

# Der Einfluß von Neutralsalzen auf Veresterungsgeschwindigkeiten und Viskositäten in äthylalkoholischer Salzsäure

Von

A. KAILAN und W. MELZER

Laboratorium für chemische Technologie des I. chemischen Laboratoriums der  
Universität Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingelangt am 28. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 5. 11. 1936)

Im Anschluß an die Untersuchungen von A. KAILAN und V. KIRCHNER<sup>1</sup> in etwa 1/6 normalem äthylalkoholischem Chlorwasserstoff werden nachstehend Messungen der Veresterungsgeschwindigkeiten und der Viskositäten von Lösungen von Benzoesäure in ursprünglich fast wasserfreiem bzw. 2/3 und 4/3 Mole Wasser je Liter enthaltendem, an Chlorwasserstoff 1/3 bzw. 2/3 normalem Äthylalkohol mitgeteilt, dem wechselnde Mengen von Mercurichlorid, Lithiumchlorid oder Calciumchlorid zugesetzt waren.

Außerdem werden noch Leitfähigkeitsmessungen von äthylalkoholischer Salzsäure gebracht, die verschiedene Mengen der drei oben genannten Salze und nur einige Hundertstel, bzw. etwa 4/3 Mole Wasser im Liter enthalten hatte.

## A. Versuchsanordnung.<sup>2</sup>

Bei den bei 25° C angestellten relativen Viskositätsmessungen wurde mit dem in der Literatur für Wasser von 25° C angegebenen Reibungskoeffizienten 0'008941 für absoluten Äthylalkohol mit dem nachstehend abgebildeten Viskosimeter, der auch von anderen Autoren<sup>3</sup> gefundene Wert  $\eta_{25^{\circ}} = 0'01084$  erhalten. Die Kugel zwischen den zwei Marken faßte etwa 5 cm<sup>3</sup>, die Kapillare war etwa 1 m lang und etwa 0'8 mm weit.

<sup>1</sup> Mh. Chem. **64** (1934) 191 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 105. Vgl. auch A. KAILAN und A. IRRESBERGER, Mh. Chem. **56** (1930) 428 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **139** (1930) 664.

<sup>2</sup> Der experimentelle Teil wurde ausschließlich von W. MELZER ausgeführt.

<sup>3</sup> DUNSTAN, THOLE und BUSEN, J. chem. Soc. London **105** (1914) 782; H. GOLDSCHMIDT und H. AARFLOT, Z. physik. Chem. **122** (1926) 371.

Bei den Versuchen Nr. 2—10, 16—27, 41—44, 46—53, 58—72 wurde ein anderes Viskosimeter benützt, das mit obigem Wasserwert für absoluten Äthylalkohol nur  $\eta' = 0.00966$  ergab. Um auch diese Bestimmungen verwerten zu können, wurden einige Messungen mit beiden Apparaten durchgeführt und daraus die Umrechnungsformel  $\eta = 1.30\eta' - 0.00172$  abgeleitet. Die zu messende Lösung wurde mittels einer 10 cm<sup>3</sup> Pipette in das in einem Glaskthermostaten befindliche Viskosimeter gefüllt, nach etwa 10 Minuten hinaufgesaugt, dann ablaufen gelassen und die Ablaufzeit zwischen den zwei Marken mit einer Stoppuhr gemessen. Für die Rechnungen wurde immer das Mittel aus mehreren Messungen verwendet.

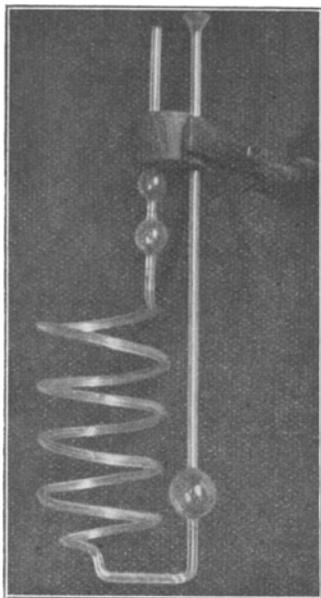


Fig. 1.

Die für die Veresterungsversuche verwendeten Chloride wurden in einer schon von A. KAILAN und A. IRRESBERGER<sup>4</sup> beschriebenen Versuchsanordnung im Chlorwasserstoffstrom getrocknet. Dabei war das mit Salzsäure befeuchtete Salz in einem 2 cm weiten, 60 cm langen Glasrohr, das an einem Ende verjüngt, abgebogen und mit einem Glashahn verschließbar, am anderen Ende mit einem Schliffstößel versehen war, ausgebreitet. Der Chlorwasserstoff wurde durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und dann durch zwei mit Chlorcalcium gefüllte Röhren geleitet.

Das bei den Versuchen Nr. 2—5, 7—10, 12—15, 41—44, 46—49, 51—53 verwendete Quecksilberchlorid (KAHLBAUM „pro analysi“) wurde in dem eben beschriebenen Rohr, vor dessen Glashahnseite auch ein Chlorcalciumrohr angeschlossen war, in einem kleinen Verbrennungsofen 2—3 Stunden auf 120—130° erwärmt, wobei nach Angaben der Literatur ohne Zersetzung<sup>5</sup> das Wasser vollkommen abgegeben wird.

Nach dem Erkalten in einem Strom von, wie oben beschrieben, getrocknetem Chlorwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch trockene Luft, wurde Alkohol zugegeben und die Lösung unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit durch ein Glasfilter gegossen. Die Chlorionen wurden gravimetrisch bestimmt.

Das vom deutschen Apothekerverein bezogene Lithiumchlorid wurde in Wasser gelöst, mit Ammoncarbonat und Ammoniak gefällt, in Salzsäure aufgenommen, eingedampft und abgeraucht, dann wurde der Vorgang mit Ammon-

<sup>4</sup> Mh. Chem. **56** (1930) 428 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **139** (1930) 664.

<sup>5</sup> GMELIN-FRIEDHEIM, Anorg. Chem. **5**, 2 634 ff., 7. Aufl.

carbonat „pro analysi“ und frisch destillierter Salzsäure wiederholt. Das so gereinigte Salz<sup>6</sup> wurde nun in derselben Weise wie das Mercurichlorid im Rohr unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei etwa 150° 4 Stunden lang getrocknet<sup>7</sup>, wobei sich in den ersten 2 Stunden starke Kondenswasserbildung zeigte, dann wurde ebenso wie beim Mercurichlorid der Chlorwasserstoff durch trockene Luft verdrängt und das Salz mit Alkohol aufgenommen. Von der so erhaltenen filtrierten Lösung wurden die gewünschten Mengen in die Versuchskolben einpipettiert und ein Teil mit Silbernitratlösung titriert.

Das verwendete Calciumchlorid (KAHLBAUM, „pro analysi“) war vorher im Rohr bei ungefähr 200° etwa 8—10 Stunden<sup>8</sup> lang getrocknet worden. Nach dem Erkalten in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff und Verdrängung des letzteren durch trockene Luft wurde der Gehalt der schließlich erhaltenen neutralen Lösung fällungsanalytisch bestimmt.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde zur Entfernung des Aldehyds zunächst über Kalilauge destilliert, dann mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit geschüttelt, einige Tage stehen gelassen, abfiltriert, über 400 g Kalk je Liter<sup>9</sup> 8 Stunden gekocht, abdestilliert, mit 5—10 g Calciumspänen je Liter gelinde erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann abdestilliert. Als spezifisches Gewicht des lufthaltigen Alkohols wurde in einem SPRENGEL-OSTWALDSchen Pyknometer, reduziert auf den luftleeren Raum bei 25° 0'78506 gefunden, übereinstimmend mit dem im Circular of the Bureau of Standards Nro. 19 (Washington 1913) gefundenen Werte.

Außerdem wurden Versuche über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure bei 25° in aus diesem Alkohol bereiteter, etwa 1/6 normaler alkoholischer Salzsäure (*c*) ausgeführt und daraus der Wassergehalt (*w<sub>g</sub>* in Molen je Liter) nach der Formel von H. GOLDSCHMIDT<sup>10</sup>

$$w_g = \frac{0'15 (k_0/c - k/c)}{k/c} \quad \text{mit } k_0/c = 0'0722^{11}$$

berechnet, worin *k* die im Mittel gefundene, *k<sub>0</sub>* die auf *w*=0 extrapolierte Geschwindigkeitskonstante für Stunden, BRIGGSche Logarithmen und monomolekulare Reaktionen bedeutet.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in äthylalkoholischer Salzsäure mit und ohne Salzzusatz wurde im wesentlichen ebenso wie in der diesbezüglichen Arbeit von A. KAILAN<sup>12</sup> gemessen.

