Ueber den Einfluss einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure;

von

H. Trey.

Die wesentlich veränderte Wirkung der Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze ist bereits früher von W. Ostwald¹⁾ einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Eine befriedigende Erklärung für den von den Salzen ausgeübten Einfluss wurde aber bisher noch nicht gefunden, daher unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Ostwald vorliegende Arbeit, um durch einen weitem experimentellen Beitrag möglicherweise die Lösung dieses Problems zu fördern.

Zur Untersuchung gelangten die Salz- und Schwefelsäure mit den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden unter Anwendung der Methylacetat-Methode, und waren die Versuchsflüssigkeiten, deren ich mich bediente, folgende: Normale Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure (1 Grm.-Aeq. Säure im Liter) und normale Säure, zu der $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 u. s. w. Aequivalent Neutralsalz hinzugefügt worden. Die Sulfate und wägbaren Chloride wurden gewogen; von den hygroskopischen Chloriden erst concentrirte wässrige Lösungen hergestellt und diese dann, nach Ermittlung ihres Chlorgehalts durch $\frac{1}{10}$ normale Silberlösung und Bestimmung des spec. Gew., mit Wasser und fünffach normaler Säure auf die normale Concentration gebracht. Ferner wurde ein Theil der normalen Lösungen aufs $2\frac{1}{2}$ fache, 5 fache und $12\frac{1}{2}$ fache verdünnt. In Folgendem wiederhole ich kurz das bereits früher mitgetheilte Verfahren.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 209. (1881.)

Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 34.

Je 10 Ccm. einer der obigen Flüssigkeiten wurden in ein Fläschchen pipettirt, dasselbe in den Thermostaten (25°) gebracht, und nachdem der Inhalt der Gläschen die gleiche Temperatur erlangt, 1 Ccm. Methylacetat hinzugefügt, das Fläschchen verschlossen, $\frac{1}{2}$ Minute geschüttelt und wieder in den Thermostaten zurückgestellt. Nach Verlauf einer passenden Zeit wurde dann in Intervallen von 10 Minuten 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit verdünntem Barytwasser (etwa $\frac{1}{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme x der freien Säure ein Maass für den Zerfall des Methylacetats giebt. Nach Verlauf einer entsprechend längeren Zeit wird schliesslich der Endwerth b bestimmt.

In den folgenden Tabellen enthalten die Spalten derselben nach einander 1. die Zeit t , 2., 3. und 4. die experimentell gefundenen Werthe x , sowie deren Mittel, reducirt auf $\frac{1}{20}$ normalen Barytwassers, 5. die Grösse $\log b - \log(b-x)$, 6. den vorigen Werth, dividirt durch $t-1$. Die Werthe von x und b sind mit 100 multiplicirt und die Berechnung mit Zuhülfenahme der von W. Ostwald veröffentlichten Tabelle¹⁾ über den Werth $\log b - \log(b-x)$ ausgeführt.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Tab. I. HCl (1 Lit.)

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
120	1026	1027	1027	3674	30,87
130	1086	1085	1086	4020	31,16
140	1137	1139	1138	4349	31,29
150	1185	1182	1184	4661	31,28
160	1229	1224	1227	4976	31,30
170	1272	1270	1271	5324	31,50
180	1309	1306	1308	5640	31,51
∞	1799	1801	<u>1799</u>	—	<u>31,27</u>
	1797	1797		—	

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 406 (1884).

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs.etc. 355

Tab. II. HCl (1 Lit.) $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
300	994	998	996	3474	11,62
310	1022	1021	1022	3615	11,70
320	1043	1042	1043	3733	11,70
330	1065	1062	1064	3853	11,71
340	1083	1084	1084	3971	11,71
350	1099	1103	1101	4073	11,67
360	1122	1124	1123	4212	11,73
∞	1807	1809	<u>1809</u>	—	11,69
	1810	1807		—	

Tab. III. HCl (1 Lit.) 5 fache Verdünnung.

600	982	994	988	3366	5,62
610	999	999	999	3423	5,62
620	1006	1011	1009	3476	5,62
630	1019	1022	1021	3539	5,63
640	1030	1031	1031	3593	5,62
650	1039	1039	1039	3636	5,60
660	1051	1051	1051	3693	5,60
∞	1831	1832	<u>1832</u>	—	5,62
	1831	1831		—	

Tab. IV. HCl (1 Lit.) $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

1460	946	943	945	3204	2,20
1470	957	956	957	3265	2,22
1480	966	964	965	3306	2,24
1490	966	966	966	3311	2,22
1500	966	972	969	3326	2,22
1510	971	976	974	3352	2,22
1520	976	979	978	3372	2,22
∞	1809	1811	<u>1811</u>	—	2,22
	1812	1811		—	

2. Chlorwasserstoffsäure und Chlornatrium.

Tab. V. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ NaCl.

100	943	942	943	3236	32,69
110	1004	1008	1006	3570	32,75
120	1067	1066	1067	3919	32,93
130	1120	1113	1117	4229	32,78
140	1165	1160	1163	4534	32,62
150	1213	1212	1213	4892	32,83
160	1257	1249	1253	5201	32,71
∞	1791	1793	<u>1795</u>	—	32,76
	1798	1797		—	

356 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. VI. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ NaCl. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
250	878	886	882	2899	11,64
260	905	913	909	3027	11,69
270	933	943	938	3169	11,78
280	958	964	961	3284	11,77
290	979	986	983	3399	11,76
300	1004	1014	1009	3538	11,83
310	1023	1034	1029	3647	11,80
∞	1798	1829	<u>1811</u>	—	11,75
	1802	1814		—	

Tab. VII. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ NaCl. 5 fache Verdünnung.

