

**ÜBER DIE NEUTRALSALZWIRKUNG AUF
DIE GESCHWINDIGKEIT DER IONEN-
REAKTIONEN**

VON

A. PARTS

TARTU 1929

C. Mattiesen, Tartu.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Tartu ausgeführt. Dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Dozenten Dr. A. Paris, bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit und sein gütiges Entgegenkommen zu tiefstem Dank verpflichtet.

1. Einleitung.

Es ist allgemein bekannt, dass man bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Ionenreaktionen den sehr ausgeprägten „reaktionskinetischen Anomalien“ und der Neutralsalzwirkung begegnet (8). Die reaktionskinetischen Anomalien äußern sich darin, dass die nach einer bestimmten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion mit deren Fortschreiten und mit der Änderung der Konzentration der reagierenden Stoffe sich ändern. Die Neutralsalzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr deutlich bemerkbar beim Hinzufügen solcher Salze (Neutralsalze), die selbst an der Reaktion nicht teilnehmen.

Es fehlte bis zu der letzten Zeit eine Theorie, die die reaktionskinetischen Anomalien der Ionenreaktionen zu erklären und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von den hinzugefügten Salzmengen zu berechnen versucht hätte. Der erste, der für Ionenreaktionen eine von dem klassischen Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck abweichende Geschwindigkeitsgleichung aufstellte, war Brönsted (8, 9). Brönsted hat versucht, seine Gleichung theoretisch und experimentell unter Zuhilfenahme der in der Literatur vorhandenen Daten und des von ihm selbst gesammelten Materials bei verschiedenen Reaktionen zu beweisen. Mit der theoretischen Begründung der Brönsted'schen Gleichung haben sich auch Bjerrum (5, 6) und Christiansen (14) befasst, ohne jedoch Brönsted zu befriedigen.

Für die Bestätigung verschiedener theoretischer Anschauungen schien es mir wünschenswert, mehr systematisches Material zur Untersuchung der Wirkung von Neutralsalzzusätzen auf die Geschwindigkeit der Ionenreaktionen zu sammeln.

Obwohl die genannten Gleichungen (Brönsted's) auf verdünnte Salzlösungen als Reaktionsmedia anwendbar sind, ist es von Interesse, die Reaktionsgeschwindigkeit auch in konzentrierten

(bis zu 6 n.) Salzlösungen zu untersuchen. Das ist umsomehr wichtig, als die Wirkung der Neutralsalze in konzentrierten Salzlösungen bisher nur bei solchen Reaktionen, an denen nur ein Ion aktiv beteiligt ist, oder die zwischen neutralen Molekülen verlaufen, untersucht worden ist.

Da zur Untersuchung solche Reaktionen geeigneter schienen, bei denen der Neutralsalzzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert¹⁾, blieben zur Auswahl nur ziemlich wenige übrig. Es war ja dabei vieles zu beachten: die Reaktion sollte eindeutig verlaufen, ihre Verfolgung sollte nicht sehr umständlich sein, die nötigen Stoffe sollten leicht in reinem Zustande herstellbar sein, — denn es musste ein umfangreiches Zahlenmaterial zur Verfügung stehen, damit man auf Grund desselben zu bestimmten Schlüssen kommen konnte. Von diesen Erwägungen ausgehend, wählte ich die im nächsten Abschnitt genannten Reaktionen.

2. Über die Durchführung der Versuche.

In der vorliegenden Arbeit kommt die Neutralsalzwirkung in folgenden Reaktionen zur Betrachtung:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{COO}' + \text{OH}' \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCOO}' + \text{CH}_3\text{COO}'$
 $\text{CHBr} \cdot \text{COO}' \qquad \qquad \qquad \text{CBr} \cdot \text{COO}'$
- 2) $\begin{array}{c} | \\ \text{CHBr} \cdot \text{COO}' \end{array} + \text{OH}' \rightarrow \begin{array}{c} || \\ \text{CH} \cdot \text{COO}' \end{array} + \text{Br}' + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{S}_2\text{O}_8'' + 2\text{J}' \rightarrow 2\text{SO}_4'' + \text{J}_2$.

Die erste und zweite Reaktion sind von Holmberg (29, 28), die dritte von Price (45) untersucht worden.

Die Acetylglykolsäure bereitete ich nach Anschütz' und Bertram's (3) Vorschrift aus Glykolsäure und Acetylchlorid. Zur Reinigung destillierte ich die Säure im Vakuum und kristallisierte sie danach dreimal aus Benzol um. Getrocknet wurde das Präparat ebenfalls im Vakuum. Der Schmelzpunkt lag bei 67°—68° C. Bei der Titration mit Natriumhydroxyd wurde an Lauge verbraucht:

1) Das sind die zwischen gleichnamig geladenen Ionen verlaufenden Reaktionen.

0,3468 g Säure verbrauchte	14,69 ccm	0.2000 n. NaOH,	berechnet	14,69
0,7183 „ „ „	30,43 „ „ „	„ „ „	„	30,42
0,8466 „ „ „	35,86 „ „ „	„ „ „	„	35,86
0,3731 „ „ „	15,80 „ „ „	„ „ „	„	15,80

Die racemische Dibrombernsteinsäure wurde nach McKenzie (41) bereitet und nach Holmberg (27) durch Umkristallisieren aus Äthylacetat und Fällung mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Getrocknet im Vakuum. Bei der Titration mit Natriumhydroxyd wurde an Lauge verbraucht:

0,7004 g Säure verbrauchte	25,50 ccm	0.2000 n. NaOH,	berechnet	25,39
0,6917 „ „ „	25,18 „ „ „	„ „ „	„	25,07
0,7148 „ „ „	26,00 „ „ „	„ „ „	„	25,91
0,8082 „ „ „	29,35 „ „ „	„ „ „	„	29,30

Man sieht, dass die Acetylglykolsäure zur Neutralisation die theoretische Menge von Natriumhydroxyd verbraucht, dagegen ist aber der Laugenverbrauch bei *d*-, *l*-, Dibrombernsteinsäure ein wenig grösser als berechnet. Auch durch mehrmalige Fällung aus Äthylacetat änderte sich dieser Umstand nicht.

Zur dritten Reaktion benutzte ich ausschliesslich Kaliumper-sulfat und Kaliumjodid. Die erstgenannte Verbindung bereitete ich aus käuflichem Präparat durch zweimaliges Umkristallisieren aus 80° C. Wasser. Schon nach der ersten Kristallisation waren keine Sulfationen mehr nachzuweisen. Die Verbindung wurde im Vakuum getrocknet und jede Woche neu bereitet.

Das benutzte Kaliumjodid war Kahlbaum'sches Präparat „zur Analyse“.

Karbonatfreies Natriumhydroxyd erhielt ich nach Clark (15). Die so bereitete Lauge gibt in der Kälte wie in der Hitze, mit HCl und Phenolphthalein als Indikator titriert, die gleichen Resultate.

Als Salze benutzte ich zum Teil von mir selbst umkristallisierte (KNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KCl , NaNO_3 , NaClO_3 , SrCl_2 , BaCl_2), zum Teil de Haën's „garantiert reine Reagenzien“ (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), zum Teil Kahlbaum'sche Reaktive „zur Analyse“ (KCl , MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCl_2). Das Lithiumsulfat war ein gewöhnliches Kahlbaum'sches Reaktiv, Lithiumchlorid und Lithiumnitrat aus Riedel's „Lithium carbonicum purum“ von mir selbst bereitet. Ich konnte

bei Benutzung von Salzen verschiedenen Ursprungs keinerlei Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit feststellen.

Zur Bestimmung der Neutralität der bei den ersten zwei Reaktionen benutzten Salze fügte ich zur 1 n. Salzlösung einige Tropfen Phenolphthalein und einen Tropfen ca. 0,04 n. Bariumhydroxyd hinzu. Mit allen Salzen erhielt ich eine rötliche Lösung.

Das zur Arbeit benutzte Wasser habe ich immer durch Kochen von Kohlenstoffdioxyd befreit. Die nötigen Gefäße — Messkolben, Pipetten, Büretten — waren kalibriert.

Die Gehaltsbestimmung bei einigen Salzen — Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , Ca-, Ba-, Sr-, Mg-Salzen — wurde auf Grund der Hygroskopizität oder des Kristallwassergehalts gewichtsanalytisch durchgeführt, andere Salze — NaCl, KCl, NaClO_3 usw. — nahm ich nach dem Trocknen als 100%-ig an.

Bei allen Reaktionen verfuhr ich folgendermassen, abweichend von Holmberg und Price: einen 100 ccm fassenden Messkolben füllte ich beinahe bis zur Marke mit dem Neutralsalz — durch Abwägung der entsprechenden Menge, oder aus 2 n. bzw. 0,5 n. Lösung mit der Pipette genommen — und einem an der Reaktion teilnehmenden Stoffe ¹⁾. Der Messkolben wurde danach zur Temperatúrausgleichung in den Thermostaten ²⁾ gehängt, wo die Reaktionen verliefen, und die nötige Zeit dort belassen. Dann füllte ich den Messkolben genau bis zur Marke mit reinem Wasser und goss seinen Inhalt in einen ca. 200 ccm fassenden, aus Jenaer Glas gefertigten, reinen und trocknen Erlenmeyerkolben, der, mit einem Gummistopfen verschlossen, im Thermostaten gelassen wurde. (Für die Reaktionen, an denen Hydroxylionen teilnehmen, war der Kolben durch

1) Die Füllung des Messkolbens wurde immer in der genannten Reihenfolge vorgenommen. Bei den ersten zwei Reaktionen musste man, wenn im Kolben Calcium-, Strontium- und Bariumsalze anwesend waren, mit der Möglichkeit des Ausfallens eines Niederschlages von Hydroxyden der genannten Metalle beim Zugiessen von Natriumhydroxyd rechnen. Tatsächlich fiel auch an den Wänden des Kolbens ein Niederschlag von Calciumhydroxyd (seltener Sr und Ba) aus, wenn der Kolben nicht genügend rein war. Mit einem gut gereinigten Kolben und bei vorsichtigem Zugiessen der NaOH-Lösung zu der im Kolben befindlichen (die Wände durften von der Hydroxydlösung nicht berührt werden!) liessen sich Lösungen erzielen, die während des ganzen Versuches klar blieben. Nur zu Ende erschien im Erlenmeyerkolben eine Trübung — wohl durch das eingedrungene CO_2 gefälltes Karbonat.

2) Der Thermostat war nur dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt (33).

Durchsaugen von CO_2 -freier Luft von CO_2 befreit worden.) Frühestens nach Ablauf einer Stunde liess ich unter starkem Schütteln eine in einem Porzellan- oder Jenaglasschiffchen ¹⁾ abgewogene Menge der zweiten an der Reaktion teilnehmenden Substanz mit dem Schiffchen in den Kolben fallen (Acetylglykolsäure, Dibrombernsteinsäure, Kaliumjodid), indem ich gleichzeitig einen Stopper in Gang setzte. Verfährt man so wie geschildert, dann kommen Temperaturänderungen, die beim Zusammengiessen von Lösungen mit verschiedener Konzentration leicht eintreten können, kaum in Betracht ²⁾.

Acetylglykolsäure, Dibrombernsteinsäure und Kaliumjodid lösen sich genügend schnell, so dass keine Gefahr besteht, dabei die anderen Reaktionsfehler überschreitende Fehler zu begehen ³⁾.

Nach passenden Zeitintervallen pipettierte ich zuerst dreimal je 25 ccm der Lösung, und zum vierten Male 20 ccm in eine Porzellanschale, die zur Stoppung der Reaktion ein gemessenes Volumen Salzsäure enthielt. Bei der Reaktion zwischen Persulfat und Jodid habe ich zur Verlangsamung der Reaktion fein zerstoßenes Eis in die Porzellanschale getan. (Das Eis war aus destilliertem Wasser durch Gefrieren gewonnen.) Gleich danach titrierte ich die überschüssige Salzsäure mit ca. 0,04 n. Bariumhydroxyd, oder das während der Reaktion gebildete Jod mit ca. 0,01 n. Natriumthiosulfatlösung ⁴⁾. Alle Reaktionen sind wiederholt worden.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in den Tabellen (4) bis (328) wiedergegeben, wo in der ersten Spalte unter t die

1) Die Reaktionsgeschwindigkeit verändert sich nicht, wenn statt eines Jenaer Glaskolbens ein solcher von gewöhnlichem Glase, oder statt des Porzellan- ein Glasschiffchen benutzt wird.

2) Die Temperatur im Kolben veränderte sich nicht infolge der Lösungs- bzw. Neutralisationswärme der hinzugefügten Substanz, wie man mit Hilfe von Temperaturmessungen vor und nach dem Zusatze feststellen konnte.

3) Das Kaliumjodid löst sich nur bei 0° und in den höchsten der benutzten Alkalimetallsalzkonzentrationen langsam. Gebraucht man aber fein zerteiltes KJ, so kann man auch diesen Fehler vermeiden. Ausserdem verläuft die Reaktion bei 0° so langsam, dass die zum Auflösen verbrauchte, ein wenig längere Zeit belanglos ist. Acetylglykolsäure und Dibrombernsteinsäure lösen sich unter allen Bedingungen schnell auf.

4) Der Titer der Natriumthiosulfatlösung wurde mit ca. 0,01 n. Jodlösung bestimmt. Die Jodlösung wurde durch Verdünnen einer ca. 0,1 n. mit As_2O_3 titrierten Jodlösung durch ausgekochtes Wasser erhalten.

Zeit in Minuten, gezählt vom Anfang der Reaktion, aufgeführt ist, in der zweiten Spalte unter $(a-x) \times$ Faktor die der Zeit entsprechende Konzentration der einen Reaktionskomponente in Mol/Liter, und in der dritten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vom Beginn der Reaktion bis zu der in der ersten Spalte stehenden Zeit. Über die Bedeutung der Konstanten k_1 und k_2 siehe die Bemerkung vor der Tabelle 329.

Grösstenteils findet man in einer Tabelle Angaben über 8 verschiedene Reaktionszeiten. In dem Falle, wo in einer Tabelle mehr Angaben zu finden sind, habe ich mehr als zwei Parallelversuche durchgeführt, oder aber ich bin von 200 ccm der Reaktionsflüssigkeit ausgegangen.

Die Geschwindigkeitskonstanten bei der ersten und zweiten Reaktion sind mit Hilfe der Gleichung

$$k = \frac{x}{ta(a-x)}$$

berechnet. Hier bedeutet t die Zeit in Minuten, a die Anfangskonzentration von Acetylglykolat-, Dibromsuccinat- oder Hydroxytionen, x — die Konzentration der reagierten Stoffe in Mol/Liter.

Für die dritte Reaktion lautet die benutzte Gleichung

$$k = \frac{2 \times 2,303}{t(a-2b)} \log \frac{(a-x) 2b}{(2b-x) a},$$

die für den Fall $a = 2b$ in

$$k = \frac{2}{t} \frac{x}{a(a-x)} \text{ übergeht.}$$

Hier hat t dieselbe Bedeutung wie früher, a ist die anfängliche Jodidkonzentration, b — die anfängliche Persulfatkonzentration, und x die Konzentration des reagierten Jodids, alles in Mol/Liter.

Die Temperatur¹⁾ schwankte im Thermostaten zwischen $\pm 0,02^\circ$, dessenungeachtet ist aber in den Tabellen die Temperatur bis auf $\pm 0,05^\circ$ C. genau angegeben.

Nehmen wir an, dass man bei der Reaktion zwischen Acetylglykolationen und Hydroxytionen in der Titration einen Fehler von

1) Das angewandte Thermometer war mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften verglichen worden.

1,5 Tropfen, das heisst 0,045 ccm ca. 0,04 n. Bariumhydroxyd machen kann, was auf Grund der Erfahrungen nicht übertrieben zu sein scheint, dann erhält man für den prozentualen Fehler der Geschwindigkeitskonstante infolge des Titrierungsfehlers, aus der Gleichung

$$\frac{dk}{k} \text{ o}/\text{o} = \frac{100 a dx}{x(a-x)}$$

(dk ist die Änderung der Konstante infolge der Änderung von x um dx) folgende Werte:

Tabelle 1.

x	$a - x$	$\frac{dk}{k} \text{ o}/\text{o}$
0,00719	0,01400	$\pm 1,30$
0,01119	0,01000	$\pm 1,17$
0,01519	0,00600	$\pm 1,44$
0,01619	0,00500	$\pm 2,10$

Der letzte Wert für $\frac{dk}{k} \text{ o}/\text{o}$ ist für den Fall berechnet worden, wenn man 20 ccm der Lösung analysiert, die übrigen für 25 ccm.

Bei der Reaktion zwischen Dibromsuccinationen und Jodionen ist der Titrierungsfehler ebenso gross, und für $a = b = 0,01813$ hat man:

Tabelle 2.

x	$a - x$	$\frac{dk}{k} \%$
0,00513	0,01300	$\pm 1,97$
0,00813	0,01000	$\pm 1,61$
0,01113	0,00713	$\pm 1,64$
0,01313	0,00513	$\pm 2,52$

Der letzte Wert für $\frac{dk}{k} \text{ o}/\text{o}$ ist wiederum für den Fall berechnet, wenn 20 ccm der reagierenden Lösung analysiert werden.

Die Fehler beim Titrieren sind durch den Umstand bedingt, dass in der Nähe des Neutralisationspunktes die Farbe des Phenolphthaleins nicht sogleich scharf erscheint und danach allmählich verschwindet, so dass es ziemlich schwer fällt, den wirklichen Endpunkt der Titration zu bestimmen. Eine bis zu einer schwach rosa Farbe titrierte Lösung verblasst nach 5—10 Sekunden. Lässt man diese Lösung stehen, so braucht man nach 40 Minuten 3 Tropfen Bariumhydroxyd, um die Farbe wieder zum Vorschein

zu bringen, nach 30 Minuten — 2 Tropfen, nach 20 Minuten — 2 Tropfen, nach 10 Minuten — 1 Tropfen. Fügt man aber zu der Lösung, sogleich nachdem die Farbe verblasst ist, tropfenweise Bariumhydroxyd hinzu, so verbraucht sie im Verlaufe von 40 Minuten 6—7 Tropfen, was darauf hinweist, dass in der Gegend von P_H , wo das Phenolphthalein als Indikator wirkt, die Reaktion genügend schnell verläuft.

Berücksichtigt man die Fehler, die durch die Temperatur, durch allmähliches Eindringen von CO_2 in die Lösung, durch ungenaue Lösungen, durch den Ausfluss der Bürette, durch in unrichtigem Augenblicke vermerkte Zeit usw. bedingt sind, mit $\pm 0,4\%$, so dürften die Konstanten bei der ersten Reaktion im Mittel um nicht bedeutend über $\pm 1,5\%$, und bei der zweiten um $\pm 2,0\%$ um den Mittelwert schwanken.

Bei der Reaktion zwischen Persulfat und Jodid berechnet man für

$$\frac{dk}{k} \text{ ‰} = \frac{100(a-2b)}{(a-x)(2b-x)} \ln \frac{(2b-x)a}{(a-x)2b} dx,$$

und rechnet man hier mit einem Titrierungsfehler von $\pm 0,03$ ccm ca. 0,01 n. Natriumthiosulfat, so erhält man

Tabelle 3.

$(a-x) \times 2510,0$	$(b-x) \times 2510,0$	$\frac{dk}{k} \%$
58,75	27,37	$\pm 0,83$
56,75	25,37	$\pm 0,59$
54,75	23,37	$\pm 0,47$
52,75	21,37	$\pm 0,40$
50,75	19,37	$\pm 0,35$
48,75	17,37	$\pm 0,33$
50,75 *)	19,37 *)	$\pm 0,45$ *)
48,75 *)	17,37 *)	$\pm 0,42$ *)

Hieraus ist leicht zu ersehen, dass wenn man die hier angegebenen Fehlergrenzen für die Titration annimmt, der dadurch bedingte prozentuale relative Fehler der Geschwindigkeitskonstanten bei der eben behandelten Reaktion bedeutend kleiner ist, als bei den zwei ersten. Doch kommt bei der Durchführung

*) Diese zwei letzten Reihen gelten für den Fall, wenn man 20 ccm von der Lösung analysiert.

dieser Reaktion die Schwierigkeit hinzu, die durch die Verflüchtigung von Jod aus der Lösung entsteht, und bei konzentrierten Salzlösungen durch das langsame Verblässen der blauen Farbe der Jodstärke.

Der erste Fehler wird zu Ende der Reaktion bedeutender. Zu seiner Erläuterung sei gesagt, dass 25,10 ccm 0,01000 n. Jodlösung in drei Bestimmungen 26,13 ccm, 26,14 ccm, 26,12 ccm — im Mittel 26,13 ccm — ca. 0,01 m. Natriumthiosulfatlösung verbraucht hat, wobei die Jodlösung in eine Porzellanschale pipettiert und gleich titriert wurde. Ist die Thiosulfatmenge in der Schale um einige Zehntel ccm geringer, als dem zu titrierendem Jod entspricht, pipettiert man nun dieselbe Jodmenge in Thiosulfat und titriert dann mit Thiosulfat zu Ende, so findet man einen Verbrauch von 26,37 ccm, 26,39 ccm, 26,38 ccm — im Mittel 26,38 ccm — Natriumthiosulfatlösung. Der Unterschied ist ca. 1%; soviel Jod hat sich also im ersten Falle während der Titrierung verflüchtigt. Die hier angegebenen Zahlen gelten für Lösungen, die Zimmertemperatur haben: bei niederer Temperatur verdampft natürlich weniger Jod und der Unterschied zwischen den zwei Titrierungsarten ist nicht so gross. Bei Null Grad ist der Unterschied ca. 0,4%.

Ausser den eben genannten und bei den zwei ersten Reaktionen erwähnten Fehlern tritt hier noch einer hinzu, dadurch, dass die Reaktion durch die Eislösung nicht gänzlich gehemmt, sondern nur verlangsamt wird. Um diesen Fehler möglichst unbedeutend zu machen, wurden die Titrierungen schnell ausgeführt. In einer Zeitspanne von maximal 30 Sekunden, von dem Augenblicke an gerechnet, wo die Hälfte der reagierenden Lösung in die Schale geflossen war, war die Titrierung beendet.

Den Gesamtfehler, der durch die erwähnten verschiedenen Umstände bedingt ist, abzuschätzen ist nicht leicht, aber aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte $\frac{dk}{k}$ % ein Prozent nicht bedeutend übersteigen.

3. Über die Versuchsergebnisse.

Die einzelnen Werte der in den Tabellen (4) bis (328) aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten weichen mitunter vom Mittelwert mehr ab, als nach der im vorigen Abschnitt ge-

benen Abschätzung der möglichen Fehler eigentlich zu erwarten wäre. Die Veränderung der Konstanten verläuft aber, abgesehen von einigen Fällen, in dem Sinne, dass man am Anfang der Reaktion dafür grössere Werte findet als am Ende — mit anderen Worten: die Geschwindigkeitskonstanten werden mit dem Fortschreiten der Reaktion kleiner.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten können berechnet werden

- a) analytisch:
 - a₁) auf die Anfangszeit
 - a₂) auf jedes Zeitintervall;
- b) graphisch:
 - b₁) auf die Anfangszeit
 - b₂) auf jedes Zeitintervall.

Den Mittelwert kann man nach allen vier Methoden berechnen.

Es ist ja einleuchtend, dass die einzelnen Konstanten, einerlei, ob auf analytischem oder graphischem Wege ermittelt, gleich sein müssten. In Wirklichkeit ist es aber ein Unterschied, ob man den Mittelwert aus analytisch oder graphisch berechneten Konstanten als arithmetisches Mittel nimmt, oder ob dieser Mittelwert graphisch durch die am besten den Versuchsergebnissen angepasste Gerade ausgedrückt wird.

Wenn der arithmetische Mittelwert aus einzelnen Konstanten gewonnen wird, so ist damit die Voraussetzung verbunden, dass die einzelnen Konstanten gleiche Genauigkeit und gleiches „Gewicht“ besitzen.

Da eine solche Annahme im allgemeinen nicht berechtigt ist, so haben Moesveld (43), Wagner (53) und Schmid (48) Gleichungen zur Berechnung des Mittelwertes der Geschwindigkeitskonstante vorgeschlagen. Von diesen Gleichungen ist die vollständigste diejenige von Schmid. Da aber die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach dieser Gleichung nötigen Voraussetzungen bei den von mir untersuchten Reaktionen nicht erfüllt sind, so ist von der Schmid'schen Mittelkonstantenberechnung hier Abstand genommen worden. Auch die analytische Berechnung auf jedes Zeitintervall auszuführen und das arithmetische Mittel daraus zu errechnen ist, wie Wagner und Schmid gezeigt haben, unvorteilhaft.

0,02119 m. acetylglykolsaures Natrium und
0,02119 m. Natriumhydroxyd.

Temperatur $25,00 \pm 0,05^{\circ}$ C.

Tabelle 4.

Ohne Zusätze.		
t	$a-x$	k
7,40	0,01339	3,71
7,53	1354	3,54
8,02	1328	3,51
8,18	1321	3,48
8,20	1320	3,48
8,52	1302	3,48
9,15	1263	3,50
9,15	1249	3,59
10,77	1180	3,49
14,85	1001	3,50
15,37	0,00995	3,43
16,48	954	3,50
16,77	953	3,44
17,82	919	3,46
18,15	912	3,44
19,00	889	3,44
19,13	889	3,41
20,17	858	3,44
27,92	693	3,48
27,97	692	3,48
28,78	696	3,35
29,07	676	3,47
29,77	667	3,45
30,85	651	3,45
32,97	633	3,36
34,65	608	3,39
40,80	550	3,30
41,85	535	3,34
44,77	502	3,39
44,85	500	3,41
45,18	497	3,41
45,85	493	3,32
48,43	466	3,46
49,95	453	3,48
52,13	438	3,47

$k_1=3,45$ $k_2=3,45$

Tabelle 5.

Mit 0,0500 n. NaNO ₃ .		
t	$a-x$	k
7,17	0,01312	4,05
7,65	1294	3,93
7,77	1271	4,05
10,25	1156	3,83
15,90	0,00909	3,95
16,28	913	3,83
18,10	861	3,81
18,98	837	3,84
26,00	680	3,84
26,45	686	3,73
26,65	666	3,86
29,37	629	3,82
37,00	533	3,80
40,28	500	3,79
42,90	476	3,80
43,93	468	3,78

$k_1=3,86$ $k_2=3,85$

Tabelle 6.