Die Benzoesäure wurde immer für mehrere Versuche in einem geeichten Meßkolben eingewogen, dann Alkohol bis knapp unter die Marke eingegossen und der Kolben 5 Minuten im Thermostaten bei 25° belassen. Darauf wurde durch-

<sup>6</sup> VANINO, Hdbch. d. präp. Chem. I. Teil (1913) 251.

<sup>7</sup> GMELIN-FRIEDHEIM, Anorg. Chem., Bd. II, 1, 254 ff., 7. Aufl.

<sup>8</sup> GMELIN-FRIEDHEIM, Anorg. Chem. Bd. II, 2, 254 ff. 7. Aufl.

<sup>9</sup> A. KAILAN, Mh. Chem. 28 (1907) 925 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 116 (1907) 829.

<sup>10</sup> Z. Elektrochem. 15 (1909) 9.

<sup>11</sup> Vgl. A. KAILAN und W. ANTROPP, Mh. Chem. (1929) 297 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 138 (1929) 433.

<sup>12</sup> Mh. Chem. 27 (1906) 543 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 115 (1906) 341.

geschüttelt, ganz aufgefüllt, nochmals durchgeschüttelt und nach einigen weiteren Minuten die Lösung mit einer geeichten Pipette in die gedämpften Versuchskolben verteilt. Alle Versuche, bei denen auch die Viskosität gemessen werden sollte, wurden in 200  $cm^3$  Kolben ausgeführt, da im zuerst benützten Viskosimeter für die beiden zu Versuchsbeginn und im günstigsten Meßbereich auszuführen den Messungen je 50  $cm^3$  benötigt wurden.

Die Salzlösungen wurden gleichfalls nach Vorwärmung auf 25° mit geeichten Pipetten in die Versuchskolben gefüllt. Bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol wurde das nötige Wasser in einem Meßkolben eingewogen, mit Alkohol aufgefüllt, durchgemischt und die Lösung aus geeichten Pipetten in die Versuchskolben einfließen gelassen. Ebenso wurde mit der durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff in eisgekühlten Alkohol bereiteten, auf die gewünschte Konzentration verdünnten äthylalkoholischen Salzsäure verfahren. Nach Zusatz der letzteren zu den Benzoesäure und gegebenenfalls auch Salz enthaltenden Lösungen wurden die Kolben bis knapp unter die Marke mit Alkohol aufgefüllt, fünf Minuten im Thermostaten belassen, ganz aufgefüllt und durchgeschüttelt. Nachdem die Versuchsflüssigkeit wieder 25° erreicht hatte, wurde eine Probe entnommen und zur Kontrolle titriert.

Die Titrationsen wurden mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt, und zwar bei den Versuchen mit Lithiumchlorid und Calciumchlorid nach Zusatz von kaltem Wasser, bei denen mit Mercurichlorid von soviel wässriger Jodkaliumlösung wie zur Überführung des Sublimats in  $K_2HgI_4$  notwendig war. Das Wasser bzw. die Jodkaliumlösung wurden vor dem Hinzufügen der Probe mit Phenolphthalein und einem Tropfen Barytlauge schwach rosa gefärbt.

Bei den Versuchen Nr. 3—6, 9, 52, 53, 78 wurden je 4'983  $cm^3$ , bei den Versuchen Nr. 1, 2, 7, 8, 10—19, 21—49, 51, 54—69, 70—77 je 5'099  $cm^3$  titriert. Die Barytlauge war bei Nr. 2—10, 12—15, 41, 42, 46—49, 51—53, 70—73 0'1155 normal (n), bei Nr. 1, 11—14, 28—31, 45, 73—76 0'08738 n, bei Nr. 16—27, 43, 44, 58—69 0'07030 n, bei 32—39 0'08710 n, bei Nr. 54—57 0'06931 n.

In den nachstehend vollständig mitgeteilten Versuchsreihen bedeuten  $t$  die Zeit in Stunden vom Hinzufügen der alkoholischen Salzsäure bis zum Ausfließen der entnommenen Probe in Wasser bzw. Jodkaliumlösung,  $a$ ,  $c$ ,  $w_0$  die Anfangskonzentrationen der Benzoesäure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter,  $A$  und  $A-X$  bzw.  $C$  den Lungenverbrauch in Kubikzentimeter für die ursprünglich und die zur Zeit  $t$  in der entnommenen Probe vorhandene Benzoesäure, bzw. Salzsäure,  $\eta_0$  bzw.  $\eta_m$  den Reibungskoeffizienten der Lösung zu Beginn des Versuches bzw. im günstigsten Meßbereich, wobei die durch Umrechnung gewonnenen mit Sternchen versehen sind,  $N$  die Äquivalente Chlorid,  $M$  die Mole Alkohol im Liter Versuchslösung,  $g$  deren spezifisches Gewicht bei 25°. Unter  $k$  sind die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und BRIGGSsche Logarithmen berechnete Konstanten angegeben, unter  $k_m$  deren Mittelwert;  $w_m$  ist der Mittelwert des im Mittel während der Reaktion vorhandenen Wassers, also

$w_m = w_0 + \frac{x_m}{2}$ , wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p = t^2(A-X)^2$  jeder Einzelbestimmung berechnet ist. Bei den Versuchen mit salzhaltigen Lösungen sind noch die  $K_m^-$  angegeben, die durch Reduktion auf die gleiche Molekelzahl Alkohol je Liter wie bei den entsprechenden Leer-

versuchen berechnet wurden.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter  $t$  bzw.  $A-X$  die Zeit bzw. der Laugenverbrauch für die erste und letzte Bestimmung angegeben, unter  $k$  der höchste und der niedrigste Wert in der Reihenfolge, in der sie erhalten worden sind.

Die Zahl der Einzelbestimmungen der Versuchsreihen betrug 5–6. Mit fortschreitendem Umsatze nahmen die  $k$ -Werte wegen der verzögernden Wirkung des bei der Reaktion gebildeten Wassers fast stets ab. Wo kein bzw. ein steigender Gang vorhanden war, sind die  $k_m$  mit einem Sternchen bzw. einem  $s$  versehen.

Die äthylalkoholischen Salzsäuren mit Salzzusatz, die für die Leitfähigkeitsmessungen benützt wurden, waren genau so hergestellt wie die für die Veresterungsversuche verwendeten.

## B. Versuchsreihen über Veresterungsgeschwindigkeiten und Viskositäten.

### a) Versuche mit 1/3 normaler Salzsäure.

#### I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

##### 1. Versuche mit Quecksilberchlorid.

##### α) In sehr wasserarmem Alkohol.

Nr. 1 (Kontrollversuch)			Nr. 3			
$M=16'84$			$M=16'65$			
$A=5'83$	$a=0'1000$		$A=4'34$	$a=0'1006$		
$C=20'60$	$c=0'3530$		$C=14'24$	$c=0'3302$		
$w_0=0'005$	$w_m=0'037$		$w_0=0$	$w_m=0'031$		
$10^5 \cdot \eta_0=1263$	$10^5 \cdot \eta_m=1269$		$10^5 \cdot \eta_0=1326$	$10^5 \cdot \eta_m=1345$		
			$N=0'5207$	$g=0'86258$		
$t$	$A-X$	$10^4 k$	$t$	$A-X$	$10^4 k$	$10^4 k/c$
6'1	4'28	221	5'5	3'43	186	563
17'5	2'48	212	12'8	2'57	178	539
20'5	2'14	212	23'6	1'83	159	481
24'3	1'88	202	26'1	1'66	160	484
41'1	0'90	198	30'9	1'41	158	479
			59'2	0'68	136	412
$10^4 k_m=203$	$10^4 k_m/c=576$		$10^4 k_m=158$	$10^4 k_m/c=479$		
	$10^4 k_m/c_b=578$		$10^4 k_m=160$	$10^4 k_m/c=484$		

##### β) Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Nr. 11 (Kontrollversuch)			Nr. 12			
$M=16'47$			$M=16'54$			
$A=5'85$	$a=0'1002$		$A=5'88$	$a=0'1008$		
$C=21'78$	$c=0'3733$		$C=19'35$	$c=0'3315$		
$w_0=1'330$	$w_m=1'352$		$w_0=1'360$	$w_m=1'388$		
$10^5 \cdot \eta_0=1564$	$10^5 \cdot \eta_m=1552$		$10^5 \cdot \eta_0=1526$	$10^5 \cdot \eta_m=1510$		
	$g=0'80832$		$N=0'1444$	$g=0'83136$		