540	908	916	912	3010	5,58
550	925	928	927	3082	5,61
560	935	939	937	3131	5,60
570	945	949	947	3181	5,59
580	959	963	961	3250	5,61
590	975	978	977	3331	5,66
600	985	986	986	3378	5,64
∞	1817	1831	<u>1824</u>	—	5,61
	1817	1830		—	

Tab. VIII. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ NaCl. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

1470	969	973	971	3255	2,22
1480	975	979	977	3285	2,22
1490	981	983	982	3311	2,22
1500	985	991	988	3341	2,23
1510	995	996	996	3382	2,24
1520	1000	1001	1001	3407	2,24
1530	1004	1006	1005	3428	2,24
∞	1840	1840	<u>1841</u>	—	2,23
	1840	1841		—	

Tab. IX. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl.

105	1023	1024	1024	3790	36,44
115	1092	1074	1083	4153	36,43
125	1147	1146	1147	4588	37,00
135	1197	1193	1195	4941	36,87
145	1245	1240	1243	5327	36,99
155	1286	1289	1288	5722	37,16
165	1333	1321	1327	6098	37,18
∞	1768	1751	<u>1759</u>	—	36,87
	1763	1752		—	

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 357

Tab. X. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl. 2¹/₂ fache Verdünnung.

<i>t</i>	$\overbrace{\text{I} \quad \text{II}}^x$			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
240	876	877	877	2933	12,27
250	901	901	901	3050	12,25
260	928	930	929	3190	12,32
270	950	949	950	3297	12,26
280	973	972	973	3418	12,25
290	996	997	997	3548	12,28
300	1017	1018	1018	3665	12,26
∞	1789	1783	<u>1786</u>	—	12,27
	1789	1783		—	

Tab. XI. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl. 5 fache Verdünnung.

490	859	858	859	2802	5,73
500	873	873	873	2866	5,74
510	883	885	884	2918	5,73
520	900	901	901	2998	5,78
530	910	912	911	3047	5,76
540	923	923	923	3105	5,76
550	935	936	936	3170	5,77
∞	1803	1809	<u>1807</u>	—	5,75
	1807	1810		—	

Tab. XII. HCl (1 Lit.) + 1 NaCl. 12¹/₂ fache Verdünnung.

1470	945	946	946	3217	2,19
1480	952	948	950	3237	2,20
1490	955	955	955	3263	2,19
1500	960	961	961	3293	2,20
1510	964	963	964	3309	2,19
1520	970	969	970	3340	2,20
1530	975	972	974	3360	2,20
∞	1810	1808	<u>1808</u>	—	2,20
	1806	1806		—	

Tab. XIII. HCl (1 Lit.) + 4 NaCl.

40	634	626	630	2036	52,21
50	760	746	753	2576	52,57
60	867	855	861	3112	52,75
70	964	949	957	3651	52,91
80	1045	1044	1045	4213	53,33
90	1118	1105	1112	4694	52,74
100	1192	1182	1187	5307	53,61
∞	1687	1676	<u>1683</u>	—	52,87
	1689	1677		—	

358 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. XIV. HCl (1 Lit.) + 4NaCl. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	x		Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II			
110	525	521	523	1522	13,96
120	560	558	559	1649	13,86
130	597	599	598	1791	13,88
140	635	634	635	1931	13,89
150	670	670	670	2067	13,87
160	704	701	703	2200	13,84
170	737	734	736	2337	13,83
∞	1769	1771	<u>1769</u>	—	13,88
	1765	1767		—	

Tab. XV. HCl (1 Lit.) + 4NaCl. 5 fache Verdünnung.

320	648	646	647	1937	6,07
330	662	663	663	1998	6,07
340	678	676	677	2052	6,05
350	696	695	696	2126	6,09
360	713	712	713	2194	6,11
370	724	727	726	2246	6,09
380	744	745	745	2324	6,13
∞	1799	1797	<u>1798</u>	—	6,09
	1793	1800		—	

Tab. XVI. HCl (1 Lit.) + 4NaCl. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

1270	836	834	835	2718	2,14
1280	845	843	844	2759	2,16
1290	847	846	847	2773	2,15
1300	858	850	854	2805	2,16
1310	860	854	857	2818	2,15
1320	861	859	860	2833	2,15
1330	864	864	864	2851	2,15
∞	1793	1796	<u>1795</u>	—	2,15
	1790	1798		—	

3. Chlorwasserstoffsäure und Chlorkalium.

Tab. XVII. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ KCl.

100	934	931	933	3152	31,84
110	1005	991	998	3487	31,99
120	1056	1053	1055	3805	31,97
130	1111	1105	1108	4121	31,95
140	1162	1153	1158	4443	31,96
150	1205	1197	1201	4741	31,82
160	1247	1237	1242	5044	31,72
∞	1816	1807	<u>1808</u>	—	31,89
	1807	1798		—	

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 359

Tab. XVIII. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ KCl. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
300	989	1002	996	3474	11,62
310	1021	1022	1022	3615	11,70
320	1044	1048	1046	3749	11,75
330	1065	1067	1066	3865	11,75
340	1085	1087	1086	3982	11,75
350	1106	1107	1107	4111	11,78
360	1123	1123	1123	4212	11,73
∞	1809	1806	<u>1809</u>	—	11,73
	1809	1810		—	

Tab. XIX. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ KCl. 5 fache Verdünnung.

570	939	944	942	3189	5,61
580	955	959	957	3265	5,64
590	966	968	967	3316	5,63
600	977	976	977	3368	5,62
610	988	990	989	3430	5,63
620	998	1003	1001	3494	5,65
630	1010	1012	1011	3549	5,64
∞	1807	1813	<u>1811</u>	—	5,63
	1807	1814		—	

Tab. XX. HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ KCl. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

1440	949	947	948	3185	2,21
1450	953	949	951	3201	2,21
1460	957	954	956	3225	2,21
1470	962	959	961	3250	2,21
1480	967	965	966	3275	2,21
1490	974	972	973	3300	2,22
1500	979	976	978	3337	2,23
∞	1826	1819	<u>1824</u>	—	2,21
	1827	1822		—	

Tab. XXI. HCl (1 Lit.) + 1 KCl.

