grössere zerstreuende Kraft gegenüber der negativen nicht zur Geltung bringen kann, etwa wenn dieselben zu zähe sind, tritt alsdann die Umkehrung des Lullin'schen Versuches nicht ein. In festen Körpern, wie Harz und Wallrath u. dgl., mögen sich vor der eigentlichen Durchbohrung Risse bilden, wie sie Holtz bei gewissen Kittmassen beobachtete, bei denen ebenfalls die von der positiven Electricität hervorgerufene Figur eine grössere Ausdehnung zeigte. Dann würden die an der Anode hervorgerufenen Funken ihren Anfang in solchen durch Büschel hervorgerufenen Kanälen nehmen. Jedenfalls scheint mir die Möglichkeit solcher Erklärung von vornherein nicht bestritten werden zu können.

Weiterer Vermuthungen über die Ursachen der sogenannten polaren Verschiedenheiten, insbesondere über den Einfluss der von den Electroden adsorbirten Gasschichten, will ich mich für jetzt enthalten und nur noch bemerken, dass vielleicht Versuche mit Körpern, die eine grössere Hitze als Platiniridiumdraht vertragen, noch weitere Aufschlüsse zu geben vermögen.

II. *Ueber das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen; von Svante Arrhenius.*

Ueber das Leitungsvermögen der Mischungen von Electrolyten liegt nur eine sehr beschränkte Zahl von Untersuchungen vor, nämlich die von Bouchotte¹⁾, Paalzow²⁾, Bender³⁾ und Klein.⁴⁾ Das Beobachtungsmaterial ist überhaupt all zu geringfügig, um daraus einen allgemeinen Ueber-

1) Bouchotte, Compt. rend. **62.** p. 955. 1864; Wiedemann, Electricität. **1.** p. 620.

2) Paalzow, Pogg. Ann. **136.** p. 489. 1869; Wiedemann, Electricität. **1.** p. 619.

3) Bender, Wied. Ann. **22.** p. 197. 1884.

4) Klein, Ueber das electrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen. p. 28. Inauguraldiss. Würzburg 1885.

blick über die behandelte Erscheinung gewinnen zu können. Da nun diese Frage von nicht unbedeutendem theoretischen Interesse ist, so habe ich meinerseits durch Untersuchungen von verschiedenen Körpern in Bezug auf das Leitungsvermögen ihrer Mischungen eine genügende Anzahl von Beobachtungen zu schaffen gesucht. Die Säuren habe ich zuerst studirt, weil das Leitungsvermögen der verschiedenen Säuren sehr stark wechselt, und weil bei der Mischung derselben im allgemeinen keine chemischen Processe störend einwirken. Die Concentration der untersuchten Lösungen ist ziemlich gering gewählt, weil für verdünnte Lösungen die Erscheinungen viel regelmässiger verlaufen und dadurch leichter zu übersehen sind, als bei concentrirten Lösungen. Die Versuche sind bei 25° C. nach der Kohlrausch'schen Methode, unter Anwendung eines Telephons, im chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga ausgeführt. Hierbei halte ich es für meine Pflicht, dem Vorsteher dieses Laboratoriums, Hrn. Prof. Ostwald, meinen besten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit sowohl durch Lieferung der nöthigen Materialien, als auch durch wesentliche Rathschläge hat zu Theil werden lassen.

Zum Beginne kann man sich die Frage stellen: Wenn zwei Körper gleichzeitig in demselben Lösungsmittel gelöst sind, wirkt dann das Lösungsmittel als Ganzes auf jeden der aufgelösten Körper, oder vertheilen diese das Lösungsmittel so untereinander, dass nur ein Theil desselben auf den einen Körper wirkt, und der Ueberschuss nur auf den anderen? Wenn die beiden Körper identisch sind, so muss die erste Annahme verworfen werden. Denn wenn man dieselbe beibehalten würde, so würde eine Lösung von doppeltem Gehalt doppelt so grosses Leitungsvermögen besitzen, wie eine Lösung von einfachem Gehalt. Dass die Verhältnisse nicht derart sind, mit Ausnahme grosser Verdünnungen, ist wohl bekannt. Wenn die Körper nicht identisch, sondern sehr ähnlich sind, so ist es auch a priori wahrscheinlich, dass die erste Annahme nicht stichhaltig ist. Prof. Ostwald hat auch gezeigt, dass in diesem Falle die zweite Annahme sich mit der Erfahrung vereinigen lässt. Um dies zu

zeigen, theile ich folgenden Auszug aus einem Manuscript von ihm mit.¹⁾

„Ein Versuch wurde mit Essigsäure und Buttersäure angestellt, es ergaben sich folgende moleculare Leitfähigkeiten in Quecksilbereinheiten.²⁾ Die Bezeichnungen sind die alten.

Tab. I.		Tab. II.		Tab. III.		
Essigsäure.		Buttersäure.		Butter- säure (1) u. Essig- säure (1)		
<i>v</i>	<i>M</i>	<i>v</i>	<i>M</i>	<i>v</i>	<i>M</i> (beob.)	(<i>M</i> ber.)
1	1,478	1	1,020	2	2,500	2,498
2	2,237	2	1,707	4	3,948	3,944
4	3,261	4	2,611	8	5,880	5,872
8	4,639	8	3,826	16	8,464	8,465
16	6,527	16	5,474	32	11,94	12,00
32	9,131	32	7,742	64	16,83	16,87
64	12,68	64	10,89	128	23,48	23,57
128	17,55	128	15,18	256	32,70	32,73
256	24,21	256	21,17	512	45,13	45,38
512	33,37	512	29,22	1024	62,42	62,59
1024	45,86	1024	40,18	2048	86,72	86,04

Unter *v* (in Tab. III) steht das Gesamtvolumen des Gemenges; die erste Flüssigkeit z. B. ist aus gleichen Antheilen der beiden Säuren, von denen jede auf 1 l verdünnt war, hergestellt. Die Summe der entsprechenden molecularen Leitungsfähigkeiten (aus Tab. I und Tab. II) steht unter „*M* (ber.)“. Wie man sieht, stimmen diese Zahlen aufs Genaueste mit den beobachteten Werthen. Es bindet daher jede der Säuren ihr Lösungswasser so, dass es auf die andere Säure nicht einwirken kann. Denkt man sich zwischen zwei Electroden E_1 und E_2 die beiden Säuren A_1 und A_2 zuerst getrennt und sodann vermischt, so wird durch die Vermischung die Leitungsfähigkeit nicht geändert.

Dasselbe zeigt sich, wenn man verschiedene Volume beider Säuren verwendet.“

1) Prof. Ostwald hatte, wie auch ich selbst, vor meiner Ankunft in Riga sich mit diesem Probleme beschäftigt. Inzwischen überliess er mir allein das Ausarbeiten desselben und theilte mir seine gewonnenen Erfahrungen mit.

2) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 33. p. 352.

Aus dem Vorhergehenden dürfte als bewiesen angenommen werden, dass wenigstens für den Fall, dass die beiden in derselben Lösung vorkommenden Körper nahe verwandt sind (wie im obenstehenden Falle Buttersäure und Essigsäure), das Lösungswasser nicht in seiner Totalität auf jeden der gelösten Körper einwirkt. Im Gegentheil wird man, gestützt auf die Annahme, dass das Wasser sich zwischen den beiden Körpern im Verhältniss der Anzahl gelöster Molecüle vertheilt, Ziffern berechnen können, die mit den experimentell gefundenen nahe übereinstimmen.

Ziehen wir dagegen Säuren in Betracht, deren Eigenschaften, speciell deren Leitungsvermögen, nicht einander so ähnlich sind, wie die der Essig- und Buttersäure, so wird sich ergeben, dass, wenn man eine Vertheilung des Wassers an die beiden gelösten Körper annimmt, diese Vertheilung nicht in der Weise vor sich geht, dass auf jedes Molecül der gelösten Körper eine gleich grosse Quantität Wasser kommt. Wenn man nach dieser Annahme das Leitungsvermögen einer gegebenen Lösung berechnen würde, so würde man im allgemeinen grössere Ziffern finden, als die der Wirklichkeit entsprechenden.

