Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald.

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Dritte Abhandlung.

Die Inversion des Rohrzuckers.

Seit Biot's grundlegenden Untersuchungen über die Aenderungen, welche das optische Drehungsvermögen von Rohrzuckerlösungen durch den Einfluss der Säuren erfährt, haben mehrere Forscher sich um die genauere Kenntniss der hierbei stattfindenden Erscheinungen bemüht. Von den Arbeiten, welche sich auf die durch die „Inversion“ hervorbrachte chemische Aenderung der Zuckermolekel beziehen, soll hier abgesehen werden; diese ist als eine Spaltung unter Wasseraufnahme, eine „hydrolytische“ Reaction erkannt worden, und hängt von der Natur der einwirkenden Säure nicht ab, wenigstens bei niederen Temperaturen und grösseren Verdünnungen, die hier allein in Frage kommen. Dagegen werden diejenigen Untersuchungen unsere Aufmerksamkeit fesseln, durch welche der Mechanismus der fraglichen „katalytischen“ Reaction, was die Beziehungen derselben zur Zeit, Temperatur und Natur der Säuren anlangt, erforscht werden sollte.

Schon Biot hat die grosse Bedeutung dieses Problems hervorgehoben: „Des observations comparatives, faites ainsi sur divers acides employés à des doses connues, liées à leurs pois atomiques, présenteraient vraisemblablement des résultats très dignes d'intérêt; mais je n'avais ni les moyens ni les connaissances nécessaires pour les suivre fructueusement sous ce rapport.“

In einer Beziehung wurde bereits 1850 das Problem von Wilhelmy¹⁾ mit Erfolg bearbeitet, indem derselbe das Gesetz des Verlaufes der Inversion in der Zeit ermittelte.

¹⁾ Pogg. Ann. **81**, 413 u. 499 (1850).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. **29**.

Unter der (speciell bewiesenen) Voraussetzung, dass zwischen der invertirenden Säure und dem Zucker keinerlei Bindung stattfindet, stellt Wilhelmy die Gleichung auf

$$-\frac{dZ}{d\tau} = M \cdot Z \cdot S,$$

wo Z die zur Zeit τ vorhandene Zuckermenge, S die Säuremenge und M eine Constante bedeutet. Die Gleichung drückt aus, dass die in jedem Zeitelement $d\tau$ invertirte Zuckermenge dZ proportional der jeweilig vorhandenen Gesamtmenge Z des unveränderten Zuckers ist. Ist Z_0 diese Menge zu Anfang der Reaction, wo $\tau = 0$ ist, so folgt durch Integration

$$lZ_0 - lZ = MS\tau \text{ oder } l\frac{Z_0}{Z} = MS\tau$$

wo l den natürlichen Logarithmus bedeutet.

Wilhelmy erwies die Richtigkeit dieser Gleichung auf zweierlei Weise. Einmal indem er zu verschiedenen, genau gemessenen Zeiten die optische Drehung einer auf constanter Temperatur gehaltenen säurehaltigen Zuckerlösung bestimmte, wobei sich $l\frac{Z_0}{Z}$ proportional der Zeit τ ergab, sodann indem er gleiche Säuremengen auf verschiedene Zuckermengen einwirken liess, und feststellte, dass gleiche Bruchtheile der Letzteren nach gleichen Zeiten invertirt waren; die Grösse $l\frac{Z_0}{Z}\tau$ erwies sich also unabhängig von der Zuckermenge.

Dagegen wirkten die Säuren nicht proportional ihrer Menge, sondern in concentrirteren Lösungen verhältnissmässig stärker, als in verdünnteren. Auch über den Einfluss der Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit, der schon von Biot als sehr erheblich erkannt worden war, hat Wilhelmy Versuche angestellt, die er durch eine ziemlich complicirte Formel darzustellen versucht hat. Die Arbeit von Wilhelmy blieb trotz ihrer Bedeutung unbeachtet; keiner der späteren Autoren, die über dasselbe Problem gearbeitet haben, hat sie angeführt.

Im Jahre 1862 erschien über denselben Vorgang der Zuckerinversion eine ausgedehnte Arbeit von Löwenthal

und Lenssen,¹⁾ in welcher die Beziehung zwischen der chemischen Verwandtschaft und der Inversionsgrösse in den Vordergrund tritt. Die Autoren deuten auf diesen Gesichtspunkt als den entscheidenden für die Auffassung der von ihnen festgestellten Thatsachen in ihrer Abhandlung hin, ohne sich jedoch genauer über die Beschaffenheit dieser Beziehungen auszusprechen; sie verweisen auf später zu publicirende Erörterungen darüber; mir sind dieselben jedoch nicht zu Gesicht gekommen.

Trotz der unvollkommenen Methode der Versuche ermittelten die Autoren eine Fülle von wichtigen Thatsachen, die sie freilich nur in grossen Zügen feststellen, nicht aber exact messen konnten. Ich kann dieselben nicht einmal andeutend zusammenfassen, so zahlreich sind sie; in der Folge wird sich häufig Gelegenheit bieten, auf einzelne derselben zurückzukommen. Hier mag nur erwähnt werden, dass sie die Inversionsgeschwindigkeit für äquivalente Mengen von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Salpetersäure und Chlorsäure gleich, für Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Essigsäure zunehmend geringer fanden. Ich will schon an dieser Stelle hervorheben, dass diese Reihenfolge völlig mit der der Affinitätsconstanten der genannten Säuren übereinkommt.

Ueber die von Wilhelmy, sowie von Löwenthal und Lenssen ermittelten Thatsachen ist die spätere Forschung nicht hinausgekommen. Fleury²⁾ bestätigte 1876 das logarithmische Gesetz des Inversionsverlaufes und bemühte sich vergeblich, einen Zusammenhang zwischen der Inversionsgeschwindigkeit und der sonstigen Eigenschaften der Säuren zu ermitteln, und neuerdings hat Urech³⁾ sich wiederholt mit einzelnen bezüglichen Fragen beschäftigt.

Bei Gelegenheit einer jüngst mitgetheilten Arbeit über die Katalyse des Methylacetats durch verdünnte Säuren⁴⁾ wies ich auf die Analogie dieses Vorganges mit der Inver-

¹⁾ Dies. Journ. 85, 321 u. 401 (1862).

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 7, 381 (1876).

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1696 (1880).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 28, 495 (1883).

sion des Rohrzuckers hin, und sprach die Vermuthung aus, dass die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges ebenso wie die des ersteren durch die Affinitätsgrössen der Säuren bedingt sei. Gegenwärtig habe ich die Prüfung dieser durch die oben erwähnten Bestimmungen von Löwenthal und Lenssen zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhobenen Annahme ausgeführt, und habe dieselbe in vollem Umfange bestätigt gefunden. In der That scheint die Inversionsmethode von allen bisher versuchten Verfahren zur Bestimmung von Affinitätsgrössen die genaueste und allgemeinste zu sein; in Bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung wird sie nur von der Methylacetat-Methode übertroffen.