80	828	823	826	2731	34,57
90	898	900	899	3079	34,60
100	965	965	965	3422	34,57
110	1028	1026	1027	3770	34,59
120	1090	1085	1088	4142	34,81
130	1141	1136	1139	4480	34,73
140	1191	1184	1188	4831	34,76
∞	1770	1768	<u>1770</u>	—	34,66
	1771	1768		—	

360 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. XXII. HCl (1 Lit.) + 1 KCl. 2 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
220	811	813	812	2585	11,80
230	841	841	841	2713	11,85
240	869	870	870	2846	11,91
250	895	894	895	2963	11,90
260	919	919	919	3078	11,88
270	946	945	946	3212	11,94
280	966	974	970	3334	11,95
∞	1808	1810	<u>1810</u>	—	11,89
	1808	1812		—	

Tab. XXIII. HCl (1 Lit.) + 1 KCl. 5 fache Verdünnung.

470	809	816	813	2627	5,60
480	829	831	830	2703	5,64
490	837	843	840	2749	5,62
500	849	856	853	2809	5,63
510	862	869	866	2870	5,64
520	871	879	875	2912	5,61
530	887	892	890	2983	5,64
∞	1788	1795	<u>1791</u>	—	5,63
	1785	1794		—	

Tab. XXIV. HCl (1 Lit.) + 1 KCl. 12 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

1470	945	936	941	3146	2,14
1480	948	951	950	3191	2,16
1490	953	953	953	3205	2,15
1500	957	958	958	3230	2,16
1510	959	962	961	3245	2,15
1520	966	968	967	3266	2,15
1530	971	972	972	3301	2,16
∞	1823	1829	<u>1826</u>	—	2,15
	1825	1826		—	

Tab. XXV. HCl (1 Lit.) + 3 KCl.

40	530	533	532	1595	40,90
50	639	637	638	1997	40,76
60	743	734	739	2417	40,97
80	908	901	905	3213	40,67
90	985	975	980	3627	40,75
100	1052	1045	1049	4045	40,86
110	1114	1107	1111	4459	40,91
∞	1734	1727	<u>1731</u>	—	40,83
	1737	1725		—	

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 361

Tab. XXVI. HCl (1 Lit.) + 3KCl. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
120	513	518	516	1471	12,36
130	559	557	558	1616	12,53
140	590	589	590	1730	12,45
150	626	628	627	1870	12,55
160	656	654	655	1970	12,39
170	683	688	686	2090	12,37
180	720	724	722	2233	12,48
∞	1796	1792	<u>1796</u>	—	12,45
	1797	1795		—	

Tab. XXVII. HCl (1 Lit.) + 3KCl. 5 fache Verdünnung.

t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
310	597	601	599	1734	5,61
320	617	614	616	1795	5,63
330	627	628	628	1839	5,59
340	644	642	643	1893	5,58
350	660	655	658	1949	5,58
360	679	675	677	2020	5,63
370	689	690	690	2070	5,61
∞	1820	1817	<u>1820</u>	—	5,60
	1821	1821		—	

Tab. XXVIII. HCl (1 Lit.) + 3KCl. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

t	I	II	Mittel	$\log b - \log(b-x)$	Const.
1200	794	791	793	2506	2,09
1210	802	797	799	2532	2,09
1220	807	802	805	2557	2,10
1230	812	807	810	2579	2,10
1240	819	812	816	2605	2,10
1250	823	816	820	2622	2,10
1260	828	822	825	2645	2,10
∞	1816	1803	<u>1809</u>	—	2,10
	1816	1801		—	

Da die hier erhaltenen Werthe nicht unmittelbar vergleichbar sind, weil durch das hinzugesetzte Salz das Volumen vermehrt worden, die Geschwindigkeit der Reaction mithin in demselben Verhältniss vermindert wird, so sind die für die Säure plus dem Salze erhaltenen Constanten, wie bereits a. a. O. ausgeführt¹⁾, zu corrigiren. Um den

¹⁾ Dies. Journ. [2] 31, 227. (1885).

362 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Ueberblick über die erhaltenen Zahlen zu erleichtern, stelle ich daher in folgender Tabelle die Mittelwerthe der Constanten, sowie deren corrigirte Werthe zusammen.

HCl (1 Lit.)	HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ NaCl	HCl (1 Lit.) + 1 NaCl	HCl (1 Lit.) + 4 NaCl	HCl (1 Lit.) + $\frac{1}{4}$ KCl	HCl (1 Lit.) + 1 KCl	HCl (1 Lit.) + 3 KCl
31,27 —	32,76 32,87	36,87 37,49	52,87 57,62	31,89 32,16	34,66 35,05	40,83 44,60
2 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.						
11,69 —	11,75 11,82	12,27 12,35	13,88 14,88	11,73 11,83	11,89 12,26	12,45 13,64
5 fache Verdünnung.						
5,62 —	5,61 5,68	5,75 5,85	6,09 6,64	5,63 5,67	5,63 5,80	5,60 6,14
12 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung						
2,22 —	2,23 2,24	2,20 2,24	2,15 2,34	2,21 2,22	2,15 2,22	2,10 2,30

Berechnet man ferner das Verhältniss, in welchem die Reactionsgeschwindigkeit der Salzsäure durch das hinzugefügte Salz vermehrt wird, d. h., dividirt man die Constanten jeder Horizontalreihe durch die erste, der freien Säure entsprechende, Zahl, so erhält man folgende Tabelle:

