	I	II	III
Schwefelsäure, zehntel-normal	23,67	101	4,27
Phosphorsäure, normal	25,27	107	4,24
Oxalsäure, normal	9,331	39,6	4,25
Weinsäure, normal	76,86	324	4,22
Citronensäure, normal	105,5	445	4,22
Milchsäure, normal	166,7	715	4,28
Arseisensäure, normal	108,5	442	4,27
Essigsäure, normal	372,1	1592	4,27
Malonsäure, normal	57,48	244	4,25

Der Mittelwerth des Verhältnisses ist 4,25; die einzelnen Werthe weichen von demselben um höchstens 0,03, also weniger als ein Procent, ab. Da in der Tabelle sich sowohl anorganische, wie organische Säuren vorfinden, und für erstere schon früher durch Tollinger die Zulässigkeit der Wechselstrommethode erwiesen worden ist, so ist die allgemeine Anwendbarkeit der letzteren auch für organische Verbindungen ausser Zweifel.

Riga, Februar 1885.

Ueber die Basicität der Unterschweifelsäure;

von

H. Trey.

Vor nunmehr sechs Jahren wurde von Kolbe¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die Unterschweifelsäure eine einbasische Säure sei, da die von ihm veranlassten Versuche, ein saures Salz der Unterschweifelsäure oder ein neutrales Salz mit zweierlei Basen, eine Aethersäure oder eine Aminsäure derselben darzustellen, ein negatives Resultat ergaben.

Von Prof. Dr. W. Ostwald²⁾ ist nun zuerst auf einen Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren auf-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 485.

²⁾ Das. [2] 23, 209.

merksam gemacht worden, der darin besteht, dass bei letzteren die lösende Kraft, welche sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Hinzufügung ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einfluss war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten, und es erschien daher möglich, die Frage nach der Basicität der Unterschwefelsäure auf diesem Wege einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Auf den Vorschlag von Prof. W. Ostwald unternahm ich nun diese Untersuchung und bediente mich bei derselben der von ihm begründeten Methode der Katalyse des Methylacetats.¹⁾ In Folgendem ist zunächst die Ausführung des Verfahrens beschrieben.

Es wurden Versuchsflüssigkeiten hergestellt, die ein Gramm-Aequivalent Säure in 2 resp. 4 Litern enthielten und ebensolche, zu denen ein Gramm-Aequivalent des entsprechenden Salzes hinzugefügt wurde. Diese Verhältnisse mussten deshalb gewählt werden, weil es sich ergab, dass die Löslichkeit der unterschwefelsauren Salze durch die Gegenwart von Unterschwefelsäure bedeutend vermindert wird, und zwar beim Kalisalz mehr als beim Natronsalz. Von diesen Lösungen wurden 10 Ccm. in ein Fläschchen gegeben, auf die Temperatur des Thermostaten (25°) gebracht und dann 1 Ccm. Methylacetat hinzugesetzt. Nach Verlauf einer gewissen Zeit wurde dann in Intervallen von 10 Minuten 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit verdünntem Barytwasser (circa $\frac{1}{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme x der freien Säure ein Maass für den Zerfall des Methylacetats giebt. Nach Verlauf einer passenden Zeit wird schliesslich der Endwerth b bestimmt.

Die nun folgenden Tabellen, von denen je zwei parallelen Versuchen entsprechen, enthalten 1) die Zeit t , 2) die experimentell gefundenen Werthe x , auf $\frac{1}{20}$ normalen Barytwassers reducirt, 3) die Grösse $\log b - \log (b - x)$, 4) den vorigen Werth, dividirt durch t . Die Berechnung ist mit

¹⁾ Dies. Journ. [2] 28, 449.

Zuhülfenahme der von Prof. W. Ostwald veröffentlichten Tabelle¹⁾ über den Werth $\log b - \log (b - x)$ ausgeführt.

Tab. Ia. Chlorwasserstoffsäure (2 L.).

t	x	$\log b - \log (b - x)$	Const.
240	1013	3442	14,34
250	1044	3605	14,42
260	1076	3781	14,54
270	1097	3901	14,45
280	1125	4065	14,52
290	1145	4186	14,44
300	1168	4330	14,43
∞	1852	1851	14,45
	1849		

Tab. Ib.