Folgendermassen waren die Versuche angeordnet. Von einer 40- bis 50proc., vollkommen klar filtrirten Lösung von reinem Candiszucker wurden 10 Ccm. mit dem gleichen Volum der zu untersuchenden Säurelösung von normalem Gehalt, ein Aeq. im Liter, in einem passenden Gläschen zusammengebracht und nach dem Verschluss mit einem paraffinirten Korkpfropfen in den Thermostat gestellt, dessen Temperatur 25° betrug. Nach Verlauf einer angemessenen Zeit brachte ich die Lösung in das 20 Ccm. lange, von einem Wassermantel umgebene Rohr eines Polarisationsapparates, welches durch einen Wasserstrom aus einem grossen Vorrathgefäss auf 25° vorgewärmt war und während der ganzen Beobachtungsdauer bei dieser Temperatur erhalten wurde, und bestimmte die Drehung. Zu den Versuchen diente ein Halbschatten-Apparat nach Laurent,¹⁾ dessen Kreistheilung am Nonius Minuten ablesen liess. Während zweier Minuten wurden fünf Einstellungen gemacht; das Mittel derselben nahm ich als für die Mitte dieser Zeit giltig an. Nach der Beobachtung wurde die Lösung wieder in das Gläschen, welches inzwischen im Thermostaten verweilte, zurückgebracht, so dass mit derselben Menge von 20 Ccm. Flüssigkeit eine beliebige Anzahl von Beobachtungen ausgeführt werden konnte.

¹⁾ Von Schmidt u. Haensch, Berlin, in guter Ausführung geliefert.

Die Schärfe der Einstellung ist bei dem genannten Apparate eine sehr grosse; die einzelnen Ablesungen differiren, wenn die Lösungen vollkommen klar sind, nur um wenige Minuten, und das Mittel ist auf einen Bruchtheil einer Minute sicher. Sind die Lösungen nach wiederholten Beobachtungen durch Staub etwas getrübt, so nimmt die Sicherheit der Einstellung ab; das Mittel ist indessen auf 2—3 Minuten zuverlässig. Die hier möglichen Fehler sind stets nur gering gegenüber den durch die geringsten Ungleichheiten der Temperatur verursachten, die ich nicht habe vollständig beseitigen können, und die sich bei der grossen Schärfe der polarimetrischen Methode überall auf das deutlichste geltend machen. Ich habe bei den vorliegenden, der ersten Orientirung gewidmeten Bestimmungen nicht die vollständige Beseitigung dieser Fehlerquelle angestrebt; ihr Einfluss auf das Endresultat ist nicht so gross, um die zu ziehenden Schlüsse irgendwie zu gefährden, und sie wird zudem durch die doppelte Ausführung aller Bestimmungen nahezu unschädlich gemacht.

Um aus dem Verhältniss der während der Inversion beobachteten zur ursprünglichen Drehung den Antheil des invertirten Zuckers zu bestimmen, hat man bisher von vornherein angenommen, dass die Aenderung der Drehung proportional der Aenderung des Gehaltes sei, oder mit anderen Worten, dass die verschiedenen Zuckerarten sich optisch nicht beeinflussen. Wenn auch diese Annahme jedenfalls nicht weit von der Wahrheit entfernt ist, so schien es mir doch nicht überflüssig, ihre Genauigkeit zu prüfen. Eine bestimmte Menge Zuckerlösung wurde mit Schwefelsäure invertirt, und nach der Entfernung der letzteren mittelst Bariumcarbonats, in wechselnden Verhältnissen mit nicht invertirter Zuckerlösung gemengt und auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Dabei stellte ich zunächst ein Gemenge gleicher Volume beider Lösungen dar, und brachte dann gleiche Volume des Gemenges und der ursprünglichen Lösungen zusammen; die erhaltenen Flüssigkeiten wurden wieder mit gleichen Volumen der ursprünglichen Lösungen gemischt u. s. w. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate:

Rohr- zucker.	Invertirter Zucker.	Drehungswinkel	
		beob.	ber.
1	0	33,00°	—
$\frac{15}{10}$	$\frac{1}{10}$	30,35	30,37°
$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$	27,74	27,74
$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	22,50	22,49
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	11,97	11,97
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1,49	1,46
$\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8}$	— 3,75	— 3,78
$\frac{1}{10}$	$\frac{15}{10}$	— 6,88	— 6,41
0	1	—	— 9,04

Man überzeugt sich, dass die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Drehungswinkel nur geringfügig sind, und die Versuchsfehler nicht überschreiten, so dass die Berechnung der invertirten Zuckermenge aus der beobachteten Drehung vollständig zulässig ist.

Das gleiche Resultat geht auch daraus hervor, dass man aus den beobachteten Winkeln für die Inversionsconstante gleichbleibende Werthe erhält, unabhängig von dem Mengenverhältniss zwischen unverändertem und invertirtem Zucker. Als Beispiel dafür, sowie für den durchschnittlichen Grad der Genauigkeit, welche sich bei diesen Beobachtungen erreichen lässt, diene eine Versuchsreihe mit Milchsäure. Die benutzte Zuckerlösung drehte, mit dem gleichen Volum indifferenten Flüssigkeit vermischt, 34,50° nach rechts; nach stattgehabter Inversion war die Drehung — 10,77°, so dass im Ganzen ein Bogen von 45,27° durchlaufen wurde. Unter t ist die Zeit angegeben, unter w die beobachtete Ablenkung; die übrigen Columnen werden alsbald ihre Erklärung finden.

t	w		Mittel.	$\log \frac{b}{b-x}$	10,4 Ccm.
1435	31,11°	31,08	31,10°	337	0,2348
4315	25,11	25,01	25,06	1017	0,2359
7070	20,24	20,08	20,16	1656	0,2343
11360	14,05	13,90	13,98	2623	0,2310
14170	10,72	10,49	10,61	3261	0,2301
16935	7,61	7,52	7,57	3923	0,2316
19815	5,09	5,07	5,08	4562	0,2291
29925	— 1,65	— 1,64	— 1,65	6964	0,2330
					0,2328

Für die Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten der Inversion gilt die oben mitgetheilte Formel von Wilhelmy, welche identisch ist mit der, die in meiner vorigen Arbeit über die Katalyse des Methylacetats benutzt und mit den Thatsachen übereinstimmend befunden wurde. Wenden wir die dort gebrauchte Bezeichnungsweise wieder an, so haben wir:

$$\log \frac{b}{b-x} = a \cdot c \cdot t,$$

wo b die gesammte, x die zur Zeit t invertirte Zuckermenge bedeutet, während a und c von der Menge und Natur der Säuren abhängig ist. Zieht man vergleichbare, d. h. äquivalente Säuremengen in Betracht, so bleibt der Werth von a unverändert und c ist die Geschwindigkeitsconstante der Inversion, deren enge Beziehungen zur Affinitätsgrösse der Säuren aus den weiter unten mitgetheilten Messungen hervorgehen wird.

