lichkeiterscheinungen ebenso gut als Rothmunds Formel und stimmt ferner auch noch mit den Vorgängen bei der Löslichkeit von Hydraten, welche der Rothmundschen Formel widersprechen. Man muß nicht notwendig Abweichungen vom Daltonschen Gesetz annehmen, um diese Löslichkeitsbeeinflussungen bei Anhydriden zu erklären, denn sie ergeben sich mathematisch aus der gewöhnlichen Theorie verdünnter Lösungen als die Folge der Hydratationsverschiebung der gelösten Substanzen, welche der Zusatz fremder Substanzen zur Lösung hervorruft. Diese Hydratationstheorie sagt keine gegenseitigen Löslichkeitsbeziehungen voraus, wie Rothmunds Formel, und erklärt die Löslichkeitswirkungen durch eine ganz andere Ursache, nämlich durch die Existenz von Hydraten in der Lösung.

Washington D. C.

(Eingegangen: 4. November.)

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ÜBER SALZBILDUNG UND ÜBER DIE BASIZITÄT DER SÄUREN VOM PHYSIKO-CHEMISCHEN STANDPUNKTE.

Dritte Mitteilung¹⁾.

Von G. Bruni und C. Sandonini.

Prüfung der Minimumgleichung bei schwachen Säuren und konzentrierten Lösungen.

In der zweiten Mitteilung hat der eine von uns eine allgemeine Gleichung abgeleitet, welche es gestattet, den Verlauf der Leitfähigkeitskurven der Säuren während der Neutralisation vorauszusehen und zu berechnen. Die Prüfung dieser Gleichung mit den experimentellen Resultaten ergab eine befriedigende Uebereinstimmung. Nur ein Punkt sollte noch aufgeklärt werden.

Oben erwähnte Gleichung sieht für den Fall, daß die freie Säure ein kleineres Leitvermögen als das neutrale Salz besitzt, immer das Vorhandensein eines Minimumpunktes voraus, welcher sich mit steigender Energie der Säure und mit wachsender Verdünnung von der Säureseite nach der Salzseite verschiebt.

Die Prüfung dieser Forderung der Theorie war bei der ersten Versuchsreihe nicht vollständig durchgeführt worden, insofern, als bei der schwächeren Essig- und Ameisensäure für die konzentrierteren Lösungen keine Minima direkt festgestellt worden waren. Für die Essigsäure trat das Minimum bei den bisher veröffentlichten Versuchsergebnissen erst für $V=256$ ein, für Ameisensäure erst bei $V=8$.

Schon damals²⁾ wurde aber betont, daß die Ursache hiervon bloß in dem Umstand zu suchen war, daß die fragliche Minima, wie sie sich aus der Gleichung berechnen lassen, zu dicht an der Säureseite liegen sollten und somit bei den damaligen Versuchsbedingungen nicht festgestellt werden konnten. Bei Essigsäure waren nämlich zwischen 0,0 und 0,05 Molen Base pro

Mol Säure keine Bestimmungen ausgeführt worden, während alle fragliche Minima nach der Theorie sich in diesem Neutralisationsintervall befinden sollten.

Zweck vorliegender Arbeit war es, diesen Punkt experimentell eingehend zu prüfen. Wir haben somit mit Essigsäure bei Verdünnungen zwischen $V=1$ und 256, mit Ameisensäure zwischen $V=1$ und 8 experimentiert, und zwar mit Zusatz kleinerer Mengen Alkali. Ferner haben wir mit einer noch schwächeren Säure gearbeitet, nämlich mit *p*-Nitrophenol, deren Dissoziationskonstante nach Bader¹⁾ $K=0,000012 \cdot 10^{-2}$, nach Hantzsch²⁾ $K=96 \cdot 10^{-7}$ ist. Mit letzterer Säure hatten schon Thiel und Roemer (l. c.) Messungen ausgeführt, ohne, aus den früher angeführten Gründen, ein Minimum zu finden. Hier sind Bestimmungen zwischen $V=128$ und 1024 ausgeführt worden, und anstatt *KOH* wurde *NaOH* angewandt.

