

nicht ermittelt, theils kaum annähernd bestimmt oder in Publikationen aufzufinden sind, wodurch eine vollständige Untersuchung nicht möglich und ein abschliessendes Urtheil über das Bestehen des angedeuteten Gesetzes noch zu verschieben ist. Immerhin liefert das Vorliegende einen Beitrag zu den Beweisen der Richtigkeit der Ansicht, dass viele scheinbar complicirte Erscheinungen in ihrem Zusammenhange auf einfache Gesetze zurückführbar sind.

Stellt man die bei der Verbindung der Metalle mit Sauerstoff und Chlor freiwerdende Wärmemenge nach den Versuchen von Dulong, Thomson u. s. w. der Leistungsfähigkeit der Metalle für Wärme oder Elektrizität gegenüber, dann findet man für beide Reihen den umgekehrten Gang, wie folgende Zahlen zeigen. In beiden Reihen sind die betreffenden Werthe für Eisen als die Einheit angenommen.

Metalle	Leistungsfähigkeit	Wärmeentwicklung
Silber	8.3	0.10
Kupfer	6.2	0.60
Cadmium	1.7	0.94
Eisen	1	1.00
Zinn	1.2	1.04
Zink	[1.5]	1.10

Zürich, den 11. August 1884.

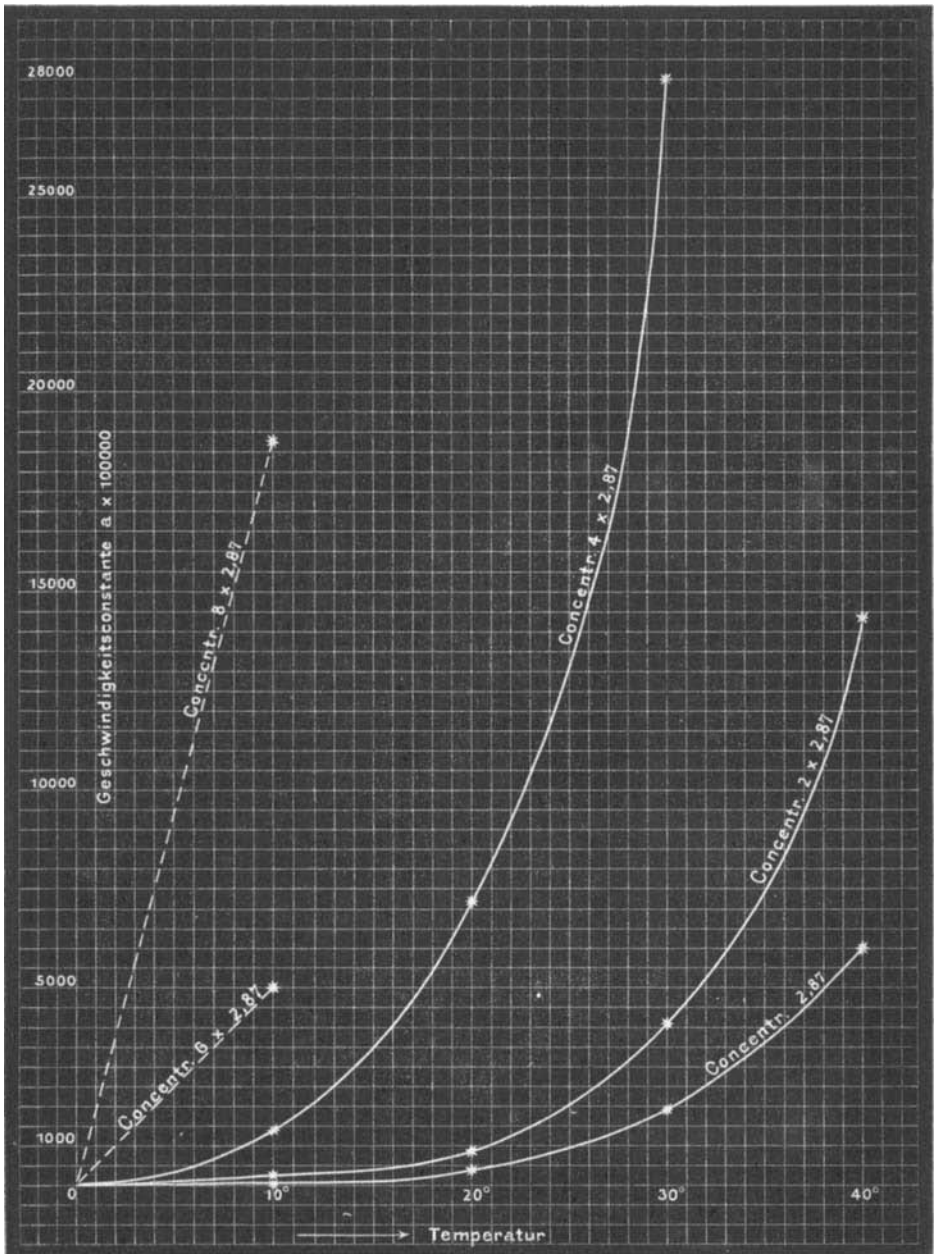
491. F. Urech: Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose.