$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$	$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$
72·5	4·10	213	570	49·5	4·75	187	565
114·7	3·32	214	574	97·5	3·95	177	535
138·2	2·97	213	570	139·2	3·40	171	516
162·5	2·72	205	548	187·1	2·87	166	502
				257·1	2·21	165	497
				331·5	1·65	166	502
$10^5k_m=211$		$10^5k_m/c=564$		$10^5k_m=172$		$10^5k_m/c=519$	
		$10^4k_m/c_b=547$		$10^5k_m=171$		$10^5k_m/c=517$	

## 2. Versuche mit Lithiumchlorid.

α) In ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

Nr. 18				Nr. 19			
$M=16·81$				$M=16·78$			
$A=7·28$	$a=0·1005$			$A=7·28$	$a=0·1005$		
$C=24·85$	$c=0·3427$			$C=24·85$	$c=0·3427$		
	$w_m=0·031$				$w_m=0·030$		
$10^5\eta_0=1669$	$10^5\eta_m=1671$			$10^5\eta_0=2008$	$10^5\eta_m=2012$		
$N=0·3124$	$g=0·81242$			$N=0·5210$	$g=0·82002$		
$t$	$A-X$	$10^4k$	$10^4k/c$	$t$	$A-X$	$10^4k$	$10^4k/c$
3·2	6·21	217	632	2·9	6·35	205	599
17·7	3·46	183	533	17·4	3·76	165	482
23·2	2·82	178	518	23·1	3·10	161	469
25·9	2·52	178	519	25·6	2·86	159	463
42·2	1·35	170	495	42·1	1·63	154	451
$10^4k_m=179$		$10^4k_m/c=521$		$10^4k_m=161$		$10^4k_m/c=469$	
$10^4k_m=180$		$10^4k_m/c=524$		$10^4k_m=162$		$10^4k_m/c=472$	

β) In wassereicherem Alkohol.

Nr. 26				Nr. 27			
$M=16·43$				$M=16·38$			
$A=7·30$	$a=0·1006$			$A=7·30$	$a=0·1007$		
$C=25·27$	$c=0·3469$			$C=25·17$	$c=0·3469$		
$w_0=1·331$	$w_m=1·358$			$w_0=1·331$	$w_m=1·360$		
$10^5\eta_0=2026$	$10^5\eta_m=2009$			$10^5\eta_0=2459$	$10^5\eta_m=2448$		
$N=0·3764$	$g=0·82154$			$N=0·6275$	$g=0·83022$		
$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$	$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$
46·7	5·67	235	677	46·9	5·51	260	750
88·1	4·65	222	640	88·7	4·40	248	714
141·3	3·53	223	644	141·1	3·40	235	678

$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$	$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5/c$
188'5	2'84	217	627	188'4	2'63	235	678
238'1	2'30	211	607	354'4	1'21	220	635
$10^5k_m=220$		$10^5k_m/c=633$		$10^5k_m=236$		$10^5k_m/c=680$	
$10^5k_m^-=221$		$10^5k_m^-/c=636$		$10^5k_m^-=237$		$10^5k_m^-/c=684$	

## 3. Versuche mit Calciumchlorid.

 $\alpha$ ) In sehr wasserarmem Alkohol.

Nr. 28				Nr. 29			
$M=16'65$				$M=16'55$			
$A=5'87$	$a=0'1007$			$A=5'87$	$a=0'1007$		
$C=20'91$	$c=0'3596$			$C=20'91$	$c=0'3596$		
$w_0=0'006$	$w_m=0'037$			$w_0=0'006$	$w_m=0'036$		
$10^5\eta_0=1408$	$10^5\eta_m=1411$			$10^5\eta_0=1548$	$10^5\eta_m=1550$		
$N=0'2598$	$g=0'80790$			$N=0'5196$	$g=0'81672$		
$t$	$A-X$	$10^4k$	$10^4k/c$	$t$	$A-X$	$10^4k$	$10^4k/c$
2'0	5'37	195	542	2'7	5'19	199	554
16'2	3'02	178	496	17'2	3'04	166	463
18'8	2'75	175	488	19'6	2'74	169	470
23'0	2'32	175	488	23'8	2'26	174	485
26'4	2'09	170	473	27'1	2'07	167	465
44'5	0'96	177	480	45'3	0'99	171	475
$10^4k_m=175$		$10^4k_m/c=486$		$10^4k_m=170$		$10^4k_m/c=473$	
$10^4k_m^-=177$		$10^4k_m^-/c=491$		$10^4k_m^-=173$		$10^4k_m^-/c=481$	

 $\beta$ ) In wasserreicherem Alkohol.

Nr. 36				Nr. 37			
$M=16'43$				$M=16'40$			
$A=5'90$	$a=0'1008$			$A=5'90$	$a=0'1008$		
$C=22'12$	$c=0'3770$			$C=22'12$	$c=0'3770$		
$w_0=1'331$	$w_m=1'360$			$w_0=1'331$	$w_m=1'364$		
$10^5\eta_0=1744$	$10^5\eta_m=1732$			$10^5\eta_0=1979$	$10^5\eta_m=1947$		
$N=0'2057$	$g=0'81856$			$N=0'4114$	$g=0'82822$		
$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$	$t$	$A-X$	$10^5k$	$10^5k/c$
67'2	3'83	279	740	67'0	3'68	306	812
139'8	2'54	262	694	139'3	2'33	290	768
187'8	1'96	255	676	169'0	1'96	283	751
263'1	1'28	252	669	187'2	1'68	291	773
				262'9	1'02	290	769
$10^5k_m=260$		$10^5k_m/c=690$		$10^5k_m=290$		$10^5k_m/c=769$	
$10^5k_m^-=261$		$10^5k_m^-/c=692$		$10^5k_m^-=291$		$10^5k_m^-/c=773$	

## II. Auszugsweise mit-

## a) Versuche mit

Nr	Zusatz	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$t$	
2	Quecksilber- chlorid	184	0	31	3583	1006	15'5	39'0
4		781	0	30	3303	1006	3'4	51'3
5		1302	0	31	3302	1006	5'8	54'3
6		0	665	694	3257	997	30'0	150'8
7		246	682	713	3518	1008	16'4	192'8
8		367	682	713	3514	1007	17'2	194'7
9		682	665	694	3391	1006	25'7	125'7
10		918	682	713	3514	1007	16'8	185'7
13		288	1360	1388	3306	1005	49'4	331'3
14		434	1360	1388	3315	1008	50'2	333'0
15	723	1360	1388	3313	1007	50'1	331'6	
16	Lithium- chlorid	104	0	32	3426	1004	4'4	28'9
17		208	0	31	3413	1005	4'3	28'1
21		246	682	709	3347	981	20'5	220'9
22		368	682	710	3347	981	18'4	218'8
23		614	682	710	3347	981	17'6	113'3
24		125	1331	1360	3466	1006	47'0	354'6
25		251	1331	1359	3469	1006	46'8	352'7
30	Calcium- chlorid	779	6	36	3526	1007	3'7	46'3
31		1299	6	37	3596	1007	5'7	48'4
32		163	680	709	3383	1007	22'2	113'7
33		326	680	710	3383	1007	23'0	114'4
34		489	680	710	3383	1007	23'7	115'1
35		815 <sub>5</sub>	680	711	3383	1007	24'1	115'5
38		617	1331	1366	3770	1008	66'3	262'2
39		1029	1331	1364	3770	1008	66'2	185'4

## b) Versuche mit

Nr.	Zusatz	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$t$	
40	Quecksilber- chlorid	—	5	41	6716	1001	1'8	24'2
41		183 <sub>5</sub>	0	31	6848	1005	3'8	18'8
42		367	0	29	6848	1002	3'8	20'5
43		515	5	36	6631	1011	4'3	21'6
44		859	5	35	6631	1011	5'3	22'3
45		—	680	715	6688	1004	24'5	71'6
46		245	682	714	7006	1003	21'3	50'1
47		491	682	711	6873	1002	22'7	49'3
48		736	682	712	6871	1002	24'0	48'8
49		1225	682	709	6871	1002	26'3	49'0

geteilte Versuchsreihen.

