundenen abweichen. Sie sind indessen unsicherer, als die oben angegebenen, und ich behalte deshalb die früheren Zahlen bei. Dass die No. 11 und 12 der Tab. V starke Fehler enthalten, wird auch durch ihre Abweichung von den entsprechenden No. 10 und 11 der Tab. VI wahr-

scheinlich gemacht. Mit Benutzung dieser Werthe erhält man nämlich

$$\text{Buttersäure} = \frac{39}{61} \times 1,23 = 0,80,$$

$$\text{Isobuttersäure} = \frac{40}{60} \times 1,23 = 0,82,$$

Zahlen, welche ebensoviel unter den erstgefundenen Werthen liegen, wie die vorstehenden darüber, so dass der Mittelwerth einige Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Stellen wir schliesslich alle gefundenen Affinitäten zusammen, so erhalten wir folgende

Affinitätstabelle.

Salpetersäure	100
Salzsäure	98
Trichloressigsäure	80
Dichloressigsäure	33
Monochloressigsäure	7,0
Glycolsäure	5,0
Ameisensäure	3,9
Milchsäure	3,3
Essigsäure	1,23
Propionsäure	1,04
Buttersäure	0,98
Isobuttersäure	0,92

Ich wiederhole nochmals, dass diese Zahlen sehr beträchtliche Unsicherheiten enthalten. Indessen glaube ich doch, dass die Reihenfolge derselben auch bei genauerer Bestimmung keine wesentliche Aenderung erfahren wird, und aus derselben allein lassen sich schon werthvolle Schlüsse ziehen.

Zunächst ist die Essigsäure mit ihren drei Substitutionsprodukten beachtenswerth. Durch den Eintritt jedes Chloratoms vergrössert sich die Affinität in beträchtlichem Maasse, ohne jedoch auch in der Trichloressigsäure die der Chlorwasserstoffsäure zu erreichen. Es erscheint auffallend, dass die Intensität der Anziehung, welche das eine Chloratom der Salzsäure auf die Basis ausübt, grösser ist, als die, welche das ohnehin schon negative Essigsäureradical

im-Verein mit drei Chloratomen leistet. Eine Vorstellung ergiebt sich indessen dafür, wenn man sich in den Chlor-essigsäuren die Chloratome so gestellt denkt, dass sie ihre Anziehung auf die Basis aus beträchtlich grösserer Entfernung ausüben, als das eine Chloratom der Salzsäure. Ich kann nicht umhin, auf die hierdurch angedeutete Begründung einer von der modernen speculativen wesentlich verschiedenen rationellen „Lagerungschemie“ mittelst vergleichender Affinitätsstudien aufmerksam zu machen.

Eine ähnliche Steigerung der Affinität wie durch Chlor wird durch den Eintritt des Sauerstoffs bewirkt. Wir haben hierfür zwei Beispiele: Essigsäure : Glycolsäure = 1,23 : 5,0 und Propionsäure : Milchsäure = 1,04 : 3,3. Unmittelbar vergleichbar sind diese Werthe mit den bei den Chloroessigsäuren sich ergebenden nicht, da dort beim Eintritt eines Chloratoms ein Atom Wasserstoff austritt, während hier das Sauerstoffatom einfach Zutritt.

Durch den Eintritt von CH_2 nimmt die Affinität stetig ab, wie aus der Reihe Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure mit den Werthen 3,9, 1,23, 1,04, 0,98, sowie aus der Reihe Glycolsäure, Milchsäure mit 5,0, 3,3 ersichtlich ist.

Hierbei muss ich auf den eigenthümlichen Parallelismus aufmerksam machen, welchen die eben geschilderten Zu- und Abnahmen der Affinität mit den Zu- und Abnahmen der Volumänderungen bei der Neutralisation zeigen, denn auch dort wachsen die Grössen mit eintretendem Cl und O und vermindern sich mit eintretendem CH_2 . Diese Uebereinstimmung ist um so seltsamer, da sie allen gewohnten Vorstellungen über grössere Contraction bei grösserer Affinität widerspricht, denn hier zeigt sich bei den Kali- und Natronsalzen die Ausdehnung grösser, bei den Ammoniaksalzen die Contraction geringer, wenn die Affinität wächst. Die Erscheinung lässt sich bis in die anorganischen Säuren verfolgen.