Im Ausdruck $\log \frac{b}{b-x}$ ist bei obiger Tabelle $b = 34,50^\circ + 10,77^\circ = 45,27^\circ$ zu setzen; es ist dies der Winkel, welcher bei der Inversion der benutzten Zuckerlösung durchlaufen wird. Für x haben wir, da die Aenderung der Polarisations-ebene der umgewandelten Zuckermenge streng proportional gefunden wurde, $x = 34,50 - w$, wo $34,50$ die Drehung der unveränderten Zuckerlösung und w der abgelesene Winkel ist. Bei der praktischen Ausrechnung benutzt man statt $\log \frac{b}{b-x}$ besser die identische Form $\log \frac{1}{1 - \frac{x}{b}}$ oder $\log 1 - \log \left(1 - \frac{x}{b}\right)$, was, da $\log 1 = 0$, übergeht in $-\log \left(1 - \frac{x}{b}\right)$. Am Schlusse dieser Abhandlung werde ich eine Tabelle über die Funktion $-\log \left(1 - \frac{x}{b}\right)$ mittheilen, aus welcher der Werth derselben mit vollkommen ausreichender Genauigkeit abgelesen, resp. interpolirt werden kann.

In der obigen Tabelle sind die Werthe von $\log \frac{b}{b-x}$

zur Vermeidung von Nullen mit 10000 multiplicirt. Die letzte Columnne bringt die Quotienten dieser Werthe, dividirt durch die Zeit, welche der Theorie nach constant sein sollen. Wie man sieht, ist diese Bedingung sehr annähernd erfüllt. Die Constante hat den Werth $\log \frac{b}{b-x} / t = ac$.

Setzen wir nun ein für allemal fest, dass für solche Lösungen, in welchen ein Grammäquivalent der Säure im Liter Flüssigkeit enthalten ist, a gleich Eins sein soll, so ist für die enthaltenen Verhältnisse in obiger Tabelle $a = 1/2$ zu setzen, da die normalen Säurelösungen mit einem gleichen Volum Zuckerlösung verdünnt worden sind. In Zukunft werde ich stets die Werthe $c = \log \frac{b}{b-x} / at$ mit den Namen der In-

versions-, resp. Geschwindigkeitsconstante bezeichnen, wobei t in Minuten ausgedrückt werden soll. Neben diesen Werthen c , welche unbequem klein sind, da sie nie grösser als 0,005 werden, sollen gleichzeitig die 10000mal grössere C für den praktischen Gebrauch eingeführt werden. Aus der oben für Milchsäure mitgetheilten Tabelle ergibt sich dann $C=0.4656$.

In dieser Weise sind die Inversionsconstanten einer grösseren Anzahl von Säuren untersucht worden. Ich lasse zunächst das Beobachtungsmaterial folgen.

Tab. I. Salzsäure.

t	w			$\log b - (b - x)$	Ca
	I.	II.	Mittel.		
0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,94	16,96	16,95	1221	21,80
116	10,39	10,37	10,38	2527	21,79
176	5,48	5,44	5,46	3844	21,85
236	1,87	1,83	1,85	5157	21,85
371	— 3,27	— 3,28	— 3,28	8182	22,08
∞	— 8,41	— 8,34	— 8,38	—	—
					21,87

$C = 43,74$

In der ersten Reihe ist unter $t = 0$ der Drehungswinkel der benutzten Zuckerlösung nach der Verdünnung mit einem gleichen Volum Wasser, unter $t = w$ der des vollständig

invertirten Zuckers, welcher nach passender Zeit¹⁾ beobachtet wurde, gegeben. Die kleinen Verschiedenheiten in letzterem Werthe, die sich in den nachfolgenden Tabellen zeigen, rühren von den Versuchsfehlern beim Abmessen, sowie vielleicht von der Verdunstung her; ich habe es für genauer gehalten, jede Tabelle mit dem zugehörigen Endwerthe zu berechnen, statt aus allen für dieselbe Zuckerlösung beobachteten Endwerthen das Mittel zu nehmen, und damit die Rechnung auszuführen.

Tab. II. Bromwasserstoff.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,12	16,02	16,07	1374	24,53
116	9,24	9,11	9,19	2313	24,25
176	4,24	4,09	4,18	4269	24,25
236	0,67	0,55	0,61	5722	24,27
371	— 4,24	— 4,28	— 4,26	9136	24,62
∞	— 8,34	— 8,36	— 8,35	—	24,38

$$C = 48,76$$

Tab. III. Salpetersäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	17,02	16,96	16,99	1216	21,71
116	10,32	10,29	10,41	2523	21,75
176	5,53	5,47	5,50	3842	21,84
236	1,88	1,87	1,88	5162	21,90
371	— 3,25	— 3,31	— 3,28	8210	22,13
∞	— 8,35	— 8,31	— 8,33	—	21,87

$$C = 43,74$$

Tab. IV. Chlorsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,73	16,78	16,76	1258	22,47
116	10,07	10,06	10,07	2612	22,52
176	15,12	15,15	15,14	3971	22,58
236	1,61	1,53	1,67	5263	22,42
371	— 3,58	— 3,58	— 3,58	8545	23,04
∞	— 8,28	— 8,22	— 8,25	—	22,61

$$C = 45,22$$

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 28, 452 (1883).

Tab. V. Schwefelsäure.

t	w			$\log b - (\log b - x)$	
0	25,02	25,06	25,04	—	—
58	20,17	20,22	20,20	684	11,80
114	16,25	16,31	16,28	1331	11,68
197	11,32	11,36	11,34	2315	11,75
263	8,28	8,31	8,30	3052	11,61
394	3,32	3,38	3,35	4602	11,69
585	— 1,43	— 1,35	— 1,39	6909	11,82
∞	— 8,12	— 8,17	— 8,15	—	11,72

$$C = 23,44$$

Tab. VI. Aethylschwefelsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
55	16,94	16,92	16,93	1227	21,91
115	10,41	10,35	10,38	2534	21,85
175	5,52	5,48	5,50	3849	21,86
235	2,07	— 1,99	2,03	5100	21,62
375	— 3,34	— 3,37	3,36	8309	22,08
∞	— 8,28	— 8,32	— 8,30	—	21,86

$$C = 43,72$$

Tab. VII. Isäthionsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
55	17,51	17,53	17,52	1124	20,08
115	11,37	11,26	11,32	2318	19,99
175	6,63	6,54	6,59	3511	19,95
235	2,99	2,94	2,97	4714	19,97
375	— 2,63	— 2,58	— 2,61	7655	20,37
∞	— 8,34	— 8,33	— 8,34	—	20,07

$$C = 40,14$$

Tab. VIII. Aethylsulfonsäure.