Weiter unten werde ich zeigen, wie man in allen Fällen zur Lösung des Problems gelangt unter der Annahme, dass das Wasser sich auf die beiden gelösten Körper vertheilt. Um Umschreibungen zu vermeiden, werde ich in der Folge solche Lösungen zweier verschiedener Körper isohydrisch nennen, bei deren Mischung das jedem Körper zugehörige Lösungswasser auch bei demselben verbleibt.

Wir werden im Folgenden zwei electrolytische Lösungen betrachten, deren Volumina V_1 und V_2 sind. Der Einfachheit wegen denken wir uns diese beiden in zwei rechtwinkelige Parallelepipeden zwischen zwei Elektroden E_1 , E_2 , die in der Entfernung 1 voneinander stehen, zerlegt. Wir nehmen weiter an, dass die Verdünnung dieser Lösungen so gross ist, dass eine merkbare Abänderung des

Totalvolumens ($V_1 + V_2$) nicht entsteht, wenn ein Theil des Wassers von der Lösung des einen Körpers zu der Lösung des anderen Körpers übergeht.

Das spezifische Leitungsvermögen einer Lösung ist proportional der Menge von electrolytischen Moleculen, die in der Volumeneinheit aufgelöst sind, und umgekehrt proportional dem Reibungswiderstande, den die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren. Die Menge der electrolytischen Moleculen ist aber bei constantem Gehalt nur eine Function von Temperatur und Wassergehalt. Für verdünnte Lösungen ist der Reibungswiderstand als invariabel (in Bezug auf den Wassergehalt) anzusehen. Wenn man also zwei (verdünnte) Lösungen verschiedener Electrolyte hat, dieselben vermischt, und kein Wasser von der einen Lösung zu der anderen übergeht, so wird (da die Temperatur und der Reibungswiderstand unverändert sind, und keine chemischen Veränderungen eintreten) das spezifische Leitungsvermögen der Mischung dem arithmetischen Mittel derjenigen der beiden Lösungen gleich sein. Dieses wird auch vollkommen von der Erfahrung gestützt. Ein electricischer Strom, der durch eine Mischung geleitet wird, vertheilt sich nämlich nach Hittorf¹⁾ auf die beiden Electrolyten nach dem Verhältniss ihrer Leitungsvermögen. Wenn also l_1 und l_2 , V_1 und V_2 die specifischen Leitungsvermögen und Volumina der ursprünglichen Lösungen, L und $(V_1 + V_2)$ die entsprechenden Constanten der Mischung sind, so ist:

$$L(V_1 + V_2) = l_1 V_1 + l_2 V_2 = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2,$$

wo N_1 und N_2 die Anzahl gelöster Grammmoleculen der beiden Körper ist, und μ_1 und μ_2 die entsprechenden molecularen Leitungsvermögen, wenn die Electrolyte in der vorher gedachten Weise verlegt sind. Das Leitungsvermögen $L(V_1 + V_2)$ nach der Mischung ist also gleich der Summe der Leitungsvermögen $l_1 V_1 (= N_1 \mu_1)$ und $l_2 V_2 (= N_2 \mu_2)$ vor der Mischung.

Nehmen wir jetzt an, dass V_1 um dV zunimmt, so wird

---

1) Hittorf, Pogg. **103**. p. 46. 1858; Wiedemann, Electricität **2**. p. 595.

V_2 um $(-dV)$ zunehmen, und L , μ_1 und μ_2 werden die Incremente dL , $d\mu_1$ und $d\mu_2$ bekommen. Zwischen diesen Grössen haben wir die Relation:

$$\begin{aligned}(V_1 + V_2) dL &= \left(N_1 \frac{d\mu_1}{dV} - N_2 \frac{d\mu_2}{dV} \right) dV \\ &= \left(N_1 \mu_1 \frac{d\mu_1}{\mu_1 dV} - N_2 \mu_2 \frac{d\mu_2}{\mu_2 dV} \right) dV.\end{aligned}$$

Die Quantitäten $d\mu/\mu dV$ kann man aus Ostwald's¹⁾ Daten über das Leitungsvermögen der Säuren berechnen. Wenn z. B. nach diesen Daten das moleculare Leitungsvermögen einer Säure bei den Volumina V und $2V$ gleich μ und $\mu(1+a)$ ist, so ist das moleculare Leitungsvermögen derselben Säure bei dem Volumen $1,01V$ gleich $\mu(1+a)^{\frac{1}{69,68}}$, da $(1,01)^{69,68} = 2$ ist.²⁾ Daraus kann man $\Delta\mu/\mu \Delta V$ berechnen, welcher Ausdruck wieder gleich $d\mu/\mu dV$ für so kleine $\Delta\mu$ und ΔV gesetzt werden kann. $\Delta\mu$ ist hier gleich $\mu(1+a)^{\frac{1}{69,68}} - \mu$ und $\Delta V = 0,01V$, also ist:

$$\frac{d\mu}{\mu dV} = \frac{100 \{ (1+a)^{\frac{1}{69,68}} - 1 \}}{V} = \frac{\sigma}{V},$$

wenn wir der Einfachheit wegen den Zähler im zweiten Bruch σ nennen. Dieses σ ist sehr verschieden für verschiedene Säuren und nimmt auch für dieselbe Säure mit wachsender Verdünnung allmählich zu 0 ab. Um eine Vorstellung von seiner Grösse zu geben, habe ich seinen Werth berechnet für folgende sechs Säuren bei dem nebengeschriebenen specifischen Leitungsvermögen (in Quecksilbereinheiten):

	Chlorwasserstoff	Oxalsäure	Phosphorsäure	Weinsäure	Ameisensäure	Essigsäure
$10^8 l = 225$	0,027	0,262	0,262	—	—	—
$= 15$	0,0064	0,067	0,190	0,453	0,484	0,603
$= 1$	-0,014 ³⁾	0,075	0,085	0,332	0,377	0,473

1) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **32**. p. 300. 1885.

2) Die Gründe für diese Berechnungsmethode findet man bei Arrhenius, Mém. de l'Ac. de Sc. de Suède, **1**. p. 25. 6. Juni 1883.

3) Der negative Werth ist wahrscheinlich nur scheinbar. Vgl. Arrhenius, l. c. p. 51; Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. (2) **31**. p. 441. 1885.

Da nun $N_1 \mu_1 = l_1 V_1$ und $N_2 \mu_2 = l_2 V_2$, so erhalten wir durch Einführen des Werthes $d\mu/\mu dV$ in die Formel, wo dL eingeht, folgenden Ausdruck:

$$(V_1 + V_2) dL = (l_1 \sigma_1 - l_2 \sigma_2) dV.^1)$$

Aus der vorigen Tabelle, in welcher die Säuren nach ihrer Stärke (= molecularem Leitungsvermögen) geordnet sind, geht deutlich hervor, dass σ um so grösser, je schwächer die entsprechende Säure ist. Wenn also der Index 1 sich auf die schwächere, und der Index 2 sich auf die stärkere Säure bezieht, so wird dL positiv sein, wenn l_1 und l_2 nicht all zu viel verschieden sind. Also (da V_1 um dV gewachsen ist): Wenn man zwei Lösungen von verschiedenen Säuren mischt, und das specifische Leitungsvermögen der Mischung grösser als das arithmetische Mittel der specifischen Leitungsvermögen der ursprünglichen Lösungen ist, so hat die schwächere Säure einen Theil des Lösungswassers der stärkeren Säure genommen und umgekehrt. (Vorausgesetzt ist dabei, dass die beiden ursprünglichen Lösungen nicht all zu viel verschieden sind in Bezug auf specifisches Leitungsvermögen.)