Mit 0,250 n. NaNO ₃ .		
t	$a-x$	k
5,57	0,01366	4,67
5,58	1362	4,69
5,60	1362	4,68
12,57	0,00965	4,49
13,13	935	4,55
13,35	928	4,54
23,37	655	4,51
23,62	665	4,37
24,22	650	4,40
38,42	447	4,59
38,48	447	4,59

$k_1=4,56$ $k_2=4,52$

Tabelle 7.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
4,07	0,01456	5,29
9,03	1051	5,31
9,32	1030	5,35
10,40	1003	5,16
10,45	0,00995	5,20
16,40	750	5,25
16,95	731	5,18
18,43	712	5,06
18,53	706	5,10
26,77	531	5,14
27,58	518	5,13
29,45	511	5,04
31,65	485	5,02

$$k_1=5,18 \quad k_2=5,17$$

Tabelle 8.

Mit 3,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
4,75	0,01328	5,92
5,95	1217	5,88
9,07	1004	5,78
9,83	0,00957	5,83
16,23	709	5,78
17,85	664	5,79
25,47	520	5,70
29,32	466	5,71

$$k_1=5,79 \quad k_2=5,78$$

Tabelle 9.

Mit 6,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
3,37	0,01352	7,95
3,40	1348	7,93
7,12	0,00977	7,75
7,27	973	7,65
11,43	765	7,31
11,58	740	7,59
20,05	509	7,44
20,57	492	7,60

$$k_1=7,65 \quad k_2=7,63$$

Tabelle 10.

Mit 0,0500 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
8,52	0,01256	3,88
8,82	1236	3,82
17,97	0,00871	3,85
18,65	851	3,77
28,80	655	3,66
28,87	654	3,66
41,02	499	3,74
41,58	505	3,63

$$k_1=3,75 \quad k_2=3,75$$

Tabelle 11.

Mit 0,250 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
5,50	0,01372	4,67
5,88	1352	4,55
12,77	0,00953	4,52
14,72	894	4,39
21,93	695	4,41
23,72	659	4,41
33,73	511	4,40
35,75	500	4,28

$$k_1=4,45 \quad k_2=4,45$$

Tabelle 12.

Mit 1,00 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
3,98	0,01449	5,48
4,33	1405	5,53
9,97	1004	5,26
10,08	0,00998	5,26
17,88	710	5,24
18,50	685	5,34
29,13	506	5,16
31,25	480	5,16
$k_1=5,30$		$k_2=5,29$

Tabelle 15.

Mit 0,0514 n. Na_2SO_4 .

t	$a-x$	k
7,55	0,01315	3,82
7,72	1288	3,95
16,02	0,00922	3,83
16,43	908	3,83
27,70	654	3,82
27,73	654	3,82
40,90	493	3,81
42,33	476	3,85
$k_1=3,84$		$k_2=3,84$

Tabelle 13.

Mit 3,00 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
3,38	0,01449	6,45
4,20	1356	6,32
7,30	1079	6,23
8,25	1011	6,27
13,40	0,00780	6,04
15,67	707	6,01
22,93	531	6,15
24,78	509	6,02
$k_1=6,19$		$k_2=6,17$

Tabelle 16.

Mit 0,259 n. Na_2SO_4 .

t	$a-x$	k
5,83	0,01433	4,64
6,92	1265	4,61
13,28	0,00931	4,53
14,37	886	4,57
21,47	697	4,49
23,07	652	4,60
34,27	498	4,48
34,65	496	4,46
$k_1=4,55$		$k_2=4,55$

Tabelle 14.

Mit 6,00 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
3,22	0,01363	8,14
3,58	1291	8,44
6,90	0,00970	8,10
8,38	862	8,21
11,12	741	7,90
12,78	659	8,18
19,20	511	7,73
20,30	469	8,18
$k_1=8,11$		$k_2=8,10$

Tabelle 17.

Mit 1,04 n. Na_2SO_4 .

t	$a-x$	k
3,88	0,01402	6,21
3,92	1403	6,15
9,00	0,00993	5,95
11,32	870	5,99
18,25	647	5,88
18,33	648	5,84
29,68	456	5,80
32,52	420	5,87
$k_1=5,96$		$k_2=5,95$

Tabelle 18.

Mit 3,00 n. Na₂SO₄.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
3,53	0,01230	9,66
5,08	1032	9,78
6,57	0,00913	9,49
8,53	779	9,51
10,53	683	9,43
12,42	606	9,49
18,28	451	9,55
19,80	420	9,58
$k_1=9,56$	$k_2=9,53$	

Tabelle 21.

Mit 1,00 n. KCl.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
3,70	0,01473	5,59
4,28	1402	5,63
9,37	1014	5,50
9,75	1000	5,42
17,72	0,00699	5,42
18,20	689	5,46
28,70	499	5,34
30,10	478	5,38
$k_1=5,47$	$k_2=5,46$	

Tabelle 19.

Mit 0,0500 n. KCl.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
7,28	0,01314	3,97
7,42	1312	3,91
16,53	0,00907	3,82
17,00	893	3,81
26,12	678	3,84
27,00	654	3,91
38,08	521	3,80
38,43	514	3,83
$k_1=3,86$	$k_2=3,85$	

Tabelle 22.

Mit 3,00 n. KCl.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
3,93	0,01350	6,83
4,33	1301	6,85
7,90	1000	6,69
8,52	0,00969	6,71
14,18	716	6,52
14,70	692	6,62
23,73	485	6,70
23,98	485	6,63
$k_1=6,69$	$k_2=6,67$	

Tabelle 20.

Mit 0,250 n. KCl.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
5,78	0,01354	4,61
6,23	1331	4,48
13,60	0,00926	4,48
23,28	663	4,45
23,80	661	4,37
35,38	487	4,47
36,07	478	4,45
$k_1=4,47$	$k_2=4,46$	

Tabelle 23.

Mit 0,0500 n. KNO₃.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
6,15	0,01411	3,85
6,63	1366	3,92
7,80	1301	3,80
15,63	0,00943	3,76
16,13	920	3,81
26,03	696	3,71
26,63	676	3,78
40,63	512	3,65
40,97	519	3,55
$k_1=3,76$	$k_2=3,76$	

Tabelle 24.

Mit 0,250 n. KNO_3 .

t	$a-x$	k
5,55	0,01388	4,48
6,43	1317	4,47
12,92	0,00962	4,39
13,72	932	4,38
22,28	693	4,36
23,60	662	4,40
34,05	511	4,36
35,37	492	4,41
$k_1=4,41$		$k_2=4,40$

Tabelle 25.

Mit 1,00 n. KNO_3 .

t	$a-x$	k
3,98	0,01473	5,20
3,98	1472	5,21
9,58	1060	4,92
9,63	1055	4,94
17,97	0,00735	4,95
18,12	731	4,95
30,68	507	4,89
30,70	502	4,95
$k_1=5,00$		$k_2=4,98$

Tabelle 26.

Mit 2,50 n. KNO_3 .

t	$a-x$	k
3,55	0,01479	5,75
4,73	1343	5,76
8,67	1047	5,57
10,82	0,00930	5,58
15,97	738	5,53
18,07	678	5,55
28,00	495	5,53
30,03	469	5,53
$k_1=5,60$		$k_2=5,59$

Tabelle 27.

Mit 0,0500 n. K_2SO_4 .

t	$a-x$	k
6,83	0,01350	3,93
7,65	1290	3,97
15,25	0,00946	3,84
16,10	920	3,82
26,68	676	3,78
28,00	646	3,85
40,32	492	3,87
41,25	488	3,82
$k_1=3,86$		$k_2=3,85$

Tabelle 28.

Mit 0,250 n. K_2SO_4 .

t	$a-x$	k
5,55	0,01356	4,78
7,37	1218	4,74
13,80	0,00903	4,60
15,25	851	4,61
21,92	677	4,60
23,88	633	4,64
35,28	490	4,45
36,50	467	4,57
$k_1=4,63$		$k_2=4,62$

Tabelle 29.

Mit 1,00 n. K_2SO_4 .

t	$a-x$	k
4,22	0,01363	6,21
4,77	1300	5,96
6,23	1170	6,14
9,65	0,00952	6,00
9,77	946	5,99
11,93	845	5,96
17,52	663	5,92
17,53	666	5,87
18,70	634	5,91
27,92	488	5,65
30,15	452	5,77
31,90	437	5,72
$k_1=5,93$		$k_2=5,93$

Tabelle 30.

Mit 0,0404 n. LiCl.

t	$a-x$	k
6,12	0,01403	3,44
6,65	1361	3,95
14,52	0,00978	3,79
14,78	958	3,87
26,03	678	3,85
26,27	678	3,82
40,03	505	3,77
40,98	497	3,76
$k_1=3,84$	$k_2=3,84$	

Tabelle 33.

Mit 0,998 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
4,25	0,01416	5,64
5,45	1289	5,58
9,57	1020	5,32
10,45	0,00980	5,25
18,37	708	5,12
18,52	703	5,13
30,85	494	5,04
31,90	485	4,99
$k_1=5,26$	$k_2=5,24$	

Tabelle 31.

Mit 0,204 n. LiCl.

t	$a-x$	k
5,75	0,01351	4,67
6,23	1310	4,67
13,08	0,00938	4,54
13,45	923	4,55
21,17	703	4,49
21,80	693	4,45
33,65	502	4,52
34,05	505	4,43
$k_1=4,54$	$k_2=4,53$	

Tabelle 34.

Mit 0,0395 n. Li₂SO₄.

t	$a-x$	k
6,15	0,01396	3,98
6,83	1343	3,99
16,17	0,00911	3,87
16,72	888	3,82
26,00	686	3,79
26,02	673	3,90
38,88	512	3,81
39,72	495	3,90
$k_1=3,88$	$k_2=3,87$	

Tabelle 32.

Mit 1,02 n. LiCl.

t	$a-x$	k
4,10	0,01419	5,68
4,20	1419	5,54
9,50	1030	5,25
9,85	1000	5,36
17,90	0,00705	5,29
18,77	686	5,38
29,15	512	5,08
31,37	502	4,85
$k_1=5,30$	$k_2=5,31$	

Tabelle 35.

Mit 0,199 n. Li₂SO₄.

t	$a-x$	k
5,97	0,01303	4,73
11,40	1000	4,63
14,37	0,00881	4,62
14,73	880	4,51
23,10	658	4,53
23,42	650	4,55
34,75	492	4,49
35,50	475	4,60
$k_1=4,58$	$k_2=4,57$	

Tabelle 36.

Mit 0,991 n. Li_2SO_4 .

t	$a-x$	k
4,42	0,01300	6,73
4,80	1275	6,51
8,72	0,00972	6,39
8,77	979	6,27
16,23	676	6,21
16,53	673	6,13
27,28	466	6,13
27,30	478	5,93
$k_1=6,29$		$k_2=6,28$

Tabelle 39.

Mit 0,990 n. BaCl_2 .

t	$a-x$	k
3,40	0,01378	7,46
4,20	1282	7,34
7,65	0,00971	7,29
7,93	947	7,36
13,17	700	7,27
13,83	674	7,31
22,35	474	7,33
$k_1=7,34$		$k_2=7,33$

Tabelle 37.

Mit 0,0492 n. BaCl_2 .

t	$a-x$	k
5,43	0,01361	4,84
5,97	1326	4,73
12,27	0,00945	4,78
12,93	923	4,73
19,45	715	4,77
19,93	702	4,78
28,13	549	4,80
29,18	533	4,81
$k_1=4,78$		$k_2=4,78$

Tabelle 40.

Mit 2,41 n. BaCl_2 .

t	$a-x$	k
3,02	0,01315	9,56
3,28	1276	9,50
6,15	0,00952	9,42
6,33	937	9,40
10,50	688	9,37
11,15	658	9,40
18,82	443	9,49
19,52	433	9,42
$k_1=9,45$		$k_2=9,43$

Tabelle 38.

Mit 0,248 n. BaCl_2 .

t	$a-x$	k
3,98	0,01392	6,19
4,90	1303	6,13
9,33	0,00953	6,19
10,22	911	6,12
16,58	668	6,19
17,75	634	6,23
26,43	480	6,10
27,13	462	6,24
$k_1=6,18$		$k_2=6,18$

Tabelle 41.

Mit 0,0497 n. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
5,97	0,01338	4,62
6,27	1323	4,53
12,52	0,00963	4,53
12,57	953	4,60
20,65	705	4,58
30,52	535	4,58
31,07	526	4,60
$k_1=4,57$		$k_2=4,57$

Tabelle 42.

Mit 0,251 n. Ba(NO₃)₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
4,98	0,01325	5,67
6,18	1222	5,60
11,72	0,00885	5,62
12,52	850	5,63
18,90	645	5,71
20,00	625	5,64
28,42	480	5,67
28,73	480	5,61
$k_1=5,64$	$k_2=5,65$	

Tabelle 45.

Mit 0,248 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
4,18	0,01355	6,37
5,10	1258	6,33
9,72	0,00924	6,28
10,68	873	6,31
16,65	658	6,29
18,72	598	6,41
26,48	458	6,46
27,35	455	6,31
$k_1=6,34$	$k_2=6,34$	

Tabelle 43.

Mit 0,750 n. Ba(NO₃)₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
4,05	0,01361	6,49
4,87	1278	6,38
9,53	0,00934	6,28
9,55	931	6,31
15,90	676	6,33
16,40	668	6,25
25,65	474	6,39
28,33	432	6,50
$k_1=6,34$	$k_2=6,33$	

Tabelle 46.

Mit 0,989 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
2,93	0,01426	7,83
3,35	1366	7,77
6,87	1006	7,60
7,62	0,00952	7,59
12,47	700	7,67
12,83	687	7,67
17,30	558	7,63
19,00	518	7,68
$k_1=7,68$	$k_2=7,66$	

Tabelle 44.

Mit 0,0492 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
4,90	0,01421	4,93
5,25	1376	4,86
11,32	0,00981	4,84
11,83	963	4,79
19,03	708	4,94
19,92	692	4,89
30,10	515	4,88
31,20	500	4,90
$k_1=4,88$	$k_2=4,87$	

Tabelle 47.

Mit 2,96 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
2,72	0,01298	11,0
3,05	1234	11,1
5,62	0,00913	11,1
6,05	887	10,8
8,85	687	11,1
9,65	656	10,9
12,55	537	11,1
13,05	512	11,3
$k_1=11,1$	$k_2=11,0$	

Tabelle 48.

Mit 0,0502 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
4,25	0,01340	6,45
4,78	1287	6,38
9,63	0,00928	6,29
10,25	900	6,24
16,37	671	6,22
17,15	644	6,29
25,30	480	6,37
25,73	475	6,34
$k_1=6,32$		$k_2=6,30$

Tabelle 50.

Mit 1,01 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
2,53	0,01298	11,8
2,57	1286	11,9
5,10	0,00945	11,5
5,23	924	11,7
7,82	726	11,6
8,77	674	11,5
12,30	526	11,6
12,53	512	11,8
$k_1=11,7$		$k_2=11,6$

Tabelle 49.

Mit 0,253 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
4,03	0,01176	9,39
4,68	1108	9,20
8,82	0,00782	9,15
9,75	735	9,11
14,62	545	9,32
15,85	521	9,13
21,58	407	9,20
22,22	396	9,25
$k_1=9,21$		$k_2=9,19$

Tabelle 51.

Mit 3,03 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
2,27	0,01200	15,9
2,42	1192	15,2
4,57	0,00835	15,9
4,77	830	15,3
6,92	645	15,6
7,37	632	15,1
9,70	509	15,4
10,27	490	15,3
$k_1=15,5$		$k_2=15,5$

Temperatur $15,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Tabelle 52.

Ohne Zusätze.

t	$a-x$	k
10,13	0,01532	1,78
11,28	1495	1,75
12,23	1465	1,73
13,72	1403	1,75
24,58	1124	1,70
25,83	1103	1,68
27,25	1071	1,70
29,00	1040	1,69

t	$a-x$	k
53,38	0,00732	1,68
54,42	731	1,65
55,22	721	1,66
56,92	702	1,67
77,68	555	1,71
78,15	561	1,68
79,07	563	1,65
80,12	549	1,69
$k_1=1,70$		$k_2=1,69$

Tabelle 53.

Mit 0,0499 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
8,35	0,01571	1,72
9,68	1524	1,90
21,27	1148	1,88
22,43	1123	1,87
40,10	0,00819	1,87
41,08	816	1,83
62,93	608	1,87
63,90	608	1,84
$k_1=1,88$	$k_2=1,87$	

Tabelle 56.

Mit 3,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
8,23	0,01419	2,83
9,78	1339	2,81
18,65	1005	2,80
22,22	0,00930	2,71
31,87	745	2,73
37,38	665	2,76
47,12	571	2,71
49,57	541	2,78
$k_1=2,77$	$k_2=2,76$	

Tabelle 54.

Mit 0,251 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
10,42	0,01437	2,15
11,67	1371	2,17
21,50	1071	2,15
22,73	1043	2,14
40,03	0,00753	2,14
41,27	745	2,11
62,10	561	2,11
63,50	553	2,10
$k_1=2,13$	$k_2=2,13$	

Tabelle 57.

Mit 6,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
5,13	0,01522	3,61
6,73	1400	3,60
15,27	0,00990	3,53
16,93	937	3,51
27,55	697	3,50
29,37	666	3,51
36,93	557	3,58
42,38	508	3,53
$k_1=3,55$	$k_2=3,54$	

Tabelle 55.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
10,82	0,01347	2,47
20,40	1031	2,44
21,88	0,00992	2,45
33,25	785	2,41
35,13	755	2,43
55,18	557	2,40
56,77	535	2,46
$k_1=2,44$	$k_2=2,43$	

Tabelle 58.

Mit 0,0499 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
10,53	0,01492	1,88
10,95	1463	1,93
23,55	1097	1,87
24,25	1076	1,90
42,03	0,00808	1,82
42,73	794	1,84
65,05	598	1,85
68,00	590	1,80
$k_1=1,85$	$k_2=1,85$	

Tabelle 59.

Mit 0,251 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
7,80	0,01547	2,24
8,98	1493	2,20
18,58	1143	2,17
19,67	1116	2,16
37,42	0,00779	2,17
38,53	779	2,11
59,48	575	2,13
60,63	571	2,11
$k_1=2,16$		$k_2=2,16$

Tabelle 62.

Mit 6,00 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
5,35	0,01487	3,75
6,72	1382	3,74
15,43	0,00961	3,69
16,80	920	3,66
26,02	705	3,64
27,67	674	3,66
36,72	545	3,71
37,93	541	3,63
$k_1=3,69$		$k_2=3,68$

Tabelle 60.

Mit 1,00 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
6,43	0,01571	2,56
8,02	1474	2,57
17,52	1103	2,48
18,77	1058	2,52
30,40	0,00810	2,51
31,53	795	2,53
52,08	567	2,48
53,28	551	2,52
$k_1=2,52$		$k_2=2,52$

Tabelle 63.

Mit 0,0499 n. KCl.

t	$a-x$	k
10,92	0,01477	1,88
11,97	1432	1,89
23,95	1093	1,85
24,85	1069	1,86
42,55	0,00802	1,82
43,43	782	1,86
68,47	579	1,83
69,07	573	1,84
$k_1=1,85$		$k_2=1,85$

Tabelle 61.

Mit 3,00 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
6,58	0,01491	3,02
6,60	1494	3,00
14,38	1129	2,87
20,25	0,00948	2,88
28,18	780	2,87
29,83	752	2,89
43,22	585	2,86
43,37	586	2,85
$k_1=2,91$		$k_2=2,90$

Tabelle 64.

Mit 0,251 n. KCl.

t	$a-x$	k
10,17	0,01432	2,23
11,60	1363	2,26
22,32	1042	2,19
23,82	1005	2,20
40,07	0,00755	2,13
41,43	724	2,19
63,57	549	2,12
65,02	533	2,16
$k_1=2,17$		$k_2=2,17$

Tabelle 65.

Mit 1,00 n. KCl.

t	$a-x$	k
8,53	0,01437	2,63
9,85	1371	2,61
19,30	1027	2,60
20,67	1002	2,55
32,03	0,00782	2,52
33,65	758	2,52
54,27	553	2,46
56,23	528	2,53
$k_1=2,55$		$k_2=2,55$

Tabelle 68.

Mit 0,250 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
7,55	0,01543	2,33
8,93	1471	2,33
19,93	1092	2,23
21,15	1061	2,22
37,70	0,00784	2,13
38,93	750	2,21
61,17	561	2,14
62,55	543	2,19
$k_1=2,21$		$k_2=2,21$

Tabelle 66.

Mit 3,00 n. KCl.

t	$a-x$	k
5,65	0,01525	3,25
15,08	1061	3,12
15,17	1058	3,12
26,00	0,00790	3,05
27,37	763	3,06
42,52	555	3,11
44,97	533	3,15
$k_1=3,11$		$k_2=3,10$

Tabelle 69.

Mit 0,998 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
6,25	0,01586	2,54
7,23	1532	2,50
16,70	1131	2,47
17,93	1092	2,48
29,07	0,00847	2,44
30,42	829	2,41
43,22	669	2,37
52,42	588	2,35
$k_1=2,45$		$k_2=2,45$

Tabelle 67.

Mit 0,0497 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
8,38	0,01565	1,99
9,68	1518	1,93
21,98	1129	1,88
22,93	1103	1,90
40,62	0,00810	1,88
41,58	803	1,86
66,75	584	1,86
67,57	575	1,87
$k_1=1,90$		$k_2=1,89$

Tabelle 70.

Mit 0,0492 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
9,18	0,01469	2,27
9,83	1429	2,32
21,07	1054	2,26
21,88	1035	2,26
34,15	0,00800	2,28
34,98	789	2,28
55,93	560	2,35
56,70	556	2,34
$k_1=2,30$		$k_2=2,29$

Tabelle 71.

Mit 0,248 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
6,23	0,01527	2,94
7,42	1453	2,98
16,67	1064	2,81
17,88	1027	2,80
27,87	0,00796	2,82
29,42	781	2,75
39,97	600	2,99
41,33	589	2,97
$k_1=2,86$		$k_2=2,84$

Tabelle 74.

Mit 0,0492 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
10,35	0,01411	2,29
11,07	1368	2,34
22,37	1021	2,34
23,20	0,00998	2,28
35,67	776	2,29
36,52	760	2,31
57,55	550	2,34
58,28	540	2,37
$k_1=2,32$		$k_2=2,32$

Tabelle 72.

Mit 0,990 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
6,17	0,01461	3,44
6,83	1418	3,42
15,65	1006	3,34
16,93	0,00968	3,32
27,87	708	3,37
29,03	687	3,39
36,83	583	3,38
37,83	561	3,47
$k_1=3,38$		$k_2=3,36$

Tabelle 75.

Mit 0,248 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
8,75	0,01381	2,88
10,35	1289	2,94
19,35	0,00966	2,91
21,17	916	2,93
31,03	728	2,91
32,78	695	2,95
42,95	578	2,93
44,40	558	2,97
$k_1=2,93$		$k_2=2,93$

Tabelle 73.

Mit 2,50 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
5,17	0,01437	4,33
5,80	1381	4,35
12,52	0,00995	4,26
13,20	971	4,23
22,43	708	4,19
23,53	684	4,21
39,08	468	4,26
39,35	463	4,29
$k_1=4,27$		$k_2=4,25$

Tabelle 76.

Mit 0,989 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
5,08	0,01540	3,50
5,80	1483	3,49
17,92	0,00919	3,44
18,67	905	3,49
24,57	757	3,46
25,48	737	3,47
39,48	540	3,50
40,15	530	3,52
$k_1=3,48$		$k_2=3,48$

Tabelle 77.

Mit 2,96 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
3,40	0,01558	5,00
5,30	1374	4,76
9,13	1105	4,74
11,17	0,00998	4,75
15,28	835	4,75
17,55	766	4,75
23,10	630	4,83
24,88	598	4,83
$k_1=4,80$		$k_2=4,78$

Tabelle 80.

Mit 1,03 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
4,15	0,01414	5,67
5,53	1281	5,58
9,35	1005	5,59
11,37	0,00914	5,47
16,60	729	5,42
18,23	680	5,48
25,62	537	5,43
27,18	518	5,36
$k_1=5,50$		$k_2=5,50$

Tabelle 78.

Mit 0,0512 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
8,22	0,01402	2,94
9,53	1337	2,90
18,70	0,00989	2,88
20,10	960	2,84
29,52	761	2,85
30,93	747	2,81
43,48	579	2,88
44,95	571	2,85
$k_1=2,87$		$k_2=2,86$

Tabelle 81.

Mit 2,97 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
3,65	0,01304	8,08
4,85	1161	8,03
8,40	0,00887	7,80
9,72	815	7,70
13,32	656	7,90
15,28	605	7,73
18,93	510	7,87
20,37	498	7,54
$k_1=7,84$		$k_2=7,83$

Tabelle 79.

Mit 0,258 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
4,22	0,01530	4,32
5,75	1385	4,35
9,68	1140	4,19
11,50	1050	4,18
18,03	0,00819	4,15
19,63	777	4,15
31,48	557	4,20
32,97	553	4,05
$k_1=4,20$		$k_2=4,19$

Tabelle 82.

Mit 5,96 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
3,58	0,01047	13,5
3,65	1024	13,0
3,85	0,00803	13,2
8,32	642	13,1
8,55	624	13,3
11,50	481	14,0
11,70	469	14,2
$k_1=13,6$		$k_2=13,5$

Tabelle 83.

Mit 0,0502 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
8,02	0,01421	2,89
9,37	1345	2,90
18,63	1005	2,81
26,25	0,00834	2,77
30,13	766	2,77
37,90	660	2,76
41,85	618	2,74
46,97	553	2,85
$k_1=2,81$		$k_2=2,80$

Tabelle 85.

Mit 1,01 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
4,07	0,01447	5,39
5,12	1343	5,33
9,32	1047	5,18
10,78	0,00969	5,19
17,68	721	5,18
19,35	684	5,12
28,37	512	5,20
29,70	504	5,02
$k_1=5,20$		$k_2=5,19$

Tabelle 84.