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ wies ich auf eine Ana-

¹⁾ Pogg. Ann. Suppl. 8, 167 (1878).

logie der Volumänderungen mit den thermochemischen Erscheinungen hin, die sich darin aussprach, dass grösseren Ausdehnungen geringere Wärmeentwicklungen entsprachen und umgekehrt. Hält man diese Analogie mit der soeben hervorgehobenen zusammen, so gelangt man zu dem paradoxen Satze, dass grössere Affinitäten geringern Wärmeentwicklungen entsprechen. Dies bestätigt sich nun zuweilen wirklich. Die grösste Neutralisationswärme unter den von Thomsen untersuchten Säuren hat die Fluorwasserstoffsäure, deren „Avidität“ er zu 0,05 der Salzsäure bestimmt¹⁾. Auch die notorisch sehr schwache Phosphorsäure hat eine beträchtlich grössere Neutralisationswärme als die Salpetersäure u. s. w.

Bemerkenswerther als diese Fälle ist das Verhalten der Fettsäuren, über deren thermochemische Beziehungen wir von Berthelot Daten²⁾ besitzen. Nach demselben ist die Neutralisationswärme mit Natron für

Ameisensäure	13,38,
Essigsäure	13,33,
Propionsäure	13,40,
Buttersäure	13,66,
Valeriansäure	13,98,

Mit Ausnahme des ersten Gliedes nehmen die Neutralisationswärmen mit dem Atomgewicht zu; die Ausdehnungen bei der Neutralisation nehmen nach meinen Bestimmungen ab und ebenso die Affinitäten. Ich kann zunächst nichts thun, als diese Thatsachen constatiren.

Zweibasische Säuren.

Die von mir untersuchten zweibasischen Säuren zeigen in ihrem volumchemischen und optischen Verhalten wenig Gemeinsames, ausser ihrem Gattungscharakter, der Bildung saurer Salze, welche ausnahmelos von einer Ausdehnung begleitet ist. Ich werde sie deshalb einzeln abhandeln.

¹⁾ Pogg. Ann. 138, 210 (1869).

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 6, 326 (1875).

1. Schwefelsäure.

Für die Schwefelsäure sind folgende Zahlen vorhanden, die ich theilweise einer früheren Abhandlung entnehme. In den Formeln bedeutet Q das einatomige basische Radical.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2\text{HQO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	+23,80 [—1170]	+22,96 [—1145]	—28,70 [+909]
$\text{Q}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	+ 4,55	+ 4,16	+ 2,77
$\text{Q}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	+ 7,09	+ 6,32	+ 5,14
$\text{Q}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	+ 9,25	+ 8,32	+ 6,78
$\text{Q}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$	+ 9,50	+ 8,98	+ 7,85
$\text{Q}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$	+10,58	+ 9,06	+ 7,93

Das Verhalten der Schwefelsäure ist in der erwähnten Abhandlung bereits zu Genüge besprochen.

2. Chromsäure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2\text{HQO} + \text{CrO}_3$	+17,72 [— 633]	+16,95 [— 586]	—33,80 [+1426]
$\text{Q}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_4$	+21,92 [—1222]	+21,82 [—1213]	+21,08 [—1197]
$\text{Q}_2\text{CrO}_4 + 2\text{CrO}_4$	+21,95 [—1215]	+21,88 [—1226]	+21,06 [—1223]

Hieraus folgt

$\text{HQO} + \text{CrO}_3$	+19,82 [— 928]	+19,39 [— 900]	— 6,36 [+ 120]
$\text{HQO} + \frac{2}{3}\text{CrO}_3$	+19,84 [— 925]	+19,42 [— 906]	— 6,37 [+ 102]