[II. Abhandlung.]

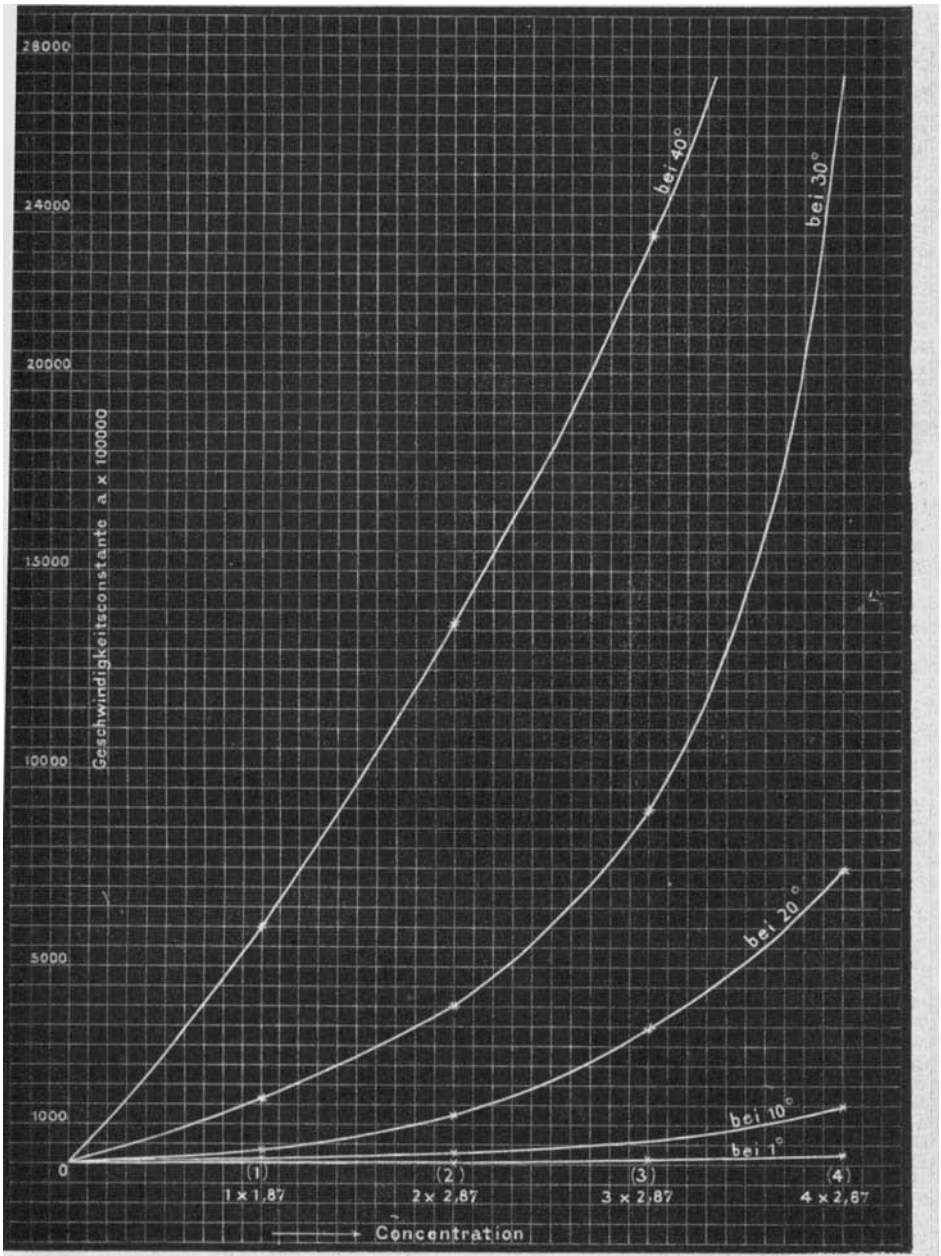
(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem Referat (diese Berichte XVII, 272) einer Abhandlung Menschutkin's über die durch die Temperatur bedingten Veränderungen in der Geschwindigkeit einiger Reaktionen ist bemerkt, dass über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur bis jetzt so gut wie gar keine Arbeiten vorhanden seien. Dies veranlasst mich, auf meine vor zwei Jahren in diesen Berichten XV, 2130 publicirten »Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose« zurückzukommen und die Ergebnisse in ihren Hauptzügen durch graphische und tabellarische Darstellung und gedrängte Besprechung deutlicher hervorzuheben. In Curvennetz I

Curvennetz I.