Mit 0,253 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
5,33	0,01443	4,15
6,60	1343	4,13
15,05	0,00931	4,00
16,72	869	4,06
23,77	703	4,00
25,55	661	4,07
35,10	522	4,11
36,98	499	4,14
$k_1=4,08$		$k_2=4,07$

Tabelle 86.

Mit 3,02 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
3,23	0,01435	6,97
4,62	1270	6,83
8,05	0,00979	6,83
9,53	898	6,73
13,12	742	6,68
14,87	679	6,73
19,48	559	6,76
21,40	526	6,67
$k_1=6,78$		$k_2=6,76$

Temperatur $0,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Tabelle 87.

Ohne Zusätze.

t	$a-x$	k	t	$a-x$	k
22,90	0,01687	0,528	60,50	0,01279	0,512
24,50	1664	527	97,57	1044	498
31,68	1570	521	102,6	1011	504
32,80	1553	522	103,1	1002	502
56,10	1309	521	104,5	0,00998	507
58,22	1291	520	148,0	819	506
58,88	1286	519	148,8	811	510
			161,6	772	510
			162,9	772	506
			$k_1=0,513$		$k_2=0,512$

Tabelle 88.

Mit 0,0499 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
16,67	0,01756	0,585
18,50	1727	584
52,47	1302	564
56,02	1266	567
98,65	0,00984	552
100,3	974	553
147,0	781	547
149,5	781	541
$k_1=0,562$		$k_2=0,561$

Tabelle 91.

Mit 3,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
24,28	0,01499	0,804
25,65	1476	802
52,88	1131	780
53,95	1124	774
81,62	0,00911	767
82,20	901	770
115,3	748	761
115,9	732	772
$k_1=0,779$		$k_2=0,777$

Tabelle 89.

Mit 0,251 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
35,50	0,01418	0,657
36,43	1401	664
66,65	1110	644
73,80	1047	655
101,8	0,00887	644
102,8	880	646
138,8	728	650
139,9	728	645
$k_1=0,651$		$k_2=0,650$

Tabelle 92.

Mit 6,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
16,28	0,01570	1,014
17,75	1537	1,007
43,47	1107	0,993
44,30	1100	987
69,57	0,00868	978
70,88	855	985
100,5	685	983
102,0	672	995
$k_1=0,995$		$k_2=0,990$

Tabelle 90.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
31,05	0,01439	0,718
31,70	1427	722
61,93	1100	706
62,57	1096	703
95,18	0,00882	695
95,93	877	696
125,5	732	713
126,5	732	707
$k_1=0,708$		$k_2=0,705$

Tabelle 93.

Mit 0,0499 n. NaClO_3 .

t	$a-x$	k
11,67	0,01857	0,571
12,93	1830	576
47,83	1343	570
50,08	1325	565
94,75	1015	542
96,78	1002	544
144,3	0,00779	563
145,9	780	550
$k_1=0,560$		$k_2=0,559$

Tabelle 94.

Mit 0,251 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
37,02	0,01394	0,663
38,20	1386	653
66,45	1111	644
72,70	1061	647
104,2	0,00877	641
105,5	866	647
141,7	722	645
142,8	715	649
$k_1=0,649$		$k_2=0,647$

Tabelle 97.

Mit 5,00 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
19,00	0,01537	0,940
20,02	1512	947
45,82	1111	934
47,07	1097	934
72,62	0,00874	926
74,73	855	934
103,6	705	914
104,8	689	935
$k_1=0,933$		$k_2=0,933$

Tabelle 95.

Mit 1,00 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
19,53	0,01617	0,751
20,52	1603	740
43,87	1261	731
47,80	1242	727
92,55	0,00872	729
94,37	863	728
129,3	705	732
130,7	697	737
$k_1=0,733$		$k_2=0,732$

Tabelle 98.

Mit 0,0499 n. KCl.

t	$a-x$	k
47,17	0,01352	0,568
47,93	1338	575
72,52	1137	562
73,52	1123	569
105,9	0,00932	568
106,9	932	562
158,7	730	566
159,5	728	566
$k_1=0,567$		$k_2=0,566$

Tabelle 96.

Mit 3,00 n. NaClO₃.

t	$a-x$	k
21,27	0,01535	0,845
23,08	1502	840
49,23	1142	820
50,98	1119	827
78,68	0,00900	812
80,80	885	815
112,9	715	821
114,4	711	817
$k_1=0,825$		$k_2=0,823$

Tabelle 99.

Mit 0,251 n. KCl.

t	$a-x$	k
32,27	0,01460	0,660
33,12	1448	660
63,22	1132	651
65,20	1121	644
96,88	0,00910	647
98,12	903	648
136,8	746	635
137,6	738	642
$k_1=0,648$		$k_2=0,648$

Tabelle 100.

Mit 1,00 n. KCl.

t	$a-x$	k
15,33	0,01708	0,741
16,72	1678	742
38,87	1320	735
41,08	1286	745
88,50	0,00897	727
90,82	877	735
125,7	717	735
126,9	717	728
$k_1=0,736$		$k_2=0,736$

Tabelle 103.

Mit 0,250 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
31,18	0,01462	0,680
35,70	1397	683
55,85	1178	675
60,50	1147	661
87,83	0,00952	659
92,62	931	651
137,8	724	660
143,3	709	655
$k_1=0,666$		$k_2=0,664$

Tabelle 101.

Mit 3,00 n. KCl.

t	$a-x$	k
28,53	0,01394	0,860
30,27	1365	861
52,23	1092	850
53,65	1081	845
78,80	0,00885	835
80,40	871	841
110,4	711	846
112,1	707	841
$k_1=0,848$		$k_2=0,846$

Tabelle 104.

Mit 0,998 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
21,37	0,01585	0,744
26,17	1504	738
45,90	1239	730
51,18	1191	719
76,68	0,00978	718
81,92	955	702
112,5	783	716
121,7	752	705
$k_1=0,722$		$k_2=0,720$

* Tabelle 102.

Mit 0,0497 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
48,70	0,01333	0,571
49,35	1326	574
75,85	1116	559
76,46	1105	566
107,6	0,00935	555
108,5	922	564
160,4	736	553
160,9	730	559
$k_1=0,563$		$k_2=0,560$

Tabelle 105.

Mit 0,0492 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
32,60	0,01432	0,695
33,83	1417	691
59,42	1132	692
60,27	1132	683
86,80	0,00939	683
88,38	929	684
129,6	732	691
130,6	730	688
$k_1=0,688$		$k_2=0,687$

Tabelle 106.

Mit 0,248 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
21,95	0,01530	0,828
23,67	1490	842
44,80	1173	850
46,88	1160	832
73,72	0,00918	838
75,32	921	815
113,4	748	836
114,7	746	830
$k_1=0,834$	$k_2=0,834$	

Tabelle 109.

Mit 0,0492 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
29,35	0,01472	0,707
30,75	1457	697
56,22	1166	686
57,35	1150	693
84,23	0,00955	683
85,25	950	681
127,1	732	704
128,1	730	701
$k_1=0,695$	$k_2=0,691$	

Tabelle 107.

Mit 1,00 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
15,90	0,01605	0,951
18,05	1560	937
36,20	1237	928
38,25	1204	937
55,35	1011	956
61,23	0,00963	925
93,62	734	951
95,12	726	952
$k_1=0,942$	$k_2=0,940$	

Tabelle 110.

Mit 0,248 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
18,83	0,01577	0,861
20,32	1543	854
41,03	1221	846
42,72	1199	848
70,18	0,00934	853
71,70	918	861
100,1	746	868
101,4	738	871
$k_1=0,858$	$k_2=0,856$	

Tabelle 108.

Mit 2,50 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
16,02	0,01514	1,18
17,22	1489	1,16
32,90	1187	1,13
33,83	1171	1,13
56,98	0,00895	1,13
57,95	893	1,12
78,72	738	1,12
80,38	724	1,13
$k_1=1,14$	$k_2=1,13$	

Tabelle 111.

Mit 0,960 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
16,83	0,01566	0,990
18,62	1533	969
36,48	1213	966
38,33	1192	957
57,98	0,00974	957
60,25	956	953
86,97	759	975
89,18	749	968
$k_1=0,967$	$k_2=0,964$	

Tabelle 112.

Mit 2,90 n. SrCl₂.

t	$a-x$	k
11,30	0,01640	1,22
14,73	1530	1,23
29,10	1216	1,20
29,92	1194	1,22
49,68	0,00950	1,17
50,78	922	1,21
76,53	707	1,23
77,45	701	1,23
$k_1=1,22$		$k_2=1,21$

Tabelle 115.

Mit 1,03 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
9,80	0,01600	1,56
11,50	1535	1,56
25,52	1158	1,53
26,70	1147	1,50
37,37	0,00974	1,48
44,82	885	1,46
70,62	642	1,54
72,18	636	1,53
$k_1=1,52$		$k_2=1,51$

Tabelle 113.

Mit 0,0512 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
24,83	0,01481	0,818
25,70	1469	813
50,83	1134	806
52,00	1116	815
77,28	0,00910	812
78,33	898	819
111,2	738	794
112,2	736	790
$k_1=0,808$		$k_2=0,810$

Tabelle 116.

Mit 2,97 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
7,77	0,01559	2,18
8,40	1530	2,16
16,47	1205	2,17
17,32	1191	2,12
29,03	0,00910	2,16
29,90	906	2,11
49,23	650	2,17
50,03	634	2,21
$k_1=2,16$		$k_2=2,15$

Tabelle 114.

Mit 0,258 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
11,68	0,01630	1,21
15,05	1536	1,19
33,42	1157	1,17
35,45	1126	1,17
57,47	0,00898	1,12
58,92	876	1,14
85,88	676	1,17
87,30	684	1,13
$k_1=1,16$		$k_2=1,16$

Tabelle 117.

Mit 5,96 n. CaCl₂.

t	$a-x$	k
6,93	0,01320	4,22
7,22	1291	4,20
12,23	1011	4,23
12,95	1005	4,04
18,10	0,00829	4,06
20,08	790	3,95
24,43	691	3,99
26,30	672	3,86
$k_1=4,07$		$k_2=4,07$

Tabelle 118.

Mit 0,0502 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
26,67	0,01457	0,804
28,15	1431	806
53,23	1115	798
54,22	1103	802
79,75	0,00907	790
80,78	892	804
113,7	738	778
114,5	736	775
$k_1=0,795$		$k_2=0,796$

Tabelle 120.

Mit 1,01 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
12,57	0,01522	1,47
14,02	1483	1,44
30,27	1108	1,42
31,48	1097	1,40
48,58	0,00868	1,40
49,93	863	1,38
74,27	676	1,36
75,68	662	1,37
$k_1=1,41$		$k_2=1,40$

Tabelle 119.

Mit 0,253 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
16,43	0,01517	1,14
18,08	1478	1,13
36,98	1126	1,13
38,47	1105	1,12
60,52	0,00871	1,12
62,78	856	1,11
88,97	695	1,09
90,48	684	1,09
$k_1=1,12$		$k_2=1,12$

Tabelle 121.

Mit 3,02 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$a-x$	k
9,00	0,01574	1,82
9,93	1525	1,85
18,42	1241	1,81
19,30	1207	1,85
31,10	0,00978	1,77
36,30	890	1,79
55,27	695	1,75
56,10	684	1,76
$k_1=1,80$		$k_2=1,80$

**0,01813 m. Dibrombernsteinsaures Natrium und
0,01813 m. Natriumhydroxyd.**

Temperatur $25,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Tabelle 122.

Ohne Zusätze.

t	$a-x$	k	t	$a-x$	k
			28,93	0,00965	1,68
			30,80	931	1,70
			32,18	917	1,68
6,35	0,01505	1,78	32,20	917	1,68
6,45	1500	1,78	35,78	878	1,64
6,98	1480	1,78	37,35	865	1,62
13,07	1279	1,77	62,60	637	1,63
14,02	1258	1,78	64,42	624	1,63
14,67	1240	1,74	65,07	620	1,63
14,83	1236	1,74	68,18	603	1,62
16,97	1188	1,71	68,38	599	1,64
18,52	1155	1,69	$k_1=1,70$		$k_2=1,70$

Tabelle 123.

Mit 0,0500 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
5,45	0,01486	2,23
5,63	1476	2,24
13,10	1200	2,15
13,20	1210	2,08
24,38	0,00949	2,06
24,53	952	2,03
53,58	618	1,99
53,92	622	1,97
$k_1=2,10$		$k_2=2,09$

Tabelle 126.

Mit 2,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
4,32	0,01150	7,56
4,87	1092	7,48
9,62	0,00786	7,50
9,98	776	7,39
14,95	602	7,42
15,77	584	7,37
20,10	462	7,31
22,48	457	7,29
$k_1=7,39$		$k_2=7,40$

Tabelle 124.

Mit 0,250 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
6,27	0,01343	3,08
6,32	1339	3,09
12,23	1081	3,05
12,35	1081	3,03
20,45	0,00866	2,95
20,57	858	2,99
37,37	612	2,90
37,77	613	2,86
$k_1=3,00$		$k_2=3,00$

Tabelle 127.

Mit 4,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
2,27	0,01191	12,7
2,62	1140	12,4
4,78	0,00879	12,3
5,27	827	12,5
7,30	681	12,6
7,88	648	12,6
10,22	559	12,1
10,72	528	12,5
$k_1=12,5$		$k_2=12,5$

Tabelle 125.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
3,53	0,01360	5,23
4,58	1262	5,26
8,38	1018	5,14
9,70	0,00956	5,10
14,35	784	5,05
15,70	739	5,11
24,28	572	4,93
25,92	547	4,93
$k_1=5,09$		$k_2=5,10$

Tabelle 128.

Mit 6,00 n. NaNO_3 .

t	$a-x$	k
2,13	0,01042	19,1
2,30	1014	18,9
4,47	0,00718	18,8
4,73	699	18,6
7,02	537	18,7
7,15	533	18,5
9,45	434	18,6
10,03	412	18,7
$k_1=18,7$		$k_2=18,7$

Tabelle 129.

Mit 1,03 n. Na₂SO₄.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	
4,00	0,01313	5,25	
4,80	1249	5,19	
8,68	1003	5,13	
9,68	0,00955	5,12	
14,03	795	5,04	
15,27	757	5,04	
24,40	563	5,02	
24,40	563	5,02	
<i>k</i> ₁	=5,10	<i>k</i> ₂	=5,10

Tabelle 132.

Mit 1,00 n. NaClO₃.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	
4,02	0,01300	5,42	
5,42	1191	5,32	
9,18	0,00961	5,33	
10,72	900	5,22	
14,97	749	5,24	
16,45	706	5,28	
24,67	549	5,15	
26,27	523	5,18	
<i>k</i> ₁	=5,27	<i>k</i> ₂	=5,27

Tabelle 130.

Mit 3,08 n. Na₂SO₄.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	
2,33	0,01188	12,4	
2,98	1075	12,7	
5,50	0,00916	12,3	
5,75	783	12,6	
8,83	611	12,3	
9,37	585	12,4	
11,77	509	12,0	
12,60	483	12,1	
<i>k</i> ₁	=12,4	<i>k</i> ₂	=12,4

Tabelle 133.

Mit 3,00 n. NaClO₃.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	
2,70	0,01187	10,8	
2,93	1154	10,7	
5,15	0,00876	10,8	
5,72	864	10,6	
8,60	685	10,6	
8,70	680	10,6	
13,23	507	10,7	
13,27	513	10,5	
<i>k</i> ₁	=10,7	<i>k</i> ₂	=10,6

Tabelle 131.

Mit 0,251 n. NaClO₃.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	
6,73	0,01308	3,17	
7,73	1266	3,08	
13,05	1053	3,05	
14,25	1011	3,07	
21,45	0,00836	3,01	
22,50	811	3,03	
41,45	566	2,93	
42,20	549	3,01	
<i>k</i> ₁	=3,04	<i>k</i> ₂	=3,04

Tabelle 134.

Mit 0,0497 n. LiNO₃.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	
5,00	0,01479	2,43	
5,50	1460	2,42	
11,53	1214	2,36	
11,88	1200	2,37	
22,68	0,00935	2,28	
23,37	919	2,30	
54,47	554	2,30	
55,02	565	2,22	
<i>k</i> ₁	=2,33	<i>k</i> ₂	=2,33

Tabelle 135.

Mit 0,250 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
5,10	0,01332	3,91
5,48	1310	3,86
12,88	0,00970	3,72
13,00	907	3,71
21,43	738	3,75
21,53	742	3,70
32,80	575	3,62
33,05	575	3,59
$k_1=3,73$		$k_2=3,73$

Tabelle 138.

Mit 1,00 n. KNO₃.

t	$a-x$	k
3,68	0,01325	5,52
4,70	1240	5,43
8,87	0,00975	5,35
9,35	950	5,36
14,82	744	5,35
15,97	711	5,36
25,15	553	5,43
24,23	547	5,27
$k_1=5,38$		$k_2=5,37$

Tabelle 136.

Mit 0,998 n. LiNO₃.

t	$a-x$	k
3,85	0,01218	7,00
4,40	1165	6,98
8,20	0,00890	6,98
8,78	867	6,86
12,95	694	6,87
13,85	667	6,85
19,65	523	6,93
20,55	510	6,86
$k_1=6,92$		$k_2=6,91$

Tabelle 139.

Mit 2,50 n. KNO₃.

t	$a-x$	k
2,80	0,01227	9,41
3,50	1130	9,53
5,43	0,00948	9,27
6,05	894	9,38
8,25	756	9,35
10,17	667	9,33
14,75	523	9,23
14,88	525	9,10
$k_1=9,33$		$k_2=9,33$

Tabelle 137.

Mit 0,250 n. KNO₃.

t	$a-x$	k
5,28	0,01393	3,15
5,33	1391	3,14
13,50	1034	3,08
13,72	1022	3,11
21,30	0,00825	3,11
21,38	827	3,08
37,23	593	3,07
37,33	587	3,09
$k_1=3,10$		$k_2=3,10$

Tabelle 140.

Mit 0,0492 n. BaCl₂.

t	$a-x$	k
5,23	0,01244	4,82
6,28	1177	4,75
11,15	0,00924	4,76
12,12	886	4,77
17,17	735	4,67
18,13	699	4,84
19,95	567	4,86
25,32	559	4,89
$k_1=4,80$		$k_2=4,78$

Tabelle 141.

Mit 0,248 n. BaCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
2,73	0,01221	9,80
2,95	1192	9,74
5,17	0,00954	9,62
5,93	891	9,62
8,83	715	9,57
8,93	714	9,51
12,43	566	9,78
$k_1=9,65$	$k_2=9,63$	

Tabelle 144.

Mit 0,248 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
2,73	0,01205	10,2
2,92	1173	10,3
5,55	0,00894	10,2
5,68	889	10,1
8,47	701	10,3
8,87	684	10,3
12,73	518	10,8
12,93	509	10,9
$k_1=10,4$	$k_2=10,4$	

Tabelle 142.

Mit 0,990 n. BaCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
2,02	0,01073	18,9
2,08	1047	19,5
4,40	0,00715	19,2
4,45	715	19,0
6,88	536	19,1
6,92	530	19,3
9,18	422	19,8
9,40	418	19,6
$k_1=19,3$	$k_2=19,3$	

Tabelle 145.

Mit 0,989 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
2,28	0,01036	18,1
2,43	1005	18,2
4,53	0,00723	18,4
4,70	714	18,1
7,00	540	18,6
7,12	535	18,5
9,33	438	18,6
10,20	400	19,1
$k_1=18,5$	$k_2=18,4$	

Tabelle 143.

Mit 0,492 n. SrCl₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
5,30	0,01203	5,28
5,80	1176	5,15
10,07	0,00931	5,18
11,00	897	5,12
15,48	739	5,18
16,82	696	5,27
24,23	539	5,38
24,97	530	5,35
$k_1=5,24$	$k_2=5,22$	

Tabelle 146.

Mit 0,0502 n. Ca(NO₃)₂.

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
3,78	0,01089	9,70
4,88	0,00984	9,52
8,92	715	9,49
10,08	655	9,67
14,45	507	9,83
15,82	486	9,53
20,83	390	9,66
21,95	372	9,74
$k_1=9,64$	$k_2=9,64$	

Tabelle 147.

Tabelle 147.			t	$a-x$	k
Mit 0,253 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.			6,93	0,00580	16,5
t	$a-x$	k	7,37	556	16,9
2,55	0,01015	17,0	10,20	435	17,1
2,62	0,00992	17,5	10,30	424	17,5
4,77	747	16,5	$k_1=17,0$	$k_2=16,9$	
5,02	725	16,5			

0,00625 m. Kaliumpersulfat und 0,0250 m. Kaliumjodid.

Temperatur $25,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Tabelle 148.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
10,38	48,62	0,327
20,60	47,69	324
34,63	46,52	321
49,85	45,33	321
65,02	44,28	318
80,77	43,27	316
120,9	41,05	311
$k_1=0,320$	$k_2=0,320$	

Tabelle 150.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
21,38	60,26	0,317
22,55	60,14	316
50,00	57,30	320
51,50	57,23	313
86,43	54,35	311
96,28	53,57	313
135,6	51,29	299
136,9	51,12	302
$k_1=0,311$	$k_2=0,312$	

Tabelle 149.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
28,05	59,51	0,320
29,28	59,32	326
63,58	56,06	320
64,37	56,02	319
102,5	53,06	316
105,2	52,82	310
129,9	51,37	309
131,0	51,29	309
$k_1=0,316$	$k_2=0,316$	

Tabelle 151.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
40,25	58,20	0,325
41,10	58,15	321
80,27	54,67	319
81,57	54,60	318
91,93	53,83	313
92,93	53,74	317
122,1	51,80	311
123,5	51,79	309
$k_1=0,317$	$k_2=0,317$	

Tabelle 152.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
29,85	59,24	0,328
30,73	59,14	329
63,85	56,04	320
64,82	55,96	320
91,48	53,83	316
94,80	53,64	314
124,5	51,59	313
125,7	51,85	303

$$k_1=0,318 \quad k_2=0,318$$

Tabelle 153.

Mit 0,0504 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
22,98	58,93	0,468
24,18	58,77	466
36,70	56,98	466
37,95	56,82	467
58,17	54,40	459
59,35	54,28	458
80,33	52,25	448
81,83	52,20	442

$$k_1=0,459 \quad k_2=0,460$$

Tabelle 154.

Mit 0,100 n. KCl.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
6,20	48,58	0,569
12,43	47,55	579
13,18	47,38	593
20,53	46,32	580
25,48	45,62	579
31,18	44,48	575
39,08	43,85	580
40,80	43,74	568
56,17	42,17	565

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
56,73	41,97	0,569
71,47	40,65	558
72,20	40,45	571
89,93	39,13	557
92,15	39,03	551

$$k_1=0,571 \quad k_2=0,571$$

Tabelle 155.

Mit 0,251 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,47	59,64	0,908
10,30	59,38	911
17,90	57,26	903
21,52	56,34	900
39,08	52,51	889
40,28	52,29	889
45,00	51,67	859
47,55	51,08	874

$$k_1=0,892 \quad k_2=0,893$$

Tabelle 156.

Mit 1,00 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,38	59,21	2,25
4,78	58,97	2,22
5,63	58,17	2,33
8,62	56,43	2,21
8,63	56,37	2,23
9,45	55,86	2,23
12,30	54,27	2,22
12,50	54,20	2,20
13,40	53,64	2,23
17,68	51,88	2,13
18,17	51,49	2,17
19,03	51,14	2,17

$$k_1=2,22 \quad k_2=2,22$$

Tabelle 157.

Mit 3,00 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,73	58,60	6,81
1,83	58,28	6,99
3,33	55,40	6,86
3,37	55,42	6,75
5,00	52,75	6,74
6,72	50,57	6,56
6,77	50,36	6,68
$k_1 = 6,77$		$k_2 = 6,77$

Tabelle 158.

Mit 0,0500 n. KNO₃.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
9,38	48,37	0,454
10,37	48,22	461
20,05	47,03	456
20,63	46,95	458
30,55	45,83	454
32,42	45,69	446
41,82	44,72	446
42,13	44,68	447
55,25	43,46	444
56,23	43,37	444
71,13	42,14	441
71,15	42,08	445
84,60	41,15	437
86,53	41,06	433
106,4	39,73	434
107,6	39,67	430
$k_1 = 0,446$		$k_2 = 0,446$

Tabelle 159.

Mit 0,100 n. KNO₃.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
12,70	47,51	0,578
13,35	47,46	561
21,10	46,34	560
21,58	46,23	568
31,10	45,01	558
32,15	44,83	565
41,93	43,71	556
42,73	43,53	560
55,45	42,20	560
70,75	40,80	552
71,27	40,72	555
91,83	39,02	554
$k_1 = 0,561$		$k_2 = 0,561$

Tabelle 160.

Mit 0,250 n. KNO₃.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
5,23	48,35	0,828
10,05	47,26	823
10,63	47,07	845
15,87	45,99	834
15,92	46,08	838
21,03	44,88	853
21,22	44,94	834
30,23	43,38	825
30,67	43,30	826
41,02	41,82	807
42,05	41,62	815
50,55	40,53	808
52,30	40,29	808
60,15	39,38	803
60,98	39,29	802
$k_1 = 0,821$		$k_2 = 0,823$

Tabelle 161.

Mit 0,500 n. KNO_3 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
10,07	46,32	1,18
10,25	46,26	1,19
15,10	44,88	1,19
15,23	44,86	1,18
19,90	43,67	1,18
20,98	43,41	1,18
25,15	42,48	1,17
25,15	42,49	1,17
30,18	41,48	1,16
30,20	41,47	1,16
35,20	40,51	1,16
37,32	40,18	1,15
40,22	39,72	1,14
$k_1=1,17$		$k_2=1,17$

Tabelle 162.

Mit 1,00 n. KNO_3 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
3,98	47,58	1,78
3,98	47,56	1,80
8,00	45,75	1,78
8,18	45,73	1,75
11,42	44,34	1,78
12,32	44,09	1,75
15,23	43,04	1,75
16,53	42,62	1,74
18,73	41,90	1,74
20,45	41,42	1,73
23,83	40,45	1,73
25,38	40,04	1,73
27,65	39,60	1,69
30,87	38,79	1,70
32,37	38,53	1,68
$k_1=1,74$		$k_2=1,74$

Tabelle 163.