1/3 n Salzsäure.

<i>A</i>	<i>A-X</i>		$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$k_m^{-1} \cdot 10^4$	$\tau_m \cdot 10^5$	<i>M</i>
4'44	2'32	0'87	192	171	186	185	1312	16'95
4'34	3'77	0'83	180	140	150	152	1359*	16'55
4'34	3'51	0'82	159	133	144	148	1441*	16'36
4'30	3'25	1'17	41'5	37'5	392	—	1403*	16'65
4'45	3'70	0'78	48'8	39'2	421	423	1448*	16'57
4'44	3'65	0'70	49'5	41'2	424	427	1463*	16'53
4'34	3'35	1'37	43'7	39'8	411	416	1456*	16'46
4'44	3'63	0'68	52'1	40'9	443	454	1468*	16'23
5'86	4'69	1'66	19'6	16'1	17'0	168	1514	16'63
5'86	4'73	1'65	18'8	16'6	17'2	169	1515	16'73
5'88	4'89	1'67	17'9	16'5	17'3	169	1553	16'89
7'28	6'00	2'02	188	194	192*	192	1386*	16'83
7'28	5'95	2'30	204	178	183	183	1598*	16'81
7'12	5'91	0'92	39'4	42'2	41'4*	41'5	1736*	16'63
7'12	6'01	1'03	42'5	38'4	42'1*	42'2	1922*	16'62
7'12	6'00	2'33	42'1	44'2	43'3	43'6	2345*	16'57
7'29	5'76	1'66	21'8	18'1	19'8	19'8	1656*	16'46
7'30	5'67	1'30	23'4	20'2	21'2	21'2	1824*	16'44
5'87	5'15	1'13	155	166	157*	161	1708	16'40
5'87	4'67	1'21	175	142	152	159	2089	16'10
5'89	4'61	1'69	53'5	47'7	49'7	49'8	1577	16'63
5'89	4'48	1'45	57'3	51'8	53'2*	53'3	1749	16'62
5'89	4'34	1'40	59'2	53'9	55'9	56'0	1938	16'63
5'89	4'19	1'12	62'6	60'0	61'6*	61'9	2406	16'56
5'90	3'55	0'83	33'8	32'5	33'0	33'3	2206	16'35
5'90	3'30	1'09	38'1	39'7	39'1*	39'6	2846	16'27

2/3 n Salzsäure.

<i>A</i>	<i>A-X</i>		$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$k_m^{-1} \cdot 10^4$	$\tau_m \cdot 10^5$	<i>M</i>
5'82	5'34	1'27	434	355	371	—	1365	16'64
4'43	3'17	0'86	382	367	372*	369	1459*	16'74
4'42	3'34	0'94	320	329	328	323	1513*	16'91
7'44	5'45	1'85	314	280	286	279	1551*	17'05
7'44	5'14	1'88	303	262	277	265	1791*	17'30
5'86	2'85	0'72	128	125	126*	—	1624	16'58
4'43	2'37	1'01	128	135	130*	131	1672*	16'51
4'42	2'28	0'94	127	136	130 <sub>s</sub>	131	1703*	16'46
4'42	2'25	1'08	122	127	124*	125	1729*	16'39
4'42	2'10	1'24	123	113	117	119	1773*	16'24

Nr.	Zusatz	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$t$	
50	Quecksilber- chlorid	—	1336	1367	6610	1004	31'5	144'3
51		183 <sub>5</sub>	1335	1364	6904	1005	22'4	91'3
52		736 <sub>5</sub>	1335	1366	6928	1005	22'0	142'4
53		1227	1335	1365	6921	1007	21'8	141'9
54	Lithium- chlorid	89	10	38	6781	1006	3'5	14'3
55		178	10	42	6628	1006	5'0	21'1
56		266	10	42	6628	1006	5'5	21'6
57		444	10	41	6628	1006	6'6	22'6
58		111	681	720	6739	1007	9'3	46'3
59		222	691	726	6739	1007	8'5	45'5
60		332	691	719	6739	1007	7'8	44'9
61		554	691	718	6738	1007	7'1	44'3
62		120 <sub>5</sub>	1342	1370	6762	1007	21'6	120'9
63		241	1342	1370	6763	1007	19'9	123'2
64		361 <sub>5</sub>	1342	1370	6763	1007	18'5	121'8
65		603	1342	1370	6763	1007	17'1	120'3
66	Calcium- chlorid	229	11	38	6800	1005	2'9	21'7
67		457	11	39	6800	1005	3'4	22'2
68		686	11	39	6800	1005	4'0	23'3
69		1143	11	39	6798	1005	4'8	24'4
70		494	682	710	6892	1005	13'9	47'8
71		741	682	711	6892	1005	8'2	45'3
72		1236	682	713	6890	1005	8'7	49'9
73		196 <sub>5</sub>	1330	1360	5601	998	54'1	168'6
74		393	1330	1359	5602	998	21'3	167'9
75		589 <sub>5</sub>	1330	1360	5602	998	20'6	167'2
76		983	1330	1362	5601	998	20'0	166'2
77		—	0	30	1499	1023	10'2	48'3
78	—	0	28	1527	998	16'7	51'0	

### C. Leitfähigkeitsmessungen.

( $\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit bei 25°)

a) Mit Mercurichlorid.

I. In wasserarmem Alkohol. II. In wasserreicherem Alkohol.

( $w = 1.404$ )

$c$	$N$	$\kappa \cdot 10^5$	$\frac{\kappa}{c} \cdot 10^4$	$c$	$N$	$\kappa \cdot 10^5$	$\frac{\kappa}{c} \cdot 10^4$
				0'1724	0'2986	515	299
0'1783	0'6172	641	360	0'1724	0'5843	497	288
0'3566	0'3152	1089	302	0'3448	0'2986	819	237
0'3566	0'6172	1205	337	0'3448	0'5843	898	261
0'6977	0'3152	1737	249	0'6748	0'2986	1192	177
0'7050	0'6240	1966	281	0'6821	0'5906	1552	228

<i>A</i>	<i>A-X</i>		<i>k</i> ·10 <sup>4</sup>		<i>k<sub>m</sub></i> ·10 <sup>4</sup>	<i>k<sub>m</sub></i> ·10 <sup>4</sup>	<i>η<sub>m</sub></i> ·10 <sup>5</sup>	<i>M</i>
4'84	3'24	0'93	55'7	49'6	53'9	—	1838*	16'37
4'44	3'52	1'40	45'0	54'9	52'7 <sub>s</sub>	52'1	1806*	16'55
4'33	3'28	0'93	55'0	46'9	51'2	51'5	1831*	16'28
4'34	3'32	0'95	53'7	46'5	50'6*	51'3	1860*	16'15
7'40	5'53	2'49	361	331	340	340	1490	16'77
7'40	5'04	1'49	335	319	329*	329	1598	16'76
7'40	4'87	1'50	330	321	325	325	1740	16'75
7'40	4'59	1'51	314	299	306*	307	2015	16'72
7'41	5'65	1'94	132	125	128*	128	1778*	16'57
7'41	5'75	2'05	129	122	127*	127	1943*	16'55
7'41	5'94	1'99	123	133	127*	127	2126*	16'53
7'41	5'94	2'03	135	126	128	129	2712	16'50
7'40	5'49	1'66	60'1	53'7	56'3	56'2	1940*	16'39
7'40	5'61	1'50	60'6	56'3	58'1	58'0	2133*	16'41
7'40	5'75	1'45	62'0	58'2	59'8	59'9	2334*	16'35
7'40	2'82	1'31	59'9	62'5	61'0*	61'2	2809*	16'31
7'29	5'84	1'40	330	362	339*	339	1555*	16'74
7'29	5'70	1'39	315	344	326*	327	1776*	16'70
7'29	5'46	1'38	314	302	306*	308	2041*	16'65
7'29	5'48	1'63	258	294	277	280	2748*	16'55
4'44	2'82	0'89	130	146	143*	144	2163*	16'50
4'44	3'36	0'87	144	156	148*	149	2532*	16'45
4'44	3'20	0'71	164	149	156*	158	3497*	16'34
5'82	3'23	1'00	47'3	44'9	45'9	45'8	1879	16'39
5'82	4'42	0'82	56'2	48'9	51'1	51'2	2104	16'32
5'82	4'50	0'73	55'4	53'0	54'6	54'8	2353	16'31
5'82	4'40	0'72	63'6	54'6	61'4*	62'0	2992	16'22
5'97	4'75	2'22	97'4	89'0	90'9	—	—	—
4'31	2'92	1'58	99'5	85'5	91'0	—	—	—