Curvennetz II.



zeigen für das Wachsen der Constante mit zunehmender Temperatur besonders die säureärmeren Mischungen recht deutlich die Gestalt der einen (ersten) Hälfte der Dissociationscurven, nämlich ein anfangs langsames, dann immer schnelleres Zunehmen der Geschwindigkeitsconstante a mit steigender Temperatur; so weit es aber mir jetzt möglich war, bei erhöhter Temperatur genaue serielle Bestimmungen anzustellen, ist eine Abnahme der Differenz der Geschwindigkeitsconstanten für gleich grosse Temperaturintervalle nicht eingetreten, dass aber eine solche bei noch höheren Temperaturen eintreten würde, so dass also auch das Ende der Curve derjenigen für die Dissociation ähnlich würde, im Ganzen also das gezogene S, wie Menschutkin betreffend seiner angewandten Reaktionen, Ester- und Acetanilidbildung fand, und sich charakteristisch ausdrückt, ist hier nicht wahrscheinlich für schwächere Säureconcentrationen, denn die Inversion ist auch für letztere keine partielle. Für höhere Temperaturen ist die Bestimmung nur mit ganz schwachem Gehalt an Säure nach bisherigen Methoden ausführbar wegen der Raschheit des Verlaufes, und weil bei Anwendung stark concentrirter Säure kein reiner Inversionsvorgang mehr vorhanden ist, so dass man mit der Absicht, die Bestimmungen so weit ausdehnen zu wollen, über das Ziel hinausschiessen würde.

Für die Concentrationscurven des II. Curvennetzes gilt dem eben Gesagten Analoges.

In folgenden zwei Tabellen (siehe Seite 2169) sind I nach Temperaturzunahme und II nach Concentrationszunahme die Geschwindigkeitscoefficienten vertical geordnet und die Differenzen beigesetzt, beide mit 1000 multiplicirt zur Vermeidung von Nullen. Die Concentration ist in Gramm Chlorwasserstoff in 100 ccm polarimetrisch normaler Zuckerlösung ausgedrückt.

Weiter habe ich in folgender Weise die Versuchsergebnisse berechnet und zusammengestellt. Es wurde die Geschwindigkeitsconstante a verwendet, um die Zeitdauer, welche zum halben Inversionsbetrage (50 pCt.) nöthig ist, zu berechnen, denn bei den seriellen Bestimmungen war es Zufall, wenn dieser Zeitpunkt gerade getroffen wurde. Löst man die Integrationsgleichung nach t , der Zeitdauer in Minuten, so lautet sie $t = \text{Num} [\log (2 - \log u) - 1.63769 - \log a]$ und für $u = 50$ wird $t = \text{Num} [1.84088 - \log a]$.

Die mittelst dieser Gleichung berechnete Anzahl Minuten für 50procentige Umsetzung wurde nun weiter verwendet, um die verhältnissmässige Zunahme deutlicher zu machen und die Vergleichung derselben für je eine Concentration bei verschiedenen Temperaturen und die verschiedenen Concentrationen bei je einer Temperatur zu erleichtern. Zu diesem Zwecke stehen in den Verticalreihen der

I. Tabelle.

Temperatur	0.287 g HCl		10 × 0.287		20 × 0.287		40 × 0.287	
	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.
1°	—	—	0.195	0.705	0.600	2.400	2.690	11.310
10°	0.063	—	0.900	3.600	3.000	9.500	14.000	61.000
20°	0.200	0.137	4.500	14.500	12.500	27.500	75.000	205.000
30°	1.000	0.800	19.000	41.000	40.000	103.000	280.000	350.000
40°	5.000	4.000	60.000	—	143.000	—	630.000	—