Aus den vorstehenden Zahlen geht ein sehr merkwürdiges Verhalten der Chromsäure hervor. Vom ersten bis zum zweiten Aequivalent erscheint sie als zweibasische Säure, die ein saures Salz zu bilden vermag. In Folge dessen verwandelt sich beim Ammoniak vom ersten Aequivalent ab die Contraction in Ausdehnung. Diese Wirkung setzt sich aber nicht, wie bei der Schwefelsäure continuirlich fort, sondern hört plötzlich mit dem zweiten Aequivalent auf; von dort ab ist ein weiterer Säurezusatz ohne merkliche Wirkung. Dies ist aber ganz das Verhalten der einbasischen Säuren und widerspricht allen Analogieen bei zweibasischen Säuren. Berechnet man deshalb unter der Voraussetzung, dass CrO_3 eine einbasische Säure sei, die Volumänderung für die Reaction $\text{HQO} + \text{CrO}_3$, so findet man Werthe (s. vorstehende Tabelle), die sich den für die starken einbasischen Säuren (HNO_3 , HCl , HBr , HJ)

gefundenen unmittelbar anschliessen. Auch rein chemische Gründe haben bekanntlich schon längst dahin geführt, in den rothen Salzen eine andere Säure anzunehmen, als in den gelben und man hat dieser „Dichromsäure“ die Formel $H_2Cr_2O_7$ gegeben. Dieselbe steht indessen noch in einem gewissen Widerspruch gegen die Ergebnisse meiner Versuche. Nach der Formel erscheint nämlich die Dichromsäure zweibasisch, während das volumchemische Verhalten das einer einbasischen Säure ist. Chemische Gründe, die Bibasicität anzunehmen, giebt es meines Wissens keine; der einzige Grund der Schreibweise $H_2Cr_2O_7$ liegt offenbar in den nicht halbhirbaren 7 Sauerstoffatomen.

Bei der volumchemischen Untersuchung der Chromsäure treten die eigenthümlichen Vorzüge dieser Methode sehr klar hervor. Da nämlich bei der Wirkung der Säure auf Kali und auf Ammoniak die Volumänderungen verschiedene Vorzeichen haben, während diese bei der Wirkung der Säure auf das Neutralsalz gleich sind, so muss in der Curve, welche die Volumänderung als Function der Säuremenge darstellt, stets entweder beim Kali (oder Natron) oder beim Ammoniak ein Umkehrpunkt an der Stelle vorhanden sein, wo die Bildung des sauren Salzes beginnt. Da ferner die Bildung saurer Salze stets unter Volumvergrößerung vor sich zu gehen scheint, so wird sich dieser Umkehrpunkt beim Ammoniak finden. Entwirft man die Curve für Chromsäure und Ammoniak, so geht dieselbe vom Nullpunkt ins Negative (vermuthlich gradlinig) bis die Säuremenge 1 Aeq. beträgt. Dort erhebt sie sich plötzlich (wiederum gradlinig) gegen die Abscissenaxe, ohne sie zu erreichen. Bei 2 Aeq. hat sie wiederum einen Knick; sie verläuft von dort ab parallel mit der Abscissenaxe.

Im Allgemeinen wird sich also stets eine neue Reaction bei wechselnden Mengen derselben Stoffe durch eine Richtungsänderung der Volumcurve verrathen, die Richtungsänderung ist entweder beim Kali, oder beim Ammoniak eine Umkehr.

Selenige Säure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2\text{H}_2\text{Q} + \text{H}_2\text{SeO}_3$	+13,40 [−473]	+13,30 [−475]	−32,98 [+1359]
$\text{Q}_2\text{SeO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SeO}_3$	—	—	−0,84 [+ 9]
$\text{Q}_2\text{SeO}_3 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{SeO}_3$	—	—	+ 1,09 [− 41]
$\text{Q}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$	+13,60 [−446]	+11,73 [−458]	+ 6,66 [− 246]
$\text{Q}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{SeO}_3$	+13,97 [−446]	+12,25 [−440]	+ 7,13 [− 275]