Mit 2,00 n. KNO_3 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
3,72	46,76	2,73
7,27	44,44	2,74
10,48	42,70	2,71
10,92	42,51	2,69
14,40	40,82	2,70
14,42	40,90	2,67
17,82	39,59	2,63
18,10	39,41	2,66
21,03	38,43	2,62
21,80	38,11	2,64
$k_1=2,68$		$k_2=2,68$

Tabelle 164.

Mit 0,0500 n. K_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
20,07	59,57	0,439
21,07	59,43	438
35,50	57,50	432
36,33	57,37	434
56,40	55,05	428
57,43	54,92	429
70,63	53,70	419
71,37	53,57	422
$k_1=0,430$		$k_2=0,430$

Tabelle 165.

Mit 0,100 n. K_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
12,85	47,65	0,531
13,50	47,58	524
21,07	46,55	522
21,32	46,47	530
31,30	45,20	529
31,47	45,21	524
40,30	44,19	523

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
40,63	44,14	0,524
54,32	42,73	519
68,90	41,48	509
90,22	39,71	510
91,95	39,59	498
$k_1=0,520$		$k_2=0,522$

Tabelle 166.

Mit 0,250 n. K_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
13,20	59,05	0,786
13,35	59,02	785
21,60	57,03	784
21,98	56,98	778
34,88	54,33	773
35,37	54,24	773
49,82	51,86	758
50,77	51,69	760
$k_1=0,775$		$k_2=0,775$

Tabelle 167.

Mit 1,00 n. K_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,32	60,53	1,81
6,82	58,46	1,79
9,50	57,06	1,77
10,38	56,58	1,78
15,57	54,18	1,77
16,60	53,80	1,76
24,83	50,76	1,74
25,67	50,49	1,74
$k_1=1,77$		$k_2=1,77$

Tabelle 168.

Mit 0,0504 n. NaCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
26,07	59,19	0,382
27,13	59,11	376
46,27	56,87	378
47,23	56,81	375
68,85	54,62	375
70,32	54,50	374
94,22	52,60	364
95,47	52,42	368
$k_1=0,374$		$k_2=0,374$

Tabelle 169.

Mit 0,251 n. NaCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
17,67	59,14	0,578
18,30	59,03	570
30,68	56,86	571
33,08	56,45	574
51,47	53,80	566
52,28	53,61	573
66,08	52,07	556
68,16	51,77	560
$k_1=0,568$		$k_2=0,569$

Tabelle 170.

Mit 1,00 n. NaCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,13	59,64	1,20
7,84	59,34	1,21
16,12	56,28	1,21
18,00	55,68	1,21
28,60	52,64	1,19
29,42	52,44	1,19
41,40	49,79	1,16
42,00	49,59	1,18
$k_1=1,20$		$k_2=1,20$

Tabelle 171.

Mit 3,00 n. NaCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,32	58,34	3,80
4,05	57,54	3,76
5,18	56,27	3,79
5,48	55,96	3,81
7,53	53,93	3,80
8,50	53,12	3,77
10,18	51,81	3,73
10,83	51,20	3,78
$k_1=3,78$		$k_2=3,78$

Tabelle 172.

Mit 5,00 n. NaCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,73	57,45	8,97
2,72	54,98	8,97
3,23	53,61	9,01
4,22	51,75	9,07
5,05	50,23	9,09
5,87	48,90	8,88
6,85	47,48	9,07
7,20	47,19	8,90
$k_1=8,99$		$k_2=9,00$

Tabelle 173.

Mit 0,0473 n. NaNO₃.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
15,67	47,98	0,359
16,82	47,82	369
26,92	46,83	368
37,10	45,94	362
45,53	45,19	364
45,93	45,18	362
65,75	43,64	360
66,38	43,62	358

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
84,35	42,32	0,360
85,78	42,34	353
104,8	41,14	356
105,2	41,11	354
$k_1=0,360$		$k_2=0,361$

Tabelle 174.

Mit 0,250 n. NaNO₃.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
7,03	48,48	0,551
12,43	47,64	552
13,27	47,52	550
19,07	46,73	540
19,90	46,55	552
25,43	45,89	536
26,43	45,66	552
32,18	45,02	538
34,47	44,59	550
42,03	43,87	537
44,92	43,43	550
52,68	42,80	529
56,63	42,19	549
70,22	41,19	523
71,62	40,97	531
$k_1=0,543$		$k_2=0,543$

Tabelle 175.

Mit 0,263 n. NaNO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
11,72	60,30	0,569
12,97	60,11	556
30,43	56,97	564
31,47	56,85	558
56,65	53,26	555
57,98	53,15	550
73,32	51,53	536
74,75	51,38	539
$k_1=0,553$		$k_2=0,554$

Tabelle 176.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
5,17	48,05	1,04
9,27	46,85	1,06
10,63	46,50	1,05
14,80	45,49	1,03
15,57	45,23	1,05
20,63	44,08	1,05
22,97	43,58	1,04
25,43	43,09	1,04
25,45	43,06	1,04
30,80	42,07	1,03
30,97	42,02	1,03
35,82	41,17	1,03
36,22	41,10	1,03
40,50	40,42	1,02
41,43	40,27	1,02

$$k_1=1,04 \quad k_2=1,04$$

Tabelle 177.

Mit 3,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
3,16	47,48	2,35
3,55	47,23	2,36
6,94	45,23	2,37
7,28	45,03	2,37
10,72	43,33	2,35
10,95	43,19	2,36
14,41	41,72	2,34
14,83	41,53	2,34
18,05	40,35	2,32
18,97	39,99	2,33
22,05	39,07	2,29
22,77	38,81	2,30

$$k_1=2,34 \quad k_2=2,34$$

Tabelle 178.

Mit 6,01 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
2,28	46,55	4,82
3,50	45,22	4,70
4,57	44,15	4,65
5,85	42,94	4,64
9,90	39,78	4,60
10,00	39,69	4,62
12,77	37,96	4,60
13,37	37,73	4,54

$$k_1=4,65 \quad k_2=4,64$$

Tabelle 179.

Mit 0,0504 n. NaClO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
20,00	59,89	0,393
20,67	59,81	392
44,67	57,00	381
45,43	56,89	384
64,90	54,93	379
66,17	54,85	377
89,72	52,93	366
91,00	52,80	368

$$k_1=0,368 \quad k_2=0,368$$

Tabelle 180.

Mit 0,251 n. NaClO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
10,67	60,52	0,565
10,72	60,49	571
28,83	57,23	564
29,08	57,16	568
55,13	53,43	557
55,67	53,38	556
66,90	52,11	547
71,67	51,63	542

$$k_1=0,559 \quad k_2=0,560$$

Tabelle 181.

Mit 1,00 n. NaClO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,17	59,81	1,13
9,15	59,11	1,12
15,87	56,89	1,10
17,13	56,44	1,11
25,10	54,18	1,10
26,08	53,93	1,10
35,08	51,85	1,08
36,45	51,61	1,07
$k_1=1,10$		$k_2=1,10$

Tabelle 184.

Mit 0,0519 n. Na₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
28,08	59,13	0,361
29,12	59,00	362
49,42	56,72	365
50,50	56,69	359
71,12	54,78	351
72,45	54,65	355
96,42	52,60	356
98,23	52,56	352
$k_1=0,358$		$k_2=0,358$

Tabelle 182.

Mit 3,00 n. NaClO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,52	59,39	2,66
4,33	58,77	2,60
6,78	56,85	2,59
7,72	56,20	2,58
10,53	54,28	2,58
11,32	53,83	2,57
15,52	51,61	2,51
16,87	50,96	2,50
$k_1=2,57$		$k_2=2,58$

Tabelle 185.

Mit 0,259 n. Na₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
12,53	60,30	0,532
17,30	59,43	534
28,42	57,61	527
30,15	57,32	529
47,23	54,93	521
49,20	54,70	518
64,43	52,90	512
65,23	52,81	512
$k_1=0,523$		$k_2=0,523$

Tabelle 183.

Mit 6,00 n. NaClO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,85	58,21	4,57
3,00	57,73	4,87
4,78	55,26	4,89
5,00	54,68	5,12
8,33	51,05	5,01
9,40	50,13	4,95
10,30	49,71	4,73
$k_1=4,88$		$k_2=4,91$

Tabelle 186.

Mit 1,04 n. Na₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,95	59,77	1,03
8,75	59,49	1,03
17,10	56,85	1,03
19,02	56,30	1,02
29,88	53,52	1,01
31,53	53,06	1,02
42,47	50,98	0,99
45,01	50,40	1,00
$k_1=1,02$		$k_2=1,02$

Tabelle 187.

Mit 3,00 n. Na₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,45	60,23	2,80
3,72	59,01	2,82
6,28	56,84	2,80
7,53	55,91	2,78
11,58	52,90	2,85
12,53	52,50	2,78
16,65	50,39	2,71
17,73	50,01	2,66
$k_1=2,77$		$k_2=2,79$

Tabelle 190.

Mit 1,02 n. LiCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
5,88	60,56	1,01
6,98	60,21	0,991
15,00	57,59	1,00
15,83	57,43	0,984
25,30	54,80	993
27,80	54,22	987
40,17	51,50	983
41,00	51,31	985
$k_1=0,992$		$k_2=0,991$

Tabelle 188.

Mit 0,0511 n. LiCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
23,83	59,70	0,353
24,95	59,50	361
44,43	57,35	358
45,42	57,24	357
66,73	55,18	354
67,75	55,09	354
88,58	53,46	344
93,07	53,13	344
$k_1=0,353$		$k_2=0,354$

Tabelle 191.

Mit 0,0499 n. Li₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
27,05	59,32	0,354
27,78	59,25	351
49,37	56,92	347
50,32	56,86	348
72,63	54,73	350
73,60	54,68	348
98,77	52,64	346
$k_1=0,349$		$k_2=0,349$

Tabelle 189.

Mit 0,255 n. LiCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
21,13	58,95	0,506
21,92	58,85	502
34,38	56,94	502
35,42	56,81	500
55,33	54,17	499
56,48	54,06	497
68,12	52,77	493
69,43	52,65	491
$k_1=0,499$		$k_2=0,499$

Tabelle 192.

Mit 0,249 n. Li₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
17,42	59,76	0,473
18,47	59,56	479
34,30	57,26	472
36,00	57,00	474
54,35	54,76	465
55,70	54,58	467
74,30	52,76	453
76,28	52,49	457
$k_1=0,468$		$k_2=0,468$

Tabelle 193.

Mit 0,993 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,33	60,42	0,862
18,32	57,41	854
19,43	57,15	851
34,13	53,95	836
35,13	53,69	843
43,17	52,34	823
44,52	52,09	824
$k_1=0,842$		$k_2=0,844$

Tabelle 196.

Mit 0,251 n. NH_4Cl .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
10,08	59,86	0,788
15,20	58,59	777
23,83	56,56	779
28,62	55,54	778
39,37	53,60	762
42,70	53,00	763
54,00	51,31	748
57,85	50,77	745
$k_1=0,768$		$k_2=0,769$

Tabelle 194.

Mit 2,99 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,22	58,90	2,57
4,83	58,44	2,58
7,48	56,47	2,53
8,20	55,92	2,54
11,10	54,06	2,53
11,82	53,67	2,51
15,80	51,67	2,45
16,67	51,23	2,45
$k_1=2,52$		$k_2=2,52$

Tabelle 197.

Mit 1,00 n. NH_4Cl .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
6,12	58,69	1,87
7,00	58,20	1,86
11,93	55,53	1,87
12,83	55,08	1,87
19,62	52,14	1,86
20,47	51,84	1,85
27,45	49,45	1,83
28,53	49,20	1,81
$k_1=1,85$		$k_2=1,86$

Tabelle 195.

Mit 0,0504 n. NH_4Cl .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
22,30	59,36	0,426
22,72	59,31	422
42,67	56,75	420
43,47	56,63	422
63,38	54,47	417
64,13	54,40	416
86,52	52,41	407
87,05	52,35	408
$k_1=0,417$		$k_2=0,418$

Tabelle 198.

Mit 3,00 n. NH_4Cl .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,27	58,22	5,72
2,30	58,15	5,75
4,00	55,32	5,78
4,05	55,25	5,77
5,50	53,22	5,75
5,97	52,61	5,74
7,57	50,72	5,73
7,70	50,52	5,75
$k_1=5,74$		$k_2=5,75$

Tabelle 199.

Mit 4,97 n. NH_4Cl .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,25	57,72	11,7
1,38	57,27	11,7
2,60	53,31	12,0
2,67	53,14	12,0
3,97	49,93	12,0
4,03	49,75	12,0
5,42	47,11	11,9
5,50	47,01	11,9
$k_1=11,9$		$k_2=11,9$

Tabelle 202.

Mit 1,00 n. NH_4NO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,62	58,33	1,66
8,32	57,99	1,65
13,55	55,59	1,63
14,38	55,21	1,64
21,27	52,59	1,62
22,03	52,58	1,62
29,33	50,17	1,58
30,45	49,76	1,59
$k_1=1,62$		$k_2=1,62$

Tabelle 200.

Mit 0,0504 n. NH_4NO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
20,77	59,58	0,423
21,50	59,46	425
41,37	56,90	420
42,08	56,86	417
61,62	54,73	412
62,65	54,62	412
84,92	52,65	402
85,77	52,58	401
$k_1=0,414$		$k_2=0,414$

Tabelle 203.

Mit 3,00 n. NH_4NO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,85	60,12	3,88
2,55	59,20	3,89
4,45	56,88	3,92
5,12	56,24	3,85
7,15	54,13	3,89
8,12	53,27	3,86
10,30	51,48	3,84
12,48	49,91	3,82
$k_1=3,87$		$k_2=3,87$

Tabelle 201.

Mit 0,251 n. NH_4NO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
14,12	59,01	0,744
14,50	58,90	748
27,67	55,95	751
27,93	55,98	740
36,53	54,35	736
38,62	53,93	741
52,03	51,88	725
52,50	51,84	721
$k_1=0,738$		$k_2=0,740$

Tabelle 204.

Mit 6,00 n. NH_4NO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,23	59,37	7,65
1,65	58,33	7,66
2,80	55,79	7,63
3,33	54,67	7,70
4,38	52,87	7,57
4,92	51,96	7,58
6,37	49,86	7,52
6,43	49,75	7,54
$k_1=7,61$		$k_2=7,61$

Tabelle 205.

Mit 0,0500 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
7,72	48,69	0,409
8,57	48,62	395
16,05	47,72	409
17,38	47,61	401
26,35	46,64	404
27,13	46,60	398
36,38	45,69	398
36,73	45,61	403
46,33	44,74	401
47,15	44,65	402
61,30	43,47	399
65,47	43,15	397
80,72	42,02	397
85,92	41,71	393
101,6	40,69	391
106,0	40,51	387

$$k_1=0,400 \quad k_2=0,400$$

Tabelle 206.

Mit 0,250 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
5,82	48,46	0,677
6,10	48,41	675
11,65	47,34	684
12,00	47,27	686
17,95	46,25	678
18,48	46,13	685
24,08	45,23	682
30,27	44,31	678
33,73	43,79	680
39,37	43,07	673
43,28	42,57	671
50,62	41,66	672
53,42	41,37	668
60,02	40,67	664
64,15	40,25	663

$$k_1=0,676 \quad k_2=0,677$$

Tabelle 207.

Mit 0,251 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
12,70	59,55	0,698
13,78	59,29	700
27,83	56,36	694
29,30	56,09	691
53,07	52,13	687
54,60	51,99	680
78,50	49,17	659
79,23	49,20	651

$$k_1=0,683 \quad k_2=0,684$$

Tabelle 208.

Mit 1,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
4,08	47,86	1,49
8,22	46,25	1,48
9,72	45,70	1,48
13,28	44,53	1,47
14,72	43,99	1,49
17,90	43,15	1,45
19,15	42,66	1,49
22,53	41,92	1,45
24,07	41,48	1,46
28,87	40,34	1,45
30,12	40,08	1,45
33,43	39,46	1,43
34,85	39,06	1,45
38,17	38,57	1,42
40,65	38,00	1,44

$$k_1=1,46 \quad k_2=1,46$$

Tabelle 209.

Mit 3,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
4,93	44,22	4,24
5,15	44,05	4,22
6,95	42,47	4,25

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,18	42,37	4,20
9,25	40,89	4,17
9,28	40,79	4,22
11,25	39,62	4,15
11,32	39,51	4,19
13,50	38,33	4,14
13,58	38,35	4,11
$k_1=4,19$		$k_2=4,19$

Tabelle 210.

Mit 6,02 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
2,12	42,21	14,6
2,18	42,03	14,6
4,60	37,39	14,0
4,77	36,99	14,0
6,88	34,31	13,7
7,13	34,19	13,5
$k_1=14,1$		$k_2=14,0$

Tabelle 211.

Mit 0,0504 n. BaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
12,20	59,68	0,695
25,38	56,86	689
26,28	56,67	692
45,35	53,40	680
46,27	53,26	680
60,50	51,25	673
67,37	50,32	675
$k_1=0,683$		$k_2=0,684$

Tabelle 212.

Mit 0,251 n. BaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,55	59,32	1,27
8,22	59,04	1,27
15,85	56,15	1,27
16,82	55,73	1,28
29,52	51,89	1,27
30,62	51,45	1,29
34,08	50,89	1,25
35,28	50,40	1,28
$k_1=1,27$		$k_2=1,27$

Tabelle 213.

Mit 1,00 n. BaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,05	59,75	2,70
3,73	59,05	2,79
6,17	57,00	2,76
6,83	56,50	2,75
10,62	53,78	2,75
11,55	53,14	2,76
15,92	50,79	2,70
16,80	50,29	2,72
$k_1=2,74$		$k_2=2,75$

Tabelle 214.

Mit 2,50 n. BaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,28	59,28	7,56
1,47	58,85	7,49
3,08	55,44	7,46
3,18	55,21	7,40
4,85	52,26	7,40
4,88	52,31	7,31
6,72	49,84	7,14
6,73	49,75	7,26
$k_1=7,38$		$k_2=7,38$

Tabelle 215.

Mit 0,0482 n. SrCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
13,50	60,09	0,539
14,37	59,98	528
27,25	57,74	533
33,30	56,78	535
50,95	54,32	531
52,05	54,31	520
68,45	52,51	507
75,60	51,81	503
$k_1=0,525$		$k_2=0,526$

Tabelle 218.

Mit 3,01 n. SrCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,63	58,87	6,72
1,83	58,47	6,66
3,20	55,86	6,60
3,35	55,49	6,72
4,92	52,95	6,66
5,02	52,88	6,60
6,90	50,37	6,55
7,12	50,20	6,47
$k_1=6,62$		$k_2=6,63$

Tabelle 216.

Mit 0,240 n. SrCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,90	60,19	0,884
8,95	59,80	907
17,78	57,35	892
18,70	57,10	894
30,38	54,38	882
31,53	54,11	884
43,78	51,77	873
44,78	51,70	860
$k_1=0,885$		$k_2=0,886$

Tabelle 219.

Mit 6,01 n. SrCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
0,83	54,95	30,9
0,90	54,37	29,8
1,93	48,20	29,8
2,05	47,35	30,7
3,08	43,59	30,1
3,48	42,43	29,9
4,57	40,01	29,5
4,68	39,66	29,9
$k_1=30,1$		$k_2=30,1$

Tabelle 217.

Mit 0,959 n. SrCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,10	59,97	1,86
5,00	59,37	1,88
9,15	57,06	1,84
9,93	56,64	1,84
15,62	53,90	1,84
16,52	53,55	1,83
22,67	51,28	1,79
23,33	51,05	1,79
$k_1=1,83$		$k_2=1,84$

Tabelle 220.

Mit 0,0517 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
15,38	59,92	0,505
16,33	59,81	496
34,25	57,06	491
35,42	56,85	496
53,37	54,51	492
54,57	54,44	487
78,15	51,97	476
79,67	51,86	474
$k_1=0,490$		$k_2=0,490$

Tabelle 221.

Mit 0,258 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,83	59,92	0,791
10,88	59,63	793
19,50	57,46	794
20,50	57,23	793
32,50	54,68	787
33,80	54,46	783
49,87	51,77	766
51,13	51,59	764
$k_1=0,784$		$k_2=0,786$

Tabelle 224.

Mit 5,95 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
0,87	55,32	26,6
1,25	52,60	27,5
2,00	48,39	28,2
2,62	46,04	27,5
3,30	43,87	27,3
4,00	41,92	27,5
4,58	40,49	27,8
$k_1=27,5$		$k_2=27,5$

Tabelle 222.

Mit 1,03 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,63	59,99	1,58
5,30	59,62	1,63
10,17	57,21	1,61
11,30	56,77	1,63
17,22	54,19	1,60
19,37	53,44	1,58
26,57	50,98	1,58
27,90	50,72	1,55
$k_1=1,60$		$k_2=1,60$

Tabelle 225.

Mit 0,0504 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
17,33	59,64	0,496
18,58	59,44	495
37,08	56,70	488
38,35	56,53	488
61,22	53,72	482
81,15	51,80	469
82,63	51,59	473
$k_1=0,484$		$k_2=0,485$

Tabelle 223.

Mit 2,98 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,80	59,06	5,75
1,88	58,91	5,76
3,25	56,59	5,69
3,72	55,98	5,56
5,73	53,06	5,64
6,03	52,59	5,71
8,05	50,57	5,48
8,13	50,43	5,51
$k_1=5,64$		$k_2=5,64$

Tabelle 226.

Mit 0,251 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
11,18	59,67	0,762
12,82	59,25	762
22,73	57,00	750
24,87	56,47	760
38,12	53,95	749
41,55	53,34	748
52,70	51,67	734
53,93	51,53	729
$k_1=0,751$		$k_2=0,751$

Tabelle 227.

Mit 1,00 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
6,07	59,69	1,39
6,62	59,40	1,41
12,50	56,88	1,40
13,50	56,46	1,40
21,23	53,75	1,39
22,30	53,41	1,39
31,08	50,97	1,35
32,43	50,69	1,34

$$k_1 = 1,38 \quad k_2 = 1,39$$

Tabelle 228.

Mit 3,00 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,17	59,89	3,62
3,85	58,01	3,55
4,87	56,97	3,52
5,67	56,16	3,52
6,65	55,27	3,50
8,37	53,80	3,48
10,25	52,31	3,48
12,18	50,98	3,44

$$k_1 = 3,51 \quad k_2 = 3,51$$

Tabelle 229.

Mit 6,03 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,78	56,97	9,64
2,00	56,88	9,61
3,47	52,87	9,60
3,53	52,74	9,55
5,02	49,84	9,56
5,07	49,75	9,57
5,17	49,51	9,64
6,67	47,48	9,32
6,93	46,98	9,46
7,13	46,78	9,38

$$k_1 = 9,53 \quad k_2 = 9,55$$

Tabelle 230.

Mit 0,0490 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
6,83	48,76	0,427
7,25	48,70	430
15,28	47,69	437
15,38	47,68	437
25,37	46,52	438
25,50	46,51	437
35,28	45,49	434
35,55	45,49	431
44,87	44,54	434
45,40	44,49	434
59,48	43,25	430
60,12	43,23	427
76,37	41,96	424
80,32	41,64	424
98,12	40,44	419
99,65	40,33	421

$$k_1 = 0,430 \quad k_2 = 0,431$$

Tabelle 231.

Mit 0,245 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
10,13	47,75	0,645
11,42	47,44	665
15,20	46,82	654
16,25	46,70	639
20,12	46,10	635
22,02	45,68	659
30,13	44,46	658
30,17	44,52	648
40,55	43,05	655
40,70	43,12	644
50,27	41,93	650
50,52	41,97	639
60,27	40,90	638
60,32	40,85	644

$$k_1 = 0,647 \quad k_2 = 0,648$$

Tabelle 232.

Mit 0,256 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
14,73	59,21	0,672
14,82	59,22	666
30,33	56,14	662
32,47	55,77	660
52,92	52,52	655
57,30	51,92	654
75,73	49,74	642
80,78	49,22	637

$k_1=0,656$ $k_2=0,657$

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
10,68	43,46	2,30
13,98	41,86	2,35
14,27	41,62	2,40
17,48	40,50	2,34
17,77	40,59	2,27
21,12	39,38	2,29
21,55	39,14	2,32

$k_1=2,33$ $k_2=2,33$

Tabelle 233.

Mit 0,980 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
8,38	46,70	1,24
8,63	46,57	1,26
12,60	45,45	1,22
12,97	45,36	1,22
16,65	44,31	1,23
17,28	44,19	1,22
21,43	43,07	1,24
22,45	42,92	1,21
26,68	41,89	1,23
27,63	41,70	1,22
33,08	40,66	1,21
37,20	39,86	1,21
37,50	39,84	1,20

$k_1=1,22$ $k_2=1,22$

Tabelle 235.

Mit 3,04 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,25	59,21	4,40
2,35	58,97	4,52
4,53	56,19	4,39
4,58	56,21	4,32
7,12	53,28	4,40
8,13	52,41	4,33
9,88	50,95	4,28
10,07	50,84	4,24

$k_1=4,36$ $k_2=4,36$

Tabelle 236.

Mit 3,91 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
1,93	45,65	7,58
2,47	44,68	7,62
4,03	42,51	7,29
4,63	41,65	7,36
6,32	39,73	7,27
6,72	39,23	7,34
8,50	37,71	7,16
8,75	37,42	7,23
10,92	35,80	7,16

$k_1=7,33$ $k_2=7,33$

Tabelle 234.

Mit 1,96 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
3,65	47,20	2,33
6,93	45,30	2,33
7,17	45,19	2,31
10,42	43,50	2,33

Tabelle 237.

Mit 5,89 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 1985,2$	k
2,07	39,41	23,2
2,20	39,07	22,9
4,45	33,77	22,8
4,65	33,32	23,1
6,55	31,11	22,1
7,43	30,04	22,8
$k_1 = 22,8$		$k_2 = 22,8$

Tabelle 240.