II. Tabelle.

Concentration	1°		10°		20°		30°		40°	
	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.	a	Diff.
0.287	—	—	0.063	0.837	0.200	4.300	1.000	18.000	5.000	55.000
10 × 0.287	0.195	—	0.900	2.100	4.500	8.000	19.000	21.000	60.000	83.000
20 × 0.287	0.600	0.405	3.000	11.000	12.500	62.500	40.000	240.000	143.000	487.000
40 × 0.287	2.690	2.090	14.000	21.500	75.000	—	280.000	—	630.000	—
60 × 0.287	7.500	4.810	35.500	44.500	—	—	—	—	—	—
80 × 0.287	18.000	10.500	80.000	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle III (s. S. 2171) unter C die Quotienten, welche für die überschriebenen Temperaturen angeben, um wie viel mal die Zeitdauer für beschriebene Concentration kürzer ist, als bei der schwächsten Concentration. Andererseits stehen in den Horizontalreihen (T) die Quotienten, welche angeben, um wie viel mal die Zeitdauer für überschriebene Temperatur und nebengeschriebene Concentration kürzer ist als bei der niederst angewendeten Temperatur. Dadurch nun, dass die verschiedenen Concentrationen bei denselben fünf verschiedenen Temperaturen 1° , 10° , 20° , 30° und 40° und für diese Temperaturen die gleichen fünf verschiedenen Concentrationen 1, 10, 20, 40, 60 und 80fach angewendet wurden, ist es möglich, durch eine Betrachtung der (C)-Zahlen in horizontaler Richtung zu ersehen, dass sowohl über als unter der Temperatur von 20° der Zeitverbrauch weniger mal kleiner ist, als bei letzterer Temperatur für die nebengeschriebene Concentration im Vergleich zur schwächsten Concentration; so ist z. B. für die Concentration 2×2.87 im Vergleich zur Concentration 2.87 der Zeitverbrauch bei 1° nur 2.8 mal kleiner, bei 10° schon 3.2 mal kleiner und bei 20° ist die Geschwindigkeit sogar 4.1 mal grösser, bei 30° ist sie aber wiederum geringer, nur das 2.67 fache, und bei 40° ist der Zeitverbrauch nur der 2.55 Theil. Eine entsprechende Zu- und Abnahme zeigt sich auch für die Concentration 4×2.87 , ein Maximum erreichen die Quotienten auch innerhalb 10° und 20° .

Eine Betrachtung der (T)-Zahlen nach der Verticalrichtung zeigt nicht so prägnant und übereinstimmend die Lage eines Maximums der Quotienten wie im vorigen Fall. Ich gehe auf die Einzelergebnisse nicht ein, da ich ihnen noch keine Unumstösslichkeit beilege, bevor ich sie nochmals durch Wiederholung einiger Versuche im Anschluss an ausgedehntere Bestimmungen geprüft haben werde. Nur an dem allgemeinen Ergebniss eines sich zeigenden Maximums der Quotienten für Concentrationszunahme, wenn dieselben nach der Temperaturzunahme hin verglichen werden, halte ich vorläufig fest, dasselbe läge für die hier gebrauchten Concentrationen und das Temperaturintervall von 1° bis 40° nahe der Mitte des letztern. Leider eben erst ist mir eine sehr ausführliche Arbeit »Ueber das Gesetz nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet« von L. Wilhelmy¹⁾ bekannt und deren eingehendes Studium möglich geworden, sowie auch dasjenige einer spätern Arbeit über denselben Gegenstand von Fleury.²⁾ Wilhelmy hat nicht nur zuerst das logarithmische Gesetz der Inversionsgeschwindigkeit aus Bestimmungen mit verschiedenen Säuren schon vor fünfunddreissig Jahren entdeckt und mathe-

1) Annalen der Physik und Chemie, Jahr 1850, Bd. 81, p. 413 und 499.

2) Annales de chimie et phys., Jahr 1876, (5) 7, p. 381.

III. Tabelle.

Säure- Concen- tration	1°		10°		20°		30°		40°	
	Concen- tration (C)		Concen- tration (C)		Concen- tration (C)		Concen- tration (C)		Concen- tration (C)	
2.87g (T)	$\frac{3556'}{3556'} = 1$		$\frac{750'}{750'} = 1$	$\frac{3556'}{750'} = 4.74$	$\frac{219.8'}{219.8'} = 1$	$\frac{3556'}{219.8'} = 16.18$	$\frac{34.74'}{34.74'} = 1$	$\frac{3556'}{34.74'} = 102.3$	$\frac{12.13'}{12.13'} = 1$	$\frac{3556'}{12.13'} = 293.2$ (T)
	$\frac{3556'}{1271'} = 2.8$		$\frac{750'}{230'} = 3.2$	$\frac{1271'}{230'} = 5.4$	$\frac{219.8'}{53.59'} = 4.1$	$\frac{1271'}{53.59'} = 23.72$	$\frac{34.74'}{13'} = 2.67$	$\frac{1271'}{13.0'} = 97.77$	$\frac{12.13'}{4.76'} = 2.35$	$\frac{1271'}{4.76'} = 267$ (T)
4 × 2.87g (T)	$\frac{3556'}{254.8'} = 14$		$\frac{750'}{39.39'} = 19$	$\frac{254.8'}{39.39'} = 6.47$	$\frac{219.8'}{10.0'} = 21.98$	$\frac{254.8'}{10'} = 25.48$	$\frac{34.74'}{2.75'} = 12.6$	$\frac{254.8'}{2.75'} = 92.66$	$\frac{12.13'}{1.11'} = 10.9$	$\frac{254.8'}{1.11'} = 229.5$ (T)
	$\frac{3556'}{65.88'} = 54$		$\frac{750'}{12.84'} = 58$	$\frac{65.88'}{12.84'} = 5.13$	—	—	—	—	—	—
8 × 2.87g (T)	$\frac{3556'}{15.52'} = 229$		$\frac{750'}{3.83'} = 196$	$\frac{15.52'}{3.83'} = 4.05$	—	—	—	—	—	—
	$\frac{3556'}{15.52'} = 229$		$\frac{750'}{3.83'} = 196$	$\frac{15.52'}{3.83'} = 4.05$	—	—	—	—	—	—
	(C)		(C)		(C)		(C)		(C)	