Die selenige Säure ist eine schwache Säure, deren Salze schon sehr stark vom Wasser zersetzt worden. Es geht dies daraus hervor, dass sie sich nicht, wie die vorher abgehandelten Säuren mit Lakmus titriren lässt; die Flüssigkeit wird allmählich blau und ist es vollständig, bevor noch die äquivalente Menge Basis vorhanden ist. Auch ist die Differenz der Volumänderungen bei der Neutralisation des Kalis und des Ammoniaks beträchtlich kleiner als bei der Schwefelsäure, 46 Ce gegen 52. Am klarsten aber tritt die Thatsache, dass Lösungen äquivalenter Mengen von seleniger Säure und von Alkali eine gewisse Menge freier Säure und freier Basis enthalten, bei der Volumcurve des Ammoniaks hervor, welche, wie die Tabelle ausweist, ihren Wendepunkt, der die vollständige Sättigung und die beginnende Bildung sauren Salzes anzeigt, erst zwischen dem ersten und dem zweiten Fünftel des zweiten Aequivalents Säure hat. Beiläufig bemerkt reagirt auch die letztere Flüssigkeit noch alkalisch. Dass ich angesichts dieses Verhaltens, das mich zuerst sehr überraschte, erneute Analysen meiner Lösungen anstellte, brauche ich kaum zu erwähnen.

Phosphorige Säure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2\text{H}_2\text{Q} + \text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$	+10,71	+10,58	−33,92
$\text{Q}_2\text{PO}_3\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$	—	—	+ 2,18
$\text{Q}_2\text{PO}_3\text{H} + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$	—	—	+ 4,91
$\text{Q}_2\text{PO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$	+15,14	+14,81	+12,95
$\text{Q}_2\text{PO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$	+16,24	+15,77	+14,09

Die phosphorige Säure ist stärker, als die selenige Säure. Sie mit Lakmus zu titriren will allerdings nicht gelingen, doch lässt sich noch bei 95 % der äquivalenten

Alkalimenge ein violetter, vom reinen Alkaliblau verschiedener Ton erkennen. Dem entsprechend zeigt auch schon das erste Fünftel überschüssiger Säure beim Ammoniak die von der Bildung des sauren Salzes herrührende Ausdehnung, nur ist dieselbe kleiner, als die durch das zweite Fünftel hervorgebrachte (2,18 gegen 2,73), während sie nach allen Analogieen grösser sein müsste. Die Ursache ist wieder in der beginnenden Zersetzung des Neutralsalzes durch Wasser zu suchen, die im ersten Fünftel noch einen Rest der von der Neutralisation herrührenden Contraction nachwirken lässt. Auch nähert sich die Differenz der Neutralisationszahlen für Kali und Ammoniak 49,6 der für Schwefelsäure gefundenen 52, ohne sie zu erreichen.

Oxalsäure.

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2\text{H}\text{Q}\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+19,78 [−875]	+19,49 [−856]	−32,24 [+1144]
$\text{Q}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	— —	— —	+ 9,12 [− 406]

Weitere Uebersättigungsversuche waren wegen der Unlöslichkeit der sauren Oxalate nicht ausführbar. Bemerkenswerthes findet sich nicht.

Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure.

Diese drei Säuren bilden eine Reihe, deren Glieder sich durch je ein Sauerstoffatom unterscheiden und dadurch zu Vergleichen auffordern. Ich erhielt

	Kali.	Natron.	Ammoniak.
$2\text{H}\text{Q}\text{O} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	+16,46 [−639]	+15,96 [−646]	−35,26 [+1383]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	+ 0,50 [− 49]	— [− 41]	+ 0,06 [− 43]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$	+ 0,64 [− 42]	+ 0,26 [− 42]	+ 0,10 [− 44]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4 + 2\text{H}\text{C}\text{O}_2\text{H}$	+ 5,89 [−235]	+ 6,21 [−222]	+ 5,82 [− 225]
$2\text{H}\text{Q}\text{O} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	+17,24 [−719]	+17,00 [−696]	−34,88 [−1349]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	+ 1,31 [− 53]	+ 1,43 [− 68]	+ 1,07 [− 50]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4$	+ 1,88 [− 54]	+ 2,02 [− 76]	+ 1,42 [− 53]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_4 + 2\text{H}\text{C}\text{O}_2\text{H}$	+ 5,03 [−169]	+ 4,92 [−179]	+ 4,95 [− 191]
$2\text{H}\text{Q}\text{O} + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	+18,82 [−828]	+18,48 [−822]	−33,91 [+1236]
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	—	+ 1,17 [− 50]	—
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$	—	+ 1,89 [−108]	—
$\text{Q}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}\text{C}\text{O}_2\text{H}$	—	+ 3,06 [− 91]	—

Zunächst ergibt sich, dass wie bei den einbasischen Säuren jedes eintretende Sauerstoffatom die Ausdehnung bei der Neutralisation vermehrt. Aus den Zersetzungsversuchen aber berechnet sich folgende Vertheilung der Basis.