0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	17,61	17,56	17,59	1116	19,92
116	11,47	11,36	11,42	2300	19,83
176	6,68	6,60	6,64	3509	19,93
236	3,14	3,02	3,08	4690	19,87
376	— 2,32	— 2,47	— 2,40	7555	20,08
∞	— 8,26	— 8,24	— 8,25	—	19,93

$$C = 39,86$$

Tab. IX. Benzolsulfonsäure.

t	w			$\log b - (\log b - x)$	
0	25,14	25,17	25,16	—	—
56	16,57	16,57	16,57	1288	22,99
126	9,95	9,88	9,92	2636	22,72
176	5,02	4,98	5,00	3988	22,65
236	1,51	1,33	1,42	5349	22,68
376	— 3,78	— 3,79	— 3,79	8665	23,06
∞	— 8,36	— 8,33	— 8,34	—	22,82

$$C = 45,64$$

Tab. X. Ameisensäure.¹⁾

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	29,67	29,70	29,69	485	0,338
3241	24,34	24,69	24,52	1083	0,334
4265	21,64	21,96	21,80	1432	0,336
7368	14,56	15,34	14,45	2529	0,343
8620	12,28	13,33	12,81	2847	0,319
10112	9,74	10,68	10,21	3341	0,330
10807	7,27	7,96	7,62	3919	0,332
14465	3,75	4,78	4,27	4792	0,345
20105	— 1,49	— 0,60	— 1,05	6687	0,333

$$C = 0,670$$

$$0,335$$

Tab. XI. Essigsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
7255	28,17	28,17	28,17	654	0,0903
14485	22,92	22,93	22,93	1284	0,0886
21640	18,52	18,62	18,57	1887	0,0873
30262	14,08	14,22	14,15	2702	0,0894
54745	4,96	5,43	5,20	4523	0,0826

$$C = 0,1752$$

$$0,0876$$

Tab. XII. Isobuttersäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
7375	29,03	29,10	29,07	555	0,0753
14470	24,55	24,71	24,63	1069	0,0739
21570	20,52	20,74	20,63	1594	0,0740
30240	16,41	16,53	16,47	2209	0,0730
54730	7,49	7,71	7,60	3837	0,0701

$$C = 0,1466$$

$$0,0733$$

¹⁾ Drehungswinkel der vollständig invert. Zuckerlösung — 10,77.

Tab. XIII. Monochloressigsäure.

t	w			$\log b - (\log b - x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
576	28,66	28,53	28,60	607	1,054
1435	21,05	21,13	21,09	1527	1,064
2875	11,58	11,68	11,63	3059	1,063
3225	9,85	9,99	9,92	3400	1,054
3440	8,78	8,98	8,88	3628	1,055
4270	5,26	5,29	5,28	4508	1,055
5728	0,28	0,43	0,36	6102	1,065
$C = 2,118$					1,059

Tab. XIV. Dichloressigsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
175	24,88	24,80	24,84	1043	5,96
445	14,14	14,09	14,12	2607	5,88
1435	— 4,47	— 4,53	— 4,41	8555	5,96
1595	— 5,55	— 5,53	— 5,54	9414	5,90
2005	— 7,79	— 7,73	— 7,76	11925	5,94
$C = 11,86$					5,93

Tab. XV. Trichloressigsäure.

0	25,02	25,06	25,04	—	—
60	18,15	18,21	18,18	1014	16,90
118	13,14	13,16	13,15	1936	16,41
200	7,65	7,62	7,63	3249	16,25
266	4,23	4,20	4,22	4316	16,34
397	— 0,62	— 0,60	— 0,61	6498	16,36
587	— 4,48	— 4,49	— 4,49	9725	16,56
∞	— 8,03	— 8,05	— 8,04	—	16,47
$C = 32,94$					

Tab. XVI. Glycolsäure.¹⁾

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1025	23,05	23,11	23,08	290	0,283
4246	16,88	17,01	16,95	1233	0,291
7123	12,56	12,68	12,62	2050	0,288
8092	11,33	11,41	11,37	2321	0,287
8637	10,57	10,76	10,67	2479	0,287
10015	9,02	9,10	9,06	2361	0,286
24000	— 1,30	— 1,35	— 1,33	6819	0,284
$C = 0,572$					0,286

¹⁾ Drehungswinkel der vollständig invert. Zuckerlösung — 8,33.

Tab. XVII. Milchsäure.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	31,11	31,08	31,10	340	0,2370
4315	25,11	25,01	25,06	1017	0,2359
7070	20,24	20,08	20,16	1656	0,2343
11360	14,05	13,90	13,98	2623	0,2310
14170	10,72	10,49	10,61	3261	0,2301
16935	7,61	7,52	7,57	3962	0,2340
19815	5,09	5,07	5,08	4562	0,2291
29925	— 1,65	— 1,64	— 1,65	6964	0,2330
$C = 0,4660$					0,2330

Tab. XVIII. Methylglycolsäure.

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1048	22,17	22,21	22,19	415	0,396
4264	14,27	14,36	14,32	1712	0,402
7144	9,12	9,08	9,10	2852	0,399
8108	7,63	7,66	7,65	3228	0,398
8651	6,92	6,94	6,93	3429	0,397
10031	5,21	5,18	5,20	3954	0,394
24050	— 4,51	— 4,52	— 4,52	9461	0,393
$C = 0,704$					0,397

Tab. XIX. Aethylglycolsäure.

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1037	23,01	23,00	23,01	300	0,290
4252	16,54	16,59	16,57	1300	0,306
7135	12,13	12,17	12,15	2148	0,301
8095	10,67	10,64	10,66	2478	0,306
8640	10,18	10,22	10,20	2583	0,299
10019	8,56	8,63	8,60	2977	0,297
24011	— 1,85	— 1,79	— 1,82	7122	0,297
$C = 0,600$					0,300

Tab. XX. Methylmilchsäure.