matisch begründet, sondern auch den Einfluss der Concentration und Temperatur verschiedener Säuren an grösseren Reihen von Bestimmungen studirt und formulirt; es ergab sich ihm, dass die Geschwindigkeitsconstante nicht proportional der Säuremenge zunimmt, sondern schneller, die Gleichung $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = MS$, worin Z dem u und M dem a meiner Bezeichnungsweise entspricht, und S das Gewicht wasserfreier Säure bezeichnet, nicht ohne weiteres anwendbar ist, und weiters, dass die Abweichung von der Proportionalität wächst mit abnehmender Verdünnung, also mit zunehmender Concentration der Säure. Wilhelmy führte deshalb anfangs die Säuremenge (wasserfrei berechnet) im umgekehrten Verhältniss zur Wassermenge (w) in die Gleichung ein, oder was auf dasselbe hinauskommt, statt des einfachen Einwirkungscoefficienten M setzt er den Quotienten aus demselben und der Wassermenge (w), also $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{M}{w} \cdot S$.

Diese Gleichung ergab ihm aber doch nur eine annähernde Uebereinstimmung mit den Versuchswerthen. Es ist dieses Ergebniss in Uebereinstimmung mit demjenigen, welches im Schlussatz meiner früheren Abhandlung ausgesprochen ist; daselbst ist gesagt, dass ich auf ein stärkeres Wachstum meiner Geschwindigkeitsconstante, als nur einfach umgekehrt proportional dem Wassergehalte schliessen müsse. Wilhelmy findet aber weiters einen nach seiner Meinung vollkommen genauen Ausdruck für den Umwandlungscoefficienten oder die Geschwindigkeitsconstante, zunächst nur für eine Säure und

eine bestimmte Temperatur lautet derselbe $\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = a \frac{S}{w} \cdot S$ und in für verschiedene Säuren und Temperaturen erweiterter Form:

$\frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{m, a_1}{w} \frac{S}{w}$, worin a_1 eine für verschiedene Säuren verschiedene Constante und m , eine noch näher zu bestimmende Function der Temperatur bezeichnet. Zuzufolge dieser Gleichung würde bei den Säuren, die in Anwendung kamen, es sind Chlorwasserstoff-, Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure, das Wasser bezüglich seiner Menge gleichmässigen Einfluss ausüben, ob dies auch ausserhalb der Grenzen, innerhalb welcher der Autor die Concentration bei seinen Bestimmungen variiren lässt, zutrifft, werden dahin ausgedehnte Versuche zeigen, eine theoretische Begründung meiner Zweifel daran unterlasse ich deshalb noch.

Die Werthe von a für die verschiedenen Säuren bestimmt Wilhelmy dadurch, dass er die aus den Beobachtungen erhaltenen Werthe für $M = ma^w$ der Versuchsreihen je einer Säure mit einander com-

binirt, es bleibt dabei m , die Function der Temperatur, constant, da die Mischung jeder einzelnen Reihe während der ganzen Dauer des betreffenden Versuches denselben Temperatureinflüssen unterworfen gewesen war. Durch Einführung der Werthe von a in die zugehörigen Gleichungen

$M = ma^{\frac{s}{w}}$ wurde dann für jede Versuchsreihe je einer Säure eine der Anzahl der Beobachtungen entsprechende Reihe von Werthen für m erhalten, aus welchen das Mittel genommen wurde. Durch Berechnung der m für die verschiedenen Temperaturen bei den verschiedenen Säuren findet dann jener Autor, dass das m bei allen Säuren nach demselben Gesetz mit der Temperatur wächst und daher das Verhältniss von $m_i : m_{ii} : m_{iii} : m_{iiii}$ der verschiedenen Säuren bei allen den angewandten Temperaturen, jedesmal für eine bestimmte Temperatur verglichen, dasselbe ist; die Werthe für a der 4 untersuchten Säuren werden durch Rechnung abgeleitet für Salzsäure = 12351, Salpetersäure = 664.1, Schwefelsäure = 167.1 und Phosphorsäure = 2.603 und die Werthe für m , derjenige von Salzsäure = 1 gesetzt, für Salpetersäure $m_{ii} = 0.60222$, Schwefelsäure $m_{iii} = 0.42169$ und Phosphorsäure $m_{iiii} = 0.0722365$, mit dem Model = $\log \varepsilon = 0.434$ multiplicirt, erhält man die wahren Werthe von m .