## b) Mit Lithiumchlorid.

I. In wasserarmem Alkohol. II. In wasserreicherem Alkohol.

(w=1'240)							
<i>c</i>	<i>N</i>	<i>x</i> ·10 <sup>5</sup>	$\frac{x}{c}$ ·10 <sup>4</sup>	<i>c</i>	<i>N</i>	<i>x</i> ·10 <sup>5</sup>	$\frac{x}{c}$ ·10 <sup>4</sup>
0'1689	0'2125	534	316	0'1610	0'2025	450	280
0'1689	0'4159	573	339	0'1610	0'3964	534	332
0'3378	0'2125	802	237	0'3219	0'2025	590	183
0'3378	0'4159	766	227	0'3219	0'3964	644	200
0'6610	0'2122	1321	200	0'6299	0'2025	788	125
0'6682	0'4205	1222	183	0'6363	0'4005	802	126

## c) Mit Calciumchlorid.

I. In wasserarmem Alkohol. II. In wasserreicherem Alkohol.

				$(w=1.250)$			
$c$	$N$	$\alpha \cdot 10^5$	$\frac{\alpha}{c} \cdot 10^4$	$c$	$N$	$\alpha \cdot 10^5$	$\frac{\alpha}{c} \cdot 10^4$
0.1881	0.2934	458	243	0.1600	0.2800	354	221
0.1881	0.5742	421	224	0.1600	0.5461	374	234
0.3762	0.2934	745	198	0.3201	0.2801	512	160
0.3762	0.5742	659	175	0.3201	0.5461	507	158
0.6562	0.2934	1177	179	0.6240	0.2801	737	118
0.6636	0.5805	1046	158	0.6317	0.5527	708	112

H. GOLDSCHMIDT<sup>13</sup> hat beobachtet, daß Zusatz von kleinen Wassermengen zu nahezu wasserfreier alkoholischer Salzsäure deren Leitvermögen zunächst vermindert. Dies trifft auch bei Anwesenheit der hier untersuchten Salze zu, außer bei Chlorcalcium für  $N=0.5$  und  $c=1/6$ .

Mit steigenden  $c$ -Werten nehmen bei gleicher Salzkonzentration die  $\alpha/c$  ab, was hier in den nur 0 bis 3% Wasser enthaltenden äthylalkoholischen Lösungen wohl nicht nur auf die Zunahme der Viskosität und Wirkung der interionischen Kräfte, sondern auch auf Abnahme der elektrolytischen Dissoziation des Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist.

Bei gleichem  $c$  und mit steigender Konzentration des Salzes steigen die  $\alpha$  beim Mercurichlorid durchwegs, wenn auch langsamer als die Salzkonzentration an, beim Lithiumchlorid nur im wasserreicherem Alkohol durchwegs, im absoluten aber nur bei  $c=1/6$ , beim Calciumchlorid nur im wasserreicherem und auch da nur bei  $c=1/6$ . In allen anderen Fällen sinken die  $\alpha$  mit steigendem Salzzusatz. Dieser erhöht nicht nur die Viskosität, sondern drängt auch offenbar in steigendem Maße die Dissoziation des Chlorwasserstoffs zurück, so daß das Wasserstoffion in steigendem Maße durch die langsamer wandernden Metallionen ersetzt wird. Dadurch wird erklärlich, daß diese Wirkung beim  $HgCl_2$ , dem schwächst dissoziierten und am wenigsten die Viskosität erhöhenden der drei Salze, nicht beobachtet wird, beim

<sup>13</sup> Z. Elektrochem. 15 (1909) 4; für  $c=0.1$  fällt bei  $25^\circ \lambda_v$  von  $35.0$  bei  $w=0$  bis  $31.3$  bei  $w=0.5$  und steigt dann auf  $21.4$  für  $w=1.0$  und  $23.3$  für  $w=2.0$  (Z. physik. Chem. 89 (1915) 129). Für  $w=1.4$  bzw.  $1.25$  würden sich  $\lambda_v=22.2$  bzw.  $21.9$  interpolieren, also Abnahmen um  $36.6$  bzw.  $37.4\%$ . Hier schwanken die Abnahmen beim  $HgCl_2$  zwischen  $20$  und  $29\%$ , beim  $LiCl$  zwischen  $2$  und  $37\%$ , beim  $CaCl_2$  zwischen  $-4\%$  (Zunahme) und  $34\%$ ; sie sind also durchschnittlich kleiner wegen des anderen Verhaltens der salzhaltigen Lösungen beim Zusatz kleiner Wassermengen.

kleineren Wassergehalt öfter als beim größeren und beim langsamer wandernden  $\text{Li}^+$  (im Wasser:  $\Delta_{\infty 18^\circ} = 33$ ) stärker als beim rascher wandernden  $\text{Ca}^{++}$  (im Wasser:  $\Delta_{\infty 18^\circ} = 51$  für  $\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$ ).

Erhöhung des Wassergehaltes und Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration begünstigen also die Vergrößerung des spezifischen Leitvermögens durch Salzzusatz. Dieser Einfluß der Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration ist selbstverständlich, denn, wenn diese Null wird, muß natürlich das spezifische Leitvermögen mit steigendem Salzzusatz innerhalb der hier betrachteten Konzentrationen zunehmen.

#### D. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach steigenden Salzkonzentrationen, so erhält man:

##### a) Versuche mit 1/3 normaler Salzsäure.

##### I. Mit Mercurichlorid.

$$w_m = 0'030 - 0'037$$

Nr.	1	2	3	4	5
$N$	0	0'1837	0'5207	0'7812	1'302
$c$	0'3530	0'3583	0'3302	0'3303	0'3302
$10^4 k_m / c$	576	519	479	453	435
$10^4 k_m^- / c$	576	516	484	461	448
$10^5 \eta_m$	1269	1312	1345	1359	1441

$$w_m = 0'694 - 0'713$$

Nr.	6	7	8	9	10
$N$	0	0'2456	0'3670	0'6822	0'9179
$c$	0'3257	0'3518	0'3514	0'3391	0'3514
$10^4 k_m / c$	120	120	121	121	126
$10^4 k_m^- / c$	120	120	121	123	129
$10^5 \eta_m$	1403	1448	1463	1466	1468

$$w_m = 1'352 - 1'388$$

Nr.	11	12	13	14	15
$N$	0	0'1444	0'2876	0'4336	0'7226
$c$	0'3733	0'3315	0'3306	0'3315	0'3313
$10^4 k_m / c$	56'4	51'9	51'4	51'8	52'1
$10^4 k_m^- / c$	56'4	51'7	50'9	51'1	50'9
$10^5 \eta_m$	1564	1510	1514	1515	1553

##### II. Mit Lithiumchlorid.

$$w_m = 0'030 - 0'037$$

Nr.	1	16	17	18	19
$N$	0	0'1041	0'2083	0'3124	0'5210
$c$	0'3530	0'3426	0'3413	0'3427	0'3427
$10^4 k_m / c$	576	560	536	521	469
$10^4 k_m^- / c$	576	561	539	524	472
$10^5 \eta_m$	1269	1386	1598	1671	2012

$$w_m = 0.697 - 0.712$$

Nr.	6	21	22	23
N	0	0.2456	0.3684	0.6142
c	0.3257	0.3347	0.3347	0.3347
$10^4 k_m / c$	120	124	126	130
$10^4 k_m^- / c$	120	124	126	130
$10^5 \eta_m$	1403	1736	1922	2345

$$w_m = 1.352 - 1.360$$

Nr.	11	24	25	26	27
N	0	0.1253	0.2506	0.3764	0.6275
c	0.3733	0.3466	0.3469	0.3469	0.3469
$10^4 k_m / c$	56.4	57.0	61.1	63.3	68.0
$10^4 k_m^- / c$	56.4	57.2	61.2	63.6	68.4
$10^5 \eta_m$	1564	1656	1824	2009	2448