240	1007	3488	14,53
250	1032	3623	14,49
260	1061	3786	14,56
270	1087	3936	14,58
280	1111	4079	14,57
290	1134	4203	14,49
300	1154	4350	14,50
∞	1823	1824	14,53
	1824		

Const. 14,45 }
 „ 14,53 } Mittel 14,49

Tab. IIa. Chlorwasserstoffsäure (2 L.) und Chlornatrium.

240	1053	3773	15,72
250	1086	3966	15,86
260	1113	4130	15,88
270	1136	4273	15,83
280	1160	4431	15,83
290	1182	4579	15,79
300	1205	4741	15,80
∞	1812	1814	15,82
	1815		

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 406.

226 Trey: Ueber die Basicität der Unterschwefelsäure.

Tab. IIb.

	x	$\log b - \log (b - x)$	Const.
240	1061	3809	15,87
250	1089	3972	15,89
260	1119	4155	15,98
270	1137	4269	15,81
280	1165	4451	15,90
290	1186	4598	15,84
300	1201	4770	15,90
∞	1819	<u>1817</u>	15,88
	1814		
Const. 15,82 } Mittel 15,85			
„ 15,88 }			

Tab. IIIa. Chlorwasserstoffsäure (4 L.)

480	996	3366	7,01
490	1013	3454	7,05
500	1027	3526	7,05
510	1041	3591	7,04
520	1054	3671	7,06
530	1066	3738	7,05
540	1086	3851	7,13
∞	1844	<u>1847</u>	7,06
	1849		

Tab. IIIb.

480	995	3377	7,02
490	1008	3444	7,03
500	1023	3523	7,05
510	1038	3593	7,05
520	1048	3658	7,03
530	—	—	—
540	1083	3854	7,14
∞	1840	<u>1841</u>	7,05
	1842		
Const. 7,06 } Mittel 7,06			
„ 7,05 }			

Tab. IVa. Chlorwasserstoffsäure (4 L.) und Chlorkalium.

480	1014	3473	7,24
490	1034	3578	7,30
500	1049	3660	7,32
510	1065	3749	7,35

t	x	$\log b - (\log b - x)$	Const.
520	1079	3825	7,36
530	1091	3896	7,35
540	1101	3955	7,32
	1838		
∞	1845	<u>1842</u>	7,32

Tab. IVb.

480	1019	3490	7,27
490	1035	3575	7,30
500	1050	3656	7,31
510	1062	3722	7,30
520	1077	3796	7,30
530	1090	3881	7,32
540	1103	3956	7,33
	1846		
∞	1843	<u>1845</u>	7,30

Const. 7,32 }
 „ 7,30 } Mittel 7,31

Wie man sieht, zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen den Constanten für Chlorwasserstoffsäure allein und für die von Chlorwasserstoffsäure mit ihren Salzen. Nun sind aber die hier erhaltenen Werthe nicht unmittelbar vergleichbar, da durch das hinzugesetzte Salz das Volum vermehrt worden, die Geschwindigkeit der Reaction mithin in demselben Verhältniss vermindert wird. Man muss daher die erhaltenen Constanten mit dem specifischen Volumen der betreffenden Lösung multipliciren, oder, was dasselbe ist, durch ihr specifisches Gewicht dividiren. Auch ist das Verhältniss der Volume der Säure allein und der Säure plus dem Salze gleich dem reciproken Verhältnisse des Säuretitors der beiden Lösungen. Corrigirt man die obigen Werthe in dieser Weise, so gestaltet sich das Verhältniss zwischen den Constanten folgendermaassen:

HCl (2 L.)	HCl (2 L.) + NaCl	HCl (4 L.)	HCl (4 L.) + KCl
14,49	corr. 16,03	7,06	corr. 7,38

Die durch das hinzugefügte Salz bewirkte Erhöhung der Constanten ist, wie ersichtlich, bedeutend.