Mit 1,00 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,42	59,45	0,973
10,65	59,11	958
21,63	56,08	939
22,90	55,67	952
28,98	54,13	959
30,35	53,84	955
38,08	52,28	940
39,37	52,09	932
$k_1 = 0,951$		$k_2 = 0,951$

Tabelle 238.

Mit 0,0504 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
24,75	59,10	0,414
26,15	58,97	407
47,47	56,35	407
48,45	56,25	407
69,27	54,01	408
70,80	54,04	398
93,88	52,01	394
95,07	51,96	391
$k_1 = 0,403$		$k_2 = 0,404$

Tabelle 241.

Mit 3,01 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,80	59,87	2,83
4,32	58,54	2,77
6,83	56,45	2,77
7,68	55,82	2,76
10,25	54,04	2,75
11,00	53,50	2,76
14,78	51,41	2,70
16,15	50,83	2,65
$k_1 = 2,75$		$k_2 = 2,75$

Tabelle 239.

Mit 0,251 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
15,30	59,62	0,566
16,42	59,43	562
32,07	56,73	561
33,20	56,55	561
49,20	54,22	557
50,55	54,05	556
72,25	51,52	546
73,40	51,49	539
$k_1 = 0,557$		$k_2 = 0,558$

Tabelle 242.

Mit 5,01 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,60	58,34	7,88
1,72	57,92	8,11
3,25	54,64	7,92
3,58	53,86	8,07
5,48	50,61	8,02
5,52	50,61	7,96
7,32	48,47	7,63
7,55	48,18	7,64
$k_1 = 7,90$		$k_2 = 7,93$

Temperatur $15,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Tabelle 243.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
46,60	60,13	0,154
47,30	60,10	154
47,75	60,11	151
48,62	60,05	151
89,08	58,13	149
90,45	58,10	148
104,0	57,38	151
104,9	57,39	150
107,4	57,31	149
108,8	57,29	148
109,2	57,16	151
111,0	57,08	151
162,8	55,03	149
164,3	54,91	150
169,7	54,72	150
171,4	54,70	149
174,5	54,62	148
177,8	54,55	147
226,7	52,85	147
228,7	52,72	148
231,5	52,70	147
232,8	52,75	144
253,0	52,00	147
255,1	52,00	146
$k_1 = 0,149$		$k_2 = 0,149$

Tabelle 244.

Mit 0,0499 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
58,00	58,26	0,222
59,15	58,23	220
72,28	57,26	223
73,57	57,26	220

 t $(a-x) \times 2510,0$ k

101,0	55,52	0,222
116,9	54,62	221
153,8	52,80	217
158,0	52,40	218
$k_1 = 0,221$		$k_2 = 0,221$

Tabelle 245.

Mit 0,251 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
19,82	59,59	0,442
21,87	59,31	438
41,92	56,62	438
44,35	56,32	435
59,18	54,64	435
62,50	54,26	436
71,22	53,39	433
72,67	53,40	424
$k_1 = 0,435$		$k_2 = 0,435$

Tabelle 246.

Mit 1,00 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
10,97	58,41	1,13
11,68	58,20	1,12
12,38	58,03	1,10
18,10	56,13	1,11
18,13	56,17	1,10
18,83	55,96	1,11
26,87	53,73	1,10
28,62	53,27	1,10
33,12	52,16	1,10
38,50	51,05	1,08
39,47	50,90	1,08
40,30	50,63	1,09
$k_1 = 1,10$		$k_2 = 1,10$

Tabelle 247.

Mit 3,00 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,37	58,80	3,31
3,45	58,71	3,32
6,57	55,82	3,24
7,18	55,31	3,23
10,00	53,04	3,24
10,52	52,54	3,29
12,83	51,07	3,24
14,40	50,15	3,28
$k_1=3,27$		$k_2=3,26$

Tabelle 250.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
15,03	60,02	0,498
16,95	59,67	500
33,30	57,05	507
52,40	54,55	498
53,98	54,29	503
76,50	51,87	494
77,88	51,81	488
$k_1=0,500$		$k_2=0,501$

Tabelle 248.

Mit 0,0499 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
50,00	59,48	0,181
51,73	59,41	180
93,32	57,04	181
94,48	57,03	179
149,9	54,28	181
151,1	54,39	177
209,3	52,02	177
211,1	52,03	176
$k_1=0,179$		$k_2=0,179$

Tabelle 251.

Mit 3,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,87	60,73	1,12
7,52	59,72	1,11
13,85	57,48	1,11
14,97	57,15	1,11
24,58	54,25	1,11
27,88	53,56	1,09
42,58	50,26	1,08
43,68	50,11	1,07
$k_1=1,10$		$k_2=1,10$

Tabelle 249.

Mit 0,251 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
36,38	59,28	0,266
37,48	59,17	267
61,38	57,17	268
64,65	56,93	267
100,8	54,43	264
101,7	54,37	264
163,3	50,95	259
164,7	50,87	259
$k_1=0,264$		$k_2=0,265$

Tabelle 252.

Mit 6,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,47	59,37	2,10
10,37	55,57	2,14
11,27	55,10	2,13
15,83	52,79	2,12
17,37	52,16	2,09
23,72	49,72	2,06
25,17	49,23	2,05
$k_1=2,10$		$k_2=2,10$

Tabelle 253.

Mit 0,0494 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
56,35	59,36	0,168
57,07	59,40	162
93,85	57,48	164
94,85	57,40	165
150,7	54,85	165
152,0	54,88	163
211,4	52,65	162

$$k_1=0,164 \quad k_2=0,164$$

Tabelle 256.

Mit 2,99 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
8,45	59,18	1,18
9,27	58,84	1,19
15,83	56,44	1,20
16,77	56,12	1,20
24,93	53,62	1,20
28,05	52,75	1,20
35,97	50,95	1,17
37,45	50,58	1,17

$$k_1=1,19 \quad k_2=1,19$$

Tabelle 254.

Mit 0,249 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
39,85	59,57	0,220
61,52	58,07	218
64,80	57,83	220
110,5	55,05	218
115,6	54,78	218
165,9	52,26	216
167,5	52,27	214

$$k_1=0,218 \quad k_2=0,218$$

Tabelle 257.

Mit 0,0499 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
52,88	59,03	0,195
54,27	58,93	198
81,12	57,30	198
82,58	57,22	198
128,2	54,79	199
129,4	54,77	195
171,9	52,79	195
176,1	52,66	193

$$k_1=0,196 \quad k_2=0,197$$

Tabelle 255.

Mit 0,993 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,90	61,27	0,398
42,62	57,00	400
43,73	56,90	398
67,82	54,34	399
68,90	54,31	393
86,07	52,75	392
87,10	52,69	390

$$k_1=0,396 \quad k_2=0,397$$

Tabelle 258.

Mit 0,251 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
34,22	58,66	0,339
35,25	58,59	335
47,68	57,33	334
48,60	57,20	336
75,37	54,86	331
76,58	54,71	333
107,1	52,48	326
108,4	52,40	326

$$k_1=0,333 \quad k_2=0,333$$

Tabelle 259.

Mit 1,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
6,65	60,96	0,721
8,90	60,36	729
22,68	57,15	729
23,87	56,86	734
39,97	53,89	720
41,27	53,60	727
51,28	52,10	714
52,32	51,97	711
$k_1=0,723$		$k_2=0,725$

Tabelle 262.

Mit 0,0499 n. BaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
32,50	58,98	0,325
33,45	58,90	324
58,70	56,36	328
59,53	56,31	327
87,33	54,04	322
88,88	53,95	321
114,3	51,96	323
115,4	51,79	331
$k_1=0,325$		$k_2=0,325$

Tabelle 260.

Mit 3,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,68	59,86	2,16
5,02	58,97	2,12
7,70	57,28	2,08
8,20	57,00	2,08
12,68	54,46	2,09
13,17	54,19	2,09
19,12	51,57	2,05
20,60	51,03	2,03
$k_1=2,08$		$k_2=2,08$

Tabelle 263.

Mit 0,251 n. BaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,17	60,73	0,593
11,70	60,12	614
25,53	57,47	606
47,35	53,89	608
48,98	53,60	613
71,77	50,68	607
76,00	50,17	608
$k_1=0,607$		$k_2=0,608$

Tabelle 264.

Mit 1,00 n. BaCl_2 .Mit 6,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,90	57,92	7,35
1,92	57,85	7,43
3,52	54,69	7,26
5,22	51,85	7,25
5,28	51,90	7,12
7,15	49,41	7,05
7,53	48,92	7,08
$k_1=7,22$		$k_2=7,22$

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
5,92	59,85	1,35
7,08	59,34	1,34
13,88	56,61	1,33
17,05	55,45	1,33
27,58	52,01	1,34
28,77	51,72	1,34
39,33	49,08	1,33
40,60	48,83	1,33
$k_1=1,34$		$k_2=1,34$

Tabelle 265.

Mit 2,50 n. BaCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,25	59,79	3,63
2,93	59,06	3,54
5,25	56,42	3,51
7,98	54,07	3,51
9,85	52,57	3,50
10,78	51,88	3,49
17,48	47,85	3,42
18,78	47,00	3,48
$k_1=3,51$		$k_2=3,51$

Tabelle 268.

Mit 0,959 n. SrCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
8,23	60,11	0,891
9,55	59,71	890
20,40	56,80	869
21,30	56,59	867
34,42	53,67	862
40,90	52,41	861
50,50	50,78	853
51,52	50,67	847
$k_1=0,868$		$k_2=0,867$

Tabelle 266.

Mit 0,0477 n. SrCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
34,50	59,61	0,252
35,37	59,54	252
66,40	57,16	248
67,55	57,05	250
106,1	54,46	245
108,7	54,35	247
141,6	52,59	243
142,8	52,54	243
$k_1=0,248$		$k_2=0,248$

Tabelle 269.

Mit 2,90 n. SrCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,52	59,94	3,06
3,15	59,36	2,99
5,72	56,93	3,03
6,78	56,13	2,97
9,83	53,65	3,04
10,73	53,07	3,01
15,43	50,22	2,98
16,55	49,79	2,91
$k_1=3,00$		$k_2=3,00$

Tabelle 267.

Mit 0,240 n. SrCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
12,57	60,79	0,420
13,55	60,64	421
32,87	57,99	418
34,30	57,77	422
66,73	54,16	415
72,03	53,63	415
110,7	50,38	408
111,9	50,27	408
$k_1=0,416$		$k_2=0,416$

Tabelle 270.

Mit 0,0512 n. CaCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
36,33	59,69	0,232
37,38	59,61	232
68,43	57,38	230
69,77	57,25	232
123,3	54,07	228
125,0	53,97	228
152,2	52,54	228
154,2	52,44	228
$k_1=0,230$		$k_2=0,230$

Tabelle 271.

Mit 0,258 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
14,32	60,80	0,366
35,97	58,14	369
40,78	57,58	370
79,22	53,82	368
80,88	53,76	363
122,5	50,50	363
124,1	50,48	360
$k_1=0,365$		$k_2=0,366$

Tabelle 274.

Mit 5,76 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
1,23	57,61	12,2
1,58	56,45	12,0
2,78	52,62	12,4
3,12	51,75	12,3
4,72	48,04	12,7
4,77	47,96	12,4
6,60	45,04	12,2
6,60	44,96	12,3
$k_1=12,3$		$k_2=12,4$

Tabelle 272.

Mit 1,03 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
12,88	59,24	0,762
15,64	58,56	761
28,67	55,68	759
29,35	55,58	755
42,08	53,19	755
45,21	52,67	752
53,68	51,32	751
53,85	51,37	746
$k_1=0,755$		$k_2=0,755$

Tabelle 275.

Mit 0,0499 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
39,27	59,97	0,194
40,22	59,94	192
71,18	58,02	192
75,80	57,76	191
133,3	54,74	191
134,4	54,67	191
155,9	53,73	188
157,3	53,67	188
$k_1=0,191$		$k_2=0,191$

Tabelle 273.

Mit 2,88 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
2,12	60,78	2,50
2,92	60,05	2,53
6,25	57,41	2,51
9,07	55,49	2,47
12,77	53,18	2,48
16,43	51,27	2,47
19,90	49,63	2,47
22,95	48,42	2,45
$k_1=2,49$		$k_2=2,48$

Tabelle 276.

Mit 0,251 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
24,33	60,38	0,265
25,45	60,32	260
48,23	58,34	261
57,33	57,65	259
101,9	54,44	261
103,5	54,39	258
127,5	52,96	257
129,7	52,85	257
$k_1=0,260$		$k_2=0,260$

Tabelle 277.

Mit 1,00 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
17,63	59,82	0,458
19,30	59,62	448
36,10	57,15	458
37,18	57,09	451
59,72	54,35	451
61,43	54,21	447
80,35	52,27	446
82,95	52,05	445
$k_1=0,451$		$k_2=0,451$

Tabelle 278.

Mit 3,00 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
5,60	60,01	1,34
6,98	59,43	1,32
15,13	56,16	1,32
16,57	55,68	1,32
27,18	52,27	1,32
28,23	52,10	1,29
33,15	50,79	1,29
34,85	50,54	1,31
$k_1=1,31$		$k_2=1,31$

Temperatur $0,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$.

Tabelle 279.

Ohne Zusätze.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
124,3	60,67	0,0452
125,4	60,67	447
125,8	60,63	455
127,6	60,62	451
128,3	60,62	448
136,5	60,49	448
137,8	60,45	452
243,7	58,90	445
245,3	58,91	442
261,6	58,66	444
263,3	58,61	446
291,9	58,21	447
294,2	58,19	445
296,8	58,18	442
399,0	56,86	439
401,7	56,79	443
449,5	56,18	444
452,2	56,19	440
457,7	56,09	443
461,9	55,97	448

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
463,8	56,02	0,0443
533,6	55,28	436
536,4	55,27	435
612,6	54,32	442
615,7	54,34	438
619,6	54,30	439
621,8	54,30	437
623,8	54,35	431
$k_1=0,0444$		$k_2=0,0444$

Tabelle 280.

Mit 0,0499 n. KCl .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
130,0	59,58	0,0677
132,0	59,53	676
224,2	57,54	675
227,1	57,53	672
374,8	54,76	674
377,1	54,76	670
542,8	52,06	680
543,5	52,06	677
$k_1=0,0675$		$k_2=0,0674$

Tabelle 281.

Mit 0,251 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
128,4	56,84	0,139
131,7	56,71	139
154,1	55,90	136
155,8	55,82	136
223,1	53,59	135
225,2	53,47	135
312,8	51,15	132
315,6	51,01	133

$k_1=0,136$ $k_2=0,136$

Tabelle 283.

Mit 3,00 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
12,05	58,52	1,000
12,25	58,45	1,000
25,02	54,87	0,993
25,05	54,85	995
30,47	53,55	991
30,52	53,63	978
40,32	51,54	974
50,55	49,77	959

$k_1=0,987$ $k_2=0,989$

Tabelle 284.

Mit 0,0499 n. NaNO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
126,4	60,29	0,0532
127,7	60,25	533
253,4	58,07	532
254,6	58,11	525
421,5	55,61	522
423,3	55,59	522
591,3	53,50	514
592,8	53,51	512

$k_1=0,0524$ $k_2=0,0524$

Tabelle 282.

Mit 1,00 n. KCl.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
26,40	59,33	0,361
27,47	59,26	355
38,87	58,03	350
46,13	57,30	348
46,70	57,19	351
51,80	56,70	349
68,08	55,21	346
77,60	54,24	353
78,47	54,27	347
90,60	53,28	346
92,58	53,09	348
100,7	52,53	344
103,8	52,33	342
110,4	51,84	343
111,3	51,79	342
114,0	51,65	340
132,0	50,52	336
137,4	50,15	338

$k_1=0,347$ $k_2=0,347$

Tabelle 285.

Mit 0,251 n. NaNO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
124,2	59,28	0,0780
126,9	59,22	778
260,1	56,21	763
262,9	56,12	766
410,1	53,35	757
413,4	53,36	750
539,8	51,48	734
543,5	51,32	742

$k_1=0,0759$ $k_2=0,0759$

Tabelle 286.

Mit 1,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
103,8	57,63	0,143
107,1	57,52	143
147,7	55,93	141
149,4	55,84	142
189,1	54,42	141
195,2	54,15	142
318,9	50,63	138
321,1	50,56	138
$k_1=0,141$		$k_2=0,141$

Tabelle 289.

Mit 0,0499 n. NaClO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
149,7	59,84	0,0538
153,1	59,82	527
282,2	57,66	525
284,7	57,65	521
427,5	55,52	524
429,6	55,58	515
621,5	53,19	511
622,7	53,31	502
$k_1=0,0520$		$k_2=0,0520$

Tabelle 287.

Mit 3,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
29,60	59,31	0,324
30,15	59,16	333
65,08	56,02	314
85,22	56,12	309
89,67	54,24	305
89,88	54,10	311
115,5	52,41	305
115,6	52,50	301
$k_1=0,313$		$k_2=0,312$

Tabelle 290.

Mit 0,251 n. NaClO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
120,4	59,42	0,0773
122,5	59,31	784
258,4	56,20	769
401,2	53,44	764
406,4	53,36	763
516,8	51,58	757
518,1	51,64	749
$k_1=0,0765$		$k_2=0,0766$

Tabelle 288.

Mit 6,00 n. NaNO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
21,22	58,21	0,614
21,60	58,12	616
37,77	55,49	595
37,88	55,44	599
55,02	53,01	591
55,48	53,00	587
67,08	51,58	582
67,47	51,60	578
$k_1=0,595$		$k_2=0,595$

Tabelle 291.

Mit 1,00 n. NaClO_3 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
97,43	57,87	0,144
101,3	57,74	143
142,3	56,02	144
144,7	55,91	144
183,4	54,50	143
186,3	54,40	143
309,9	50,66	141
314,8	50,63	140
$k_1=0,143$		$k_2=0,143$

Tabelle 292.

Mit 3,00 n. NaClO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
29,95	59,26	0,326
31,12	59,13	326
66,18	55,99	312
66,72	55,89	314
90,97	54,00	311
92,73	53,99	306
116,7	52,32	305
$k_1=0,314$		$k_2=0,313$

Tabelle 295.

Mit 0,0494 n. Li₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
129,2	60,42	0,0489
130,4	60,39	491
232,5	58,77	484
233,5	58,76	483
392,2	56,47	482
393,4	56,47	481
506,8	55,05	476
528,1	54,77	479
$k_1=0,0483$		$k_2=0,0483$

Tabelle 293.

Mit 5,00 n. NaClO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
18,00	59,62	0,481
37,38	56,78	476
39,70	56,66	459
62,90	54,02	457
62,82	53,72	469
70,90	52,96	462
73,77	52,80	444
$k_1=0,463$		$k_2=0,464$

Tabelle 296.

Mit 0,249 n. Li₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
133,1	59,75	0,0622
135,6	59,70	629
221,1	57,97	624
222,3	57,93	626
383,3	55,17	618
582,6	52,33	612
584,0	52,40	603
$k_1=0,0619$		$k_2=0,0621$

Tabelle 294.

Mit 0,0497 n. LiNO₃.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
153,6	59,95	0,0502
156,3	59,92	497
287,9	57,82	499
290,6	57,80	495
430,8	55,83	492
436,6	55,82	487
623,7	53,51	488
626,4	53,61	479
$k_1=0,0493$		$k_2=0,0493$

Tabelle 297.

Mit 0,993 n. Li₂SO₄.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
91,50	59,03	0,114
94,83	58,94	113
138,2	57,38	114
140,5	57,39	112
203,9	55,43	111
207,7	55,23	113
340,4	51,95	109
343,6	51,85	110
$k_1=0,112$		$k_2=0,112$

Tabelle 298.

Mit 2,99 n. Li_2SO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
15,92	60,52	0,379
17,58	60,42	360
41,30	57,68	357
42,60	57,43	366
71,70	54,93	343
93,15	53,27	338
94,10	53,09	342
$k_1=0,355$		$k_2=0,355$

Tabelle 301.

Mit 1,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
78,42	56,96	0,220
79,75	56,84	221
103,8	55,44	218
105,2	55,43	216
170,3	52,06	216
173,3	52,00	214
213,8	50,40	210
215,9	50,33	210
$k_1=0,216$		$k_2=0,216$

Tabelle 299.

Mit 0,0499 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
131,5	59,95	0,0585
133,3	59,88	592
225,9	58,17	584
226,7	58,14	585
372,0	55,14	585
372,0	55,71	583
374,3	55,71	578
499,2	53,97	570
499,4	53,93	573
$k_1=0,0581$		$k_2=0,0582$

Tabelle 302.

Mit 3,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,00	60,50	0,677
11,40	59,94	676
25,17	57,24	645
26,33	57,04	643
51,52	53,02	630
53,50	52,78	626
56,33	52,51	617
57,25	52,31	623
$k_1=0,642$		$k_2=0,640$

Tabelle 300.

Mit 0,251 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
99,75	59,16	0,1008
100,7	59,18	0,0992
201,4	56,21	983
202,6	56,18	984
293,6	53,88	981
295,4	53,86	978
365,1	52,42	963
366,3	52,40	963
$k_1=0,0982$		$k_2=0,0982$

Tabelle 303.

Mit 6,00 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,62	56,77	2,35
8,00	56,56	2,32
12,00	54,31	2,25
12,40	54,14	2,24
17,70	51,81	2,15
20,09	50,77	2,15
24,50	49,08	2,14
$k_1=2,23$		$k_2=2,22$

Tabelle 304.

Mit 0,0499 n. BaCl₂.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
57,54	60,62	0,0977
60,26	60,50	101
147,8	57,66	100
149,1	57,66	101
285,6	53,93	100
287,8	53,79	102
320,9	52,96	102
322,0	52,76	104
$k_1=0,101$	$k_2=0,101$	

Tabelle 305.

Mit 0,251 n. BaCl₂.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
31,52	60,53	0,191
32,68	60,46	190
71,92	58,03	190
80,93	57,30	198
148,2	53,85	195
150,3	53,65	198
171,3	52,67	199
173,8	52,44	202
$k_1=0,195$	$k_2=0,195$	

Tabelle 306.

Mit 1,00 n. BaCl₂.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
22,43	59,24	0,437
23,40	59,22	422
34,12	57,76	424
45,30	56,52	414
46,58	56,32	417
52,65	55,68	414
74,40	53,31	420
75,68	53,15	413

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
82,08	52,60	0,418
92,42	51,68	417
93,65	51,64	415
124,9	49,20	413
$k_1=0,419$	$k_2=0,418$	

Tabelle 307.

Mit 2,50 n. BaCl₂.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
12,93	57,40	1,21
23,48	54,65	1,10
28,67	53,32	1,09
30,83	52,79	1,09
34,53	51,90	1,09
35,80	51,73	1,07
43,18	50,10	1,08
44,25	50,03	1,06
$k_1=1,10$	$k_2=1,09$	

Tabelle 308.

Mit 0,0477 n. SrCl₂.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
137,1	59,16	0,0733
140,7	59,08	732
209,8	57,47	736
211,5	57,46	732
354,8	54,65	725
356,8	54,68	717
413,4	53,75	710
415,0	53,71	712
$k_1=0,0725$	$k_2=0,0726$	

Tabelle 309.

Mit 0,240 n. SrCl₂.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
74,45	59,43	0,124
75,32	59,37	125
143,3	56,84	123

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
143,9	56,80	0,124
252,9	53,46	122
253,4	53,43	122
286,8	52,60	120
287,1	52,54	120
$k_1=0,123$		$k_2=0,123$

Tabelle 310.

Mit 0,959 n. SrCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
25,27	60,41	0,251
26,73	60,13	268
39,69	59,02	254
56,73	57,66	261
76,82	56,17	260
104,0	54,43	255
105,7	54,29	257
129,6	52,88	255
138,5	52,49	252
140,1	52,36	253
162,9	51,24	251
$k_1=0,256$		$k_2=0,257$

Tabelle 311.

Mit 2,90 n. SrCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
9,10	59,61	0,955
9,78	59,44	943
17,88	57,20	915
19,23	56,88	908
27,40	54,95	896
28,42	54,65	900
42,03	52,09	874
43,37	51,80	877
$k_1=0,911$		$k_2=0,909$

Tabelle 312.

Mit 0,0512 n. CaCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
109,9	60,03	0,0679
111,3	60,01	674
179,1	58,47	681
180,5	58,53	666
308,7	56,04	662
310,4	56,02	661
378,2	54,85	659
380,0	54,90	651
$k_1=0,0667$		$k_2=0,0667$

Tabelle 313.

Mit 0,258 n. CaCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
77,50	59,76	0,106
79,73	59,64	108
145,6	57,41	107
147,5	57,43	106
257,2	54,32	105
288,4	53,54	105
295,6	53,40	104
$k_1=0,106$		$k_2=0,106$

Tabelle 314.

Mit 1,03 n. CaCl₂.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
27,67	60,47	0,223
28,52	60,38	225
57,92	58,30	220
63,58	57,87	222
120,4	54,49	218
121,6	54,42	218
170,4	52,05	216
171,6	52,02	216
$k_1=0,220$		$k_2=0,220$

Tabelle 315.

Mit 2,88 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
5,09	61,32	0,747
9,32	60,20	749
21,27	57,38	741
21,93	57,23	742
44,40	52,99	734
45,37	52,86	732
51,25	51,94	729
51,75	51,95	721
$k_1=0,738$		$k_2=0,738$

Tabelle 316.

Mit 5,76 n. CaCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,27	57,21	3,83
4,50	56,94	3,84
7,95	53,73	3,70
8,38	53,33	3,72
11,87	50,67	3,68
13,30	49,64	3,69
16,92	47,64	3,61
16,93	47,66	3,61
$k_1=3,69$		$k_2=3,69$

Tabelle 317.

Mit 0,0499 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
134,5	59,57	0,0655
136,2	59,49	665
218,0	57,85	651
219,5	57,82	653
363,7	55,18	651
365,7	55,21	644
459,4	53,73	649
462,1	53,74	637
$k_1=0,0651$		$k_2=0,0650$

Tabelle 318.

Mit 0,251 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
80,45	59,80	0,1010
81,60	59,78	1003
148,7	57,63	1003
149,9	57,62	0998
257,7	54,73	985
259,3	54,65	991
296,1	53,83	973
297,5	53,78	982
$k_1=0,0992$		$k_2=0,0993$

Tabelle 319.