## III. Mit Calciumchlorid.

$$w_m = 0.036 - 0.037$$

Nr.	1	28	29	30	31
N	0	0.2598	0.5196	0.7793	1.299
c	0.3530	0.3596	0.3596	0.3526	0.3596
$10^4 k_m / c$	576	486	473	446	422
$10^4 k_m^- / c$	576	491	481	458	442
$10^5 \eta_m$	1269	1411	1550	1708	2089

$$w_m = 0.697 - 0.711$$

Nr.	6	32	33	34	35
N	0	0.1630	0.3260	0.4890	0.8155
c	0.5257	0.3383	0.3383	0.3383	0.3383
$10^4 k_m / c$	120	147	157	165	183
$10^4 k_m^- / c$	120	147	158	165	183
$10^5 \eta_m$	1403	1577	1749	1938	2406

$$w_m = 1.352 - 1.366$$

Nr.	11	36	37	38	39
N	0	0.2057	0.4114	0.6170	1.019
c	0.3723	0.3770	0.3770	0.3770	0.3770
$10^4 k_m / c$	56.4	69.0	76.9	87.6	104
$10^4 k_m^- / c$	56.4	69.2	77.3	88.2	105
$10^5 \eta_m$	1564	1732	1947	2206	2846

## b) Versuche mit 2/3 normaler Salzsäure.

## I. Mit Mercurichlorid.

$$w_m = 0.029 - 0.041$$

Nr.	40	41	42	43	44
N	0	0.1835	0.3671	0.5154	0.8594
c	0.6716	0.6848	0.6848	0.6631	0.6631
$10^4 k_m / c$	553	544	479	431	417
$10^4 k_m^- / c$	553	540	471	420	400
$10^5 \eta_m$	1365	1459	1513	1551	1791

$$w_m = 0.709 - 0.715$$

Nr.	45	46	47	48	49
<i>N</i>	0	0.2453	0.4907	0.7369	1.225
<i>c</i>	0.6688	0.7006	0.6873	0.6871	0.6871
$10^4 k_m / c$	188	186	188	181	170
$10^4 k_m^- / c$	188	187	189	183	173
$10^5 \eta_m$	1624	1672	1703	1729	1773

$$w_m = 1.364 - 1.367$$

Nr.	50	51	52	53
<i>N</i>	0	0.1835	0.7365	1.227
<i>c</i>	0.6610	0.6904	0.6928	0.6921
$10^4 k_m / c$	81.6	76.3	73.9	73.1
$10^4 k_m^- / c$	81.6	75.5	74.3	74.1
$10^5 \eta_m$	1838	1806	1831	1860

## II. Mit Lithiumchlorid.

$$w_m = 0.028 - 0.041$$

Nr.	40	54	55	56	57
<i>N</i>	0	0.0889	0.1777	0.2662	0.4444
<i>c</i>	0.6716	0.6781	0.6628	0.6628	0.6628
$10^4 k_m / c$	553	502	496	491	462
$10^4 k_m^- / c$	553	502	496	491	463
$10^5 \eta_m$	1365	1490	1598	1740	2015

$$w_m = 0.715 - 0.726$$

Nr.	45	58	59	60	61
<i>N</i>	0	0.1109	0.2218	0.3323	0.5539
<i>c</i>	0.6688	0.6738	0.6739	0.6739	0.6738
$10^4 k_m / c$	188	190	189	189	190
$10^4 k_m^- / c$	188	190	189	189	191
$10^5 \eta_m$	1624	1778	1943	2126	2712

$$w_m = 1.367 - 1.370$$

Nr.	50	62	63	64	65
<i>N</i>	0	0.1205	0.2410	0.3615	0.6027
<i>c</i>	0.6610	0.6762	0.6763	0.6763	0.6763
$10^4 k_m / c$	81.6	83.3	85.9	88.4	90.2
$10^4 k_m^- / c$	81.6	83.1	85.7	88.5	90.5
$10^5 \eta_m$	1838	1940	2133	2334	2809

## III. Mit Calciumchlorid.

$$w_m = 0.037 - 0.041$$

Nr.	40	66	67	68	69
<i>N</i>	0	0.2286	0.4572	0.6858	1.143
<i>c</i>	0.6716	0.6800	0.6800	0.6800	0.6798
$10^4 k_m / c$	553	498	479	450	407
$10^4 k_m^- / c$	553	499	481	453	413
$10^5 \eta_m$	1365	1555	1776	2041	2748

$$w_m = 0.699 - 0.715$$

Nr.	45	70	71	72
$N$	0	0.4942	0.7413	1.236
$c$	0.6688	0.6892	0.6895	0.6890
$10^4 k_m / c$	188	207	214	227
$10^4 k_m^- / c$	188	208	217	230
$10^5 \eta_m$	1624	2168	2532	3497

$$w_m = 1.359 - 1.367$$

Nr.	50	73	74	75	76
$N$	0	0.1965	0.3930	0.5895	0.9831
$c$	0.6610	0.5601	0.5602	0.5602	0.5601
$10^4 k_m / c$	81.6	82.0	91.2	97.4	110
$10^4 k_m^- / c$	81.6	81.8	91.5	97.8	111
$10^5 \eta_m$	1838	1879	2104	2353	2992

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich übereinstimmend mit den Befunden in der Arbeit mit IRRESBERGER bzw. KIRCHNER, daß Salzzusatz in sehr wasserarmem Alkohol aus den dort dargelegten Gründen durchwegs verzögert, und zwar in  $1/3$  normaler Salzsäure bei Konzentrationen von etwa  $1/4$  Äquivalent je Liter Calciumchlorid am stärksten, Lithiumchlorid am schwächsten; bei Salzkonzentrationen von etwa  $1/2$  Äquivalent im Liter ist die Wirkung der drei Salze nahezu gleich. In  $2/3$  normaler wasserarmer alkoholischer Salzsäure gilt dies vom Lithiumchlorid und Calciumchlorid unabhängig von deren Konzentration, dagegen wirkt hier Mercurichlorid bei kleinen Konzentrationen am schwächsten, bei solchen von etwa  $0.5$  Äquivalenten pro Liter und darüber am stärksten verzögernd.

Bei den Versuchen mit  $2/3$  Molen Wasser im Liter wird bei Mercurichlorid und Lithiumchlorid der wasserbindende, vielleicht auch noch aus anderen Gründen beschleunigende Einfluß des Salzes nahezu oder ganz durch eine verzögernde Wirkung, die, wie in den früheren Arbeiten ausgeführt worden ist, auf der Viskositäts-erhöhung beruhen dürfte, aufgehoben. Bei  $1/3$  normaler Salzsäure ist daher nur ein mäßiges Ansteigen der Konstanten zu beobachten oder überhaupt keine Wirkung, bei  $2/3$  normaler Salzsäure beim Sublimat sogar eine Abnahme, beim Lithiumchlorid aber kein Einfluß. Nur Calciumchlorid beschleunigt bei beiden Salzsäurekonzentrationen stark. Letzteres gilt auch bei Anwesenheit von  $4/3$  Molen Wasser im Liter, während

hier sowohl bei  $1/3$  als auch bei  $2/3$  normaler Salzsäure Lithiumchlorid schwach beschleunigt, Mercurichlorid ohne Wirkung ist, oder schwach verzögert.

### E. Vergleich der Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Viskositäten.

Bezieht man durchwegs auf 0·5 Äquivalente bzw. Mole Salzzusatz je Liter, so erhält man die nachstehenden prozentischen Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten ( $dk\%$ ) bzw. Viskositäten ( $d\eta\%$ ). Die Werte für  $c=1/6$  sind von Fr. KIRCHNER ermittelt worden.

c Zusatz	$w_m=0\cdot03$		$w_m=0\cdot7$		$w_m=1\cdot4$			
	0·5 Äquiv.		0·5 Mole		0·5 Äquiv.		0·5 Mole	
	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$	$dk\%$	$d\eta\%$
$1/6$ LiCl	(-21 +60)	-21 +60	(+18 +53)	+18 +53	(+28 +48)	+28 +48	+28 +48	+28 +48
$1/6$ CaCl <sub>2</sub>	-6 +33	-12 +83	+55 +33	+80 +86	+60 +36	+118 +95	+118 +95	+118 +95
$1/6$ HgCl <sub>2</sub>	-12 +4	-20 +9	+4 +2	+7 +5	+7 +1	+15 +6	+15 +6	+15 +6
$1/3$ LiCl	(-18 +56)	-18 +56	(+5 +54)	+5 +54	(+25 +43)	+25 +43	+25 +43	+25 +43
$1/3$ CaCl <sub>2</sub>	-16 +21	-22 +48	+36 +39	+67 +93	+47 +32	+86 +79	+86 +79	+86 +79
$1/3$ HgCl <sub>2</sub>	-14 +6	-21 +9	$\pm 0 +4$	+1 +5	$\pm 0 -3$	$\pm 0 +2$	$\pm 0 +2$	$\pm 0 +2$
$2/3$ LiCl	(-17 +54)	-17 +54	(+1 +56)	+1 +56	(+9 +41)	+9 +41	+9 +41	+9 +41
$2/3$ CaCl <sub>2</sub>	-14 +34	-23 +87	+10 +34	+18 +88	+35 +21	+53 +63	+53 +63	+53 +63
$2/3$ HgCl <sub>2</sub>	-24 +14	-29 +39	$\pm 0 +5$	-7 +8	-10 -1	-10 +05	-10 +05	-10 +05

Bezogen auf 0·5 Äquivalente Salzzusatz nimmt die Viskosität somit am stärksten bei Lithiumchlorid, am schwächsten bei Quecksilberchlorid zu, bezogen auf 0·5 Mole ist die Zunahme — außer bei  $c=1/3$ ,  $w_m=0\cdot03$  — bei Chlorcalcium am stärksten, was für besonders starke Hydratisierung — in wasserarmem Alkohol vielleicht auch Solvatisierung — von CaCl<sub>2</sub> und LiCl bzw. deren Kationen spricht.