1,000	1,051	1,199	1,843	1,028	1,121	1,426
2 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.						
1,000	1,011	1,056	1,273	1,012	1,049	1,167
5 fache Verdünnung.						
1,000	1,011	1,041	1,181	1,009	1,032	1,093
12 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.						
1,000	1,009	1,009	1,054	1,000	1,000	1,005

Wie man sieht, wird die Wirkung der Salzsäure durch hinzugefügtes Salz in den untersuchten Fällen auch nach dieser Methode proportional der Menge des Salzes verstärkt, ein Resultat, das sich in Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen von W. Ostwald¹⁾ befindet. Mit weiter fortschreitender Verdünnung nimmt die verstärkende Wirkung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 219. (1880).

ab, aber in keinem einfachen Verhältniss, bleibt aber proportional der Menge des Salzes; bei $12\frac{1}{2}$ facher Verdünnung scheint auch noch ein Einfluss stattzufinden, doch sind die hier erhaltenen Werthe so klein, dass die Unterschiede bereits in das Bereich der möglichen Fehler fallen.

Die nun folgenden Versuche wurden angestellt, um den Einfluss verschiedener Salze kennen zu lernen, konnten aber leider nur in weit geringerem Umfang, als geplant, zur Ausführung gebracht werden, da das Titriren mit Phenolphthalein nur bei Zusatz von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden sich als ausführbar erwies und es mir nicht gelang, einen auch bei Gegenwart anderer Salze brauchbaren Indicator aufzufinden.

Mit LiCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 habe ich nur je ein Verhältniss von Säure zu Salz und nur die fünf-fache Verdünnung untersucht. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Werthe.

4. Chlorwasserstoffsäure und Chlorlithium.

Tab. XXIX. HCl (1 Lit.) + 4 LiCl .

t	x			$\log b - \log(k-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
40	659	655	657	2202	56,47
50	785	776	781	2780	56,73
60	888	883	886	3338	56,58
70	988	982	985	3939	57,09
80	1065	1060	1063	4480	56,71
90	1144	1137	1141	5096	57,26
100	1206	1196	1201	5638	56,95
∞	1655	1648	<u>1653</u>	—	56,83
	1658	1643		—	

Tab. XXX. HCl (1 Lit.) + 4 LiCl . 5 fache Verdünnung.

360	706	703	705	2151	5,99
370	716	716	716	2195	5,95
380	723	734	729	2247	5,93
390	748	748	748	2324	5,97
400	766	765	766	2398	6,00
410	778	777	778	2449	5,99
420	790	792	791	2504	5,98
∞	1805	1801	<u>1805</u>	—	5,97
	1807	1805		—	

364 Trey: Ueb. den Einfluss einiger Neutralsalze auf die

5. Chlorwasserstoffsäure und Chlormagnesium.

Tab. XXXI. HCl (1 Lit.) + 2MgCl₂.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
40	—	741	741	2579	66,39
50	865	861	863	3202	65,35
60	976	976	976	3869	65,58
70	1085	1078	1082	4607	66,77
80	1170	1165	1168	5314	67,26
90	1240	1233	1237	5976	67,15
100	1302	1296	1299	6674	67,41
∞	1657	1650	<u>1655</u>	—	66,56
	1660	1650		—	

Tab. XXXII. HCl (1 Lit.) + 2MgCl₂. 5 fache Verdünnung.

360	732	738	735	2268	6,32
370	751	753	752	2337	6,33
380	763	767	765	2391	6,31
390	779	785	782	2463	6,33
400	795	799	797	2527	6,33
410	810	813	812	2591	6,34
420	823	827	825	2649	6,32
∞	1808	1807	<u>1807</u>	—	6,33
	1805	1805		—	

6. Chlorwasserstoffsäure und Chlorcalcium.

Tab. XXXIII. HCl (1 Lit.) + 2CaCl₂.

40	681	677	679	2293	58,80
50	805	804	805	2894	59,06
60	913	926	920	3525	59,75
70	1009	1014	1012	4107	59,52
80	1091	1098	1095	4698	59,47
90	1162	1167	1165	5286	59,39
100	1235	1233	1234	5945	60,05
∞	1661	1650	<u>1655</u>	—	59,43
	1659	1650		—	

Tab. XXXIV. HCl (1 Lit.) + 2CaCl₂. 5 fache Verdünnung.

360	714	720	717	2237	6,23
370	732	732	732	2299	6,23
380	747	747	747	2361	6,23
390	760	761	761	2420	6,22
400	779	779	779	2498	6,26
410	794	792	793	2559	6,26
420	804	808	806	2617	6,25
∞	1783	1777	<u>1781</u>	—	6,24
	1785	1777		—	

7. Chlorwasserstoffsäure und Chlorstrontium.

Tab. XXXV. HCl (1 Lit.) + 2SrCl_2 .

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
40	681	683	682	2276	58,36
50	805	803	804	2847	58,10
60	920	911	916	3448	58,44
70	1016	1013	1015	4057	58,80
80	1107	1098	1103	4681	58,98
90	1176	1168	1172	5242	58,90
100	1231	1226	1229	5768	58,26
∞	1672	1666	<u>1672</u>	—	58,55
	1677	1670		—	

Tab. XXXVI. HCl (1 Lit.) + 2SrCl_2 . 5 fache Verdünnung.

375	739	738	739	2313	6,19
385	758	753	756	2384	6,21
395	771	766	769	2438	6,19
405	785	783	784	2503	6,20
415	798	797	798	2563	6,19
425	816	811	814	2634	6,21
435	830	828	829	2701	6,22
∞	1793	1787	<u>1790</u>	—	6,20
	1791	1786		—	

8. Chlorwasserstoffsäure und Chlorbarium.

Tab. XXXVII. HCl (1 Lit.) + 1BaCl_2 .