0	25,23	25,27	25,25	—	—
1071	22,90	22,98	22,94	310	0,290
4276	16,47	16,48	16,48	1316	0,308
7157	11,84	11,83	11,84	2214	0,309
8120	10,60	10,61	10,61	2489	0,306
8665	9,89	9,95	9,92	2652	0,306
10043	8,30	8,36	8,33	3045	0,303
24035	— 2,04	— 2,13	— 2,09	7310	0,304
$C = 0,608$					0,304

Tab. XXI. Diglycolsäure.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	
0	25,23	25,27	25,25	—	—
1075	20,73	20,90	20,86	609	0,567
4288	10,42	10,49	10,46	2526	0,589
7177	4,36	4,27	4,32	4244	0,591
8131	2,68	2,73	2,71	4836	0,594
8611	2,24	2,08	2,16	5058	0,587
10051	0,45	0,36	0,41	5350	0,582
24043	— 6,90	— 6,86	— 6,88	13748	0,572
$C = 1,166$					0,583

Tab. XXII. Brenztraubensäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
176	31,90	32,02	31,96	253	1,436
1335	17,53	17,55	17,54	2042	1,423
2875	6,88	7,04	6,96	4075	1,418
3240	5,04	5,14	5,09	4559	1,406
3458	3,93	3,94	3,94	4886	1,413
4285	0,50	0,50	0,50	6050	1,413
5743	— 3,91	— 3,81	— 3,86	8170	1,422
$C = 2,838$					1,419

Tab. XXIII. Glycerinsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1642	28,53	28,54	28,54	613	0,373
3405	22,84	23,09	22,97	1275	0,376
5975	16,12	16,32	16,22	2249	0,377
8709	10,46	10,67	10,57	3269	0,376
12032	5,60	5,17	5,39	4482	0,372
$C = 0,750$					0,375

Tab. XXIV. Oxyisobuttersäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	31,06	31,07	31,07	343	0,239
2875	28,08	27,94	28,01	672	0,234
5700	22,85	22,80	22,83	1297	0,228
9840	16,32	16,52	16,42	2217	0,225
12700	12,53	11,96	12,25	2755	0,217
15590	9,19	8,59	8,89	3626	0,233
18340	6,45	6,09	6,27	4248	0,231
28630	— 0,94	— 1,16	— 1,05	7158	0,250
$C = 0,4642$					0,2321

Tab. XXV. Oxalsäure.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
235	25,90	25,95	25,93	911	3,88
415	20,43	20,33	20,38	1625	3,92
1435	1,51	1,61	1,56	5657	3,94
1675	— 1,12	— 0,85	— 0,99	7130	4,26
2040	— 4,77	— 4,75	— 4,76	8781	4,30
$C = 8,12$					4,00

Tab. XXVI. Malonsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	25,56	25,45	25,51	963	0,671
2875	18,34	18,16	18,25	1934	0,673
4275	12,74	12,51	12,63	2870	0,671
4488	11,99	11,74	11,87	3012	0,671
5260	9,23	9,07	9,15	3568	0,678
5895	7,54	7,41	7,48	3951	0,670
7145	4,26	4,15	4,20	4811	0,674
8744	0,88	1,03	0,96	5871	0,671
18315	— 8,27	— 8,24	— 8,26	12596	0,688
$C = 1,348$					0,674

Tab. XXVII. Bernsteinsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
2875	30,85	31,08	30,97	353	0,1228
5714	27,64	28,16	27,90	684	0,1198
12723	20,90	21,73	21,32	1496	0,1176
19972	15,08	16,14	15,61	2349	0,1176
27590	9,51	10,69	10,10	3363	0,1221
52975	— 0,77	+ 0,58	— 0,10	6097	0,1151
$C = 0,2384$					0,1192

Tab. XXVIII. Brenzweinsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1437	31,02	31,00	31,01	349	0,243
2875	27,93	28,02	27,98	675	0,245
5710	22,65	22,37	22,51	1339	0,234
9860	16,15	15,93	16,04	2278	0,231
12710	12,19	11,87	12,03	2981	0,235
15610	9,04	8,57	8,81	3644	0,233
18310	6,54	6,05	6,30	4241	0,232
28590	— 0,37	— 1,04	— 0,71	6541	0,229
$C = 0,4680$					0,2340

Tab. XXIX. Aepfelsäure.¹⁾

t	w			$\log b - \log (b - x)$	
0	34,17	34,17	34,17	—	—
1435	30,35	30,17	30,26	392	0,273
4315	23,31	23,03	23,17	1210	0,280
7160	17,63	17,17	17,40	1980	0,277
8665	15,01	14,44	14,73	2441	0,282
11325	11,03	10,35	10,69	3177	0,281
14168	7,27	6,72	7,00	3979	0,281
16922	4,44	3,98	4,21	4708	0,278
30091	— 4,31	— 4,34	— 4,33	8268	0,275
					0,2780
$C = 0,5760$					

Tab. XXX. Citronensäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
1435	29,02	29,17	29,10	552	0,385
4315	20,11	20,35	20,23	1645	0,382
7160	13,38	13,67	13,53	2715	0,379
8620	10,60	10,76	10,68	3247	0,377
9750	8,57	8,86	8,72	3665	0,376
11445	6,00	6,27	6,14	4281	0,374
14170	2,52	2,73	2,63	5291	0,373
16920	— 0,24	— 0,06	— 0,15	6308	0,373
					0,3773
$C = 0,7546$					

Tab. XXXI. Phosphorsäure.

0	34,50	34,50	34,50	—	—
415	29,05	29,02	29,04	559	1,347
1435	18,22	18,06	18,14	1950	1,359
2875	7,74	7,69	7,72	3895	1,355
2905	7,49	7,40	7,45	3958	1,362
3268	5,55	5,47	5,51	4453	1,363
3495	4,47	4,47	4,47	4734	1,354
4315	1,21	1,14	1,18	5793	1,342
5775	— 3,45	— 3,40	— 3,43	7910	1,370
					1,357
$C = 2,714$					

¹⁾ Die eigene Drehung der Aepfelsäure ist bei der Berechnung berücksichtigt worden.

Tab. XXXII. Arsensäure.

t	w			$\log b - \log (b - x)$	
0	34,50	34,50	34,50	—	—
415	30,29	30,16	30,22	431	1,038
1435	21,51	21,46	21,49	1473	1,026
2875	11,76	11,77	11,77	3033	1,055
3270	9,80	9,75	9,78	3427	1,048
3492	8,51	8,56	8,54	3722	1,065
4315	4,80	4,65	4,73	4660	1,080
$C = 2,104$					1,052

Bei der Durchsicht der vorstehenden Tabellen überzeugt man sich zunächst davon, dass überall der Verlauf der Inversion der einfachen theoretischen Voraussetzung gemäss stattfindet, nach welcher die in der Zeiteinheit zerlegte Zuckermenge der ganzen, zur Zeit vorhandenen Zuckermenge proportional ist. Die Werthe der letzten Columnne zeigen überall eine genügende Constanz; die noch vorhandenen Schwankungen sind unregelmässig vertheilt, und rühren von Versuchsfehlern verschiedener Art her, deren Einfluss sich durch entsprechende Verbesserungen des Apparates wohl noch beträchtlich wird einschränken lassen.