	Kali	Natron	Ammoniak	Mittel
Bernsteinsäure	68 [63]	73 [64]	71 [64]	71 [64]
Äpfelsäure	59 [56]	58 [55]	57 [62]	58 [58]
Weinsäure	—	43 [46]	—	43 [46]

Die Affinität wird also für Ameisensäure = 3,9

Bernsteinsäure	= 1,45
Äpfelsäure	= 2,82
Weinsäure	= 5,2.

Jedes eintretende Sauerstoffatom vermehrt also die Affinität, wie es auch bei einbasischen Säuren sich ergeben hatte; der dort gefundene Parallelismus zwischen der Affinität und der Volumvergrößerung bleibt auch hier bestehen.

Dreibasische Säuren.

Citronensäure.

	Kali	Natron	Ammoniak
$3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	+ 23,82 [-1019]	+ 24,93 [-1066]	+ 55,23 [+2062]
$\text{Q}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	— [-184]	— [-158]	— [-196]
$\text{Q}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	+ 4,83 —	+ 3,85 —	+ 4,91 —
$\text{Q}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + \frac{1}{3}\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	— [-224]	— [-194]	— [-222]
$\text{Q}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + 2\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	+ 6,38 [-259]	+ 5,01 [-215]	+ 5,61 [-256]
$\text{Q}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5 + 3\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$	+ 6,64 —	+ 5,31 —	+ 6,14 —

Die Zahlen sind den bisher gefundenen ähnlich. Die Differenz zwischen Kali und Ammoniak beträgt $79\text{Cc} = 3 \times 26,3$, entspricht also den früher bei starken Säuren gefundenen Werthen. Auffallend erscheint die grössere Zahl für Natron dem Kali gegenüber, während bisher durchweg das Umgekehrte stattfand; die beiden anderen dreibasischen Säuren, welche ich untersucht habe, theilen übrigens mit der Citronensäure diese Eigenthümlichkeit. Die Uebersättigungsversuche zeigen beim Ammoniak kein

Zurückbleiben; auch lässt sich die Citronensäure ohne Schwierigkeit mit Lakmus titriren.

Phosphorsäure und Arsensäure.

	Kali	Natron	Ammoniak
$3\text{HQO} + \text{H}_3\text{PO}_4$	- 4,71 [- 19]	- 4,20 [- 40]	- 32,59 [+ 1115]
$\text{Q}_3\text{PO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	- [- 77]	- [- 78]	- [+ 737]
$\text{Q}_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	+ 0,90 —	+ 0,15 —	- 30,62 —
$\text{Q}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$	- [- 255]	- [- 242]	- [+ 1347]
$\text{Q}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	+ 5,71 [- 417]	+ 4,25 [- 355]	- 42,07 [+ 1397]
$\text{Q}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$	+ 9,81 —	+ 7,79 —	- 39,42 —
$3\text{HQO} + \text{H}_3\text{AsO}_4$	+ 0,53 [- 174]	+ 0,56 [- 189]	- 45,90 [+ 1598]
$\text{Q}_3\text{AsO}_4 + \frac{2}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	- [- 424]	- [- 399]	- [+ 695]
$\text{Q}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_3\text{AsO}_4$	+ 13,35 —	+ 12,51 —	- 17,57 —
$\text{Q}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{3}\text{H}_3\text{AsO}_4$	- [- 799]	- [- 731]	- [+ 470]
$\text{Q}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4$	+ 23,30 [- 1034]	+ 22,09 [- 991]	- 8,89 [+ 234]
$\text{Q}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_3\text{AsO}_4$	+ 23,88 —	+ 22,48 —	- 8,31 —