60	764	765	765	2498	42,34
70	856	849	853	2905	42,10
80	938	932	935	3321	42,04
90	1015	1007	1011	3737	41,99
100	1080	1077	1079	4167	42,09
110	1152	1171	1162	4742	43,50
120	1203	1223	1213	5136	43,16
∞	1749	1745	<u>1749</u>	—	42,46
	1756	1745		—	

Tab. XXXVIII. HCl (1 Lit.) + 1BaCl_2 . 5 fache Verdünnung.

420	770	771	771	2438	5,82
430	783	788	786	2502	5,83
440	796	802	799	2558	5,83
450	813	815	814	2624	5,84
460	823	828	826	2678	5,83
470	839	846	843	2754	5,87
480	852	857	855	2809	5,86
∞	1792	1801	<u>1795</u>	—	5,84
	1789	1796		—	

366 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Zum Vergleich stelle ich auch hier wieder die entsprechenden Zahlen für Chlorwasserstoffsäure allein mit den corrigirten Werthen für Chlorwasserstoffsäure plus Salz zusammen, sowie die in obiger Weise berechneten Verhältnisszahlen.

HCl (1 Lit.)	HCl (1 Lit.) + 4 LiCl	HCl (1 Lit.) + 2 MgCl ₂	HCl (1 Lit.) + 2 CaCl	HCl (1 Lit.) + 2 SrCl ₂	HCl (1 Lit.) + 1 BaCl ₂
31,27	56,83	66,56	59,43	58,55	42,46
—	61,31	69,26	62,69	62,06	44,07
5 fache Verdünnung.					
5,62	5,97	6,33	6,24	6,20	5,84
—	6,44	6,59	6,56	6,58	6,07

HCl (1 Lit.)	HCl (1 Lit.) + 4 LiCl	HCl (1 Lit.) + 2 MgCl ₂	HCl (1 Lit.) + 2 CaCl ₂	HCl (1 Lit.) + 2 SrCl ₂	HCl (1 Lit.) + 1 BrCl ₃ ¹
1,000	1,961	2,215	2,005	1,985	1,409
5 fache Verdünnung.					
1,000	1,146	1,173	1,167	1,171	1,080

Unter der Voraussetzung, dass auch diese Salze proportional ihrer Menge verstärkend wirken, stellt sich für alle hier untersuchten Chloride, hinsichtlich des beschleunigenden Einflusses, den dieselben auf die Katalyse des Methylacetats durch Chlorwasserstoffsäure ausüben, bezogen auf 1 Aeq. Chlorid, folgende Reihenfolge heraus:

KCl	NaCl	BaCl ₂	LiCl	SrCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂
1,121	1,199	1,205	1,240	1,246	1,251	1,304

Numerische Beziehungen lassen sich jedoch nicht feststellen, und will ich nur darauf hinweisen, dass, wenn man die untersuchten Chloride in die zugehörigen Gruppen einordnet, der beschleunigende Einfluss in umgekehrter Reihenfolge stattzuhaben scheint, als die Werthe der Atomgewichte in der Gruppe steigen.

LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
1,240	1,199	1,121	1,304	1,251	1,246	1,205

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 367

Die von Reicher¹⁾ bei der Verseifung von Aethylacetat durch Basen erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten ergeben dieselbe Reihenfolge, nämlich:

Na	K	Ca	Sr	Ba
2,307	2,298	2,285	2,204	2,144

Ich lasse nun die mit Schwefelsäure und mit Schwefelsäure und deren Salzen angestellten Versuche folgen.

9. Schwefelsäure.

Tab. XXXIX. $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ (1 Lit.)

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
180	896	896	896	2944	16,45
190	932	929	931	3112	16,47
200	969	974	972	3317	16,67
210	999	997	998	3453	16,51
220	1027	1026	1027	3608	16,48
230	1060	1057	1059	3788	16,54
240	1090	1089	1090	3968	16,60
∞	1817	1819	<u>1820</u>	—	16,62
	1825	1817		—	

Tab. XL. $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ (1 Lit.) $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

480	935	939	937	3147	6,57
490	958	956	957	3246	6,64
500	976	974	975	3338	6,69
510	989	990	990	3416	6,71
520	1000	997	999	3463	6,67
530	1014	1009	1012	3533	6,68
540	1023	1020	1022	3587	6,66
∞	1823	1812	<u>1818</u>	—	6,66
	1822	1811		—	

¹⁾ Ann. Chem. 228, 257 (1885.)

368 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. XLI. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) 5 fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1090	1031	1035	1033	3647	3,35
1100	1036	1037	1037	3669	3,34
1110	1040	1044	1042	3698	3,34
1120	1047	1048	1048	3732	3,34
1130	1052	1057	1055	3771	3,34
1140	1058	1062	1060	3800	3,34
1150	1064	1068	1066	3834	3,34
∞	1814	1819	<u>1818</u>	—	3,34
	1816	1820		—	

Tab. XLII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

2530	1012	1015	1014	3547	1,40
2540	1020	1019	1020	3579	1,41
2550	1025	1026	1026	3612	1,42
2560	1027	1027	1027	3617	1,41
2570	1030	1029	1030	3644	1,42
2580	1032	1032	1032	3645	1,41
2590	1034	1036	1035	3661	1,41
∞	1817	1817	<u>1817</u>	—	1,41
	1817	1816		—	

10. Schwefelsäure und schwefelsaures Natrium.

Tab. XLIII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{8}\text{Na}_2\text{SO}_4$

260	1049	1043	1046	3769	14,55
270	1080	1078	1079	3962	14,73
280	1109	1092	1101	4096	14,68
290	1132	1121	1127	4261	14,74
300	1155	1141	1148	4397	14,71
310	1179	1168	1174	4573	14,80
320	1201	1183	1192	4699	14,73
∞	1809	1794	<u>1803</u>	—	14,71
	1811	1794		—	