Mit 1,00 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
29,58	60,73	0,184
30,53	60,58	192
38,57	60,15	184
64,82	58,64	180
78,02	57,89	180
78,80	57,80	183
127,3	55,44	178
143,5	54,69	178
147,3	54,51	178
193,8	52,66	176
194,9	52,67	175
$k_1=0,180$		$k_2=0,180$

Tabelle 320.

Mit 3,01 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
11,35	60,81	0,460
13,10	60,52	461
28,95	58,24	446
32,37	57,80	444
57,15	54,79	440
58,17	54,70	438
73,73	53,18	431
74,40	53,16	429
$k_1=0,444$		$k_2=0,443$

Tabelle 321.

Mit 0,0508 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
138,3	59,72	0,0605
139,2	59,64	618
263,8	57,31	606
265,1	57,34	600
391,4	55,22	600
392,5	55,21	600
464,9	54,13	598
465,8	54,10	599
$k_1=0,0603$		$k_2=0,0603$

Tabelle 324.

Mit 3,04 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
8,35	60,76	0,642
13,28	59,66	643
26,90	57,16	614
28,00	56,93	617
50,95	53,37	608
54,53	52,86	595
69,25	51,19	593
70,32	51,00	596
$k_1=0,613$		$k_2=0,612$

Tabelle 322.

Mit 0,256 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
59,08	60,76	0,0907
90,30	59,78	906
119,8	58,90	906
242,0	55,70	897
242,4	55,73	890
310,2	54,26	878
310,9	54,24	880
$k_1=0,0896$		$k_2=0,0897$

Tabelle 325.

Mit 0,0499 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
120,8	60,26	0,0562
121,9	60,30	547
258,2	57,76	562
260,3	57,83	548
402,2	55,57	551
403,6	55,61	546
515,8	54,13	539
516,4	54,13	539
$k_1=0,0549$		$k_2=0,0550$

Tabelle 323.

Mit 1,02 n. MgCl_2 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
51,00	59,52	0,176
52,87	59,42	175
99,78	56,90	175
102,0	56,80	175
114,1	56,17	175
115,4	56,18	172
203,1	52,59	170
205,0	52,46	171
$k_1=0,174$		$k_2=0,174$

Tabelle 326.

Mit 0,251 n. MgSO_4 .

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
97,32	60,04	0,0762
98,50	60,03	742
195,6	57,67	756
198,5	57,69	742
328,9	54,83	740
330,3	54,87	732
435,4	53,25	723
436,9	53,24	720
$k_1=0,0740$		$k_2=0,0741$

Tabelle 327.

Mit 1,00 n. MgSO₄.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
81,22	59,08	0,127
82,87	58,97	128
176,6	55,56	126
178,4	55,45	127
238,6	53,65	125
239,7	53,53	126
280,3	52,50	124
281,3	52,53	124
$k_1 = 0,126$		$k_2 = 0,126$

Tabelle 328.

Mit 3,01 n. MgSO₄.

<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>
12,73	60,84	0,403
14,32	60,60	406
31,18	58,49	388
31,67	58,51	381
70,05	54,41	380
70,40	54,42	378
89,65	52,79	373
$k_1 = 0,387$		$k_2 = 0,386$

In der Tabelle (329) sind zur Illustrierung der obigen Ausführungen bei einer Anzahl Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen die Konstanten nach verschiedenen Methoden berechnet. In der ersten Spalte sind die Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden, verzeichnet, in der zweiten der Salzzusatz, in den folgenden unter k_1 das arithmetische Mittel aus den analytisch für die Anfangszeit berechneten Konstanten, unter b der graphisch unter Berücksichtigung aller gemessenen Resultate gefundene Mittelwert, unter c der Mittelwert nach Schmid berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten unter k_2 sind auf gleiche Weise wie bei k_1 errechnet, mit dem einzigen Unterschied, dass den zwei mittleren Werten bei jeder Reaktion ein doppelt so grosses Gewicht beigelegt worden ist, wie der ersten und der letzten, weil ja die mittleren Messungen viel genauer zu sein pflegen als die übrigen.

Tabelle 329.

			k_1	b	c	k_2
25°	6,00 n. NaNO ₃	(Tab. 9)	7,65	7,60	7,35	7,63
25°	0,250 n. KNO ₃	(Tab. 24)	4,41	4,41	4,37	4,40
15°	Ohne Zusätze	(Tab. 52)	1,70	1,69	1,62	1,69
15°	1,03 n. CaCl ₂	(Tab. 80)	5,50	5,48	5,34	5,50
0°	3,00 n. NaNO ₃	(Tab. 91)	0,779	0,772	0,752	0,777
0°	0,0492 n. BaCl ₂	(Tab. 105)	0,688	0,690	0,685	0,687

Die Geschwindigkeitskonstanten nach Schmid liegen häufig ausserhalb der experimentell gefundenen Konstantengrenzen und

sind bedeutend kleiner als der gewöhnliche Mittelwert. Die analytische und die graphische Berechnung ergeben mehr odér weniger gleiche Resultate, ebenso fallen die Konstanten unter k_2 mit den zuletzt erwähnten zusammen. Da die graphische Mittelwertberechnung umständlich ist, dabei etwas willkürlich sein muss, und da die Ergebnisse von den Konstanten unter k_1 und k_2 auch nicht viel abweichen, so habe ich für jeden Versuch die Mittelkonstanten nach k_1 und k_2 berechnet. Den mittleren Analysen und den daraus gefundenen Konstanten ein zweimal grösseres Gewicht beizulegen, ist gewiss wieder willkürlich, doch es sei nochmals gesagt, dass die erste und letzte Bestimmung keine solche Genauigkeit haben, wie die zweite und dritte. Bei der ersten Bestimmung ist — wie ja auch die Fehlerrechnung zeigt — der Titrierungsfehler im Vergleich mit den zwei folgenden Bestimmungen am grössten, ebenso ist der Zeitfehler bei dieser Bestimmung grösser als bei den anderen. Bei der letzten Bestimmung ist wegen des Analysierens von 20 ccm Lösung der Titrierungsfehler wieder gross, ausserdem können da verschiedene Störungen und Nebenreaktionen eintreten. Also sind alle späteren Berechnungen mit k_2 -Konstanten ausgeführt worden, die auch mit H o l m b e r g's Ergebnissen gut übereinstimmen.

Die graphische Interpolation aus H o l m b e r g's (29) Daten bei 25° C für 0,02119 m. Natriumhydroxyd und Natriumacetylglykolat ergibt für die Geschwindigkeitskonstante den Wert 3,44, während ich dafür 3,45 gefunden habe; die analytische Berechnung nach Daten desselben Autors (28) bei 25° C für 0,01813 m. Natriumhydroxyd und Natriumdibromsuccinat ergibt für die Geschwindigkeitskonstante 1,68, während der von mir gefundene Wert 1,70 beträgt.

Bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen ist die Übereinstimmung mit P r i c e's (45) Veröffentlichungen weniger gut. Laut S. 478 seiner Arbeit beträgt für die Reaktion zwischen $\frac{1}{80}$ n. $K_2S_2O_8$ und $\frac{1}{40}$ n. KJ die Geschwindigkeitskonstante, auf meine Einheiten umgerechnet, 0,290, während das Mittel aus meinen Bestimmungen 0,317 ist. P r i c e hat gezeigt, dass bei ein und derselben $K_2S_2O_8$ - und KJ-Konzentration die Versuche in Bezug auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante nicht vollständig zu reproduzieren sind. Die zu verschiedenen Zeiten gemachten Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen haben Resultate

ergeben, die um 5—6% voneinander abweichen. Derselben Erscheinung bin auch ich begegnet, nur dass die Schwankungen kleiner waren und statt 5—6% etwa 2% betragen, wie die Tabelle (330) zeigt:

Tabelle 330.

Datum der Ausführung des Versuches.		
26. 5. 27	Tabelle 148	0,320
25. 3. 28	„ 150	312
25. 4. 28	„ 149	316
2. 5. 28	„ 151	317
16. 6. 28	„ 152	318

Kiss (33) (34) (35) (36) und seine Mitarbeiter haben dieselbe Reaktion untersucht. Kiss' und Bruckner's (35) Konstanten sind etwa um 15% grösser als die von Price, bei der eben genannten Konzentration der reagierenden Stoffe. Daran soll nach diesen Autoren das Kaliumpersulfat schuld sein. Wurde von Kiss und Bruckner das Kaliumpersulfat von Schuchard benutzt, das sie aus Wasser umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen, zwischen Filtrierpapier und schliesslich im Exsikkator getrocknet hatten, so war die von ihnen gefundene Reaktionsgeschwindigkeit grösser als bei Price. Wurde von ihnen aber das Merck'sche Präparat gebraucht, so konnten sie die Price'schen Resultate reproduzieren. Dabei ist aus der Arbeit nicht zu ersehen, ob sie das Kaliumpersulfat von Merck gereinigt haben oder nicht. Diese Nichtübereinstimmungen zwingen zu einer Kontrolle der Reproduzibilität meiner Versuche.

Es scheint mir unwahrscheinlich, dass die bei meinen Versuchen benutzten Kaliumpersulfatpräparate von de Haën und Kahlbaum, die zweimal aus Wasser bei 80°C umkristallisiert waren, noch eine Verunreinigung enthalten konnten, die die Reaktion hätte beschleunigen können. Kaliumjodid dagegen kann Verunreinigungen enthalten, da ja die Verbindung schwer umzukristallisieren ist. Darum dürfte man auch erwarten, dass mit Kaliumjodidpräparaten verschiedenen Ursprunges verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Aus der Tabelle (331) ersieht man, dass die Verschiedenheit der Fabriken bei Persulfat keine Wirkung auf die Veränderung der Geschwindigkeit ausübt. Dasselbe findet man in den Tabellen

(332—334) für Kaliumjodid Kahlbaum'scher, Merck'scher und Baird-Tatlockscher Provenienz. (Der kleinere Wert für die Geschwindigkeitskonstante in den Tabellen ist durch die niedrigere Temperatur bei der Ausführung der Versuche bedingt.)

Tabelle 331.

KJ von Kahlbaum.

Persulfat de Haën.	Persulfat Kahlbaum.
$k_2=0,320$ (Tab. 148)	$k_2=0,312; 0,317; 0,318$
$k_2=0,316$ (Tab. 149)	(Tabellen 150, 151, 152)
Mittel 0,318.	Mittel 0,316.

Tabelle 332.

Persulfat Kahlbaum.
Kaliumjodid Kahlbaum „zur
Analyse“.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
28,35	59,66	0,297
30,47	59,35	311
33,30	59,08	312
63,65	56,29	307
65,80	56,12	306
70,15	55,75	307
99,37	53,56	304
102,8	53,31	304
106,6	53,09	302
123,1	52,23	293
125,8	52,05	293
130,5	51,71	295
$k_1=0,303; k_2=0,304$		

Tabelle 333.

Persulfat Kahlbaum.
Kaliumjodid Merck „pro ana-
lysi neutr.“

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
29,33	59,53	0,304
30,62	59,32	312
34,53	58,99	306
64,67	56,25	304
66,55	56,07	306
71,00	55,74	303
100,2	53,64	298
103,6	53,35	300
107,3	53,08	300
123,7	52,23	291
127,2	52,05	290
132,1	51,55	297
$k_1=0,301; k_2=0,301$		

Im Zusammenhang mit dem oben Gesagten könnte die Frage der Reproduzierbarkeit der Versuche in Salzlösungen auftauchen, wenn man zum Zusatze Salze verschiedenen Ursprungs benutzt. Diesbezügliche Versuche habe ich während der Arbeit fortwährend ausgeführt, indem ich Salze von verschiedenen chemischen Fabriken sowohl untereinander als auch mit den von mir selbst umkristallisierten verglich. Ich konnte keinen Unterschied fest-

Tabelle 334.

Persulfat Kahlbaum.

Kaliumjodid Baird-Tatlock.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k	t	$(a-x) \times 2510,0$	k
30,02	59,48	0,302	101,2	53,53	0,299
32,70	59,17	306	104,5	53,37	296
35,38	58,95	302	108,5	52,92	303
65,27	56,19	305	125,0	52,10	293
67,80	56,01	303	129,7	51,86	291
72,00	55,64	304	132,9	51,44	299

$k_1=0,300; k_2=0,301$

stellen. In der Tabelle (335) sind zwei Reihen solcher Versuche zusammengefasst, die in einem Zeitraum von einem Jahr ausgeführt wurden. In der einen Reihe benutzte ich de Haën's Persulfat und Kahlbaum'sche Salze „zur Analyse“, in der anderen Kahlbaum'sches Persulfat und de Haën'sche „garantiert reine“ Reagenzien als hinzugefügte Salze.

Tabelle 335.

Persulfat de Haën.
Salze — Kahlbaum „Zur
Analyse“.

0,250 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $k_2=0,677$ (Tabelle 206)
0,245 n. MgCl_2 $k_2=0,648$ (Tabelle 231)
0,250 n. NaNO_3 $k_2=0,543$ (Tabelle 174)

Persulfat Kahlbaum.
Salze — de Haën „garan-
tiert rein“.

0,251 n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $k_2=0,684$ (Tabelle 207)
0,256 n. MgCl_2 $k_2=0,657$ (Tabelle 232)
0,263 n. NaNO_3 $k_2=0,554$ (Tabelle 175)

In Gegenwart von Ammonsalzen wird ein Teil des ausgeschiedenen Jods durch das durch die Hydrolyse gebildete Ammoniak verbraucht. Man findet also in der Lösung eine kleinere Menge von Jod, als tatsächlich ausgeschieden worden ist (1) (42).

Zur Bestimmung der nötigen Korrektur fügte ich ein bekanntes Quantum von ca 0,01 n. Jodlösung zu der in einem Mess-

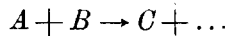
kolben befindlichen Ammonsalzlösung hinzu. Die untersuchten Lösungen waren 0,25 n., 1 n., 2,5 n. bzw. 3 n. in Bezug auf Ammonsalz. Der Messkolben stand im Thermostaten. Nach verschiedenen Zeitintervallen titrierte ich die Lösung teilweise, oder aber alles auf einmal. Die Differenz zwischen dem jetzt in Lösung befindlichen und dem hinzugefügten Jod ergibt die Korrektur. Es stellte sich heraus, dass der Jodverbrauch von der Zeit in den Grenzen von 5 bis 40 Minuten nicht abhängt. Ammonchloridlösungen zeigen bei allen Konzentrationen und Temperaturen keinen Jodverbrauch. In Ammonnitrat- und Ammonsulfatlösungen fehlte der Jodverbrauch bei 0° und 15° ebenfalls. Ausserdem ist für Ammonnitratlösungen bei 25° eine Korrektur nur in 3 n. bzw. 6 n. Lösungen nötig, und zwar beträgt sie 0,6% bzw. 1%. Für Ammonsulfatlösungen von den Konzentrationen 0,250 n., 1,00 n., 3,00 n. bzw. 6,00 n. wurden Korrekturen von der Grösse 0,8%, 1,4%, 1,4% bzw. 2% gefunden. Dabei hängt die prozentuale Korrektur nicht von dem Quantum des zugesetzten Jodes ab.

K i s s und seine Mitarbeiter haben noch gefunden, dass die Differenz der Geschwindigkeitskonstanten bei ihren Versuchen etwa 10% beträgt, wenn man die Anfangs- und Endwerte vergleicht, und zwar sind die Endwerte die kleineren. Diese Forscher haben die Konstanten für jedes Zeitintervall berechnet.

Man erhält nach K i s s die Geschwindigkeitskonstanten ohne den „Gang“, wenn man annimmt, dass das bei der Reaktion gebildete Jod einen Teil der Jodionen unter Bildung von Trijodionen bindet, und dass Trijodionen nicht reaktionsfähig sind. Auch P r i c e hat das Fallen der Zahlenwerte der Konstanten bemerkt und angenommen, dass das Trijodion nicht so energisch reagiert wie das Jodion. Bei meinen Versuchen ist das Abnehmen der Geschwindigkeitskonstanten nicht so bedeutend wie bei K i s s. Deshalb ist es, besonders wenn man die Seite 13 erwähnten Möglichkeiten, die den „Gang“ verursachen können, im Auge behält, wohl überflüssig, die Annahme von K i s s bei der Geschwindigkeitskonstantenberechnung zu verwenden. Die auf Grund der Indifferenz des Trijodions dem Persulfat gegenüber berechneten Konstanten differieren von den gewöhnlichen nur unbedeutend, und dazu ist ihre Berechnung viel umständlicher.

4. Über die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Salzlösungen.

Die von Brönsted (8) (9) verallgemeinerte Gleichung für eine zwischen Ionen verlaufende bimolekulare Reaktion



lautet:

$$h = k_R k_M C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

Hier versteht man unter h die Reaktionsgeschwindigkeit; C_A , C_B und f_A , f_B bedeuten die Konzentrationen bzw. die Aktivitätskoeffizienten (so wie sie thermodynamisch von Lewis (38) definiert worden sind) der betreffenden Stoffe, und f_{AB} bedeutet den Aktivitätskoeffizienten eines aus beiden Stoffen sich bildenden, sogenannten „kritischen Komplexes“ (Brönsted). k_R ist eine von der Reaktion, nicht aber vom Medium, und k_M eine vom Medium, nicht aber von der Reaktion abhängige Konstante. Für verdünnte Lösungen vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$h = k_{RM} C_A C_B \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

wo k_{RM} das Produkt der beiden Faktoren k_R und k_M ist. Der Faktor $\frac{f_A f_B}{f_{AB}}$ wird von Brönsted „der kinetische Aktivitätsfaktor“ genannt.

Brönsted hat seine Gleichung durch experimentelles Material zu bestätigen versucht, wobei er nur die Veränderungen der Aktivitätskoeffizienten in Betracht gezogen hat, mit anderen Worten, er hat angenommen, dass k_M unveränderlich und die spezifische Wirkung der Salze ganz unbedeutend ist.

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Ionen können wir prinzipiell den experimentellen oder den theoretischen Weg wählen. Die experimentelle Bestimmung ist mit Potentialmessungen verbunden, und zwar mit solchen, die eine Flüssigkeitspotentialdifferenz enthalten. Da die letztere unbestimmt ist, so ist es unmöglich, den Aktivitätskoeffizienten experimentell unmittelbar genau zu messen. Theoretisch dagegen könnten dafür drei Methoden in Betracht kommen: die von Debye-Hückel (16),

die L e w i s - R a n d a l l'sche (38) „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen“ und das B r ö n s t e d'sche (10) „Prinzip der spezifischen Ionenwirkung“.

Nach D e b y e - H ü c k e l haben wir für verdünnte Elektrolytlösungen

$$-\log f_A = 0,501 z_A^2 \sqrt{\mu} \frac{1}{1 + 0,328 \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}}$$

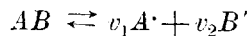
wobei f_A der Aktivitätskoeffizient eines Ions A , z_A die Ladung desselben Ions, μ die gesamte Ionenstärke der Lösung, und a der Ionendurchmesser ist.

Das Gesetz ist als ein Grenzgesetz anzusehen, und es erlangt unbeschränkte Gültigkeit im Falle unendlich verdünnter Lösungen. Seine Anwendbarkeitsgrenzen für endliche Konzentrationen sollen die Experimente bestimmen.

Es steht nicht besser mit der L e w i s - R a n d a l l'schen Hypothese, die ebenfalls als eine Grenzhypothese anzusehen ist, und die lautet: „in einer verdünnten Lösung hängt der Aktivitätskoeffizient eines jeden Ions nur von der Gesamtionenstärke der Lösung ab“. Setzt man dazu den Aktivitätskoeffizienten irgendeines Ions fest, so kann man mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung

$$f_{AB}^v = f_A^{v_1} f_B^{v_2}$$

wo



und

$$v = v_1 + v_2$$

aus dem Aktivitätskoeffizienten eines Salzes denjenigen der einzelnen Ionen bestimmen.

Bei der Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen wird der Ausdruck des kinetischen Aktivitätsfaktors

$$F = \frac{f_{OH'} \times f_{acetylglyl'}}{f_{OH' + acetylglyl'}}$$

sein. Nach der D e b y e - H ü c k e l'schen Theorie erhalten wir für $\log F$

$$\log F = 2,0,501 \sqrt{\mu} \frac{1}{1 + 0,328 \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}}$$

und hieraus, wenn wir für alle beteiligten Ionen den gleichen Durchmesser $a = 3,76 \cdot 10^{-8}$ annehmen,

Tabelle 336.

μ	F
0,0424	1,46
0,0924	1,66
0,1174	1,74

Die Grösse μ ist gleich 0,0424, wenn die reagierenden Stoffe je 0,02119 m. sind und Zusätze fehlen; gleich 0,0924, wenn die Reaktion in 0,05 n. Lösung eines ein-einwertigen Salzes verläuft; und gleich 0,1174, wenn das Salz zwei-einwertig oder ein-zweiwertig und die Lösung 0,05 n. in Bezug auf Salz ist.

Aus den Lewis-Randall'schen Angaben erhalten wir, für die zwei ersten μ -Werte interpolierend und den letzten Wert extrapolierend

Tabelle 337.

μ	F
0,0424	1,67
0,0924	1,88
0,1174	1,97

wenn wir den Aktivitätskoeffizienten des Acetylglykolations gleich dem Aktivitätskoeffizienten von ClO_3' , JO_3' , BrO_3' , und den Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes gleich demjenigen des Sulfations setzen.

In der zitierten Brönsted'schen Arbeit befinden sich auch Mittelwerte der Aktivitätskoeffizienten, die aber von den Lewis-Randall'schen abweichen. Der Aktivitätskoeffizient eines Ions hängt nach Brönsted in erster Linie von seiner Wertigkeit und der Äquivalentkonzentration der als Lösungsmittel dienenden Salzlösung ab. Ist das Ion mehrwertig, so zeigt sich ferner der elektrische Typus des Lösungsmittels als von Bedeutung, da der Aktivitätskoeffizient viel kleiner ist, wenn das Lösungsmittel mehrwertige Ionen von entgegengesetztem Zeichen enthält. Die für Aktivitätskoeffizienten von Brönsted gegebenen Werte gelten für den Fall, wenn in der Lösung entgegengesetzt geladene Ionen von nur einer Wertigkeit auftreten. Da bei meinen Versuchen diese Voraussetzung nur dann erfüllt war, wenn das Kation des

hinzugefügten Salzes einwertig war, sind die nach Brönsted'schen Aktivitätskoeffizienten berechneten Werte des kinetischen Aktivitätsfaktors für zweiwertige Kationen enthaltende Salze nur dann gültig, wenn in der Lösung statt der zum Teil einwertigen (von Natriumhydroxyd, Kaliumpersulfat und Kaliumjodid stammenden) Kationen lauter zweiwertige vorhanden sind.

Aus der Brönsted'schen Arbeit finden wir

Tabelle 338.

c	F_{Me}	$F_{Me'}$
0,0424	0,99	1,41
0,0924	1,12	1,68

c ist die Äquivalentkonzentration der Lösung, F_{Me} der kinetische Aktivitätsfaktor in einer Salzlösung, die einwertige Kationen enthält, und $F_{Me'}$ derselbe Faktor in einer Salzlösung, wo zweiwertige Kationen vorhanden sind.

In der Tabelle (339) findet man die experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten in 0,0500 n. Salzlösung und daneben für dieselbe Salzkonzentration die nach Debye-Hückel,

Tabelle 339.

Hinzugefügtes Salz	Geschwindigkeitskonstante				
	gefunden in 0,05 n. Lösung	berechnet nach			gefunden in 0,25 n. Lösung
		Debye-Hückel	Lewis-Randall	Brönsted	
NaNO ₃	3,85	3,92	3,88	3,90	4,52
NaClO ₃	3,75	3,92	3,88	3,90	4,45
Na ₂ SO ₄	3,83	4,11	4,07	3,90	4,52
KCl	3,85	3,92	3,88	3,90	4,46
KNO ₃	3,76	3,92	3,88	3,90	4,40
K ₂ SO ₄	3,85	4,11	4,07	3,90	4,62
LiCl	3,92	3,92	3,88	3,90	4,62
Li ₂ SO ₄	3,93	4,11	4,07	3,90	4,73
BaCl ₂	4,80	4,11	4,07	5,85	6,19
Ba(NO ₃) ₂	4,58	4,11	4,07	5,85	5,65
SrCl ₂	4,89	4,11	4,07	5,85	6,35
Ca(NO ₃) ₂	6,29	4,11	4,07	5,85	9,15

Lewis-Randall und Brönsted berechneten Werte, denen der ohne Salzzusätze ermittelte Wert 3,45 zur Grundlage dient. In der letzten Spalte derselben Tabelle finden sich die experimentellen Werte für die Geschwindigkeitskonstante in 0,250 n. Salzlösung.

Sowohl nach Debye-Hückel als nach Lewis-Randall müssten die Geschwindigkeitskonstanten in allen 0,05 n. ein-einwertigen Salzlösungen keine Unterschiede zeigen. Ebenso müsste man in ein-zweiwertigen oder zwei-einwertigen Salzlösungen untereinander gleiche Geschwindigkeitskonstanten erhalten, die im allgemeinen grösser wären als die entsprechenden Konstanten einer ein-einwertigen Lösung von derselben Äquivalentkonzentration. Man sieht wirklich, dass die Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von NaNO_3 -, NaClO_3 -, KCl -, KNO_3 - und LiCl -Zusätzen untereinander gleich sind und mit den auf Grund Debye-Hückel'scher, Lewis-Randall'scher bzw. Brönsted'scher Aktivitätskoeffizienten berechneten gut übereinstimmen. Die Sulfate entsprechen der Regel nicht — die Geschwindigkeitskonstante ist kleiner als die Theorie es verlangt.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei zweiwertigen Metallsalzen sind dagegen erstens grösser, als nach Debye-Hückel bzw. Lewis-Randall zu erwarten wäre, und zweitens hängen sie stark vom Kation ab — sie steigen nämlich beim Übergang von Barium zu Strontium und Kalzium. Statt des berechneten Wertes 4,11 bzw. 4,07 findet man entsprechend 4,80, 4,89, 6,29, oder statt 19,1% bzw. 18,0% Erhöhung eine von 39,1, 41,7 bzw. 82,3%. Dabei darf man auch den Einfluss der Anionen nicht übergehen — bei Barium- und Kalziumnitratlösungen ist die Geschwindigkeit kleiner als bei Chloridlösungen (siehe auch Tabelle 340).

Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit den nach Brönsted'schen Aktivitätskoeffizienten berechneten kinetischen Aktivitätsfaktoren und den daraus folgerichtig erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, so findet man eine bessere Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten. Nach Brönsted soll überhaupt kein Unterschied bestehen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Lösungen, die Salze der Typen $\text{e} \cdot \text{SO}_4$ enthalten, was ja auch die Messungen bei $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Li}_2)\text{SO}_4$ und Chlorid- bzw. Nitrat-Lösungen ergeben haben. Weiter ergibt sich nach Angaben Brönsted's für die

Geschwindigkeitskonstante einer zweiwertige Kationen enthaltenden Salzlösung, bei $c=0,0924$, der Wert 5,85, gegenüber dem Debye-Hückel'schen bzw. Lewis-Randall'schen Wert 4,11 bzw. 4,07. Dabei gilt der Brönsted'sche Wert 5,85 für den Fall, wenn die Lösung nur zweiwertige Kationen enthält, wobei $C_{Ba^{2+}}$ bzw. $C_{Sr^{2+}}$ oder $C_{Ca^{2+}}$ gleich 0,0924 äq/Lit. ist. Die von mir gefundenen Konstanten 4,80, 4,89, 6,29 sind bei einer Reaktion gemessen, die in einer Lösung verläuft, wo $C_{Ba^{2+}}$, $C_{Sr^{2+}}$, $C_{Ca^{2+}} = 0,0500$ äq/Lit. und $C_{Na^{+}} = 0,0424$ ist. Wenn diese Lösung keine Na-Ionen, sondern nur solche von Ba, Sr und Ca enthielte, wären die Konstanten also grösser. Aller Wahrscheinlichkeit nach steigen sie aber bei Barium- und Strontiumsalzen nicht bis 5,85, wogegen sie bei Kalziumsalzen beinahe den Wert 7,0 erreichen. Man sieht, dass die Übereinstimmung mit dem Brönsted'schen Wert 5,85 doch besser ist als diejenige mit dem Lewis-Randall'schen und dem Debye-Hückel'schen 4,07 bzw. 4,11.

In Tabelle (340) findet man die experimentellen, bei 15,0° und 0,0° bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. Wie ein Vergleich mit den für 25,0° gegebenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, bleiben die Verhältnisse beim Übergang von einem Salz zu einem anderen bei diesen Temperaturen wie bei 25,0° bestehen.

Tabelle 340.

Hinzugefügtes Salz	Temperatur 15,0°		Temperatur 0,0°	
	0,05 n.	0,25 n.	0,05 n.	0,25 n.
NaNO ₃	1,87	2,13	0,561	0,650
NaClO ₃	1,85	2,16	0,559	0,647
KCl	1,85	2,17	0,566	0,648
LiNO ₃	1,89	2,21	0,560	0,664
BaCl ₂	2,30	2,85	0,690	0,853
SrCl ₂	2,33	2,94	0,694	0,857
CaCl ₂	2,83	4,16	0,803	1,15
Ca(NO ₃) ₂	2,80	4,06	0,796	1,12

Bei den Reaktionen zwischen Dibromsuccinat- und Hydroxylionen bzw. Persulfat- und Jodionen befindet sich im Nenner des Brönsted'schen kinetischen Aktivitätsfaktors der Aktivitätskoeffizient eines dreiwertigen Ions. Es ist bewiesen (11)

(37), dass die aus der Debye-Hückel'schen Theorie abgeleitete Gleichung als Grenzgesetz für die Aktivitätskoeffizienten solcher (dreiwertiger) Ionen gültig ist, diese Gültigkeit aber bei viel niedrigeren μ -Werten sich zu verlieren beginnt, als bei zweiwertigen oder gar einwertigen Ionen. Deshalb muss man damit rechnen, dass die mit Hilfe der Debye-Hückel'schen Gleichung berechneten kinetischen Aktivitätsfaktoren ziemlich unsicher sind, und dass sie von den tatsächlichen Verhältnissen nur ein grobes Bild geben können.

So berechnet man für die Reaktionen zwischen Dibromsuccinat- und Hydroxyionen und Persulfat- und Jodionen:

Tabelle 341.

Dibromsuccinat- + Hydroxyionen.			Persulfat- + Jodionen.		
	μ	F		μ	F
(Ohne Zusätze)	0,0725	2,54	(Ohne Zusätze)	0,0439	2,16
(0,05 n. Me·S')	0,1225	3,09	(0,05 n. Me·S')	0,0939	2,79
(0,05 n. Me ₂ S'' oder Me ^{··} S' ₂)	0,1475	3,33	(0,05 n. Me ₂ S'' oder Me ^{··} S' ₂)	0,1189	3,05
			(0,05 n. Me ^{··} S''')	0,1439	3,29

Indem wir nach Lewis-Randall für ein dreiwertiges Ion die entsprechenden Werte des La^{···} und Fe(CN)₆^{'''} nehmen und dann inter- und extrapolieren, finden wir

Tabelle 342.

μ	F
0,0439	1,05
0,0725	1,05
0,0939	0,98
0,1189	0,99
0,1225	1,01
0,1439	0,93
0,1475	0,97

Man sieht, dass die nach Lewis-Randall berechneten kinetischen Aktivitätsfaktoren beinahe keine Veränderung zeigen. Die Bedeutung der Salzkonzentration muss demnach für die Geschwindigkeitskonstanten auch gleich Null sein — was aber tatsächlich nicht der Fall ist. Die Angaben über Aktivitätskoeffizienten dreiwertiger Ionen, die bei Lewis-Randall zu finden sind,

scheinen zu gross zu sein. Aus den Brönsted'schen Zahlen findet man für die kinetischen Aktivitätsfaktoren der mich interessierenden Konzentrationen die Werte

Tabelle 343.

c	F_{Me}	$F_{Me'}$
0,0375	2,10	3,12
0,0544	2,29	3,80
0,0875	2,51	4,89
0,1044	2,67	5,07

Alle hier berechneten kinetischen Aktivitätsfaktoren sind noch bedeutend ungenauer als diejenigen für Reaktionen zwischen einwertigen Ionen. Wie schon erwähnt, ist dies durch das Vorkommen des Aktivitätskoeffizienten eines dreiwertigen Ions in dem Faktor bedingt. Je grösser die Ladung einer Ionenart, um so stärker und bei um so niedrigeren Konzentrationen offenbaren sich die Eigenheiten der Ionen. Diese Eigenheiten können so stark hervortreten, dass man auf Grund von Analogien nichts mehr über den zu erwartenden Wert des Aktivitätskoeffizienten aussagen darf. Natürlich verliert dadurch der Brönsted'sche kinetische Aktivitätsfaktor, als eine ausserhalb der experimentellen Tatsachen stehende Grösse, seine Bedeutung.

Tabelle 344.

Hinzugefügtes Salz	Geschwindigkeitskonstante			
	gefunden in 0,05 n. Salz- lösung	berechnet		gefunden in 0,25 n. Salz- lösung
		nach Debye- Hückel	nach Brönsted	
NaNO ₃	2,09	2,07	1,98	3,00
NaClO ₃	—	2,07	1,98	3,04
LiNO ₃	2,33	2,07	1,98	3,73
KNO ₃	—	2,07	1,98	3,10
BaCl ₂	4,83	2,23	3,76	9,66
SrCl ₂	5,28	2,23	3,76	10,4
Ca(NO ₃) ₂	9,61	2,23	3,76	16,8

In der Tabelle (344) sind die gefundenen und die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen Dibromsuccinat- und Hydroxyionen wiedergegeben. Daraus ist

zu ersehen, dass bei 0,05 n. NaNO_3 -, NaClO_3 - und KNO_3 -Lösungen die Geschwindigkeitskonstante um 23% wächst, bei der LiNO_3 -Lösung dagegen um 37%. Für 0,05 n. NaClO_3 - und KNO_3 -Lösungen habe ich zwar die Geschwindigkeitskonstanten nicht gemessen, wohl aber kann man nach den Resultaten bei 0,25 n. Salzlösungen, zum Teil auch nach *H o l m b e r g*'s Messungen, mit völliger Gewissheit darauf schliessen, dass die genannten Konstanten den entsprechenden bei der NaNO_3 -Lösung gleich sind. Bei allen erwähnten Salzlösungen muss man mit *D e b y e - H ü c k e l*'schen sowie *B r ö n s t e d*'schen Aktivitätskoeffizienten gleiche Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Dabei muss nach *B r ö n s t e d* mit 17% Erhöhung und nach *D e b y e - H ü c k e l* mit 22% Erhöhung der Konstanten bei 0,05 n. ein-einwertigem Salzzusatz gerechnet werden. Barium-, Strontium- und Kalziumsalze müssten wiederum in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstante eine Gruppe bilden, in der der Konstantenwert grösser ist als bei einer ein-einwertigen Salzlösung, und in der die Unterschiede der einzelnen Konstanten klein sind. Die Geschwindigkeitskonstante steigt aber in dieser Reihenfolge der erwähnten Kationen von 4,83 über 5,28 bis 9,61. Nach *D e b y e - H ü c k e l* muss der Wert der Geschwindigkeitskonstante ungefähr 2,23 betragen, nach *B r ö n s t e d* soll er ebenfalls kleiner sein als 3,76, weil dieser Wert ja die Voraussetzung enthält, dass in der Lösung nur zweiwertige Kationen vorhanden seien, was aber bei meinen Versuchen nie der Fall war.

Auffallend ist die Wirkung der Kalziumionen: 0,05 n. Zusatz beschleunigt die Reaktion schon so stark, dass die Geschwindigkeitskonstante von 1,70 auf 9,61 steigt. Der Zuwachs beträgt 465%.

Bei 0,25 n. Lösungen bleiben die Verhältnisse die gleichen.

Am besten ist die Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen untersucht. Grösstenteils deshalb, weil hierbei die Anwendungsmöglichkeit von Salzen bedeutend grösser ist als bei solchen Reaktionen, an denen auch Hydroxylionen teilnehmen. Für die genannte Reaktion findet man in der Tabelle (345) neben den in 0,05 n. Salzlösung bei 25,0° ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auch die entsprechenden nach *D e b y e - H ü c k e l* bzw. *B r ö n s t e d* berechneten Werte. In der folgenden Tabelle (346) sind die Geschwindigkeitskonstanten für dieselbe Reaktion bei 15,0° und 0,0° wiedergegeben.

Tabelle 345.

Hinzugefügtes Salz	Geschwindigkeitskonstanten				
	gefunden in 0,05 n. Salz- lösung	berechnet		gefunden in 0,10 n. Salz- lösung	gefunden in 0,25 n. Salz- lösung
		nach Debye- Hückel	nach Brönsted		
KCl	0,459	0,409	0,379	0,571	0,891
KNO ₃	0,446	0,409	0,379	0,561	0,823
K ₂ SO ₄	0,430	0,448	0,379	0,522	0,775
NaCl	0,374	0,409	0,379	—	0,568
NaNO ₃	0,363	0,409	0,379	—	0,543
NaClO ₃	0,368	0,409	0,379	—	0,559
Na ₂ SO ₄	0,357	0,448	0,379	—	0,516
LiCl	0,353	0,409	0,379	—	0,496
Li ₂ SO ₄	0,349	0,448	0,379	—	0,469
NH ₄ Cl	0,417	0,409	0,379	—	0,767
NH ₄ NO ₃	0,413	0,409	0,379	—	0,738
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,400	0,448	0,379	—	0,680
BaCl ₂	0,682	0,448	0,738	—	1,27
SrCl ₂	0,533	0,448	0,738	—	0,903
CaCl ₂	0,485	0,448	0,738	—	0,774
Ca(NO ₃) ₂	0,484	0,448	0,738	—	0,750
MgCl ₂	0,433	0,448	0,738	—	0,652
MgSO ₄	0,403	0,483	0,738	—	0,557

Der Vergleich von Anionen ein und desselben Metalles (ein- oder zweiwertig) zeigt nach experimentellen Daten bei 25,0° eine unterschiedliche Wirkung von Chlorid, Nitrat und Sulfat. Es hat nämlich die Geschwindigkeitskonstante den kleinsten Wert bei einer Sulfatlösung, einen höheren bei Nitrat- und den höchsten bei Chloridlösung. Die Gesetzmässigkeit von 0,05 n. Lösungen findet man auch bei 0,25 n. Lösungen und niedrigeren Temperaturen wieder. Dagegen müsste nach Debye-Hückel, wie aus Tabelle (345) zu ersehen, die Geschwindigkeitskonstante in der Sulfatlösung bedeutend grösser sein als in Nitrat- oder Chloridlösung desselben Kations, während nach Brönsted kein Unterschied zwischen Sulfationen und anderen Anionen besteht.

Tabelle 346.

Hinzugefügtes Salz	Geschwindigkeitskonstante			
	Temperatur 15,0°		Temperatur 0,0°	
	in 0,05 n. Salzlösung	in 0,25 n. Salzlösung	in 0,05 n. Salzlösung	in 0,05 n. Salzlösung
KCl	0,221	0,434	0,0674	0,136
NaNO ₃	0,179	0,265	0,0524	0,0758
NaClO ₃	—	—	0,0520	0,0765
LiNO ₃	—	—	0,0493	—
Li ₂ SO ₄	0,164	0,218	0,0483	0,0622
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,197	0,332	0,0582	0,0980
BaCl ₂	0,325	0,606	0,101	0,195
SrCl ₂	0,252	0,424	0,0739	0,125
CaCl ₂	0,228	0,361	0,0662	0,105
Ca(NO ₃) ₂	—	—	0,0650	0,0991
MgCl ₂	—	—	0,0600	0,0890
MgSO ₄	0,191	0,260	0,0550	0,0740

Die spezifische Wirkung von Kationen, mit der wir schon bei früher erörterten Reaktionen bekannt geworden sind, ist auch bei dieser Reaktion ziemlich stark, obgleich man diese Tatsache weder nach Brönsted noch nach Debye-Hückel erwarten könnte.

In 0,05 n. und 0,25 n. Lösungen und bei allen Temperaturen haben Li-Ionen die geringste steigernde Wirkung auf die Geschwindigkeitskonstante. Sie werden von Natriumionen, diese wiederum von Ammoniumionen überholt; Kaliumionen schliesslich haben von den einwertigen Kationen die grösste beschleunigende Wirkung. Der diesbezügliche Unterschied von Kationen ist keineswegs geringfügig zu nennen, denn 0,05 n. Lithiumchloridzusatz z. B. vergrössert die Geschwindigkeitskonstante um 11,4%, während der entsprechende KCl-Zusatz eine Steigerung von 44,8% verursacht. Bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen haben Lithiumionen also eine schwächere Wirkung, während sie bei der Reaktion zwischen Acetylglykolationen und Hydroxylionen mit Natrium- und Kaliumionen auf ziemlich gleicher Stufe standen, und bei der Reaktion zwischen Dibromsuccinat- und Hydroxylionen schliesslich, eine grössere Wirkung als K⁺ und Na⁺ hatten.

Durch Kalium- und Ammoniumionen wird ein grösserer Wert der Geschwindigkeitskonstante erzielt als nach Brönsted berechnet wird, während sie bei Lithium- und Natriumsalzen mit dem Brönsted'schen Werte ungefähr übereinstimmt. Dagegen haben von den ein-einwertigen Salzen in Wirklichkeit nur die Ammoniumsalze die nach Debye-Hückel berechnete Wirkung, während sie bei Kaliumsalzen grösser und bei Natrium- bzw. Lithiumsalzen kleiner ist.

Barium-, Strontium- und Kalziumionen wirken auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion wiederum anders. Bei den vorigen zwei Reaktionen stieg der Wirkungsgrad der genannten Ionen in der gegebenen Reihenfolge, während bei dieser Reaktion gerade das Gegenteil eintritt — die Wirkung fällt in derselben Reihenfolge. Kalziumchlorid hat bei 0,05 n. Lösung bei 25,00° und 15,00° eine nur wenig grössere Wirkung als Kaliumchlorid, aber schon bei 0,00°, oder in 0,25 n. Lösungen bei allen Temperaturen, wirkt Kaliumchlorid stärker. Ebenso verhält sich die Sache bei Strontiumchlorid — die Wirkung bei 0,25 n. Lösungen und den Temperaturen von 15,00° und 0,00° ist schwächer als bei Kaliumchlorid.

Nach Brönsted sowohl als nach Debye-Hückel müsste zwischen den Lösungen ein bedeutender Unterschied bestehen, je nachdem sie ein- oder zweiwertige Kationen enthalten. Der von Debye-Hückel geforderte Wert 0,448 für die Geschwindigkeitskonstante wird nur bei Magnesiumchloridlösung nicht erhalten, und den Brönsted'schen Wert 0,738 erreicht man eventuell nur bei Bariumchloridlösung, wenn man sich die Voraussetzungen vergegenwärtigt, unter denen die Geschwindigkeitskonstante berechnet wurde.

Der grosse Unterschied zwischen Barium und Kalzium in 0,05 n. Lösungen — bei Bariumchlorid Steigerung der Konstanten um 115%, bei Kalziumchlorid um 53,0% — gehört zur spezifischen Wirkung der betreffenden Salze.

Nach Brönsted gehören Magnesiumchlorid wie Magnesiumsulfat zur Gruppe der Ba-, Sr-, Ca-Salze, während nach Debye-Hückel nur Magnesiumchlorid dazu gerechnet wird, weil Magnesiumsulfat eine stärkere Wirkung haben soll. Die experimentellen Ergebnisse aber stellen erstens für Magnesiumsulfat eine bedeutend geringere Wirkung fest als für Magnesiumchlorid, und zweitens stellen sie Magnesiumchlorid in der Wirkung sogar hinter Kalziumchlorid zurück. In dieser Hinsicht übertrifft

das Magnesiumchlorid das Ammoniumchlorid nur um ein wenig bei 0,05 n. Lösung und 25,0°, während bei einer 0,25 n. Lösung beide Salze sich umgekehrt verhalten. Ganz analog hat Magnesiumsulfat bei 0,05 n. Lösung und 25,0° denselben Wirkungsgrad wie Ammonsulfat, während bei anderen Temperaturen und 0,25 n. Lösungen das Ammonsulfat stärker ist.

Bei dieser Reaktion sieht man die spezifischen Ionenwirkungen stark hervortreten. Auch die Änderungen der Temperatur und der Konzentrationen bleiben nicht, wie bei den ersten Reaktionen, belanglos für die Veränderungen der gegenseitigen Verhältnisse der Ionen in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Auf Grund der von mir erhaltenen Resultate kann man zusammenfassend sagen, dass es mit Hilfe der Brönste d'schen Theorie möglich ist die qualitative Wirkung von Neutralsalzen vorauszusagen. Die quantitative Übereinstimmung der Theorie mit den Tatsachen lässt aber viel zu wünschen übrig, besonders dann, wenn bei den Versuchen die in der Lösung vorhandenen, aber an der Reaktion nicht teilnehmenden Ionengattungen variiert werden. Bessere Resultate ergeben sich beim Vergleichen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung der gesamten Ionenstärke der Lösung, wenn nur die Konzentrationen, nicht die Neutralsalze selbst verändert werden.

5. Über die Reaktionsgeschwindigkeit in konzentrierten Salzlösungen.

Als konzentrierte Lösungen bezeichne ich die von mir gemessenen Lösungen von 0,25 n. an. Eine solche Grenze zwischen verdünnten und konzentrierten Lösungen ist durch die Anwendbarkeitsgrenzen der Brönste d'schen Theorie bedingt. Bei 0,25 n. Salzlösungen hat man mindestens mit einer ca 0,3 n. Gesamtionenkonzentration zu rechnen, weil die Ionenkonzentration der reagierenden Stoffe in Summa ungefähr 0,05 n. beträgt. Bei solchen Lösungen (0,3 n.) sind die individuellen Unterschiede der Ionenaktivitätskoeffizienten ziemlich gross. Und gerade wegen der Unbestimmbarkeit des kinetischen Aktivitätsfaktors einer-

seits und wegen der Ungültigkeit der Brönsted'schen Annahmen für konzentrierte Lösungen andererseits ist hier diese Teilung vorgenommen worden.

Bei 0,25 n. Salzlösung kann das Vorhandensein von zwei Kationengattungen in der Lösung störend wirken. Das Natrium- und das Kaliumion stammen aus den reagierenden Stoffen, das andere Kation aus dem hinzugesetzten Salz. Aber schon in 1 n. Lösung ist das Kation des hinzugefügten Salzes in grossem Überschuss vorhanden, und man kann praktisch die Lösung so betrachten, als wenn sie nur eine einzige Art von Kationen enthielte.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der hinzugefügten Neutralsalzmenge bei höheren Konzentrationen der Salzlösungen ist nur von Timofejew, Muchin und Gurwitsch (52), in letzter Zeit auch von Kiss und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Die erstgenannten Autoren haben hauptsächlich die Wirkung des Natriumchlorids auf die Reaktion zwischen Ferri- und Stannoionen beobachtet. Sie arbeiten mit Lösungen, die in Bezug auf Natriumchlorid bis 2,5 n. waren. Dabei wurde auch die Wirkung der Temperatur nicht ausser Acht gelassen. Sie haben gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Natriumchloridkonzentration ebenfalls stets stieg, und die Reaktionsordnung von der dritten zur zweiten überging. Die Reaktion zwischen Perfulfat- und Jodionen haben Kiss und Bruckner (35) sowie Kiss und Bossányi (36) zum Objekt ihrer Untersuchungen gemacht. Die Versuche haben sie nur bei 25° ausgeführt und dabei auch einige von mir benutzte Neutralsalze gebraucht. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die sich in den Arbeiten dieser Autoren finden, stimmen aber miteinander nicht überein, ganz abgesehen davon, dass die Absolutwerte der Konstanten in beiden Arbeiten verschieden sind.

In den folgenden Tabellen (347 bis 353) sind die Ergebnisse meiner Messungen, beginnend mit Lösungen mit 0,25 n. Salzzusatz, übersichtlich angeordnet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind, wenn nötig, für die in den Tabellen angegebenen Konzentrationen graphisch inter- oder extrapoliert. Die extrapolierten Werte sind in Klammern eingeschlossen.

Tabelle 347.

Acetylglykolat- + Hydroxylionen.

Temperatur 25,00.

Salz	0,250 n.	0,750 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	6,00 n.
NaNO ₃	4,52	—	5,17	—	5,78	7,63
NaClO ₃	4,45	—	5,29	—	6,17	8,10
Na ₂ SO ₄	4,52	—	5,89	—	9,53	—
KCl	4,46	—	5,46	—	6,67	—
KNO ₃	4,40	—	4,98	—	—	—
K ₂ SO ₄	4,62	—	5,93	—	—	—
LiCl	4,62	—	5,30	—	—	—
LiNO ₃	—	—	5,24	—	—	—
Li ₂ SO ₄	4,73	—	6,32	—	—	—
BaCl ₂	6,19	—	7,34	(9,58)	—	—
Ba(NO ₃) ₂	5,65	6,33	—	—	—	—
SrCl ₂	6,35	—	7,68	—	(11,1)	—
Ca(NO ₃) ₂	9,15	—	11,6	—	15,4	—

Tabelle 348.

Acetylglykolat- + Hydroxylionen.

Temperatur 15,00.

Salz	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	6,00 n.
NaNO ₃	2,13	2,43	—	2,76	3,54
NaClO ₃	2,16	2,52	—	2,90	3,68
KCl	2,17	2,55	—	3,10	—
LiNO ₃	2,21	2,45	—	—	—
BaCl ₂	2,85	3,37	4,25	—	—
SrCl ₂	2,94	3,49	—	(4,81)	—
CaCl ₂	4,16	5,45	—	7,87	(13,6)
Ca(NO ₃) ₂	4,06	5,18	—	6,75	—

Tabelle 349.

Acetylglykolat- + Hydroxylionen.

Temperatur 0,00.

Salz	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
NaNO ₃	0,650	0,705	—	0,777	—	0,990
NaClO ₃	0,647	0,732	—	0,823	0,933	—

Salz	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
KCl	0,648	0,736	—	0,846	—	—
LiNO ₃	0,664	0,720	—	—	—	—
BaCl ₂	0,835	0,940	1,13	—	—	—
SrCl ₂	0,857	0,970	—	(1,22)	—	—
CaCl ₂	1,15	1,50	—	2,16	—	(4,09)
Ca(NO ₃) ₂	1,12	1,40	—	1,80	—	—

Tabelle 350.

Dibromsuccinat- + Hydroxyllionen.

Temperatur 25,0°.

Salz	0,250 n.	1,00 n.	2,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	4,00 n.	6,00 n.
NaNO ₃	3,00	5,10	7,40	—	—	12,5	18,7
Na ₂ SO ₄	—	5,00	—	—	12,1	—	—
NaClO ₃	3,04	5,27	—	—	10,6	—	—
LiNO ₃	3,73	6,91	—	—	—	—	—
KNO ₃	3,10	5,37	—	9,33	—	—	—
BaCl ₂	9,66	19,4	—	—	—	—	—
SrCl ₂	10,4	18,5	—	—	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂	16,8	—	—	—	—	—	—

Tabelle 351.

Persulfat- + Jodionen.

Temperatur 25,0°.

Salz	0,250 n.	0,500 n.	1,00 n.	2,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	4,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
KCl	0,891	—	2,22	—	—	6,77	—	—	—
KNO ₃	0,823	1,17	1,74	2,68	—	—	—	—	—
K ₂ SO ₄	0,775	—	1,77	—	—	—	—	—	—
NaCl	0,568	—	1,20	—	—	3,78	—	9,00	—
NaNO ₃	0,543	—	1,04	—	—	2,34	—	—	4,63
NaClO ₃	0,559	—	1,10	—	—	2,58	—	—	4,91
Na ₂ SO ₄	0,516	—	0,990	—	—	2,79	—	—	—
LiCl	0,496	—	0,978	—	—	—	—	—	—
Li ₂ SO ₄	0,469	—	0,848	—	—	2,53	—	—	—
NH ₄ Cl	0,767	—	1,86	—	—	5,75	—	12,0	—
NH ₄ NO ₃	0,738	—	1,62	—	—	3,87	—	—	7,61
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,677	—	1,46	—	—	4,19	—	—	13,9
BaCl ₂	1,27	—	2,75	—	7,38	—	—	—	—
SrCl ₂	0,903	—	1,90	—	—	6,61	—	—	30,0
CaCl ₂	0,774	—	1,57	—	—	5,66	—	—	27,8
Ca(NO ₃) ₂	0,750	—	1,39	—	—	3,51	—	—	9,49
MgCl ₂	0,652	—	1,24	2,39	—	4,26	7,75	—	(23,6)
MgSO ₄	0,557	—	0,951	—	—	2,74	—	7,90	—

Tabelle 352.