Die allgemeinen Gleichungen lauten demnach:

$$\begin{array}{lcl} \text{für HCl} & \frac{\log Z_0 - \log Z}{t} = \frac{1 \cdot 12351^{\frac{s}{w}} \cdot S}{w} \\ \text{» HNO}_3 & \text{»} = \frac{0.60222 \cdot 664.1^{\frac{s}{w}} \cdot S}{w} \\ \text{» H}_2\text{SO}_4 & \text{»} = \frac{0.42169 \cdot 167.6^{\frac{s}{w}} \cdot S}{w} \\ \text{» H}_3\text{PO}_4 & \text{»} = \frac{0.072365 \cdot 2.603^{\frac{s}{w}} \cdot S}{w} \end{array}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichungen, speciell der numerischen Werthe der rechten Seite, lässt sich ausser durch Einführung der Versuchswerthe in die linke Seite auch mittelst der seither von Ostwald aus der Inversionsgeschwindigkeit abgeleiteten Affinitätsgrössen der Säuren prüfen; es verhalten sich letztere wie die Quadratwurzeln der Integrationsconstanten, letztere bei gleicher Temperatur und mit äquivalenten und verdünnten etwa $\frac{1}{2}$ Normal-Säurelösungen bestimmt. Es dürfen deshalb in obige Gleichungen für S nicht gleiche Gewichtsmengen wasserfreier Säure eingesetzt werden, sondern solche im Verhältniss der Äquivalentgewichte. Wenn ich deshalb aus einer der zahlreichen Versuchserien Wilhelmy's das Verhältniss 0.24 g wasser-

freie Salzsäure auf 6 g Wasser in die erste Gleichung setze, so ist für die übrigen Gleichungen diese Zahl 0.24 je mit dem Säureäquivalentcoëfficient multiplicirt einzuführen, und man erhält dann für jedes Aequivalent der übergeschriebenen Säuren die Werthe:

Salzsäure,	Salpetersäure,	Schwefelsäure,	Phosphorsäure,
HCl	HNO ₃	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	$\frac{1}{3}$ H ₃ PO ₄
0.0583	0.0651	0.0299	0.00269

Die Quadratwurzeln aus diesen Werthen sind:

$$\sqrt{0.0583} = 0.2415 \quad \sqrt{0.0651} = 0.2552 \quad \sqrt{0.0299} = 0.173$$

$$\sqrt{0.00269} = 0.0519$$

und verhalten sich wie:

$$100 : 105 : 67 : 21.4$$

während die richtigen aus verdünneren Lösungen von Ostwald¹⁾ bestimmten sich verhalten wie:

$$100 : 100 : 73 : 24.9.$$

Da in der Abhandlung von Wilhelmy nicht zu ersehen ist, ob er unter wasserfreier Säure bei den drei letzteren etwa die Anhydride versteht, so habe ich auch noch mit diesen Aequivalentverhältnisswerthen die Berechnung angestellt und schliesslich die Verhältnisse der Quadratwurzeln zu

$$100 : 95 : 63.4 : 18$$

erhalten, also im Ganzen keine bessere Uebereinstimmung. In beiden Fällen sind aber die Abweichungen nicht grösser als wie sie für nach verschiedenen Reaktionen bestimmten Affinitätsgrössen bis jetzt vorkommen. Man kann daher wohl behaupten, dass nach Umrechnung auf Aequivalentgewichte die Umwandlungcoëfficienten Wilhelmy's für die betreffenden Säuren annähernd die Quadrate der Affinitätsgrössen sind.

Ich ging nun weiter an eine Prüfung meiner Versuchswerthe betreffend den Einfluss der Concentration der Salzsäure und der Temperatur mittelst der Wilhelmy'schen Formel. Es bewegen sich meine Bestimmungen nahezu innerhalb derselben Temperaturgrenzen wie die jenes Autors und ebenso innerhalb derselben Concentrationsgrenzen; ausserdem habe ich noch Reihen von Bestimmungen für zwei viel geringere Concentrationen ausgeführt und es war von besonderem Interesse diese mit in Betracht zu ziehen. Ich stelle hier Geschwindigkeitsconstanten meiner Tabelle (diese Berichte XV, p. 2130) mit den nach der Formel Wilhelmy's $\frac{m a w}{S}$ berechneten zusammen. Für a

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 29, 401.

ist der Werth 12351 einzusetzen, für $m = m' \times \text{Modul}$, das sind die Werthe für die Temperaturfunction, finden sich die Zahlen von m' in Tabelle III der Abhandlung Wilhelmy's (Pogg. Annalen, Bd. 81, p. 523) in der dritten Verticalreihe für nebenstehende Temperatur:

für Temperatur	1 ⁰	ist $m = 0.10 \times \text{Modul} = 0.0434$
»	»	10 ⁰ » » 0.50 » = 0.217
»	»	20 ⁰ » » 2.3 » = 1.00
»	»	30 ⁰ » » 10.5 » = 4.3
»	»	40 ⁰ » » 33.62 » = 14.59.