228 Trey: Ueber die Basicität der Unterschwefelsäure.

Tab. Va. Schwefelsäure (2 L.).

t	x	$\log b - (\log b - x)$	Const.
360	890	2898	8,05
370	917	3024	8,17
380	937	3121	8,21
390	950	3185	8,17
400	967	3270	8,18
410	979	3331	8,12
420	999	3434	8,18
∞	1825	<u>1828</u>	8,15
	1831		

Tab. Vb.

360	892	2916	8,10
370	913	3015	8,15
380	936	3127	8,23
390	950	3195	8,19
400	963	3261	8,15
410	978	3337	8,14
420	998	3441	8,19
∞	1822	<u>1824</u>	8,16
	1825		

Const. 8,15 } Mittel 8,16
 „ 8,16 }

Tab. VIa. Schwefelsäure (2 L.) und schwefelsaures Natrium.

420	681	2045	4,88
430	691	2087	4,85
440	703	2134	4,85
450	715	2181	4,85
460	729	2237	4,86
470	739	2278	4,85
480	756	2347	4,89
∞	1810	<u>1811</u>	4,86
	1811		

Tab. VIb.

420	683	2047	4,87
430	695	2094	4,87
440	706	2137	4,86
450	718	2184	4,85
460	731	2235	4,86

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
470	745	2291	4,87
480	754	2328	4,85
∞	1816	<u>1817</u>	4,86
	1818		
	Const. 4,86	} Mittel 4,86	
	„ 4,86		

Tab. VIIa. Schwefelsäure (4 L.).

720	896	2944	4,09
730	907	2997	4,11
740	919	3054	4,13
750	926	3087	4,12
760	934	3118	4,10
770	944	3176	4,13
780	952	3216	4,12
∞	1819	<u>1820</u>	4,13
	1820		

Tab. VIIb.

720	902	2968	4,12
730	909	3001	4,11
740	920	3053	4,13
750	931	3107	4,14
760	938	3141	4,13
770	946	3181	4,13
780	955	3225	4,13
∞	1821	<u>1822</u>	4,13
	1823		
	Const. 4,13	} Mittel 4,13	
	„ 4,13		

Tab. VIIIa. Schwefelsäure (4 L.) und schwefelsaures Kalium.

720	619	1847	2,57
730	—	—	—
740	625	1870	2,53
750	631	1885	2,51
760	638	1918	2,52
770	652	1971	2,56
780	658	1994	2,56
∞	1788	<u>1787</u>	2,54
	1785		

230 Trey: Ueber die Basicität der Unterschweifelsäure.

Tab. VIIIb.

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
720	613	1828	2,54
730	616	1840	2,52
740	627	1881	2,54
750	631	1896	2,53
760	641	1932	2,54
770	656	1991	2,59
780	659	2003\	2,57
∞	1786	<u>1784</u>	2,55
	1782		
Const. 2,54 } Mittel 2,55 ,, 2,55 }			
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (2 \text{ L.})$	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 (2 \text{ L.}) + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$		
8,16	corr. 4,90		
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 (4 \text{ L.})$	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 (4 \text{ L.}) + \frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$		
4,13	corr. 2,58		

Das Verhältniss zwischen den hier erhaltenen Constanten ist ein dem vorigen durchaus entgegengesetztes. Während dort durch die Gegenwart des Salzes die Constante erhöht wird, zeigt sich hier eine bedeutende Erniedrigung derselben, wodurch die oben gemachte Voraussetzung, vermittelst der Methylacetat-Methode den Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren feststellen zu können, die volle Bestätigung erhält.

Die nun folgenden Tabellen enthalten die für die Unterschweifelsäure gefundenen Werthe.

Tab. IX a. Unterschweifelsäure (2 L.)

t	x	$\log b - \log (b - x)$	Const.
240	993	3420	14,25
250	1021	3569	14,28
260	1048	3718	14,30
270	1071	3849	14,26
280	1098	4008	14,31
290	1124	4167	14,37
300	1145	4299	14,33
∞	1816	<u>1822</u>	14,30
	1828		

Tab. IX b.

t	x	$\log b - \log(b-x)$	Const.
240	992	3418	14,24
250	1024	3588	14,25
260	1047	3716	14,29
270	1073	3864	14,31
280	1099	4018	14,35
290	1124	4178	14,38
300	1143	4295	14,32
∞	1820		
	1822	<u>1821</u>	14,32
Const. 14,30 } Mittel 14,31 ,, 14,32 }			

Tab. Xa. Unterschweifelsäure (2 L.) und unterschweifelsaures Natrium.