Ist das specifische Leitungsvermögen der Mischung gerade gleich dem arithmetischen Mittel aus dem specifischen Leitungsvermögen der ursprünglichen Lösungen, dann sind diese Lösungen untereinander isohydrisch.

Nach den vorigen Erläuterungen ist leicht zu sehen, in welchen Fällen Untersuchungen über Isohydrie zwischen Säurelösungen mit Schärfe auszuführen sind. In der vorigen Formel muss nämlich dL einen deutlich zu beobachtenden Werth bekommen. (Wie es sich später zeigen wird, haben isohydrische Lösungen specifische Leitungsvermögen von derselben Grössenordnung.) Man nimmt also zwei Säuren, die ziemlich verschieden sind in Bezug auf Stärke (= moleculares Leitungsvermögen), damit σ_1 und σ_2 deutlich ungleiche Werthe

---

1) Die Homogenität dieser Gleichung ersieht man sofort, wenn man erinnert, dass σ_1 und σ_2 absolute Zahlen sind (nach der Definition).

haben. So z. B. vergleicht man nicht Weinsäure, Ameisensäure und Essigsäure untereinander, sondern mit Chlorwasserstoff¹⁾, und aus denselben Gründen vergleicht man die stärkeren Säuren womöglich²⁾ mit Essigsäure. Weiter nimmt man, wenn nicht die speciellen Verhältnisse anders fordern, zum Mischen gleiche Volumina der beiden Säurelösungen, denn in diesem Fall ist im allgemeinen dV in der Nähe eines Maximums.

Wenn es also z. B. gilt, eine Chlorwasserstofflösung zu finden, die einer gegebenen Essigsäurelösung (L. V. a)³⁾ isohydrisch ist, so nimmt man zuerst eine Chlorwasserstofflösung (L. V. a_1), wo a_1 nicht allzuviel von a verschieden ist. Beim Mischen gleicher Volumina dieser Lösungen bekommt man ein Gemenge (L. V. A). Ist A grösser als $(a + a_1)/2$, so ist offenbar nach dem Vorigen die Chlorwasserstofflösung zu schwach. Man prüft dann eine stärkere und fährt so in derselben Weise fort. Zuletzt kann man durch lineare Interpolation das Leitungsvermögen der gesuchten Chlorwasserstofflösung bestimmen, wie sofort aus praktischen Beispielen ersichtlich sein wird.

Die bei den Versuchen angewendete Concentration der Lösungen betrug nie mehr als ungefähr ein Grammäquivalent pro Liter (also z. B. für Oxalsäure 45 Gramm), und zwar hauptsächlich aus folgendem Grunde. Wenn man zu einer wässrigen Lösung eines Electrolyten einen Nichtelectrolyten (oder Electrolyten von sehr geringem Leitungsvermögen), wie z. B. Zucker, Alkohol setzt, so wird das Leitungsvermögen anfangs der zugesetzten Menge proportional abnehmen. Die wahrscheinliche Ursache davon ist die, dass die Reibung der Ionen durch Zusatz von fremden Körpern (anderen als Wasser) vergrößert wird.⁴⁾ Es ist äusserst wahr-

1) Die schwachen Säuren brauchen nicht untereinander verglichen zu werden. Wenn man z. B. Essigsäure mit Ameisensäure vergleichen will, so vergleicht man beide mit Chlorwasserstoff (vgl. unten p. 69).

2) d. h. die geprüfte Essigsäurelösung muss nicht concentrirter als Normallösung sein (Vgl. unten p. 59).

3) Soll bedeuten Essigsäurelösung vom specifischen Leitungsvermögen α (Quecksilbereinheiten).

4) Dieses geht aus einer etwas späteren, von mir noch nicht publi-

scheinlich, dass ein gleichartiges Verhältniss stattfindet, wenn man einen (nicht allzu verdünnten) Electrolyten zusetzt, wenn man nämlich von der Vergrösserung des Leitungsvermögens, die durch die Vermehrung der electrolytischen Moleculé verursacht wird, absieht. Es wird daher nöthig sein, eine gewisse nicht all zu grosse Concentration festzustellen, die man nicht überschreiten darf, wenn die Lösungen als eigentlich wässerige angesehen werden sollen. Als Beispiel kann ich eine Beobachtung anführen, ausgeführt mit $\frac{1}{42}$ -Normal-Chlorwasserstoff und Essigsäure.

Wir gehen von der Annahme aus, dass ich so verfare, als ob ich die der genannten Chlorwasserstofflösung isohydrische Essigsäurelösung aufsuchen wollte. Ich habe früher gefunden, dass normale Essigsäurelösung $\frac{1}{220}$ -Normal-Chlorwasserstofflösung isohydrisch ist. Es muss daher die gesuchte Essigsäurelösung concentrirter als Normallösung sein. Bei dem Versuche wurden folgende Differenzen zwischen dem beobachteten Leitungsvermögen und dem Mittel der Leitungsvermögen der gemischten Lösungen gefunden (in Procenten vom Leitungsvermögen der Chlorwasserstofflösung):

1-normale Essigsäurelösung	gab Differenz	—19,0 Proc.
2,5-normale	„ „ „	—24,4 „
5-normale	„ „ „	—33,3 „
10-normale	„ „ „	—50,0 „

Alle untersuchten Mischungen, mit Ausnahme der ersten, leiten schlechter als $\frac{1}{42}$ -Normal-Chlorwasserstoffsäure, zum doppelten Volumen mit Wasser verdünnt. Hieraus geht hervor, dass man, durch Verwendung von immer mehr vergrösserten Concentrationen der Essigsäure, nicht nur sich dem Punkte, wo die Differenzen verschwinden, nicht nähert, sondern dass man sogar sich von diesem Punkte immer mehr entfernt. Daraus den Schluss zu ziehen, dass es keine Essigsäurelösung gibt, die der geprüften Chlorwasserstofflösung isohydrisch ist, würde übereilt sein. Durch den starken Zusatz von Essigsäure verändert die Lösung

---

cirten Arbeit über die Verringerung des electrischen Leitungsvermögen durch Zusatz von kleinen Mengen Nichtelectrolyten, hervor.

ihre Natur und wird schlechter leitend, ganz so wie durch Zusatz von z. B. Zucker. Die Voraussetzungen für die obestehende (p. 55) Deduction der Verhältnisse von Mischungen sind also nicht länger erfüllt, und deswegen kann man auch nicht die obigen Schlüsse ohne weiteres auf diese Versuche anwenden.

Nach diesen vorläufigen Beobachtungen theile ich das Beobachtungsmaterial mit.

Tab. 1. Mit Oxalsäurelösung (L. V. 607,3.10⁻⁸) isohydrischer Chlorwasserstoff.

5 ccm (COOH) ₂ (L. V. 607,3) + 5 ccm HCl (L. V. 873,0) Mischung (L. V. 721,3)	
Mittel 740,2	Diff. -18,9
5 „ (COOH) ₂ (L. V. 607,3) + 5 ccm HCl (L. V. 597,1) Mischung (L. V. 603,2)	
Mittel 602,2	Diff. +1,0

Diese Tabelle soll uns zeigen, dass mit der gegebenen Oxalsäurelösung zuerst eine Chlorwasserstofflösung (L. V. 873,0.10⁻⁸) verglichen wurde. Diese schien zu concentrirt zu sein, indem die Differenz negativ ausfiel. Darauf wurde eine schwächere Chlorwasserstofflösung (L. V. 597,1.10⁻⁸) geprüft. Die Differenz wurde dann positiv. Zwischen diesen beiden Chlorwasserstofflösungen muss also diejenige liegen, welche der gegebenen Oxalsäurelösung isohydrisch ist (die eine Differenz gleich Null ergibt). Durch Interpolation findet man das Leitungsvermögen dieser Chlorwasserstofflösung gleich 10⁻⁸ (597,1 + 1/[18,9 + 1])(873,0 - 597,1) = 608,9.10⁻⁸. Da ferner die Beobachtungsfehler zu 0,5 Proc. angenommen sind (also in diesem Falle 3 Einheiten), und da ein Fehler von einer Einheit in der Ziffer der letzten Verticalcolumnne einen Fehler von 1/(18,9 + 1)(873,0 - 597,1) = 11,8 Einheiten der Ziffer des Leitungsvermögens der gesuchten Chlorwasserstofflösung entspricht, so ergeben 3 × 11,8 = 35,4 Einheiten das Maass der Genauigkeit, mit welcher die Bestimmung ausgeführt worden ist.¹⁾ Es ergibt daher dieser Versuch, dass HCl-Lösung (L. V. {608,9 ± 35,4}.10⁻⁸) und (COOH)₂-Lösung (L. V. 607,3.10⁻⁸) isohydrisch sind.