Tab. XLIV. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{8}\text{Na}_2\text{SO}_4$. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

740	1141	1127	1134	4310	5,83
750	—	1139	1139	4343	5,80
760	1159	1147	1153	4436	5,85
770	1167	1153	1160	4482	5,83
780	1173	1167	1170	4551	5,84
790	1186	1172	1179	4613	5,85
800	1191	1179	1185	4655	5,83
∞	1805	1801	<u>1805</u>	—	5,83
	1811	1802		—	

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 369

Tab. XLV. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{8}\text{Na}_2\text{SO}_4$. 5 fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1630	1239	1234	1237	4918	3,02
1640	1246	1242	1244	4970	3,03
1650	1253	1246	1250	5016	3,04
1660	1259	1250	1255	5054	3,05
1670	1263	1255	1259	5085	3,05
1680	1265	1257	1261	5100	3,04
1690	—	1259	1259	5085	3,01
∞	1826	1823	<u>1825</u>	—	3,04
	1828	1821		—	

Tab. XLVI. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{8}\text{Na}_2\text{SO}_4$. 12 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

3810	1238	1234	1236	4936	1,30
3820	1245	1236	1241	4975	1,30
3830	1246	1238	1242	4981	1,30
3840	1249	1239	1244	4996	1,30
3850	1254	1241	1248	5027	1,31
3860	1255	1243	1249	5035	1,31
3870	1255	1246	1251	5050	1,31
∞	1827	1813	<u>1820</u>	—	1,30
	1822	1816		—	

Tab. XLVII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{SO}_4$.

270	968	974	971	3359	12,49
280	1000	1001	1001	3518	12,61
290	1023	1023	1023	3639	12,59
300	1045	1043	1044	3757	12,57
310	1069	1066	1068	3896	12,61
320	1089	1090	1090	4029	12,63
330	1106	1107	1107	4134	12,57
∞	1794	1809	<u>1803</u>	—	12,58
	1798	1808		—	

Tab. XLVIII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{SO}_4$. 2 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

830	1113	1120	1117	4201	5,07
840	1122	1128	1125	4252	5,07
850	1129	1135	1132	4297	5,06
860	1137	1143	1140	4349	5,06
870	1144	1152	1148	4402	5,07
880	1154	1159	1157	4462	5,08
890	1161	1167	1164	4510	5,07
∞	1800	1804	<u>1802</u>	—	5,07
	1799	1804		—	

370 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. XLIX. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{SO}_4$. 5 fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1630	1145	1141	1143	4299	2,70
1640	1164	—	1164	4436	2,71
1650	1168	—	1168	4462	2,71
1660	1170	1153	1162	4424	2,68
1670	1172	1156	1164	4436	2,66
1680	1178	1160	1169	4469	2,66
1690	1181	1166	1175	4510	2,67
∞	1825	1812	<u>1819</u>	—	2,68
	1825	1813		—	

Tab. L. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{SO}_4$. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

3830	1166	1170	1168	4498	1,18
3840	1177	1176	1177	4558	1,19
3850	1179	1177	1178	4565	1,19
3860	1179	1179	1179	4572	1,19
3870	1181	1183	1182	4593	1,19
3880	1182	1183	1183	4599	1,19
3890	1184	1184	1184	4607	1,19
∞	1809	1813	<u>1811</u>	—	1,19
	1808	1813		—	

Tab. LI. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$.

280	815	828	822	2619	9,41
290	842	866	854	2761	9,55
300	868	875	872	2843	9,51
310	887	893	890	2927	9,47
320	903	917	910	3023	9,48
330	931	936	934	3139	9,54
340	943	959	951	3224	9,51
∞	—	1816	<u>1815</u>	—	9,50
	—	1814		—	

Tab. LII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

780	921	934	928	3135	4,02
790	938	934	936	3175	4,02
800	941	942	942	3205	4,01
810	948	948	948	3235	4,00
820	952	956	954	3266	3,99
830	964	971	968	3338	4,03
840	973	972	973	3364	4,01
∞	1799	1810	<u>1805</u>	—	4,01
	1800	1807		—	

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 371

Tab. LIII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$. 5 fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1620	1002	999	1001	3477	2,15
1630	1013	1006	1010	3525	2,16
1640	1015	1008	1012	3436	2,16
1650	1019	1018	1019	3573	2,17
1660	1024	1021	1023	3595	2,17
1670	1027	1025	1026	3612	2,16
1680	1032	1028	1030	3634	2,16
∞	1822	1812	<u>1817</u>	—	2,16
	1822	1812		—	

Tab. LIV. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

3780	1050	1051	1051	3758	1,00
3790	1053	1055	1054	3775	1,00
3800	1056	1058	1057	3793	1,00
3810	1061	1061	1061	3816	1,00
3820	1064	1062	1063	3827	1,00
3830	1066	1065	1066	3843	1,00
3840	1068	1069	1069	3862	1,01
∞	1816	1815	<u>1815</u>	—	1,00
	1813	1815		—	

Tab. LV. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $1\text{Na}_2\text{SO}_4$.

270	621	615	618	1848	6,87
280	638	637	638	1924	6,90
290	653	653	653	1980	6,85
300	674	673	674	2062	6,90
310	690	686	688	2117	6,85
320	710	707	709	2201	6,90
330	730	727	729	2283	6,94
∞	1781	1784	<u>1783</u>	—	6,89
	1784	1781		—	

Tab. LVI. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $1\text{Na}_2\text{SO}_4$. $2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

800	751	750	751	2376	2,97
810	759	756	758	2408	2,98
820	768	758	763	2429	2,97
830	774	774	774	2477	2,99
890	817	815	816	2662	2,99
1040	912	906	909	3102	2,99
1050	924	914	919	3152	3,01
∞	1785	1773	<u>1781</u>	—	2,99
	1793	1773		—	

372 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. LVII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $1\text{Na}_2\text{SO}_4$. 5 fache Verdünnung.

t	w			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1620	824	815	820	2618	1,62
1630	832	817	825	2641	1,62
1640	837	819	828	2654	1,62
1650	842	827	835	2685	1,63
1660	844	830	837	2694	1,62
1670	846	835	841	2711	1,62
1680	850	837	844	2725	1,62
∞	1811	—	<u>1811</u>	—	1,62
	1811	—		—	

Tab. LVIII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $1\text{Na}_2\text{SO}_4$. $12\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.