235	1000	3519	14,97
250	1049	3794	15,18
260	1067	3897	14,99
270	1099	4091	15,15
280	1123	4243	15,15
290	1148	4406	15,19
300	1171	4562	15,21
∞	1802		
	1800	<u>1801</u>	15,12

Tab. Xb.

240	1067	3619	15,08
250	1040	3806	15,24
260	1062	3939	15,15
270	1088	4100	15,19
280	1109	4233	15,12
290	1140	4438	15,30
300	1159	4569	15,23
∞	1780		
	1781	<u>1781</u>	15,19
Const. 15,12 } Mittel 15,16 ,, 15,19 }			

Tab. XIa. Unterschweifelsäure (4 L.).

480	965	3303	6,88
490	983	3396	6,93
500	997	3470	6,94

232 Trey: Ueber die Basicität der Unterschweifelsäure.

t	x	$\log b - \log (b-x)$	Const.
510	1009	3534	6,93
520	1022	3605	6,93
530	1034	3671	6,93
540	1048	3751	6,95
∞	1811	<u>1812</u>	6,93
	1812		

Tab. XIb

480	966	3336	6,95
490	980	3410	6,96
500	995	3489	6,98
510	1009	3564	6,99
520	1020	3625	6,97
530	1035	3710	7,00
540	1047	3778	7,00
∞	1803	<u>1802</u>	6,98
	1801		

Const. 6,93 }
 „ 6,98 } Mittel 6,96

Tab. XIIa. Unterschweifelsäure (4 L.) und unterschweifelsaures Kalium.

480	974	3360	7,00
490	988	3484	7,01
500	1002	3509	7,02
510	1016	3584	7,03
520	1029	3656	7,03
530	1041	3724	7,03
540	1053	3793	7,02
∞	1806	<u>1808</u>	7,02
	1809		

Tab. XIIb.

480	977	3351	6,98
490	993	3484	7,01
500	1005	3504	7,01
510	1020	3579	7,02
520	1034	3656	7,03
530	1045	3717	7,01
540	1061	3809	7,05
∞	1820	<u>1817</u>	7,02
	1814		

Const. 7,02 }
 „ 7,02 } Mittel 7,02

H SO_3 (2 L.)	H SO_3 (2 Lit.) + Na SO_3
14,31	corr. 15,42
H SO_3 (4 L.)	H SO_3 (4 Lit.) + K SO_3
6,96	corr. 7,09

Die Unterschweifelsäure zeigt, wie ersichtlich, ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten und muss daher als eine einbasische Säure angesprochen werden. Dieses Resultat beweist, dass Kolbe mit seiner Vermuthung Recht hatte, um so mehr, als auch bisher keines der oben genannten Argumente für die Annahme, die Unterschweifelsäure sei zweibasisch, erbracht worden. Die Zusammensetzung der Unterschweifelsäure ist also durch die Formel H SO_3 oder nach Kolbe SO_2OH auszudrücken; der Schwefel fungirt in diesem Falle als fünfwerthiges Element.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. W. Ostwald für die mir bei dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen Dank aus.

Riga, Polytechnikum, Februar 1885.

Zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und des Glutamins;

von

E. Schulze.

In einem früheren Jahrgang dieser Zeitschrift¹⁾ hat R. Sachsse eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Asparagins beschrieben, welche auf die Eigenschaft dieses Amids, bei Einwirkung von Mineralsäuren unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure und Ammoniak zu zerfallen, sich gründet. Bei Ausführung derselben erhitzt man den aspa-

¹⁾ [2] Bd. 6, 118. Die Abhandlung ist auch in den Landw. Versuchsstationen 16, 61 zum Abdruck gelangt.