1) Weiter unten werde ich experimentelle Belege für die Berechtigung dieser Interpolationsmethode mehrmals geben (vgl. unten die Tabellen 2, 4 und 9).

Tab. 2. Mit Phosphorsäurelösung (L. V. 225,6 · 10⁻⁸) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm H ₃ PO ₄ (L. V. 225,6) + 5 ccm HCl (L. V. 243,3)	Misch. (L. V. 225,9)
	Mittel 234,5 Diff. -8,6
5 „ H ₃ PO ₄ (L. V. 225,6) + 5 ccm HCl (L. V. 185,1)	Misch. (L. V. 203,7)
	Mittel 205,4 Diff. -1,7
5 „ H ₃ PO ₄ (L. V. 225,6) + 5 ccm HCl (L. V. 168,8)	Misch. (L. V. 197,2)
	Mittel 197,2 Diff. ±0,0.

Also ist HCl (L. V. {168,8 ± 10} · 10⁻⁸) isohydrisch mit H₃PO₄ (L. V. 225,6 · 10⁻⁸).

Tab. 3. Mit H₃PO₄ (L. V. 225,6 · 10⁻⁸) isohydrische (COOH)₂-Lösung.

5 ccm H ₃ PO ₄ (L. V. 225,6) + 5 ccm (COOH) ₂ (L. V. 148,9)	Misch. (L. V. 185,0)
	Mittel 186,1 Diff. -1,1
5 „ H ₃ PO ₄ (L. V. 225,6) + 5 ccm (COOH) ₂ (L. V. 125,6)	Misch. (L. V. 178,4)
	Mittel 176,7 Diff. +1,7.

Also ist (COOH)₂ (L. V. {139,7 ± 7,5} · 10⁻⁸) isohydrisch mit H₃PO₄ (L. V. 225,6 · 10⁻⁸).

Tab. 4. Mit Weinsäure (L. V. 75,51 · 10⁻⁸) isohydrische HCl-Lösung.

5 ccm C ₄ H ₆ O ₆ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 185,8)	Misch. (L. V. 121,3)
	Mittel 130,7 Diff. -9,4
5 „ C ₄ H ₆ O ₆ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 124,5)	Misch. (L. V. 95,3)
	Mittel 100,0 Diff. -4,7
5 „ C ₄ H ₆ O ₆ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 94,62)	Misch. (L. V. 84,49)
	Mittel 85,07 Diff. -0,58
5 „ C ₄ H ₆ O ₆ (L. V. 75,51) + 5 ccm HCl (L. V. 85,68)	Misch. (L. V. 81,34)
	Mittel 80,60 Diff. +0,74.

Also ist HCl (L. V. {89,18 ± 2,9} · 10⁻⁸) isohydrisch mit C₄H₆O₆ (L. V. 75,51 · 10⁻⁸).

Die Tabellen 2 und 4 geben eine Möglichkeit, das verwendete Interpolationsverfahren zu beurtheilen. Dieses Verfahren stützt sich auf das Verhältniss, dass, zwischen nicht allzuweiten Grenzen, die Differenzen zwischen den Leitungsvermögen der geprüften (hier HCl-) Säurelösungen den Differenzen der in der letzten Columnne aufgeführten Ziffern (Abweichungen vom Mittel) proportional sind. Nach Tabelle 2 sind:

A.	L. V. der HCl-Lösung	(1) 243,3	Abw. bei der Lösung	(1) -8,6
	" "	" (2) 185,1	" " "	" (2) -1,7
	" "	" (3) 168,8	" " "	" (3) $\pm 0,0$

Man erhält hieraus folgende Differenzen, die einander proportional sein sollen:

				Proportion
B.	L. V. der Lösung	(1) — L. V. der Lösung	(3) =	74,5 $\left(\frac{4,57}{1}\right)$
	" "	" (2) — " "	" (3) =	16,3 $\left(\frac{1}{1}\right)$
	Abw. bei Lösung	(1) — Abw. bei Lösung	(3) =	-8,6 $\left(\frac{5,06}{1}\right)$
	" "	" (2) — " "	" (3) =	-1,7 $\left(\frac{1}{1}\right)$

Nach Tab. 4 sind:

C.	L. V. der HCl-Lösung	(1) 185,8	Abw. bei der Lösung	(1) -9,4
	" "	" (2) 124,5	" " "	" (2) -4,7
	" "	" (3) 94,6	" " "	" (3) -0,58
	" "	" (4) 85,7	" " "	" (4) +0,74

und also:

				Proportion
D.	L. V. der Lösung	(1) — L. V. der Lösung	(4) =	100,1 $\left(\frac{11,1}{1}\right)$
	" "	" (2) — " "	" (4) =	38,9 $\left(\frac{4,32}{1}\right)$
	" "	" (3) — " "	" (4) =	9,0 $\left(\frac{1}{1}\right)$
	Abw. bei Lösung	(1) — Abw. bei Lösung	(4) =	-10,1 $\left(\frac{7,77}{1}\right)$
	" "	" (2) — " "	" (4) =	-5,4 $\left(\frac{4,15}{1}\right)$
	" "	" (3) — " "	" (4) =	-1,3 $\left(\frac{1}{1}\right)$

Wenn man die möglichen Fehler, die den mit „Abweichung“ bezeichneten Ziffern anhaften, in Betracht zieht, wird man die beinahe absolute Proportionalität zwischen den Ziffern der Tabellen B und D (abgesehen von der ersten Zeile der Tab. D) überraschend gut finden. In diesen beiden Fällen variirt das Leitungsvermögen der verglichenen Säure zwischen 243,3 und 168,8, resp. zwischen 124,5 und 85,7, das ist ungefähr in dem Verhältnisse 1,45:1. Man wird daher, wie die Tabellen zeigen, zwischen solchen Grenzen ohne Gefahr das angegebene Interpolationsverfahren anwenden können. Dass man die Interpolationsmethode nicht zwischen beliebigen Grenzen benutzen kann, ist einleuchtend und geht auch aus der ersten Zeile der Tab. D hervor. Die Leitungsvermögen variiren auch in diesem Falle im Verhältnisse 2,17:1; doch kann man mit Recht die Bemerkung machen, dass die Abweichung von der Proportionalität nicht besonders gross ist.

Tab. 5. HCl (L. V. 88,59 $\cdot 10^{-8}$) und damit isohydrische Oxalsäure.

5 ccm HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 99,01)	Mischung 95,5
	Mittel 93,8 Diff. +1,7
5 „ HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 80,97)	Mischung 84,29
	Mittel 84,78 Diff. -0,49.

Also ist $(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{85,07 \pm 3,5\} 10^{-8}$) isohydrisch mit HCl (L. V. 88,59 $\cdot 10^{-8}$).

Tab. 6. HCl (L. V. 88,59 $\cdot 10^{-8}$) und damit isohydrische Phosphorsäure.

5 ccm HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 99,95)	Mischung 95,21
	Mittel 94,27 Diff. +0,94
5 „ HCl (L. V. 88,59) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 82,55)	Mischung 85,59
	Mittel 85,57 Diff. +0,02.

Also ist H_3PO_4 (L. V. $\{82,2 \pm 8,17\} 10^{-8}$) isohydrisch mit HCl (L. V. 88,59 $\cdot 10^{-8}$).