Bei der Betrachtung dieser Zahlen wird es vortheilhaft sein, sie alle auf eine analoge Reaction zu beziehen. In der Tabelle sind sie so gegeben, wie ich sie unmittelbar aus dem Versuch erhielt. Die erste Zahl entspricht der Wirkung freier Säure und freier Basis, die folgenden beziehen sich dagegen auf die Wirkung freier Säure, auf das Neutralsalz. Um die Umrechnung auszuführen, welche alle Zahlen auf den ersten Fall bezieht, hat man nur den Neutralisations- und die Uebersättigungswerthe zu addiren und erhält dann folgende Tabellen

$3\text{HQO} + \alpha\text{H}_3\text{PO}_4$

α	Kali	Natron	Ammoniak
1	- 4,71 [- 19]	- 4,20 [- 40]	- 32,59 [+ 1115]
$1\frac{1}{3}$	- [- 96]	- [- 118]	- [+ 1852]
2	- 3,81 —	- 4,05 —	- 63,21 —
$2\frac{1}{3}$	- [- 274]	- [- 282]	- [+ 2462]
3	+ 1,01 [- 436]	+ 0,05 [- 395]	- 74,66 [+ 2512]
4	+ 5,10 —	+ 3,59 —	- 72,01 —

$3\text{HQO} + \alpha\text{H}_3\text{AsO}_4$

α	Kali	Natron	Ammoniak
1	+ 0,53 [- 174]	+ 0,56 [- 189]	- 45,90 [+ 1598]
$1\frac{1}{3}$	- [- 598]	- [- 588]	- [+ 2293]
2	+ 13,88 —	+ 13,07 —	- 63,47 —

α	Kali	Natron	Ammoniak
2½	— [— 973]	— [— 920]	— [+2068]
3	+ 23,83 [—1208]	+ 22,65 [—1180]	— 54,79 [+1832]
4	+ 24,41 —	+ 23,04 —	— 54,21 —

Bei der Phosphorsäure hat die Kalicurve zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ einen Wendepunkt, die Ammoniakcurve zwischen $\alpha = 3$ und $\alpha = 4$. Die Kalicurve der Arsensäure zeigt zwar keinen Wendepunkt, wohl aber eine schnelle Richtungsänderung zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$; die Ammoniakcurve hat ihren Wendepunkt zwischen $\alpha = 2$ und $\alpha = 3$.

Während bei den zweibasischen Säuren nur die eine der dem Kali und dem Ammoniak zukommenden Curven einen Wendepunkt zeigte, erscheint hier ein solcher in beiden Curven an verschiedenen Stellen. Wenn auch die Daten nicht zahlreich genug sind, um das verwickelte Spiel der Affinitäten hier vollständig zu überschauen, so geht doch das Eine klar hervor, dass diese zweimalige Richtungsänderung der Bildung der drei möglichen Salze $Q_3 PO_4$, $Q_2 HPQ_4$ und $QH_3 PO_4$ entspricht. Einen klaren Einblick in diese Verhältnisse zu erlangen, wird sehr schwierig sein, da wahrscheinlich in einer gegebenen Lösung stets alle drei möglichen Salze in wechselnden Mengen anwesend sind; ich behalte mir die Erforschung dieser Probleme für eine weitere Untersuchung vor.

Thesen.

- 1) Die räumliche Lagerung der Atome in der Molekel ist bestimmbar.
- 2) Mittelwerthe aus je zwei Beobachtungen derselben Grösse kommen bei gegebener Fehlergrenze der Wahrheit um so näher, je mehr die beiden Einzelbeobachtungen von derselben sich entfernen.
- 3) W. Thomsons Theorie der elektromotorischen Kräfte, nach welcher diese gleich sind der durch den chemischen Vorgang in der Kette in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge, ist unhaltbar.
- 4) Die Dampfspannungen desselben Stoffes in festem und flüssigem Zustande sind bei gleicher Temperatur im Allgemeinen verschieden.
- 5) Die moderne (Molekular-) Theorie der Chemie steht mit den Thatsachen im Widerspruch.
- 6) Als Normalbarometerstand ist für Dorpat 749.232 Millimeter zu empfehlen.
- 7) Es giebt nur eine physikalische Constante.