Hierauf folgt die Tabelle siehe Seite 2176.

In Anbetracht, dass auch nur kleine Fehler in den in die Gleichung eingesetzten Concentrationswerthen $\frac{S}{w} = q$ doch als Potenzexponenten die berechneten Geschwindigkeitsconstanten beträchtlich beeinflussen, sind, ausgenommen die getrennt angeführten beiden Reihen für schwächere Concentrationen, die Differenzen zwischen meinen durch Versuche gefundenen und den nach der Wilhelmy'schen Formel berechneten Zahlen nicht der Art, dass entweder erstere unrichtig oder letztere unzulässig erschienen. Enorm sind aber, wie schon bemerkt, die Differenzen für die beiden geringsten Concentrationen, es sind letztere aber auch solche, die jener Autor nicht angewendet oder doch bei der Berechnung seiner Formel ausgeschlossen hat. Das Ergebniss meiner Zusammenstellung ist daher, dass die Formel von Wilhelmy für die Wirkung der Concentration nicht weit über die Grenzen seiner angewandten Variationen im Säuregehalt zulässig ist und wahrscheinlich auch innerhalb dieser Schranken nicht durchweg genau zutrifft, sondern nur im Durchschnitt.

Wie sehr es auch im Interesse einer rein mechanisch-chemischen Auffassung und präzisen mathematischen Formulirung dieser Versuchsobjekte läge, hier noch auf die specielle Ermittlung der einfachen Formel $m = C(1 - \alpha t')\beta^t$ von Wilhelmy für die Function der Temperatur einzugehen, um jene Fundamentaluntersuchung für die Fachgenossen der Vergessenheit zu entreissen, so möchte ich doch nicht, ohne vorher selbst weitere dahingehörige Versuchsergebnisse beigebracht zu haben, den Raum dieser Berichte mehr in Anspruch nehmen. Es scheint mir aber auch heutzutage die mechanische Erklärung der chemischen Erscheinungen des flüssigen Aggregatzustandes noch nicht so in's Einzelne möglich zu sein, wie es Wilhelmy schon damals in höchst anerkennenswerther Weise anstrebte, indem er dachte, dass sich vielleicht eine Abhängigkeit der chemischen Kraftwirkung von der Entfernung und zwar da w proportional r^3 , wenn r den Abstand zwischen Säure und Salzmolekül bedeutet, eine Abnahme der dritten Potenz dieses Abstandes ergebe. Mit Hülfe der neueren Ergebnisse,

Gramm HCl in 100 ccm	Temperatur 1°		Temperatur 10°		Temperatur 20°		Temperatur 30°		Temperatur 40°	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
6 × 2.87 g S = 0.0957 W	0.0075	0.0067	0.0355	0.0322	—	—	—	—	—	—
4 × 2.87 g S = 0.1276 W	0.00247	0.00299	0.014	0.014	0.075	0.0666	0.250	0.286	0.630	0.706
2 × 2.87 g S = 0.0638 W	0.00060	0.000747	0.0030	0.00358	0.012	0.0166	—	—	0.143	0.1765
1 × 2.87 g S = 0.0319 W	0.000195	0.000187	0.009	0.000698	0.0045	0.00416	0.0190	0.0178	0.06	0.06
0.1 × 2.87 g S = 0.00319 W	—	—	0.000063	0.00000899	0.0002	0.0000416	0.0011	0.00018	0.005	0.000607
0.5 × 2.87 g S = 0.0159 W	—	—	0.000031	0.00000226	—	—	—	—	0.0021	0.000152

die man seither über gesetzmässige Beziehungen zwischen Temperatur und Constitution der verschiedenen Säurelösungen, und den Beziehungen zwischen Wärmetönung und dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewonnen hat, wird aber ohne Zweifel durch erneutes theoretisches Studium der Versuchsergebnisse die Erkenntniss vorerst noch in etwas anderer Richtung als jener Autor andeutete, einige Schritte weiter gelangen.