Tab. 7. Mit CH_3COOH (L. V. 13,81 $\cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl -Lösung.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm HCl (L. V. 19,30)	Mischung 16,33
	Mittel 16,56 Diff. -0,23
5 „ CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm HCl (L. V. 17,63)	Mischung 15,78
	Mittel 15,72 Diff. +0,06.

HCl (L. V. $\{17,98 \pm 0,46\} 10^{-8}$) und CH_3COOH (L. V. 13,81 $\cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 8. Mit CH_3COOH (L. V. 13,81 $\cdot 10^{-8}$) isohydrische $(\text{COOH})_2$ -Lösung.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 16,76)	Mischung 15,21
	Mittel 15,29 Diff. -0,08
5 „ CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 15,16)	Mischung 14,67
	Mittel 14,49 Diff. +0,18.

$(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{16,27 \pm 0,46\} 10^{-8}$) und CH_3COOH (L. V. 13,81 $\cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 9. Mit CH_3COOH (L. V. 13,81 $\cdot 10^{-8}$) isohydrische H_3PO_4 -Lösung.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 20,93) Mischung 16,92
Mittel 17,37 Diff. $-0,45$
5 „ CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 17,67) Mischung 15,60
Mittel 15,74 Diff. $-0,14$
5 „ CH_3COOH (L. V. 13,81) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 14,67) Mischung 14,37
Mittel 14,24 Diff. $+0,13$.

H_3PO_4 (L. V. $\{16,11 \pm 0,72\} 10^{-8}$) und CH_3COOH (L. V. $13,81 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch. Aus der vorigen Tafel kann man wiederum eine Berechtigung des Interpolationsverfahrens ersehen (vgl. unter Tab. 4). Hier sind:

	Verhältniss
L. V. der Lösung (1) — L. V. der Lösung (3) =	$6,26 \left(\frac{2,09}{1} \right)$
„ „ „ (2) — „ „ „ (3) =	$3,00 \left(\frac{1}{1} \right)$
Abw. bei Lösung (1) — Abw. bei Lösung (3) =	$-0,58 \left(\frac{2,15}{1} \right)$.
„ „ „ (2) — „ „ „ (3) =	$-0,27 \left(\frac{1}{1} \right)$.

Die Proportionalität ist hier beinahe absolut; das Leitungsvermögen variiert zwischen Grenzen, die sich wie 1,42:1 verhalten, also ungefähr so, wie die unter Tab. 4 behandelten.

Tab. 10. Mit HCl (L. V. $17,63 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Weinsäure.

5 ccm HCl (L. V. 17,63) + 5 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 16,20) Mischung 16,94
Mittel 16,92 Diff. $+0,02$
5 „ HCl (L. V. 17,63) + 5 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 15,38) Mischung 16,37
Mittel 16,50 Diff. $-0,13$.

Also ist $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. $\{16,09 \pm 0,44\} 10^{-8}$) mit HCl (L. V. $17,63 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 11. Mit HCl (L. V. $17,02 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Ameisensäure.

5 ccm HCl (L. V. 17,02) + 5 ccm HCOOH (L. V. 16,67) Mischung 16,89
Mittel 16,85 Diff. $+0,04$
5 „ HCl (L. V. 17,02) + 5 ccm HCOOH (L. V. 15,68) Mischung 16,26
Mittel 16,35 Diff. $-0,09$.

HCOOH (L. V. $\{16,37 \pm 0,62\} 10^{-8}$) und HCl (L. V. $17,02 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 12. Mit CH_3COOH (L. V. $4,925 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl -Lösung.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 4,925) + 5 ccm HCl (L. V. 4,831) Mischung 4,984
Mittel 4,878 Diff. $+0,106$
5 „ CH_3COOH (L. V. 4,925) + 5 ccm HCl (L. V. 5,446) Mischung 5,173
Mittel 5,186 Diff. $-0,013$.

Also ist HCl (L. V. $\{5,379 \pm 0,135\} 10^{-8}$) mit CH_3COOH (L. V. $4,925 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 13. Mit CH_3COOH (L. V. $4,885 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Oxalsäure.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 4,885) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 5,132) Mischung	4,978
Mittel	5,009
Diff.	-0,031
5 „ CH_3COOH (L. V. 4,885) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 4,635) Mischung	4,800
Mittel	4,760
Diff.	+0,040.

Also ist $(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{4,915 \pm 0,175\} 10^{-8}$) mit CH_3COOH (L. V. $4,885 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 14. Mit CH_3COOH (L. V. $4,854 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Phosphorsäure.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 4,854) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 5,232) Mischung	4,994
Mittel	5,043
Diff.	-0,049
5 „ CH_3COOH (L. V. 4,854) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 4,440) Mischung	4,713
Mittel	4,647
Diff.	+0,066.

Also ist H_3PO_4 (L. V. $\{4,894 \pm 0,17\} 10^{-8}$) mit CH_3COOH (L. V. $4,854 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch.

Tab. 15. Mit HCl (L. V. $5,256 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Weinsäure.

5 ccm HCl (L. V. 5,256) + 5 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 5,393) Mischung	5,423
Mittel	5,325
Diff.	+0,098
5 „ HCl (L. V. 5,256) + 5 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 4,831) Mischung	5,043
Mittel	5,043
Diff.	$\pm 0,000$.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. $\{4,831 \pm 0,144\} 10^{-8}$) und HCl (L. V. $5,256 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 16. Mit HCl (L. V. $5,309 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Ameisensäure.

5 ccm HCl (L. V. 5,309) + 5 ccm HCOOH (L. V. 5,576) Mischung	5,440
Mittel	5,443
Diff.	-0,003.

Die „Abweichung“ ist so unbedeutend (0,055 Proc.), dass die Lösungen ohne weiteres als isohydrisch angesehen werden können. Der mögliche Fehler dürfte von ungefähr derselben Grösse wie im vorigen Falle sein.

Tab. 17. Mit CH_3COOH (L. V. $16,13 \cdot 10^{-8}$) isohydrische HCl -Lösung.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 1,613) + 5 ccm HCl (L. V. 1,627) Mischung 1,632

Mittel 1,623 Diff. +0,009

5 „ CH_3COOH (L. V. 1,613) + 5 ccm HCl (L. V. 1,766) Mischung 1,685

Mittel 1,690 Diff. -0,005

HCl (L. V. $\{1,666 \pm 0,035\} 10^{-8}$) und CH_3COOH (L. V. $1,613 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 18. Mit CH_3COOH (L. V. $1,476 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Oxalsäure.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 1,476) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 1,582) Mischung 1,528

Mittel 1,529 Diff. -0,001

Hier kann man dieselbe Bemerkung wie bei Tab. 16 machen.

Tab. 19. Mit CH_3COOH (L. V. $1,476 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Phosphorsäure.

5 ccm CH_3COOH (L. V. 1,476) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 1,643) Mischung 1,540

Mittel 1,560 Diff. -0,020

5 „ CH_3COOH (L. V. 1,476) + 5 ccm H_3PO_4 (L. V. 1,381) Mischung 1,441

Mittel 1,429 Diff. +0,012

H_3PO_4 (L. V. $\{1,479 \pm 0,057\} 10^{-8}$) und CH_3COOH (L. V. $1,476 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Tab. 20. Mit HCl (L. V. $1,757 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Weinsäure.

5 ccm HCl (L. V. 1,757) + 5 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 2,005) Mischung 1,894

Mittel 1,881 Diff. +0,013

5 „ HCl (L. V. 1,757) + 5 ccm $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 1,566) Mischung 1,660

Mittel 1,662 Diff. -0,002

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. $\{1,625 \pm 0,234\} 10^{-8}$) und HCl (L. V. $1,757 \cdot 10^{-8}$) sind also isohydrisch.