3820	901	902	902	3010	0,79
3830	904	906	905	3025	0,79
3840	906	908	907	3034	0,79
3850	909	910	910	3049	0,79
3860	913	913	913	3064	0,79
3870	915	914	915	3074	0,79
3880	918	915	917	3083	0,79
∞	1800	1807	<u>1804</u>	—	0,79
	1799	1809		—	

Wie ersichtlich, wirken die Salze bei der Schwefelsäure in entgegengesetztem Sinne, als bei der Salzsäure. Während bei dieser durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze eine beschleunigende Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit der Säure resultirt, wird durch Hinzufügung der Sulfate die Reactionsgeschwindigkeit jener bedeutend vermindert. Stellt man auch hier die Werthe für die Säure allein mit den, wie oben corrigirten, Werthen für Säure plus Salz, sowie die berechneten Verhältnisszahlen zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle.

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.)	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{8}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $1\text{Na}_2\text{SO}_4$
16,62	14,71	12,58	9,50	6,89
—	14,71	12,64	9,62	7,08
$2\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.				
6,66	5,83	5,07	4,01	2,99
—	5,83	5,10	4,06	3,08
5 fache Verdünnung.				
3,34	3,04	2,68	2,16	1,62
—	3,04	2,69	2,19	1,67

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.)	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{8}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{4}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + 1 Na_2SO_4
12 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.				
1,41	1,30	1,19	1,00	0,79
—	1,30	1,20	1,01	0,81
1,000	0,885	0,760	0,578	0,426
2 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.				
1,000	0,875	0,766	0,610	0,463
5 fache Verdünnung.				
1,000	0,910	0,805	0,656	0,500
12 $\frac{1}{2}$ fache Verdünnung.				
1,000	0,922	0,851	0,716	0,574

Mit wachsender Salzmenge wird in allen untersuchten Fällen die Reactionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure vermindert und zwar von $\frac{1}{4}$ bis zu 1 Aeq. Salz annähernd proportional, bei 2 Aeq. in geringerem Maasse. Mit zunehmender Verdünnung nimmt auch der verzögernde Einfluss ab, jedoch in keinem einfachen Verhältniss. Aus bereits angeführten Gründen musste ich auch bei der Schwefelsäure hinsichtlich des Einflusses anderer Salze mich auf die Untersuchung mit K_2SO_4 , Li_2SO_4 und MgSO_4 beschränken. Auch hier habe ich nur ein Verhältniss von Säure zu Salz und nur die fünffache Verdünnung untersucht. In den folgenden Tabellen gebe ich die erhaltenen Resultate.

11. Schwefelsäure und schwefelsaures Kalium.

Tab. LIX. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{3}\text{K}_2\text{SO}_4$.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
270	740	738	739	2278	8,47
280	762	762	762	2372	8,50
290	786	786	786	2472	8,55
300	805	804	805	2553	8,54
210	824	822	823	2631	8,52
320	847	846	847	2739	8,59
330	864	861	863	2811	8,54
∞	1811	1811	<u>1811</u>	—	8,53
	1810	1811		—	corr. 8,81

374 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die

Tab. LX. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$. 5 fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1620	987	983	985	3390	2,09
1630	994	992	993	3423	2,10
1640	1000	997	999	3454	2,11
1650	1001	1001	1001	3465	2,10
1660	1006	1002	1004	3481	2,10
1670	1009	1008	1009	3508	2,10
1680	1014	1012	1013	3529	2,10
∞	1812	1829	<u>1821</u>	—	2,10
	1811	1829		—	corr. 2,17

12. Schwefelsäure und schwefelsaures Lithium.

Tab. LXI. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$.

270	843	844	844	2752	10,23
280	865	867	866	2853	10,23
290	889	886	888	2957	10,23
300	904	905	905	3039	10,16
310	928	928	928	3153	10,20
320	948	949	949	3259	10,22
330	971	969	970	3368	10,24
∞	1792	1802	<u>1798</u>	—	10,22
	1792	1805		—	corr. 10,30

Tab. LXII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$. 5 fache Verdünnung.

1620	1008	1005	1007	3539	2,19
1630	1013	1007	1010	3555	2,19
1640	1019	1013	1016	3588	2,19
1650	1023	1015	1019	3604	2,19
1660	1027	1019	1023	3626	2,19
1670	1030	1023	1027	3648	2,19
1680	1033	1027	1030	3665	2,18
∞	1812	1802	<u>1807</u>	—	2,19
	1812	1802		—	corr. 2,21

13. Schwefelsäure und schwefelsaures Magnesium.

Tab. LXIII. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$.