Im wasserarmen Alkohol entspricht im allgemeinen der stärksten Zunahme der Viskosität, die größte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, was erklärlich ist, wenn erstere verzögert.

Im wasserreicheren Alkohol verursacht, bezogen auf ein halbes Mol, CaCl<sub>2</sub> die größte Zunahme nicht nur, wie erwähnt, der Viskosität, sondern auch der Reaktionsgeschwindigkeit, welcher letzterer Umstand gleichfalls für eine besonders starke Hydratisierung des CaCl<sub>2</sub> spricht, da eben durch letztere ein Teil des verzögernd wirkenden Wassers gebunden wird.

Quecksilberchlorid läßt sowohl die Viskosität als auch die Reaktionsgeschwindigkeit fast unverändert, ist also jedenfalls nur wenig hydratisiert. Die kleine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die es bei  $c=2/3$  bewirkt, ist, wenn sie reell ist, nach obigen Annahmen allerdings nicht zu erklären. Mit dieser Ausnahme zeigt das Verhalten bei  $1/3$  und  $2/3$  normalem Chlorwasserstoff keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem bei  $1/6$  normalem. Es kann daher durchwegs auf das in der Arbeit mit KIRCHNER Gesagte verwiesen werden.

### F. Berechnungsversuche.

Es wurde nun versucht, die auf gleiche Molzahl Alkohol bezogenen Mittelwerte der Konstanten ( $k_m^-$ ) der Versuchsreihen mit den von A. KAILAN und A. IRRESBERGER<sup>14</sup> benützten Verzögerungsfaktoren und wie dort unter Annahme eines Monohydrats beim Lithium- und Quecksilberchlorid und eines Dihydrats beim Calciumchlorid zu berechnen.

Als „Hydratierungskonstante“ wurde für die beiden ersteren Salze 1 angenommen, für Calciumchlorid 4.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind nun die so berechneten mittleren Konzentrationen des freien Wassers unter  $w_{mf}$  und die dafür aus der GOLDSCHMIDT'schen bzw. KAILAN'schen Formel<sup>15</sup> und den obigen Verzögerungsfaktoren  $Z$ <sup>16</sup> ermittelten Geschwindigkeitskonstanten unter  $k'_i (=k_i \cdot Z)$  angeführt, die Abweichungen der letzteren von den gefundenen Mittelwerten ( $k_m$ ) in Prozenten der letzteren unter  $f\%$  und unter  $v$  das Verhältnis dieser Abweichungen zu den unter Annahme eines maximalen Titrationsfehlers von  $0.2 \text{ cm}^3$  ermittelten noch zulässigen<sup>17</sup>.

<sup>14</sup> *L. c.*; vgl. über die Art der Berechnung auch KAILAN und KIRCHNER *l. c.* S. 208/9 bzw. S. 122/3.

<sup>15</sup> *Mh. Chem.* 27 (1906) 574 bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)* 115 (1906) 372.

<sup>16</sup> Wenn  $m$  die Mole Salzzusatz je Liter bedeutet, so ist  $1/Z$  für  $\text{LiCl}$   $1 + 0.4000m + 0.521m^2$ , für  $\text{HgCl}_2$   $1 + 0.8598m - 0.207m^2$ , für  $\text{CaCl}_2$   $1 + 0.267m + 0.3886m^2$  (In der Arbeit von KAILAN und KIRCHNER *l. c.* S. 209 bzw. S. 123 Z. 8 von oben soll es  $0.3886m^2$  statt  $0.3886$  heißen). Wenn  $h$  die Mole hydratisiertes Salz je Liter angibt, so ist  $w_m - h = w_{mf}$  und z. B. für  $\text{LiCl}$  und  $\text{HgCl}_2$   $\frac{h}{(m-h)(w_m-h)} = 1$ , für  $\text{CaCl}_2$   $\frac{h}{(m-h)(w_m-2h)^2} = 4$  angenommen.

<sup>17</sup> Vgl. *Anm.* 15.

## a) 1/3 normale Salzsäure.

Zusatz	Nr.	$m$	$w_m$	$w_{mf}$	$10^4 k_m^-$	$10^4 k_b^+$	$f\%$	$v$	$c$	
Mercurichlorid	2	0'0919	0'031	0'028	186	201	- 8'6	0'54	0'3583	
	3	0'2604	0'031	0'025	160	170	- 6'2	0'41	0'3302	
	4	0'3906	0'030	0'022	152	160	- 5'3	0'34	0'3303	
	5	0'651	0'031	0'019	148	144	+ 2'7	0'18	0'3302	
	7	0'1228	0'713	0'664	42'3	43'6	- 3'1	0'20	0'3518	
	8	0'1835	0'713	0'641	42'7	43'4	- 1'6	0'10	0'3514	
	9	0'3411	0'694	0'570	41'6	42'6	- 2'4	0'15	0'3391	
	10	0'4589	0'713	0'551	45'4	43'6	+ 4'0	0'33	0'3514	
	12	0'0722	1'388	1'347	17'2	14'7	+14'5	1'25	0'3315	
	13	0'1438	1'388	1'306	17'0	15'8	+ 7'1	0'61	0'3306	
	14	0'2168	1'388	1'266	17'2	15'8	+ 8'1	0'70	0'3315	
	15	0'3613	1'388	1'192	17'3	15'8	+ 8'7	0'75	0'3313	
	Lithiumchlorid	16	0'1041	0'032	0'029	192	198	- 3'1	0'33	0'3426
		17	0'2083	0'031	0'026	183	187	- 2'1	0'23	0'3413
		18	0'3124	0'031	0'024	180	181	- 0'56	0'06	0'3427
19		0'5210	0'030	0'020	162	162	0'0	0'00	0'3427	
21		0'2456	0'709	0'6152	41'5	43'1	- 3'8	0'40	0'3347	
22		0'3684	0'710	0'5748	42'2	43'1	- 2'1	0'22	0'3347	
23		0'6142	0'710	0'463	43'6	45'1	- 3'4	0'36	0'3347	
24		0'1253	1'360	1'290	19'8	18'7	+ 5'6	0'60	0'3466	
25		0'2506	1'359	1'221	21'2	18'7	+11'8	1'27	0'3469	
26		0'3764	1'358	1'156	22'1	18'7	+15'4	1'65	0'3469	
27	0'6275	1'360	1'040	23'7	18'1	+23'2	2'49	0'3469		
Chlorcalcium	28	0'1299	0'037	0'036	177	195	-10'2	1'10	0'3596	
	29	0'2598	0'036	0'034	173	187	- 9'0	0'87	0'3596	
	30	0'3896	0'036	0'033	161	174	- 9'0	0'84	0'3526	
	31	0'6495	0'037	0'032	159	155	+ 2'0	0'22	0'3596	
	32	0'0815	0'709	0'611	49'8	49'9	- 0'2	0'02	0'3383	
	33	0'1630	0'710	0'536	53'3	55'9	- 4'9	0'53	0'3383	
	34	0'2445	0'710	0'477	56'0	61'0	- 8'9	0'97	0'3383	
	35	0'4078	0'711	0'396	61'9	67'1	- 8'4	0'91	0'3383	
	36	0'1028	1'360	1'185	26'1	24'8	+ 5'0	0'54	0'3770	
	37	0'2057	1'364	1'031	29'1	28'9	+ 0'7	0'07	0'3770	
	38	0'3085	1'366	0'896	33'3	33'0	+ 0'9	0'10	0'3770	
	39	0'5145	1'364	0'690	39'6	41'1	- 3'8	0'41	0'3770	