Die Beziehung der Inversionsconstanten zu den Affinitätsgrössen der Säuren ist gleichfalls überall vorhanden. Ich stelle erstere, sowie ihre Quadratwurzeln unter I und II der nachfolgenden Tabelle zusammen, wobei ich beide Male $HCl = 100$ gesetzt habe. Unter III sind die Quadratwurzeln der Geschwindigkeitscoefficienten für die Zersetzung des Methylacetats¹⁾ daneben gestellt.

	I.	II.	III.
1. Salzsäure	100	100	100
2. Bromwasserstoff	111,4	105,5	99,1
3. Salpetersäure	100,0	100,0	95,7
4. Chlorsäure	103,5	101,8	97,2
5. Schwefelsäure	53,60	73,2	73,9
6. Aethylschwefelsäure	100,0	100,0	99,3
7. Isäthionsäure	91,8	95,9	98,9
8. Aethylsulfonsäure	91,2	95,4	98,9
9. Benzolsulfonsäure	104,4	102,2	99,5

¹⁾ Dies. Journ. [2] 28, 449 (1883).

	I.	II.	III.
10. Ameisensäure	1,53	12,4	11,5
11. Essigsäure	0,400	6,32	5,87
12. Isobuttersäure	0,335	5,79	5,18
13. Monochloressigsäure	4,84	22,0	20,8
14. Dichloressigsäure	27,1	52,1	48,0
15. Trichloressigsäure	75,4	86,8	82,6
16. Glycolsäure	1,308	11,4	—
17. Milchsäure	1,066	10,3	9,49
18. Methylglycolsäure	1,815	13,5	—
19. Aethylglycolsäure	1,372	11,7	—
20. Methylmilchsäure	1,390	11,8	—
21. Diglycolsäure	2,67	16,3	—
22. Brenztraubensäure	6,49	25,5	25,9
23. Glycerinsäure	1,715	13,1	—
24. Oxyisobuttersäure	1,062	10,3	9,60
25. Oxalsäure	18,57	43,0	43,0
26. Malonsäure	3,08	17,5	16,9
27. Bernsteinsäure	0,545	7,38	7,04
28. Brenzweinsäure	1,070	10,3	—
29. Aepfelsäure	1,271	11,3	10,9
30. Citronensäure	1,725	13,1	12,8
31. Phosphorsäure	6,21	24,9	—
32. Arsensäure	4,81	21,9	—

Die Columnen II und III stimmen verhältnissmässig gut überein. Da nun in der früheren Arbeit der Parallelismus der Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitsconstanten mit den Affinitätsgrössen nachgewiesen wurde, so gilt die gleiche Beziehung auch für die Inversionsgeschwindigkeiten.

In der vorigen Arbeit war hervorgehoben worden, dass die verhältnissmässige Steigerung der für schwache Affinitäten gefundenen Zahlen gegenüber den durch Theilungsversuche mit Basen, sowie durch Zerlegung des Acetamids gefundenen Werthen von der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers auf das Methylacetat herrühre, dessen der Grösse nach stets gleich bleibender Werth einen um so grösseren Bruchtheil der untersuchten Geschwindigkeit bildet, je kleiner letztere selbst ist. Die Erklärung wurde durch die Thatsache gestützt, dass Wasser allein das Methylacetat wirklich progressiv zerlegt. Eine ähnliche Erklärung ist für die hier untersuchten Vorgänge mit Schwierigkeiten verknüpft. Wasser

allein invertirt den Rohrzucker unter meinen Versuchsbedingungen nicht merklich; ich habe nach zwanzigtägigem Stehen im Thermostat den Drehungswinkel einer wässerigen Zuckerlösung genau ebenso gross gefunden, wie vorher. Indessen ist hierbei geltend zu machen, dass eines der Zersetzungsprodukte des Methylacetats, die Essigsäure, alsbald nachdem die erste Spur einer Zersetzung durch Wasser eingetreten ist, ihrerseits die zerlegende Wirkung auszuüben beginnt, die sich in dem Masse steigert, als der Zerfall fortschreitet. Beim Rohrzucker findet solches nicht statt; die Zersetzungsprodukte derselben üben nicht den geringsten invertirenden Einfluss auf die ursprüngliche Substanz aus. Es ist also ganz gut möglich, dass die specifische Wirkung des Wassers als solches auf Methylacetat wie auf Rohrzucker nahezu die gleiche ist, und dass nur die verschiedene Natur der Zersetzungsprodukte, welche in einem Falle den Zerfall zunehmend beschleunigen, während sie im anderen ohne Einfluss sind, die Verschiedenheit der Erscheinungen bedingt.

Ferner machen mir gewisse Thatsachen, deren experimentelle Durchforschung noch aussteht, und die deshalb hier noch nicht besprochen werden können, wahrscheinlich, dass die durch Theilungsversuche bestimmten Affinitätscoëfficienten unter dem Einfluss einer Fehlerquelle stehen, welche ihre Unterschiede scheinbar vergrössert, indem sie die starken Säuren stärker, die schwachen schwächer erscheinen lässt, als sie wirklich sind; die wahren Affinitätscoëfficienten werden sich daher möglicherweise mehr den in der vorstehenden Tabelle verzeichneten Werthen nähern, als den früher gegebenen. Wie dem aber auch sei, die Reihenfolge und auch in grossen Zügen die numerischen Verhältnisse der Affinitätswerthe bleiben unabhängig von den Methoden dieselben und können als Grundlage weiterer Schlüsse benutzt werden.

Ich will die Besprechung der in früheren Arbeiten erörterten Einflüsse der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre Affinitätsgrössen nicht wiederholen; sie finden sich sämmtlich auch in den neuen Messungen bestätigt.