Wenn die im vorigen angenommenen Ansichten über die Vertheilung des Wassers zwischen den verschiedenen in demselben Lösungsmittel gelösten Säuren richtig sind, so müssen diejenigen Lösungen, welche durch Mischung gleicher Volumina untereinander isohydrisch befunden worden sind, sich auch isohydrisch zeigen, wenn man ungleiche Antheile derselben vermischt. Dass es sich wirklich so verhält, kann man aus den folgenden Beispielen ersehen.

Tab. 21. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von H_3PO_4 (L. V. 223,7. 10^{-8}) und HCl (L. V. 167,4. 10^{-8}).

					$L_{\text{beob.}}$	$L_{\text{ber.}}$	Diff.
7,5 ccm	H_3PO_4	+	2,5 ccm	HCl	$209,5 \cdot 10^{-8}$	$209,9 \cdot 10^{-8}$	$-0,4 \cdot 10^{-8}$
5 "	"	+	5 "	"	195,1 "	195,6 "	-0,5 "
2,5 "	"	+	7,5 "	"	181,7 "	181,2 "	+0,5 "

 Tab. 22. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von $(\text{COOH})_2$ (L. V. 4,947. 10^{-8}) und CH_3COOH (L. V. 4,837. 10^{-8}).

10 ccm	CH_3COOH	+	3 ccm	$(\text{COOH})_2$	4,863. 10^{-8}	4,863. 10^{-8}	0,000. 10^{-8}
6,5 "	"	+	6,5 "	"	4,896 "	4,892 "	+0,004 "
3 "	"	+	10 "	"	4,922 "	4,921 "	+0,001 "

 Tab. 23. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 1,566. 10^{-8}) und HCl (L. V. 1,757. 10^{-8}).

10 ccm	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	+	3 ccm	HCl	1,611. 10^{-8}	1,610. 10^{-8}	+0,001. 10^{-8}
6,5 "	"	+	6,5 "	"	1,660 "	1,662 "	-0,002 "
3 "	"	+	10 "	"	1,705 "	1,713 "	-0,008 "

 Tab. 24. Mischungen in verschiedenen Verhältnissen von CH_3COOH (L. V. 12,18. 10^{-8}) und HCl (L. V. 14,54. 10^{-8}).

10 ccm	CH_3COOH	+	1 ccm	HCl	12,37. 10^{-8}	12,39. 10^{-8}	-0,02. 10^{-8}
10 "	"	+	2 "	"	12,58 "	12,57 "	+0,01 "
10 "	"	+	4 "	"	12,87 "	12,85 "	+0,02 "
10 "	"	+	7 "	"	13,18 "	13,15 "	+0,03 "
10 "	"	+	10 "	"	13,40 "	13,36 "	+0,04 "
10 "	"	+	15 "	"	13,58 "	13,59 "	-0,01 "
5 "	"	+	10 "	"	13,81 "	13,76 "	+0,05 "
2 "	"	+	10 "	"	14,20 "	14,15 "	+0,05 "
1 "	"	+	10 "	"	14,34 "	14,33 "	+0,01 "

Wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, erreichen die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Ziffern niemals 0,5 Procent, welche Ziffer die Genauigkeit der Methode ungefähr angibt.¹⁾ Also zeigt sich die Annahme, dass das Wasser sich zwischen den beiden Lösungen vertheilt, durch diese Versuche vollkommen bestätigt.²⁾

Wenn eine Lösung *A* mit jeder von zwei anderen Lösungen *B* und *C* isohydrisch ist, so sind

1) Vgl. Klein, l. c. p. 11.

2) Vgl. Bender, l. c. p. 195.

auch die Lösungen *B* und *C* untereinander isohydrisch.

Man würde in verschiedenen Weisen die Annehmbarkeit dieser Behauptung zeigen können. Doch dürfte es genügen, darauf anzudeuten, dass, da *B* nicht von *A* Wasser entziehen kann, und *A* nicht von *C* Wasser zu entziehen vermag, so darf *B* auch nicht Wasser von *C* nehmen können. In derselben Weise darf auch *C* nicht *B* Wasser berauben. *B* und *C* sind also isohydrisch.¹⁾ Analog damit ist der Fall von drei verschiedenen Salzlösungen, die dieselbe Dampfspannung haben und dadurch in Gleichgewicht in Bezug auf Wasser sind, wenn sie in demselben verschlossenen Raum aufbewahrt werden.

Ich habe früher gefunden (siehe Tab. 2 und 3), dass H_3PO_4 (L. V. $225,6 \cdot 10^{-8}$) theils mit $(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{139,7 \pm 7,5\} 10^{-8}$) theils auch mit HCl (L. V. $\{168,8 \pm 10\} 10^{-8}$) isohydrisch ist. Es müssen daher die beiden letztgenannten Lösungen auch untereinander isohydrisch sein. Die Versuche ergeben:

5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 141,7) + 5 ccm HCl (L. V. 166,4) Misch. (L. V. 153,6)
Mittel 154,1 Diff. $-0,5$.

Die beobachtete Differenz fällt gänzlich innerhalb der Versuchsfehler.

Tab. 25. Mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. $75,39 \cdot 10^{-8}$) isohydrische Oxalsäure.

5 „ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 75,39) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 88,06) Misch. (L. V. 81,01)
Mittel 81,73 Diff. $-0,72$.

5 „ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. 75,39) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. 67,32) Misch. (L. V. 73,13)
Mittel 71,36 Diff. $+1,77$.

Also ist $(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{82,08 \pm 3,3\} 10^{-8}$) mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. $75,39 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch. Aus den Tabellen 4 und 5 berechnet man²⁾ dass:

$(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{85,07 \pm 3,5\} 10^{-8}$) und $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (L. V. $\{75,00 \pm 2,5\} \cdot 10^{-8}$) beide mit HCl (L. V. $88,59 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch sind.

1) Vgl. Bender, l. c. p. 203.

2) Ueber die Berechnungsmethode vgl. unten unter „Zusammenstellung.“

Tab. 26. Isohydriche Ameisensäure (L. V. $5,576 \cdot 10^{-8}$, $(\text{COOH})_2$ und HCl .

5 ccm HCOOH (L. V. $5,576 \cdot 10^{-8}$) + 5 ccm $(\text{COOH})_2$ (L. V. $4,901 \cdot 10^{-8}$)	Misch. 5,238
	Mittel 5,239 Diff. $-0,001$.
5 „ HCOOH (L. V. $5,576 \cdot 10^{-8}$) + 5 ccm HCl (L. V. $5,309 \cdot 10^{-8}$)	Misch. 5,440
	Mittel 5,443 Diff. $-0,003$.

Da die „Abweichungen“ in den beiden Fällen nur zu 0,02 und 0,05 Procent aufsteigen, kann man behaupten, dass HCOOH (L. V. $5,576 \cdot 10^{-8}$) beide mit: $(\text{COOH})_2$ (L. V. $4,901 \cdot 10^{-8}$) und HCl (L. V. $5,309 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch ist.

Aus den Tabellen 12 und 13 findet man, dass CH_3COOH (L. V. $4,885 \cdot 10^{-8}$) beide mit: $(\text{COOH})_2$ (L. V. $\{4,915 \pm 0,17\} \cdot 10^{-8}$) und HCl (L. V. $\{5,336 \pm 0,13\} \cdot 10^{-8}$) isohydrisch ist.

In keinem der oben citirten Beispiele findet man eine so grosse Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen, dass sie nicht vollkommen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt. Soweit man aus diesen Versuchen schliessen kann, sind also die Lösungen, die mit derselben Lösung isohydrisch sind, auch untereinander isohydrisch. Dadurch gewinnen die beobachteten Erscheinungen eine viel grössere Bedeutung, als sie anderenfalls haben würden, und man braucht bei den Beobachtungen alle Lösungen nur mit einer einzigen (oder aus praktischen Gründen zwei) Hauptlösungen zu vergleichen, um das Verhalten aller Lösungen untereinander kennen zu lernen.

Zusammenstellung.