Da es sich hier um die Feststellung ziemlich kleiner Differenzen in dem Leitungsvermögen handelte, so ist auf die sehr genaue Bereitung der Lösungen besonderes Gewicht gelegt. Die teilweise Neutralisation der Säure ist zu diesem Zweck über einem größeren Volumen der Flüssigkeit ausgeführt worden. Ein praktisches Beispiel hiervon sei hier angegeben. Zu 500 ccm zweifach normaler Essigsäure wurden 3 ccm normaler *KOH*-Lauge hinzugefügt und das Ganze zu 1 Liter verdünnt; man erhielt somit eine Lösung, die 1 Mol Säure und 0,003 Mole Alkali enthält, usw. Die Messung wurde dann, wie immer, mit 20 ccm dieser Lösung ausgeführt.

Für eine größere Reinheit des Wassers wurde auch gesorgt; die betreffende Eigenleitfähigkeit betrug ungefähr $3 \cdot 10^{-6}$ und wurde,

¹⁾ I. u. II., G. Bruni, Z. f. Elektroch. **14**, 701, 729 (1908).

²⁾ l. c., S. 731.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 297 (1890).

²⁾ Berichte **32**, III, 3070 (1899).

wo nötig, von der Gesamtleitfähigkeit subtrahiert.

Die erhaltenen Resultate sind aus den folgenden Tabellen und Figuren ohne weiteres ersichtlich.

Tabelle 1 (siehe Fig. 424).
Ameisensäure + KOH.
($K = 0,00020$)¹⁾.

	Molen KOH auf 1 Mol Säure	$V = 1$	2	4	8
Spezifische Leitfähigkeiten	0,0	5,8 ²⁾	3,95	2,75	2,05
	0,01	5,45	3,85	2,71	1,91
	0,02	5,45	3,76	2,64	1,85
	0,03	5,87	3,86	2,56	1,81
	0,04	6,56	4,13	2,67	1,84
	0,05	7,3	4,44	2,82	1,86
	0,1	11,7	6,52	3,67	2,16
Molekulare Leitfähigkeiten	0,0	5,80	7,90	11,00	16,40
	0,01	5,45	7,70	10,85	15,28
	0,02	5,45	7,52	10,56	14,80
	0,03	5,87	7,72	10,24	14,48
	0,04	6,56	8,26	10,68	14,72
	0,05	7,3	8,88	11,28	14,88
	0,1	11,7	13,04	14,68	16,96

1) Wahre Werte.

2) Die kursiv gedruckten Zahlen sind aus den früheren Bestimmungen entnommen.

rechnung geschieht, wie in der zweiten Abhandlung, durch die Gleichung:

$$x_{\min.} = KV + \frac{2A}{\sqrt{1-A^2}} \cdot \sqrt{KV},$$

wo

$$A = 1 - 2 \frac{l_n + l_A}{l_H + l_A}.$$

Fig. 424.

Wie man sieht, ist die erste Forderung der Theorie, nämlich das Vorhandensein der Minima und ihre Verschiebung nach rechts mit steigender Verdünnung, überall erfüllt. Wir wollen jetzt untersuchen, wie die Lage der Minima mit den theoretisch berechneten übereinstimmt. Die Be-

Für Ameisensäure und Essigsäure wurden für K und A dieselben Zahlenwerte wie früher angewandt. Für p -Nitrophenol folgt aus unseren Bestimmungen: $l_n + l_A = 91$, wodurch $l_H + l_A = 390$; ferner K als Mittelwert $0,000001$,

Tabelle 2 (siehe Fig. 425). Essigsäure + KOH.
($K = 0,000017$.)