Nicht unterlassen will ich einige frühere chronologische Angaben von mir theils berichtend, theils präcisirend, hier hervorzuheben, dass dasselbe logarithmische Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit, das Wilhelmy im Jahr 1850 zu allererst, der zugänglichen Literatur nach zu schliessen und später im Jahre 1876 Fleury aus der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose ableitete, dann wieder etwa ein und ein halb Decennium später von Guldberg und Waage (publicirt 1867) und von Esson ¹⁾ und Harcourt, von letzterem aus der Einwirkung eines grossen Ueberschusses an Jodwasserstofflösung auf Wasserstoffdioxyd (eingereicht 1865, publicirt 1866), als von allgemeinerer Anwendbarkeit aufgefunden wurde. Im Jahre 1870 sehen wir von Hurter ²⁾ diese Formel ohne Anwendung von Infinitesimalrechnung einfach aus dem Bildungsgesetz für fallende geometrische Reihe abgeleitet und am Weldon-Verfahren respective der Oxydation von Manganoxydul als zutreffend nachgewiesen. Im gleichen Jahrzehnt (1876) gelangte Boguski ³⁾ für Einwirkung überschüssigen Marmors auf Salzsäure mittelst höherer Analysis zu derselben Gleichung und ein Jahr später hat Hood ⁴⁾ ausser dieser Gleichung auch noch solche für reaktionsäquivalente und überreaktionsäquivalente Mischungen zweier Ingredienzien aufgestellt, und an speciellen Reaktionen, so an der Reaktion von Chlorat auf Ferrosulfat geprüft.

Auch Berthelot giebt im »*Essay de mecanique chimique*« public. 1879, die richtige Gleichung für Esterbildung aus reaktionsäquivalenten Ingredienzmengen, während seine Integralgleichung für den Fall, wo nur ein Ingredienz verschwindet, von der allgemein angenommenen abweicht. Schon Guldberg und Waage haben aber im Jahre 1867, und ganz besonders Esson ⁵⁾ im Jahre 1865 Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für speciellere Fälle entwickelt, namentlich letzterer hat für complicirtere Fälle, wo mehrere mit einander verknüpfte Reaktionen in einem System zusammentreffen, Gleichungen aufgestellt und durch mit Harcourt erhaltene Versuchsergebnisse

¹⁾ Philosoph. Transaction, 1866 und 1867.

²⁾ Chemical News 1870 (22), p. 193.

³⁾ Diese Berichte IX, 1646.

⁴⁾ Philosoph. Magazin (5) 6, 371; 8, 121.

⁵⁾ Appendix: Philosoph. Transact. 1866.

über Wechselwirkung von Permanganat und Oxalsäure bestätigt gefunden, und für variirende Mischungsverhältnisse weiter entwickelt. Seine programmartige theoretische Abhandlung ist aber nicht durch ausführliche deutsche Referate allen auf diesem Gebiete Arbeitenden genauer bekannt geworden. Aehnliche Gleichung hat Ostwald¹⁾ für Methylacetatzersetzung durch Säuren bei Gegenwart von Alkohol aufgestellt und Superpositionsgleichung genannt. Van 't Hoff's²⁾ Untersuchungen über Einwirkung von Wasser auf Chloressigsäure gehen darin weiter vor, dass er bei Aufstellung der Differentialgleichung die aktive Masse, wie sie durch thermochemische Vorgänge beeinflusst wird, zum Ausdrucke bringt; und Warder³⁾ hat für Zersetzung des tertiären Amylacetats die Wirkung des Druckes durch gasförmiges Entstehungsprodukt auf die aktive Masse in die Geschwindigkeitsgleichung eingeführt. Schliesslich sei darauf aufmerksam gemacht, dass Van 't Hoff in seinem, in diesem Jahr 1884 erschienenen Werke »Etudes de dynamique chimique« nicht nur im Zusammenhang mit mechanisch-chemischen Theorien eine systematische Zusammenstellung der Hauptformeln über Reaktionsgeschwindigkeit giebt, sondern auch mit seinen und seiner Schüler Reicher und Schwab Versuchsergebnissen viel neue Gesichtspunkte eröffnet für Forschungen auf diesem Gebiete.

Tübingen 1884.

492. Johannes Wislicenus: Ueber die Reduktion des Phtal säureanhydrides durch Zink und Eisessigsäure.

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Phtalyldichlorür und Phtalsäureanhydrid, über welche ich im letzten Februar der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften kurzen Bericht erstattet habe und ausführlichere Abhandlung demnächst in Liebig's Annalen veröffentlichen werde, machte ich die Beobachtung, dass das Phtalsäureanhydrid in seiner Reaktionsfähigkeit dem Chlorid kaum nachsteht und dieselben Produkte wie dieses liefert.

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 28, 468.

²⁾ Ansichten über die organische Chemie 1881, 101.

³⁾ Scientif. Proceeding of the Ohio mec. Inst. 1883.