Die vorigen Untersuchungen (Tab. 1 bis 20) können, nach dem Leitungsvermögen der untersuchten Säuren, in sechs verschiedene Gruppen zusammengestellt werden. Die ursprüngliche Absicht war, auch diejenigen Lösungen der untersuchten Säuren aufzusuchen, die einer und derselben Lösung (von Chlorwasserstoff) isohydrisch sind. Man müsste also eigentlich, um ein Beispiel anzuführen, Ameisensäure und Weinsäure (in den Tab. 10 und 11) mit derselben Chlorwasserstofflösung verglichen haben. Dieses war aber bisweilen mit Schwierigkeiten verknüpft (besonders bei verdünnten Lösungen), weil die Lösungen durch Adsorption an

den Glaswänden der Aufbewahrungsgefäße langsam ihr Leitungsvermögen abänderten. Man muss also eine Reduktionsformel anwenden, um die so entstandenen kleinen Differenzen zu eliminieren. Diese Reduktionsformel gründet sich auf die Beobachtung, die bald bestätigt werden wird, dass isohydrische Lösungen ziemlich nahe gleiches Leitungsvermögen haben. Da also nach Tab. 11 Chlorwasserstofflösung (L. V. $17,02 \cdot 10^{-8}$) und Ameisensäurelösung (L. V. $\{16,37 \pm 0,62\} 10^{-8}$) untereinander isohydrisch sind, so findet auch dieses Verhalten statt zwischen Chlorwasserstofflösung (L. V. $\{1+k\} 17,02 \cdot 10^{-8}$) und Ameisensäurelösung (L. V. $\{1+k\} \{16,37 \pm 0,62\} 10^{-8}$), wo k jedoch eine kleine Zahl sein muss.

In dieser Weise berechnet man folgende

Tab. 27. Untereinander isohydrirte Säurelösungen.

Chlorwasserstoff HCl	Oxalsäure (COOH) ₂	Phosphorsäure H ₃ PO ₄	Weinsäure C ₄ H ₆ O ₆	Ameisensäure HCOOH	Essigsäure CH ₃ COOH
0,1737	0,513	—	—	—	—
608,9 ± 35,4	607,3	—	—	—	—
0,046 11	0,062 55	0,337	—	—	—
168,8 ± 10,0	139,7 ± 7,5	225,6	—	—	—
0,0238	0,033 1	0,076 4	0,520	—	—
88,59 ± 2,9	85,07 ± 3,5	82,20 ± 8,17	75,00	—	—
0,004 75	0,004 88	0,007 02	0,026	0,1077	1,000
17,98 ± 0,46	16,27 ± 0,46	16,11 ± 0,72	16,41 ± 0,45	16,85 ± 0,64	13,81
0,001 402	0,001 35	0,001 63	0,003 24	0,01261	0,0965
5,336 ± 0,134	4,915 ± 0,175	4,926 ± 0,174	4,903 ± 0,146	5,467 (± 0,15)	4,885
0,000 349	0,000 396	0,000 440	0,000 498	—	0,009 175
1,524 ± 0,032	1,582 (± 0,05)	1,479 ± 0,057	1,499 ± 0,20	—	1,476

In der vorigen Tabelle stehen die mit 10^8 multiplicirten Leitungsvermögen der Säurelösungen (in Quecksilbereinheiten), und zu grösserer Deutlichkeit ist über jeder solchen Zahl auch die entsprechende Moleculzahl (d. h. die Anzahl der in einem Liter gelösten Grammmoleculé) eingeschrieben. Wie leicht ersichtlich ist, sind die in einer Horizontalreihe stehenden Leitungsvermögen (die also untereinander isohydrischen Lösungen angehören) nicht viel voneinander verschieden. Die grössten Ungleichheiten kommen in der zweiten Horizontalreihe vor (Phosphor-

säure): für Phosphorsäure-Oxalsäure erreicht die Differenz sogar einen Werth von 38,2 Proc. Der Uebersicht wegen stelle ich die procentischen Abweichungen in folgender Tabelle zusammen.

HCl	(COOH) ₂	H ₃ PO ₄	C ₄ H ₆ O ₆	HCOOH	CH ₃ COOH
0,3	0,3	—	—	—	—
25,2	38,2	25,2	—	—	—
15,4	4,0	7,2	15,4	—	—
23,1	15,1	14,3	8,7	6,3	23,1
8,5	0,6	0,8	7,9	2,4	8,5
3,2	6,6	0,2	7,5	—	3,2

Die Procentzahlen sind so berechnet, dass die grössere der Ziffern, die das Leitungsvermögen der verglichenen Lösungen repräsentiren, gleich 100 gesetzt ist. In den beiden vorhergehenden Tabellen sind untereinander verglichen: in der zweiten Zeile die übrigen mit Phosphorsäure, in der dritten die übrigen mit Chlorwasserstoff, in der vierten, fünften und sechsten die drei ersten Säuren mit Essigsäure, die drei letzten mit Chlorwasserstoff.

Die Ungleichheit der Leitungsvermögen (in derselben Zeile) scheint ohne Regelmässigkeit stattzufinden (so z. B. leitet in vier Fällen HCl besser, als damit isohydrische H₃PO₄, im fünften Falle aber bedeutend schlechter), doch scheinen die Abweichungen bei vergrösserter Verdünnung kleiner zu werden. Dies liess sich auch erwarten, denn mit wachsender Verdünnung gleichen sich die Differenzen in electrischer Beziehung zwischen verschiedenen Säuren allmählich aus.

Da die Leitungsvermögen isohydrischer Lösungen untereinander ziemlich gleich sind, und da bei Vermischung zweier isohydrischer Lösungen keine Aenderung des Leitungsvermögens entsteht, so muss auch bei Mischung von gleich gut leitenden Säurelösungen nur eine ziemlich geringe Aenderung des Leitungsvermögens entstehen. Aus den im Vorigen gegebenen Versuchsdaten kann man diese Aenderung berechnen unter Voraussetzung der bei Tab. 4 besprochenen Proportionalität. Die procentischen Werthe der Aenderung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

HCl	(COOH) ₂	H ₃ PO ₄	C ₄ H ₆ O ₆	HCOOH	CH ₃ COOH
+0,03	+0,03	—	—	—	—
—2,8	—4,4	—2,8	—	—	—
+2,5	+0,48	+0,38	+2,5	—	—
+5,15	+2,9	+1,54	+1,6	+1,26	+5,15
+1,7	+0,09	+0,13	+1,2	—	+1,7
+0,33	—	+0,02	+0,26	—	+0,33

Inzwischen können diese Zahlen als obere Grenzwerte betrachtet werden. Denn es ist einleuchtend, dass die Aenderung von zwei Factoren abhängt, welche in den untersuchten Fällen ihre Maxima haben, nämlich einerseits der Differenz der Leitungsvermögen der entsprechenden isohydrischen Lösungen und andererseits der Differenz zwischen den Werthen σ für die beiden verglichenen Säurelösungen (vgl. § 57). Der erste Factor hat ein Maximum, weil eine der in Bezug auf das Leitungsvermögen extremsten Säuren, also entweder Chlorwasserstoff oder Essigsäure (in der zweiten Zeile Phosphorsäure) als eine der Säuren beim Versuche verwendet wurde. Der zweite Factor hat ein Maximum, weil die vermischten Lösungen absichtlich so gewählt sind, damit man deutliche Ausschläge erhielt (vgl. p. 57). Ausserdem sind die Berechnungen immer unter Annahme gleicher Volumina der gemischten Lösungen ausgeführt worden, und auch diesem Falle entspricht ein Maximum der Aenderung.

Unter den in voriger Tabelle vorkommenden 18 Ziffern erreichen jedoch nur fünf zwei Procent, und acht erreichen nicht ein Procent. Der Mittelwerth ist 1,49 Procent. In Betracht aller dieser Daten ist man wohl zum folgenden Schluss berechtigt:

Bei Mischung von zwei Säurelösungen, die dasselbe Leitungsvermögen besitzen, wird dieses Leitungsvermögen sich im allgemeinen nur wenig ändern, und zwar in den meisten Fällen so, dass es ein wenig zunimmt. Von den 18 Ziffern der vorigen Tabelle haben nämlich nur zwei negatives Zeichen.