	Molen KOH auf 1 Mol Säure	$V = 1$	2	4	8	16	32	64	128	256
Spezifische Leitfähigkeiten	0,0	1,48	1,13	0,82	0,58	0,41	0,29	0,19	0,14	0,098
	0,003	1,361	1,03	0,77	0,55	—	—	—	—	—
	0,006	1,39	0,988	0,748	0,541	—	—	—	—	—
	0,01	1,53	1,06	0,752	0,494	0,384	0,275	—	—	—
	0,015	1,85	1,18	0,782	0,516	0,305	0,255	—	—	—
	0,02	2,20	1,34	0,846	0,554	0,379	0,262	0,188	0,137	—
	0,03	3,03	1,73	1,01	0,614	0,399	0,267	0,188	0,133	—
	0,05	—	—	—	—	0,473	0,294	0,190	0,130	0,090
	0,065	—	—	—	—	0,547	0,320	0,200	0,133	0,09
	0,08	—	—	—	—	0,634	0,357	0,219	0,140	0,094
	0,1	8,90	4,98	2,64	1,40	0,75	0,41	0,24	0,15	0,095
Molekulare Leitfähigkeiten	0,0	1,48	2,26	3,28	4,64	6,56	9,28	12,6	17,96	25,28
	0,003	1,36	2,06	3,08	4,45	—	—	—	—	—
	0,006	1,39	1,98	2,99	4,33	—	—	—	—	—
	0,01	1,53	2,13	3,00	3,95	6,14	8,80	—	—	—
	0,015	1,85	2,38	3,13	4,13	5,98	8,19	—	—	—
	0,02	2,20	2,69	3,38	4,43	6,06	8,38	12,03	17,44	—
	0,03	3,03	3,46	4,04	4,90	6,38	8,54	12,03	17,15	—
	0,05	—	—	—	—	7,56	9,40	12,22	16,6	23,0
	0,065	—	—	—	—	8,75	10,24	12,80	17,0	23,0
	0,08	—	—	—	—	10,14	11,45	14,01	17,92	24,0
	0,1	8,90	9,96	10,56	11,20	12,0	13,12	15,34	19,20	24,32

während Bader (l. c.) 0,00000012 und Hantzsch (l. c.) 0,00000096 angeben.

Fig. 425.

Fig. 426.

Tabelle 3 (siehe Fig. 426).

p-Nitrophenol + NaOH¹⁾.

($K = 0.000001$.)

	Molen NaOH auf 1 Mol Säure	$V = 128$	256	512	1024
Spezifische Leitfähigkeiten	0,0	0,0095	0,0068	0,0037	0,0046
	0,005	0,0092	0,0067	0,0036	0,0045
	0,01	0,0107	0,0071	0,0036	0,0044
	0,015	0,0129	0,0082	0,0066	0,0047
	0,02	0,0156	0,0099	0,0072	0,0051
	0,05	0,0378	0,0222	0,0145	0,0100
	0,125	0,0853	0,0465	0,0277	0,0175
	0,25	0,167	0,0861	0,0487	0,0270
	0,5	0,318	0,170	0,090	0,0492
	0,75	0,473	0,249	0,130	0,0692
Molekulare Leitfähigkeiten	1,0	0,610	0,325	0,169	0,0877
	0,0	1,21	1,76	3,02	4,78
	0,005	1,15	1,71	2,87	4,56
	0,01	1,36	1,81	2,89	4,50
	0,015	1,65	2,09	3,18	4,81
	0,02	1,98	2,57	3,59	5,13
	0,05	4,83	5,70	7,40	10,2
	0,125	10,9	11,9	14,19	17,9
	0,25	21,3	22,0	24,9	27,5
	0,5	40,6	43,4	46,0	50,3
	0,75	60,5	63,7	66,5	70,8
	1,0	78,0	83,3	86,5	89,8

Tabelle 4.

Ameisensäure			Essigsäure			<i>p</i> -Nitrophenol		
$V =$	$x_{\text{min. ber.}}$	$x_{\text{min. gef. 1)}$	$V =$	$x_{\text{min. ber.}}$	$x_{\text{min. gef. 1)}$	$V =$	$x_{\text{min. ber.}}$	$x_{\text{min. gef. 1)}$
1	0,011	0,013	1	0,0037	0,004	128	0,0049	0,004
2	0,016	0,012	2	0,0053	0,006	256	0,007	0,005
4	0,023	0,027	4	0,008	0,009	512	0,010	0,008
8	0,032	0,032	8	0,011	0,012	1024	0,014	0,010
			16	0,015	0,015			
			32	0,022	0,022			
			64	0,032	0,032			
			128	0,045	0,044			

1) Graphisch interpolierte Werte.

Man sieht, daß auch hier die Uebereinstimmung, besonders für die zwei ersteren Säuren, eine ganz ausgezeichnete ist.

Weitere Untersuchungen sind im Gang.

Padua, Institut für allgemeine Chemie der Universität, November 1908.

(Eingegangen: 20. November.)

1) Unsere Zahlen sind mit denjenigen von Thiel und Roemer nicht direkt vergleichbar. Bei diesen Autoren wächst einerseits das Volumen von 75 bis 85; andererseits enthalten ihre Lösungen immer 10 ccm Alkohol, welcher auf das Leitvermögen einen erheblichen Einfluß ausüben soll. Mit denjenigen von Hantzsch (l. c.) stimmen unsere Resultate gut überein.