270	987	986	987	3458	12,86
280	1016	1013	1015	3610	12,94
290	1041	1039	1040	3751	12,98
300	1065	1063	1064	3891	13,01
310	1084	1081	1083	4004	12,97
320	1106	1103	1105	4141	12,98
330	1130	1125	1128	4288	13,03
∞	1792	1804	<u>1798</u>	—	12,97
	1793	1803		—	corr. 13,08

Katalyse d. Methylacetats durch Chlorwasserstoffs. etc. 375

Tab. LXIV. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.) + $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$. 5 fache Verdünnung.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
1620	1072	1073	1073	3991	2,47
1630	1079	1078	1079	4029	2,47
1640	1083	1083	1083	4053	2,47
1650	1086	1085	1086	4071	2,47
1660	1088	1090	1089	4090	2,47
1670	1093	1093	1093	4115	2,47
1680	1098	1100	1099	4153	2,47
∞	1786	1784	1785	—	2,47
	1786	1783		—	corr. 2,48

Die Reactionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure wird wie bei der Salzsäure in den untersuchten Fällen durch die Gegenwart verschiedener Salze in verschiedenem Maasse beeinflusst. Hinsichtlich ihrer vermindernden Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure ergiebt sich aber für obige Salze folgende Reihenfolge, umgekehrt wie bei der Salzsäure, d. h. der vermindernde Einfluss scheint für die Gruppe der Alkalien mit steigendem Atomgewicht zu wachsen.

$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Lit.)	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1Lit.) + $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$
1,000	0,787	0,620	0,579	0,530

Dieses verschiedenartige Verhalten der Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, der Repräsentanten ein- und zweibasischer Säuren, veranlasste mich, bald nach Beginn dieser Arbeit, entsprechende Versuche mit der Unterschwefelsäure anzustellen. Da nun die Unterschwefelsäure durch ihre Salze in demselben Sinne, wie die Chlorwasserstoffsäure beeinflusst wird, so glaubte ich, auf Grund dieses Verhaltens die Unterschwefelsäure als einbasische Säure ansprechen zu können. Denn obwohl bereits früher das abweichende Verhalten schwacher einbasischer Säuren von W. Ostwald beobachtet worden, so lag doch kein Grund vor, für die starken ein- und zweibasischen Säuren eine solche Abweichung vorauszusetzen. Durch eine inzwischen von J. Spohr¹⁾ publicirte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 32. (1885.)

376 Trey: Ueb. d. Einfluss einiger Neutralsalze auf die Arbeit, in welcher derselbe auch die Methylendisulfonsäure untersuchte, ergab sich für letztere, dass sie bei Gegenwart ihres Kalisalzes eine Zuckerlösung schneller invertirte, als ohne dasselbe. Ich habe daher die Methylendisulfonsäure, sowie die Dichloressigsäure ebenfalls untersucht und folgende Werthe gefunden.

14. Methylendisulfonsäure.

Tab. LXV. $\frac{1}{2} \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ (2 Lit.)

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
480	1413	1414	1414	6635	13,85
490	1431	1429	1430	6815	13,94
500	1438	1437	1438	6908	13,84
510	1450	1450	1450	7053	13,86
520	1458	1458	1458	7151	13,78
530	1472	1470	1471	7317	13,83
540	1480	1477	1479	7421	13,77
∞	1810	1802	1806	—	13,84
	1810	1802		—	

15. Methylendisulfonsäure und methylendisulfonsaures Natrium.

Tab. LXVI. $\frac{1}{2} \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ (2 Lit.) + $\frac{1}{2} \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$.

480	1438	1436	1437	6925	14,46
490	1450	1449	1450	7082	14,48
500	1463	1463	1463	7244	14,52
510	1474	1473	1474	7387	14,51
520	1485	1482	1484	7523	14,50
530	1496	1491	1494	7660	14,48
540	1506	1505	1506	7839	14,54
∞	1801	1806	1803	—	14,50
	1799	1806		—	corr. 14,81

16. Dichloressigsäure.

Tab. LXVII. CHCl_2COOH (2 Lit.)

960	1061	1054	1058	3866	4,03
970	1066	1062	1064	3902	4,03
980	1075	1067	1071	3949	4,03
990	1081	1076	1079	3991	4,04
1000	1087	1082	1085	4029	4,03
1010	1095	1089	1092	4071	4,04
1020	1101	1094	1098	4109	4,03
∞	1797	1793	1795	—	4,03
	1796	1791		—	

17. Dichloressigsäure und dichloressigsäures Natrium.

Tab. LXVIII. CHCl_2COOH (2 Lit.) + $\text{CHCl}_2\text{COONa}$.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I	II	Mittel		
960	554	547	551	1620	1,67
970	559	552	556	1638	1,69
980	562	558	560	1652	1,69
1160	640	637	639	1945	1,68
1170	645	641	643	1961	1,68
1180	651	643	647	1976	1,68
1250	680	673	677	2094	1,68
∞	1777	1765	<u>1770</u>	—	1,68
	1778	1760		—	corr. 1,73

In der That zeigt die zweibasische Methylendisulfonsäure ein der Chlorwasserstoffsäure entsprechendes Verhalten, die Dichloressigsäure dagegen verhält sich wie die Schwefelsäure. — Das der Chlorwasserstoffsäure analoge Verhalten der Unterschwefelsäure bei Gegenwart ihrer Neutralsalze kann also nicht als endgiltiges Kriterium für die Basicität der Unterschwefelsäure gelten, wohl aber scheint daraus hervorzugehen, dass dieselbe in wässriger Lösung keine sauren Salze bildet. Bemerkenswerth bleibt dabei immerhin, dass auch bisher noch keine experimentellen Beweise dafür beigebracht worden, dass die Unterschwefelsäure zweibasisch sei.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind wesentlich folgende:

Die Reactionsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffsäure wird durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, die der Schwefelsäure durch dieselben vermindert. Numerische Beziehungen für den Einfluss verschiedener Salze ergeben sich nicht; scheint auch eine gewisse Abhängigkeit vom Atomgewicht statt zu haben, so können doch infolge der geringen Anzahl der untersuchten Salze keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden. — Mit freundlicher Bereitwilligkeit hat Herr Prof. Dr. W. Ostwald mich auch bei dieser Arbeit unterstützt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Riga, Polytechnicum, April 1886.