Ich will jetzt zeigen, wie man bei Kenntniss von den Leitungsvermögen isohydrischer Lösungen das Leitungsvermögen einer Mischung berechnen kann. Zum Beginne ist

es einleuchtend, dass, wenn man zwei wässrige Lösungen miteinander mischt, man dasselbe Leitungsvermögen bekommen wird, wie wenn man zum Gesamtwassergehalte die beiden gelösten Körper setzen würde, denn der endliche Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und gelösten Körpern ist nur einer und zwar von der Art, dass die gelösten Körper jeder mit seinem Antheil des Wassers untereinander isohydrische Lösungen bilden. Wie man die Wasservertheilung berechnen kann, ersieht man am besten aus ein Paar Beispielen.

Beispiel 1. Man löst 0,2 g HCl und 9,37 g $C_4H_6O_6$ in 2 l Wasser. Wie gross wird dann das Leitungsvermögen der Lösung sein?

Nehmen wir zuerst an, dass jede Säure eine Hälfte des Wassers nimmt. Nach den Ziffern von Ostwald¹⁾ berechnet man, dass eine Lösung von 0,2 g HCl in 1 l Wasser ($= 0,2/36,5$ normale Lösung) das Leitungsvermögen $20,72 \cdot 10^{-8}$ besitzt. Die Lösung von 9,37 gm $C_4H_6O_6$ in 1 l Wasser hat ein L. V. $= 26,44 \cdot 10^{-8}$. Diese beiden Werthe fallen zwischen die, welche in den Zeilen 3 und 4 Tab. 27 vorkommen. Durch geradlinige Interpolation zwischen diesen Zeilen findet man, dass HCl (L. V. $20,72 \cdot 10^{-8}$) und $C_4H_6O_6$ (L. V. $19,06 \cdot 10^{-8}$) isohydrisch sind. Die angenommene $C_4H_6O_6$ -Lösung hat also ein ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal besseres Leitungsvermögen als diejenige $C_4H_6O_6$ -Lösung, die der angenommenen HCl-Lösung isohydrisch ist.

Bei der zweiten Annäherung nehmen wir also an, dass $C_4H_6O_6$ und HCl das Wasser im Verhältniss $\frac{3}{2} \times 1:1$ theilen. Man berechnet, dass die entsprechenden Lösungen L.-V. von $23,95 \cdot 10^{-8}$, resp. $25,85 \cdot 10^{-8}$ besitzen.

Eine der letzten HCl-Lösung isohydrische $C_4H_6O_6$ -Lösung hat das L. V. $22,13 \cdot 10^{-8}$. Die nächste Annäherung wird also berechnet werden unter der Annahme, dass die Säuren das Wasser im Verhältnisse $(3 \cdot 23,95):(2 \cdot 22,13)$ vertheilen. Die unter dieser Annahme gebildeten Lösungen haben L. V. von 27,11 und $23,57 \cdot 10^{-8}$, resp. Jener HCl-Lö-

1) Ostwald, Journ. f. pr. Ch. (2) 32. p. 300. 1885.

Eine mit der vorigen CH_3COOH isohydrische H_3PO_4 -Lösung hat L. V. = $12,93 \cdot 10^{-8}$. Also nächste Vertheilung des Wassers im Verhältniss $15 \times 13,29 : 1 \times 12,93$.

Appr. $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ in } 0,9391 \text{ Wasser L. V. } 13,27 \cdot 10^{-8} \\ \text{CH}_3\text{COOH} \text{ „ } 0,0611 \text{ „ „ } 11,36 \cdot 10^{-8} \end{array} \right\} \text{Res. L. V. } 13,15 \cdot 10^{-8}$.

13,15 kann als der endgültige Werth der Approximation angesehen werden. Unter der Annahme, dass gleich gut leitende Lösungen isohydrisch sind, findet man, dass CH_3COOH 0,0461 und H_3PO_4 0,954 l des Lösungswassers bekommt. Das L.-V. wird dann $13,12 \cdot 10^{-8}$.

Ein directer Versuch ergab das Leitungsvermögen einer solchen Lösung gleich $13,13 \cdot 10^{-8}$, also eine Differenz von nicht völlig 0,2 Procent.

Die schnelle Convergenz der Approximationen hängt hier grösstentheils davon ab, dass die beiden Säuren sehr ungleiche Theile des Wassers nehmen, was in der Praxis auch der gewöhnlichste Fall ist.

Bender hat Lösungen die solche Eigenschaften (z. B. Leitungsvermögen) haben, „correspondirende“ genannt, dass eine Mischung derselben eine entsprechende Eigenschaft hat, die in Ziffern ausgedrückt gerade das arithmetische Mittel der Eigenschaften der ursprünglichen Lösungen ausmacht. Also würde für verdünnte Säurelösungen der Begriff „isohydrische Lösungen“ vollkommen mit dem Begriffe „in Bezug auf Leitungsvermögen correspondirende Lösungen“ übereinstimmen. Ich habe indess nicht den letzteren Namen angewandt, theils weil für concentrirtere Lösungen die beiden Begriffe sich nicht decken, theils weil der letztgenannte Begriff aus einer rein arithmetischen Relation (nicht-physikalischen) defnirt ist.

Uebrigens hat Bender gefunden, dass diejenigen Salzlösungen, die in Bezug auf Leitungsvermögen correspondiren, dies auch in Bezug auf Widerstand thun. Dies ist auch ziemlich nahe der Fall bei den verdünnten Säurelösungen, weil die Leitungsvermögen isohydrischer Lösungen beinahe

gleich sind.¹⁾ Um zu zeigen, wie sich dies verhält, habe ich ein Paar Beispiele aus Tab. 27 ausgerechnet.

Isohydrische Lösungen	{ HCl	vom Widerstand	$11,29 \cdot 10^5$	}
Zeile 3 der Tab. 27	{ $C_4H_6O_6$	„	„	$13,34 \cdot 10^5$

Widerstand der Mischung = $12,23 \cdot 10^5$, berechnet²⁾
(= Mittel) $12,32 \cdot 10^5$, Diff. = 0,75 Proc.

Isohydrische Lösungen	{ HCl	vom Widerstand	$55,6 \cdot 10^5$	}
Zeile 4 der Tab. 27	{ CH_3COOH	„	„	$72,4 \cdot 10^5$

Widerstand der Mischung (aus gleichen Theilen) = $62,9 \cdot 10^5$,
ber. $64,0 \cdot 10^5$, Diff. = 1,9 Proc.

Isohydrische Lösungen	{ HCl	vom Widerstand	$187,4 \cdot 10^5$	}
Zeile 5 der Tab. 27	{ CH_3COOH	„	„	$204,6 \cdot 10^5$

Widerstand der Mischung = $195,7 \cdot 10^5$, ber. $196,0 \cdot 10^5$,
Diff. = 0,15 Proc.

Im allgemeinen sind diese Fälle jedoch ungünstig gewählt, weil die Differenzen der Widerstände der isohydrischen Lösungen hier ungewöhnlich gross sind.

Aus dem Vorhergehenden dürfte auch einleuchten, dass ein einfaches Verhältniss zwischen den Molecularzahlen isohydrischer Lösungen von Säuren nicht stattfindet, wie es Bender gefunden zu haben behauptet.³⁾

1) Wenn zwei Lösungen beide in Bezug auf Leitungsvermögen und Widerstand absolut correspondiren sollen, müssen sie, wie leicht mathematisch nachzuweisen ist, identisches Leitungsvermögen haben.

2) Unter Annahme, dass die Lösungen in Bezug auf Widerstand correspondiren. Gleiche Antheile sind immer gemischt angenommen.

3) Bender, l. c. p. 203.