Die Grenzen der möglichen Versuchsfehler übersteigende Abweichungen ( $v > 1$ ) ergeben sich beim Sublimat bei 1/3 normaler Salzsäure bei  $w_m = 4/3$ ,  $m = 0'07$  mit  $v = 1'25$ ; bei  $w_m = 4/3$ ,  $m = 0'07$  mit  $v = 1'25$ ; bei 2/3 normaler Salzsäure bei  $w_m = 0'03$

## b) 2/3 normale Salzsäure.

Zusatz	Nr.	$m$	$w_m$	$w_m f$	$10^4 k_m^-$	$10^4 k_b'$	$f\%$	$v$	$c$
Mercurichlorid	41	0'0918	0'031	0'029	372	385	- 3'5	0'30	0'6848
	42	0'1836	0'029	0'024	328	370	-13	1'10	0'6848
	43	0'2577	0'036	0'029	286	333	-16'4	1'41	0'6631
	44	0'4297	0'035	0'025	277	309	-11'5	0'99	0'6631
	46	0'1226	0'714	0'665	130	120	+ 7'7	0'50	0'7006
	47	0'2453	0'711	0'617	130	114	+12'3	0'80	0'6873
	48	0'3679	0'712	0'577	124	113	+ 8'9	0'58	0'6871
	49	0'612	0'709	0'504	117	113'5	+ 2'9	0'19	0'6871
	51	0'0918	1'364	1'312	52'7	58'8	-11'6	0'76	0'6904
	52	0'3682	1'366	1'167	51'2	53'1	- 3'7	0'24	0'6928
53	0'614	1'365	1'051	50'6	53'7	- 6'1	0'39	0'6921	
Lithiumchlorid	54	0'0889	0'040	0'037	336	377	-12'2	1'33	0'6781
	55	0'1777	0'040	0'034	329	358	- 8'8	0'96	0'6628
	56	0'2662	0'042	0'033	325	343	- 5'5	0'60	0'6628
	57	0'4444	0'041	0'029	307	315	- 2'6	0'28	0'6628
	58	0'1109	0'720	0'676	128	117	+ 9'0	0'98	0'6739
	59	0'2218	0'726	0'640	127	116	+ 8'7	0'95	0'6739
	60	0'3323	0'719	0'595	127	116	+ 8'7	0'95	0'6739
	61	0'5539	0'718	0'527	129	114	+11'8	1'28	0'6739
	62	0'1205	1'370	1'302	56'3	53'9	+ 4'3	0'47	0'6762
	63	0'2410	1'370	1'243	58'1	53'8	+ 7'4	0'81	0'6763
64	0'3615	1'370	1'174	59'9	53'9	+10'0	1'09	0'6763	
65	0'6027	1'370	1'060	61'2	52'0	+15'0	1'63	0'6763	
Chlorcalcium	66	0'1143	0'037	0'0363	339	382	-12'6	1'69	0'6800
	67	0'2286	0'037	0'035	327	368	-12'5	1'68	0'6800
	68	0'3429	0'038	0'035	308	350	-13'6	1'82	0'6800
	69	0'572	0'037	0'032	280	316	-12'8	1'72	0'6798
	70	0'2471	0'710	0'475	144	157'8	- 9'6	0'78	0'6892
	71	0'3707	0'711	0'411	149	165'7	-11'2	0'91	0'6892
	72	0'618	0'713	0'333	158	166	- 5'0	0'41	0'6890
	73	0'0983	1'369	1'201	45'9	44'8	+ 2'4	0'26	0'5601
	74	0'1965	1'359	1'040	51'2	52'3	- 2'2	0'24	0'5602
	75	0'2948	1'360	0'908	54'8	59'5	- 8'5	0'91	0'5602
76	0'4916	1'362	0'706	62'0	72'2	-16'4	1'76	0'5601	

und  $m=0'18$  und  $0'26$  mit  $v=1'10$  und  $1'41$ ; beim Lithiumchlorid bei 1/3 normaler Salzsäure und  $w_m=4/3$  bei den drei höheren Salzkonzentrationen mit  $v=1'27$ ,  $1'65$ ,  $2'49$ ; bei 2/3 normaler Salzsäure in ursprünglich wasserfreiem Alkohol nur bei

der kleinsten Lithiumchloridkonzentration mit  $v=1.33$ , bei  $w_m=2/3$  bei  $m=0.5539$  mit  $v=1.28$ , bei  $w_m=4/3$  bei den zwei größten Salzkonzentrationen mit  $v=1.09$  und  $1.63$ , schließlich beim Calciumchlorid bei  $1/3$  normaler Salzsäure bei  $w_m=0.037$ ,  $m=0.13$  mit  $v=1.10$ ; bei  $2/3$  normaler Salzsäure bei den Versuchsreihen mit  $w_m=0.04$  ( $v=1.69, 1.68, 1.82, 1.72$ ) und bei  $w_m=4/3$ ,  $m=0.49$  mit  $v=1.76$ .

In der nachfolgenden Zusammenstellung ist unter  $N$  die Gesamtzahl der Versuchsreihen angegeben, unter  $n$  die Zahl der Versuchsreihen mit  $v>1$ . Die Versuche mit  $c=1/6$  sind von Frl. KIRCHNER ausgeführt worden.

Salz:		LiCl	HgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
$c=1/6$	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ n \end{array} \right.$	12 3	21 4	12 0
	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ n \end{array} \right.$	11 3	12 1	12 1
$c=2/3$	$\left\{ \begin{array}{l} N \\ n \end{array} \right.$	12 4	11 2	11 5

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung bei  $c=1/3$  durchwegs ebensogut wie bei  $c=1/6$  und selbst bei  $c=2/3$  noch beim LiCl und HgCl<sub>2</sub>, nur beim CaCl<sub>2</sub> ist sie schlechter.

Berücksichtigt man, daß hier ebenso wie bei den Versuchen von Frl. KIRCHNER, wie erwähnt, mit den aus den mit  $c \approx 0.2$  ausgeführten Versuchsreihen von IRRESBERGER gerechnet worden ist, so ist die Übereinstimmung noch zufriedenstellend und die größere Abweichung bei  $c=2/3$  bei CaCl<sub>2</sub> erklärlich.

### Zusammenfassung.

Es werden bei 25° die Viskositäten und Veresterungsgeschwindigkeiten von ursprünglich wasserfreien und wasserreicheren Benzoesäurelösungen in  $1/3$  und  $2/3$  normalem äthylalkoholischen Chlorwasserstoff gemessen, dem wechselnde Mengen Lithium-, Calcium- und Mercurichlorid zugesetzt waren. Abgesehen von einer größeren Abweichung bei letzterem in wasserreichem  $2/3$  normalem Chlorwasserstoff stimmen die Ergebnisse mit den von IRRESBERGER und KIRCHNER mit etwa  $1/5$  normalem gemachten Beobachtungen überein. Sie können wie dort wenigstens in erster Annäherung durch die Annahme erklärt werden, daß die Veresterungsgeschwindigkeit durch die Erhöhung der Viskosität

herabgesetzt wird und in sehr wasserarmem Alkohol fast nur die viskositätserhöhende oder sonstwie verzögernde Wirkung des Salzzusatzes in Betracht kommt, während in wasserreicherem Alkohol der das verzögernd wirkende Wasser durch Hydratbildung bindende und daher beschleunigende Einfluß überwiegt.

Erhöhung des Wassergehaltes und Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration begünstigen die durch Zusatz obiger Salze erfolgende Erhöhung des spezifischen elektrischen Leitvermögens der äthylalkoholischen Lösungen. Erhöhung der  $\text{HgCl}_2$ -Konzentration erhöht in allen bis auf einen der hier untersuchten Fälle das spezifische Leitvermögen; beim  $\text{LiCl}$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  trifft dies nur in drei Fällen bzw. nur in einem Falle zu. Von den hier verwendeten Salzen ist zwar wenigstens in wässriger Lösung  $\text{HgCl}_2$  weitaus am schwächsten dissoziiert, andererseits erhöht es aber bei gleicher Äquivalentkonzentration in den untersuchten alkoholischen Lösungen die Viskosität am wenigsten.