Früher noch nicht untersucht waren die Aethersäuren der Glycol- und Milchsäure. Dieselben wurden durch Einwirkung von Natriummethylat, resp. -äthylat auf Monochlor-essigäther und α -Monobrompropionsäureäther, Verseifen der erhaltenen Aether mit Baryt und Ausfällen des letzteren mit Schwefelsäure hergestellt. Unerwarteterweise ist die der

Milchsäure isomere Methylglycolsäure $C \begin{Bmatrix} H_2 \\ OCH_3 \end{Bmatrix} COOH$ nicht nur stärker, als die Milchsäure, sondern auch stärker, als die Glycolsäure selbst; auch die Aethylglycolsäure erweist sich der Glycolsäure gegenüber noch etwas überlegen. Gleiches findet sich bei der Milchsäure und der Methylmilchsäure. Woher diese eigenthümliche Steigerung rührt, bin ich nicht im Stande zu erklären. Indessen stehen diese Thatsachen nicht vereinzelt da; Messungen an den Methyl- und Aethyl-derivaten der Malonsäure, die in meinem Laboratorium von Herrn Stan. Prauss ausgeführt worden sind, zeigen ähnliche Beziehungen, und in der vorstehenden Tabelle findet sich die Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure der Bernsteinsäure selbst stark überlegen. Welches die Bedingungen sind, unter welchen der Eintritt von Methyl die Affinität abschwächt, wie bei den eigentlich homologen Säuren bisher stets gefunden wurde, und unter welchen Bedingungen das Methyl eine Steigerung der Affinität bewirkt, wie in den erwähnten Fällen, muss weiterer Forschung zu ermitteln überlassen werden. Jedenfalls geht aus den besprochenen Verhältnissen der grosse Einfluss der Constitution auf die Affinitätsgrössen evident hervor.

Wenn man die Brenztraubensäure $CH_3CO.COOH$ als ein Anhydrid der Dioxypropionsäure $CH_3C(OH)_2.COOH$ ansieht, so liegt der Vergleich mit der isomeren Glycerinsäure $CH_2OH.CHOH.COOH$ nahe. Die Affinitätsgrössen der beiden zeigen einen enormen Unterschied, 25,5 gegen 13,1. Dies illustriert den Einfluss der relativen Lage des zweiten Hydroxyls zum Carboxyl, indem die Steigerung der Affinität bei der benachbarten Lage unverhältnissmässig viel grösser ist, als bei der entfernteren. Dieselbe Beziehung geht auch aus einigen Messungen hervor, welche ich mit der β -Oxy-

propionsäure (aus β -Jodpropionsäure gewonnen, welche ihrerseits aus Glycerinsäure durch Jodphosphor hergestellt war) angestellt habe. Durch einen Unfall bin ich verhindert worden, einen definitiven Werth festzustellen; aus den vorhandenen Messungen ergibt sich indessen mit ziemlicher Sicherheit die Affinitätsconstante gleich 7,4, während die isomere Milchsäure 10,3 hat. Die Schwächung durch die entferntere Lage des Hydroxyls ist auch hier evident.

Erwähnung verdient ferner die Diglycolsäure (aus Monochloressigsäure durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser hergestellt); sie lässt sich als ein Anhydrid der Glycol-

säure auffassen $\left(2\text{CH}_2\text{OH}.\text{COOH} = \begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}_2\text{COOH}} \\ \text{O} \\ \text{C}^{\text{H}_2\text{COOH}} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \right)$,

deren Affinität durch den Austritt des indifferenten Wassers nicht wesentlich geändert werden kann. Dass sie trotzdem sehr erheblich stärker ist, als die Glycolsäure, lässt sich auf dieselben Ursachen zurückführen, wie die grossen Unterschiede der Glieder der Oxalsäurereihe¹⁾, indem die Vereinigung zweier Carboxyle in einer Molekel eine gegenseitige Steigerung der sauren Eigenschaften bedingt.

Eine Reihe weiterer Beziehungen, welche sich aus der Tabelle ergeben, lasse ich unerwähnt. Ich verkenne nicht, dass die Erklärungsversuche, welche ich angedeutet habe, nicht viel mehr, als den Werth von Vermuthungen beanspruchen können. Erst auf Grundlage eines sehr viel ausgedehnteren Materials kann an eine zuverlässige Auswerthung des Einflusses der Constitution auf die Affinität gegangen werden. Das ist aber eine Aufgabe, deren Lösung noch Vorarbeiten erfordert, für welche die Kräfte eines Einzelnen nicht reichen.

Von allen bisher ermittelten Methoden der Affinitätsbestimmung ist die in dieser Abhandlung dargelegte am unabhängigsten von Nebenwirkungen. Sie übertrifft darin selbst die Methylacetatmethode, bei welcher noch eine secundäre Reaction, wenn auch in berechenbarer Weise, den

¹⁾ Dies. Journ. [2] 28, 492 (1883).

Hauptprocess begleitet. Dazu ist sie von nahezu unbeschränkter Anwendbarkeit, indem sie nur bei den Säuren versagt, für welche kein passendes Lösungsmittel vorhanden ist, oder welche den Zucker angreifen. Ich beabsichtige daher, nach dieser Methode eine systematische Untersuchung der Affinitätsgrößen möglichst zahlreicher Säuren vorzunehmen, und habe bereits die nöthigen Vorbereitungen getroffen, zunächst die anorganischen Säuren zu studiren. Vorbehalten will ich mir dabei nichts. Das Gebiet, dessen Untersuchung hier offen steht, ist so immens, dass nur durch die vereinte Wirkung Vieler eine annähernde Kenntniss desselben gewonnen werden kann. Um den Fachgenossen, welche mit ihnen zugänglichen Objecten ähnliche Bestimmungen auszuführen beabsichtigen, die Arbeit zu erleichtern, füge ich eine Tabelle über die Werthe $\log \frac{b}{b-x}$ oder $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}}$ für

alle Werthe von $\frac{x}{b}$ zwischen 0.001 und 0.999 an; die Berechnung der Versuche reducirt sich unter Benutzung derselben auf eine Division und eine im Kopf leicht auszuführende Interpolation.

Log $\frac{1}{1-\xi}$ von $\xi = 0,001$ bis 0,999.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0000	0004	0009	0013	0017	0022	0026	0031	0035	0039
01	0044	0048	0052	0057	0061	0066	0070	0074	0079	0083
02	0088	0092	0097	0101	0106	0110	0114	0119	0123	0128
03	0132	0137	0141	0146	0150	0155	0159	0164	0168	0173
04	0177	0182	0186	0191	0195	0200	0205	0209	0214	0218
05	0223	0227	0232	0237	0241	0246	0250	0255	0259	0264
06	0269	0273	0278	0283	0287	0292	0297	0301	0306	0311
07	0315	0320	0325	0329	0334	0339	0343	0348	0353	0357
08	0362	0367	0372	0376	0381	0386	0391	0395	0400	0405
09	0410	0414	0419	0424	0429	0434	0438	0443	0448	0453
10	0458	0462	0467	0472	0477	0482	0487	0491	0496	0501
11	0506	0511	0516	0521	0526	0531	0535	0540	0545	0550
12	0555	0560	0565	0570	0575	0580	0585	0590	0595	0600
13	0605	0610	0615	0620	0625	0630	0635	0640	0645	0650
14	0655	0660	0665	0670	0675	0680	0685	0691	0696	0701
15	0706	0711	0716	0721	0726	0731	0737	0742	0747	0752

Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik. 407

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	0757	0762	0768	0773	0778	0783	0788	0794	0799	0804
17	0809	0814	0820	0825	0830	0835	0841	0846	0851	0857
18	0862	0867	0872	0878	0883	0888	0894	0899	0904	0910
19	0915	0921	0926	0931	0937	0942	0947	0953	0958	0964
20	0969	0975	0980	0985	0991	0996	1002	1007	1013	1018
21	1024	1029	1035	1040	1046	1051	1057	1062	1068	1073
22	1079	1085	1090	1096	1101	1107	1113	1118	1124	1129
23	1135	1141	1146	1152	1158	1163	1169	1175	1180	1186
24	1192	1198	1203	1209	1215	1221	1226	1232	1238	1244
25	1249	1255	1261	1267	1273	1278	1284	1290	1296	1302
26	1308	1314	1319	1325	1331	1337	1343	1349	1355	1361
27	1367	1373	1379	1385	1391	1397	1403	1409	1415	1421
28	1427	1433	1439	1445	1451	1457	1463	1469	1475	1481
29	1487	1494	1500	1506	1512	1518	1524	1530	1537	1543
30	1549	1555	1561	1568	1574	1580	1586	1593	1599	1605
31	1612	1618	1624	1630	1637	1643	1649	1656	1662	1669
32	1675	1681	1688	1694	1701	1707	1713	1720	1726	1733
33	1739	1746	1752	1759	1765	1772	1778	1785	1791	1798
34	1805	1811	1818	1824	1831	1838	1844	1851	1858	1864
35	1871	1878	1884	1891	1898	1904	1911	1918	1925	1931
36	1938	1945	1952	1959	1965	1972	1979	1986	1993	2000
37	2007	2013	2020	2027	2034	2041	2048	2055	2062	2069
38	2076	2083	2090	2097	2104	2111	2118	2125	2132	2140
39	2147	2154	2161	2168	2175	2182	2190	2197	2204	2211
40	2218	2226	2233	2240	2248	2255	2262	2269	2277	2284
41	2291	2299	2306	2314	2321	2328	2336	2343	2351	2358
42	2366	2373	2381	2388	2396	2403	2411	2418	2426	2434
43	2441	2449	2457	2464	2472	2480	2487	2495	2503	2510
44	2518	2526	2534	2541	2549	2557	2565	2573	2581	2588
45	2596	2604	2612	2620	2628	2636	2644	2652	2660	2668
46	2676	2684	2692	2700	2708	2716	2725	2733	2741	2749
47	2757	2765	2774	2782	2790	2798	2807	2815	2823	2832
48	2840	2848	2857	2865	2874	2882	2890	2899	2907	2916
49	2924	2933	2941	2950	2958	2967	2976	2984	2993	3002
50	3010	3019	3028	3036	3045	3054	3063	3072	3080	3089
51	3098	3107	3116	3125	3134	3143	3152	3161	3170	3179
52	3188	3197	3206	3215	3224	3233	3242	3251	3261	3270
53	3279	3288	3298	3307	3316	3325	3335	3344	3354	3363
54	3372	3382	3391	3401	3410	3420	3429	3439	3449	3458
55	3468	3478	3487	3497	3507	3516	3526	3536	3546	3556
56	3565	3575	3585	3595	3605	3615	3625	3635	3645	3655
57	3665	3675	3686	3696	3706	3716	3726	3737	3747	3757
58	3768	3778	3789	3799	3810	3820	3830	3840	3851	3862
59	3872	3883	3893	3904	3915	3925	3936	3947	3958	3969

408 Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	3979	3990	4001	4012	4023	4034	4045	4056	4067	4078
61	4089	4101	4112	4123	4134	4145	4157	4168	4179	4191
62	4202	4214	4225	4237	4248	4260	4271	4283	4295	4306
63	4318	4330	4342	4353	4365	4377	4389	4401	4413	4425
64	4437	4449	4461	4473	4486	4498	4510	4522	4535	4547
65	4559	4572	4584	4597	4609	4622	4634	4647	4660	4672
66	4685	4698	4711	4724	4737	4750	4763	4776	4789	4802
67	4815	4828	4841	4855	4868	4881	4895	4908	4921	4935
68	4949	4962	4976	4989	5003	5017	5031	5045	5058	5072
69	5086	5100	5114	5129	5143	5157	5171	5186	5200	5214
70	5229	5243	5258	5272	5287	5302	5317	5331	5346	5361
71	5376	5391	5406	5421	5436	5452	5467	5482	5498	5513
72	5528	5544	5560	5575	5591	5607	5622	5638	5654	5670
73	5686	5702	5719	5735	5751	5768	5784	5800	5817	5834
74	5850	5867	5884	5901	5918	5935	5952	5969	5986	6003
75	6021	6038	6055	6073	6091	6108	6126	6144	6162	6180
76	6198	6216	6234	6253	6271	6289	6308	6326	6345	6364
77	6383	6402	6421	6440	6459	6478	6498	6517	6536	6556
78	6576	6596	6615	6635	6655	6676	6696	6716	6737	6757
79	6778	6799	6819	6840	6861	6882	6904	6925	6946	6968
80	6990	7011	7033	7055	7077	7100	7122	7144	7167	7190
81	7212	7235	7258	7282	7305	7328	7352	7375	7399	7423
82	7447	7471	7496	7520	7545	7570	7595	7620	7645	7670
83	7696	7721	7747	7773	7799	7825	7852	7878	7905	7932
84	7959	7986	8013	8041	8069	8097	8125	8153	8182	8210
85	8239	8268	8297	8327	8356	8386	8416	8447	8477	8508
86	8539	8570	8601	8633	8665	8697	8729	8761	8794	8827
87	8861	8894	8928	8962	8996	9031	9066	9101	9136	9172
88	9208	9245	9281	9318	9355	9393	9431	9469	9508	9547
89	9586	9626	9666	9706	9747	9788	9830	9872	9914	9957
90	10000	10044	10088	10132	10177	10223	10269	10315	10362	10410
91	10458	10506	10555	10605	10655	10706	10757	10809	10862	10915
92	10969	11024	11079	11135	11192	11249	11308	11367	11427	11486
93	11549	11612	11675	11739	11805	11871	11938	12007	12076	12147
94	12218	12291	12366	12441	12518	12596	12676	12757	12840	12924
95	13010	13098	13188	13279	13372	13468	13565	13665	13768	13872
96	13979	14089	14202	14318	14437	14559	14685	14815	14949	15086
97	15229	15376	15528	15686	15850	15921	16198	16383	16576	16787
98	16990	17212	17447	17696	17959	18239	18539	18861	19208	19586
99	20000	20458	20969	21849	22218	23010	23979	25229	26990	30000

Riga, Polytechnicum, April 1884.