Persulfat- + Jodionen.

Temperatur 15,0°.

Salz	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	6,00 n.
KCl	0,434	1,10	—	3,26	—
NaNO ₃	0,265	0,501	—	1,10	2,10
Li ₂ SO ₄	0,218	0,399	—	1,19	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,332	0,725	—	2,08	7,22
BaCl ₂	0,606	1,34	3,51	—	—
SrCl ₂	0,424	0,890	—	(3,12)	—
CaCl ₂	0,361	0,740	—	2,60	(13,4)
MgSO ₄	0,260	0,451	—	1,31	—

Tabelle 353.

Persulfat- + Jodionen.

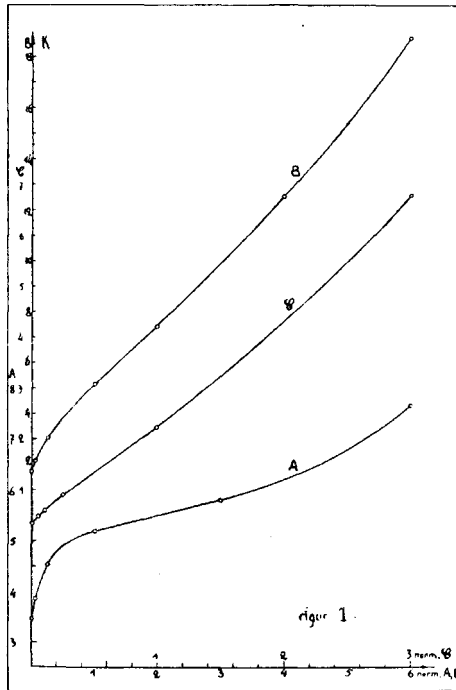
Temperatur 0,0°.

Salz	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
KCl	0,136	0,347	—	0,989	—	—
NaNO ₃	0,0758	0,141	—	0,312	—	5,95
NaClO ₃	0,0765	0,143	—	0,313	0,464	—
Li ₂ SO ₄	0,0622	0,112	—	0,356	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,0980	0,216	—	0,640	—	2,22
BaCl ₂	0,195	0,418	1,09	—	—	—
SrCl ₂	0,125	0,265	—	(0,943)	—	—
CaCl ₂	0,105	0,216	—	0,775	—	(3,90)
Ca(NO ₃) ₂	0,0991	0,180	—	0,442	—	—
MgCl ₂	0,0890	0,172	—	0,603	—	—
MgSO ₄	0,0740	0,126	—	0,385	—	—

Ein Blick auf die Tabellen lehrt uns, dass bei allen Reaktionen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit wachsender Neutralsalzkonzentration steigen. Zeichnet man die Resultate graphisch auf, so erhält man Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven, die einen Wendepunkt aufweisen. Sind auf die Abzissenachse die Äquivalenzkonzentrationen des hinzugefügten Salzes und auf die Ordinatenachse die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten abgetragen, so sieht man, dass die Kurve, in Bezug auf die wachsenden Salzkonzentrationen, flacher wird und

durch einen Wendepunkt geht, um dann wieder steiler anzusteigen. In Fig. 1 sind die Kurven wiedergegeben, die das Gesagte illustrieren.

Die Kurve A zeigt die Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen in Abhängigkeit von Natriumnitratzusätzen, die



Kurve I verbildlicht dasselbe bei der Reaktion zwischen Dibromsuccinat und Hydroxylionen, ebenfalls in Natriumnitratlösung, und die Kurve C bezieht sich auf die Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen mit einem Kaliumchloridzusatz. Bei allen diesen Reaktionen war die Temperatur $25,0^{\circ}$ C. Der Wendepunkt ist bei der Kurve A scharf ausgeprägt, bei den Kurven B und C jedoch nicht so augenfällig. In der Tabelle (354) sind für diese drei Kurven die Steigungen für die zwei nebeneinander stehenden, experimentell bestimmten Konzentrationen berechnet. Wie man sieht, gehen die Steigungen durch ein Minimum.

Tabelle 354.

K u r v e

A	B	C
8,00	7,80	2,84
3,35	4,55	2,24
0,87	2,80	2,14
0,31	2,30	1,77
0,62	2,55	2,28
	3,10	

Betrachten wir jetzt die Tabelle (351), die die Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstantenmessungen bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen bei 25,0° wiedergibt, näher. Versucht man im allgemeinen die Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Konzentrationen der Neutralsalze mit denjenigen bei niedrigeren Konzentrationen — also bei 0,25 n. — zu verbinden, so scheint dies auf den ersten Blick aussichtslos. In der Tabelle (355) ist eine Reihe von aufs Geratewohl gewählten Salzen miteinander verglichen. Die erste Spalte nennt die Salze, die zweite betrifft die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei 6 n. Lösung, und die dritte dieselben bei 0,25 n. Lösung.

Tabelle 355.

Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in

Salze	6,00 n. Lösung	0,250 n. Lösung
SrCl ₂ : CaCl ₂	1,08	1,17
CaCl ₂ : MgCl ₂	1,18	1,19
NaClO ₃ : NaNO ₃	1,06	1,01
(NH ₄) ₂ SO ₄ : MgSO ₄	1,76	1,22
MgSO ₄ : NaNO ₃	1,71	1,01
(NH ₄) ₂ SO ₄ : Ca(NO ₃) ₂	1,47	0,907
SrCl ₂ : NaNO ₃	6,48	1,63
(NH ₄) ₂ SO ₄ : NH ₄ NO ₃	1,83	0,921

Wir sehen, dass die relative Wirkung auf die Geschwindigkeitskonstanten sich zuweilen mit der Konzentration des Salzes nicht ändert, wie z. B. bei Kalzium- und Magnesiumchlorid; zuweilen aber vermindert sich der Unterschied in der Salzwirkung, z. B. bei Strontium- und Kalziumchlorid. Die Unterschiede in den

Wirkungen können bei höheren Konzentrationen zuweilen viel stärker hervortreten, wie bei Strontiumchlorid und Natriumnitrat, oder bei Magnesiumsulfat und Natriumnitrat, u. s. w. Es gibt aber auch einige Fälle, wo ein Salz, das in verdünnter Lösung ein schwächeres Beschleunigungsvermögen besass als ein anderes, bei höheren Konzentrationen dasselbe in der Wirkung bedeutend übertrifft, wie es bei Ammonsulfat und Kalziumnitrat, oder bei Ammonsulfat und Ammonnitrat der Fall ist.

Wenn wir aber Salze mit gemeinsamen Kationen oder Anionen betrachten, lässt sich hierbei eine gewisse Regelmässigkeit nicht ableugnen. Schon bei meinen Erörterungen über 0,05 n. Salzzusätze im vorigen Abschnitt habe ich gezeigt, dass bei dieser Reaktion sich ein Unterschied zwischen den Chloriden, Nitraten und Sulfaten ein und desselben Metalles zeigt. Rein qualitativ hängt dieser Unterschied vom Metalle nicht ab. Viel ausgeprägter erscheint er aber bei konzentrierten Lösungen der verschiedenen Salze eines Metalles. Die Tabelle (356) nennt in der ersten Spalte die Salze, in der zweiten die Normalität des Salzzusatzes, bei dem die in der dritten Spalte verzeichneten Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten gefunden wurden, und in der letzten dieselben Verhältnisse bei 0,25 n. Salzlösungen.

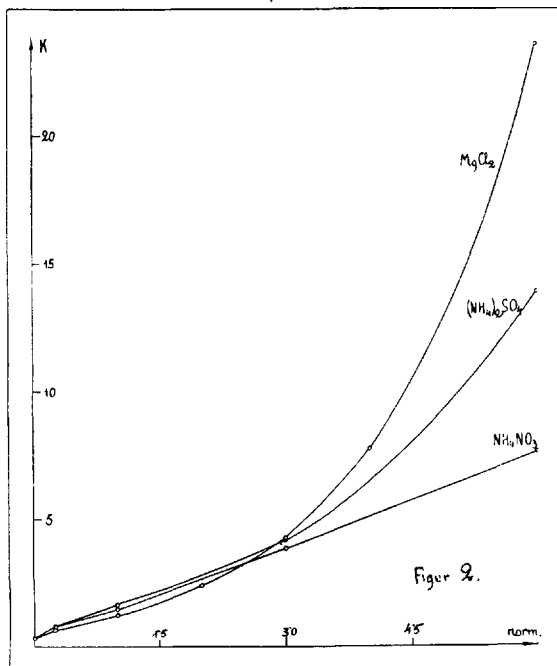
Tabelle 356.

Salze	Normalität	Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in	
		der gegebenen Lösung	0,250 n. Lösung
$\text{CaCl}_2 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	6 n.	2,93	1,03
$\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_4\text{NO}_3$	5 n.	1,79	1,04
$\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$	5 n.	2,34	1,03
$\text{KCl} : \text{KNO}_3$	2 n.	1,98	1,08

Wie man sieht, sind in der Tabelle (356) die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für Nitrate und Chloride eines Metalles gegeben: und wiederum sind die Unterschiede zwischen ihnen in konzentrierten Lösungen immer grösser als in verdünnten.

Wenn alle Angaben der Tabelle (351) in ein und demselben Massstabe in das Koordinatensystem eingetragen werden und man dann die Schnittpunkte der resultierenden Kurven betrachtet, so sieht man, dass bei höheren Konzentrationen der hinzugefügten Salze (von ca 0,6 n. Lösungen an) die bei Chloridlösun-

gen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven die entsprechenden Kurven bei Sulfat- und Nitratlösungen schneiden. Ebenso schneiden sich die Kurven bei Sulfatlösungen und Nitratlösungen. Mit anderen Worten — die Steigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven hängt bei konzentrierten Lösungen hauptsächlich von dem Anion des verwendeten Neutralsalzes ab. Die Steigung der Kurven bei



Chloridlösungen ist grösser als bei Sulfatlösungen, und bei diesen wiederum grösser als bei Nitratlösungen.

Zur genaueren graphischen Darstellung der Resultate müsste man einen ziemlich grossen Massstab gebrauchen, denn sonst kämen die Kurven bei niedrigeren Salzkonzentrationen einander zu nahe. Deshalb habe ich die Zeichnung hier nicht wiedergegeben. Fig. 2 zeigt nur den charakteristischen Verlauf von einigen Kurven. Im folgenden zähle ich die Schnittpunkte der Kurven auf. Die Kurve mit dem an erster Stelle verzeichneten Salzzusatz schneidet die Kurve, deren Salzzusatz die zweite Stelle einnimmt; die entsprechenden Konzentrationen sind in Klammern ge-

setzt. Diese Schnittpunkte kann man durch die Angaben der Tabelle (354) kontrollieren.

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—NaNO}_3$ (2,6 n.); $\text{MgSO}_4\text{—NaNO}_3$ (2,0 n.); $\text{MgSO}_4\text{—NH}_4\text{NO}_3$ (4,4 n.); $\text{MgSO}_4\text{—Ca(NO}_3)_2$ (4,6 n.); $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaNO}_3$ (1,6 n.); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Ca(NO}_3)_2$ (0,6 n.); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—NH}_4\text{NO}_3$ (2,2 n.); $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—KNO}_3$ (1,0 n.).

$\text{NaCl—Ca(NO}_3)_2$ (2,4 n.); $\text{NaCl—NH}_4\text{NO}_3$ (3,2 n.); $\text{MgCl}_2\text{—Ca(NO}_3)_2$ (1,6 n.); $\text{MgCl}_2\text{—NH}_4\text{NO}_3$ (2,4 n.); $\text{MgCl}_2\text{—(NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2,9 n.); $\text{CaCl}_2\text{—KNO}_3$ (1,3 n.); $\text{NH}_4\text{Cl—K}_2\text{SO}_4$ (0,6 n.); $\text{NH}_4\text{Cl—KNO}_3$ (0,6 n.); $\text{CaCl}_2\text{—NH}_4\text{NO}_3$ (1,1 n.).

Es kommt nur zweimal vor, dass die einer Sulfatlösung entsprechende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurve von einer zu einer Chloridlösung gehörigen geschnitten wird. Die Seltenheit eines solchen Falles ist dadurch bedingt, dass von den fünf zur Messung gekommenen Sulfaten die Kaliumsulfatlösung nur um wenig konzentrierter als 1 normal bereitet werden kann, und dass die bei Natriumsulfat-, Lithiumsulfat- und Magnesiumsulfatlösungen gefundenen Kurven niedriger verlaufen als alle Kurven bei Chloridlösungen.

In Tabelle (357) sind die Steigungen der Kurven für je zwei aufeinander folgende Neutralsalzzusätze berechnet. In der ersten Vertikalreihe stehen die hinzugefügten Salze, in der zweiten die Steigung der Geschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven zwischen 0,05 n. Salzlösung und neutralsalzfrier Lösung, in den folgenden Reihen die Steigung zwischen den am Anfang der Reihe verzeichneten Neutralsalzzusätzen.

Tabelle 357.

Persulfat- + Jodionen.

Temperatur 25,0°.

Salz	0,0500 n.	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
	und salzfrei	und 0,0500 n.	und 0,250 n.	und 1,00 n.	und 1,00 n.	und 3,00 n.	und 3,00 n.
KCl	2,84	2,16	1,77	—	2,28	—	—
KNO ₃	2,58	1,89	1,22	—	—	—	—
K ₂ SO ₄	2,26	1,73	1,33	—	—	—	—
NaCl	1,14	0,97	0,84	—	1,29	2,61	—
NaNO ₃	0,92	0,90	0,66	—	0,65	—	0,76

Salz	0,0500 n. und salzfrei	0,250 n. und 0,0500 n.	1,00 n. und 0,250 n.	2,50 n. und 1,00 n.	3,00 n. und 1,00 n.	5,00 n. und 3,00 n.	6,00 n. und 3,00 n.
NaClO ₃	1,02	0,96	0,72	—	0,74	—	0,78
Na ₂ SO ₄	0,80	0,80	0,63	—	0,90	—	—
LiCl	0,72	0,72	0,64	—	—	—	—
Li ₂ SO ₄	0,64	0,58	0,51	—	0,84	—	—
NH ₄ Cl	2,00	1,75	1,46	—	1,45	3,13	—
NH ₄ NO ₃	1,92	1,63	1,18	—	1,13	—	1,25
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,66	1,40	1,04	—	1,37	—	3,24
BaCl ₂	7,30	2,94	1,97	3,09	—	—	—
SrCl ₂	4,32	1,85	1,33	—	2,36	—	7,80
CaCl ₂	3,36	1,45	1,06	—	2,05	—	7,38
Ca(NO ₃) ₂	3,34	1,33	0,85	—	1,06	—	1,99
MgCl ₂	2,32	1,10	0,78	—	1,51	—	6,45
MgSO ₄	1,72	0,77	0,53	—	0,89	2,58	—

Erstens ergibt diese Tabelle, dass alle obengenannten Kurven Wendepunkte haben, da die Kurvensteigungen durch ein Minimum gehen. Bei zwei Salzen — Kaliumnitrat und Kaliumsulfat — gelangt man infolge geringer Löslichkeit noch nicht bis zum Wendepunkte der Kurve, und bei Lithiumchlorid sind wiederum die Versuche früher unterbrochen worden. Bei Natriumsulfat und Lithiumchlorid sind die beiden ersten Steigungen einander gleich, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass Natrium- und Lithiumionen eine schwächere Wirkung haben als Kaliumionen. Wäre das ursprüngliche Kaliumpersulfat und Kaliumjodid durch Natriumpersulfat und Natriumjodid, bzw. Lithiumsulfat und Lithiumjodid ersetzt worden, dann hätten wir statt des jetzt erhaltenen Wertes 0,317 für die Geschwindigkeitskonstante einen kleineren Wert erhalten, und bei 0,05 n. Lösung würde man eine grössere Steigung erzielt haben. Ebenso resultiert jetzt infolge zu starker Bariumionenwirkung in 0,05 n. Lösung eine Steigung von 7,30.

Aus dieser Tabelle ergibt sich auch, dass die Wendepunkte der Kurven bei Nitratlösungen im allgemeinen bei einer höheren Konzentration liegen, als bei Chlorid- und Sulfatlösungen. Für Natrium-, Ammonium- und Kalziumionen ist es ohne Zweifel so, während bei Kaliumnitrat infolge der geringeren Löslichkeit des Salzes der Wendepunkt noch nicht erreicht ist, und man deshalb über dieses Salz nichts Bestimmtes aussagen kann.

Wir finden in derselben Tabelle, dass bei ein und demselben Kation die Geschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven bei

Chloridlösungen, und zwar bei allen Konzentrationen derselben, steiler ansteigen, als dieselben Kurven bei Nitrat- oder Sulfatlösungen. Besonders zwischen 3 und 6 normalen Lösungen von Strontium-, Kalzium- und Magnesiumchlorid weisen die Steigungen der Kurven enorm grosse Werte auf. Wegen der begrenzten Löslichkeit von Kaliumchlorid sind wir verhindert, einen bestimmten Schluss darüber zu ziehen, inwiefern diese starke Steigung nur den Chloriden zweiwertiger Metalle eigen sein sollte. Letzteres ist freilich wahrscheinlich, denn Natriumchlorid und Ammoniumchlorid zeigen geringere Steigungen der Kurven, und dasselbe könnte man auch bei Kaliumchlorid erwarten, da die Steigung hier zwischen 1 n. und 0,25 n. Lösung 1,77 und zwischen 3,0 n. und 1,0 n. Lösung 2,28 ist, wogegen sie bei Strontiumchlorid zwischen den entsprechenden Lösungen 1,33 bzw. 2,36 beträgt.

Die Steigungen der Geschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven zeigen bei Nitrat- und Sulfatlösungen insofern eine Eigentümlichkeit, als sie bei niedrigeren Konzentrationen beim Nitrate steiler sind; bei höheren Salzkonzentrationen verhalten sie sich dagegen gerade umgekehrt — bei Sulfatlösungen haben sie eine grössere Steigung als bei Nitratlösungen. Der Umschwung tritt bei Kaliumionen zwischen 0,25 n. und 1,0 n. Lösungen, bei Natrium- und Ammoniumionen zwischen 1,0 n. und 3,0 n. Lösungen ein.

Obgleich die Kurvensteigungen bei ein und demselben Kation nur von dem Anion abhängen, übt das Kation doch eine grosse spezifische Wirkung aus. Die spezifische Wirkung des Kations äussert sich in dem Absolutwerte der Steigung. Mit dieser Wirkung könnte man auch den eben erwähnten Unterschied in der Steigung bei Chloridlösungen ein- und zweiwertiger Metalle erklären. Infolge spezifischer Kationenwirkung schneidet die Kurve des Kalziumchlorids diejenige des Ammoniumchlorids und die Kurve des Kalziumnitrats diejenige des Ammoniumnitrats.

Auf Grund spezifischer Kationenwirkungen lassen sich also die Unterschiede in dem Absolutwerte der Steigung bei ein und demselben Anion, aber verschiedenen Kationen erklären. Durch die spezifische Kationenwirkung ist aber auch erklärlich, dass z. B. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei der Sulfatlösung eines Kations eine grössere Steigung aufweist als bei der Chloridlösung eines anderen Kations, wie es u. a. bei Ammonsulfat- und Natriumchloridlösungen der Fall ist.

Infolge gleichzeitigen Auftretens der Kationen- und Anionenwirkungen in konzentrierten Lösungen können die relativen Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten grössere Werte gerade bei solchen Lösungen erreichen. In 0,25 n. Salzlösung besitzt die Konstante den grössten Wert bei Bariumchlorid — 1,27 und den kleinsten bei Lithiumsulfat — 0,469; das Verhältnis der beiden Werte ist 2,71. In 6 n. Lösung aber findet sich der grösste Konstantenwert bei Kalziumchlorid — 30,0 und der kleinste bei Natriumnitrat — 4,63, das Verhältnis beträgt also 6,48.

Wenn wir uns nun auch die relative Steigung der Reaktionsgeschwindigkeit klarmachen wollen, so kann uns dabei die Tabelle (358) helfen. In der ersten Spalte sind die Salze vermerkt, in der zweiten die Konzentrationen und in der dritten das Verhältnis der bei den genannten Salzlösungen und der ohne Zusätze gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In 6 n. Strontiumchloridlösung verläuft — wie die Tabelle zeigt — die Reaktion beinahe hundertmal schneller als in reinem Wasser. Andere Salze haben keine so stark beschleunigende Wirkung, doch erreicht auch bei dem am schwächsten wirkenden Salze — Natriumnitrat — die Reaktionsgeschwindigkeit in 6 n. Lösung einen 14,6-fachen Wert.

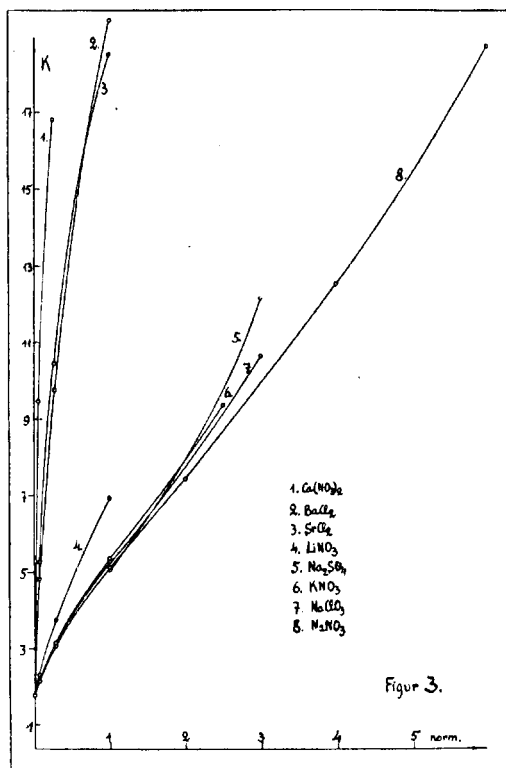
Tabelle 358.

Salz	Normalität	Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten
NaNO_3	6 n.	14,6
NaClO_3	6 n.	15,5
NaCl	5 n.	28,4
KCl	3 n.	21,4
NH_4Cl	5 n.	37,9
NH_4NO_3	6 n.	24,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6 n.	43,8
BaCl_2	2,5 n.	23,3
SrCl_2	6 n.	94,6
CaCl_2	6 n.	87,7
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	6 n.	29,9
MgCl_2	6 n.	74,4
MgSO_4	5 n.	24,9

Der Einfluss der Temperatur wird im folgenden Abschnitt zur näheren Besprechung gelangen, doch wäre an dieser Stelle zu

bemerken, dass sich die Verhältnisse in den Grenzen von 15,00 bis 0,00 nicht wesentlich ändern.

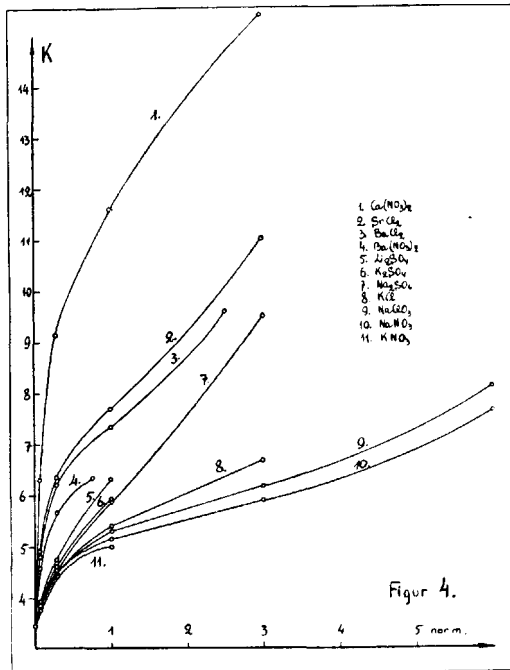
Bei der Reaktion zwischen Dibromsuccinat- und Hydroxylionen finden wir die Regelmässigkeiten der Konstantenveränderungen wieder. Die Zeichnung 3 zeigt die Resultate. Auf die Ordinate sind die Geschwindigkeitskonstanten und auf die Abszisse die Konzentrationen der hinzugefügten Salze abgetragen. Bei den den Natriumsulfat- und Natriumnitratzusätzen ent-



sprechenden Kurven ist der Wendepunkt deutlich zu sehen. Dasselbe dürfte man auch von Kaliumnitrat und Natriumchlorat erwarten, wenn ich sie bei höheren Konzentrationen hätte untersuchen können. Mit höheren Konzentrationen von Barium-, Strontium- und Kaliumsalzen sind die Versuche wegen zu grosser Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit aus technischen Gründen nicht ausgeführt worden.

Wegen des zu kleinen experimentellen Materials kann man die Gültigkeit der bei der Persulfat-Jodreaktion gefundenen Gesetz-

mässigkeit in Bezug auf Anionenwirkung hier nicht kontrollieren. Zwar schneidet die Natriumsulfatlösungskurve diejenigen von Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Natriumchlorat, wie dies ja bei der genannten Reaktion nach der Analogie zu erwarten war, aber der Fall steht einzeln da, und es wäre falsch, daraus auf die allgemeine Gültigkeit der Regel zu schliessen.



Sonst sieht man die schon bei 0,05 n. Salzlösungen erscheinenden starken spezifischen Kationenwirkungen auch bei höheren Konzentrationen der Lösungen bestehen bleiben.

Solche Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven, die einen Wendepunkt haben, findet man auch bei der Reaktion zwischen Acetylglukolat- und Hydroxylionen. Fig. 4 stellt die bei 25,0° gemessenen Versuchsergebnisse dar. Die Kurven für Natriumnitrat und Natriumchlorat weisen Wendepunkte auf. Bei den Kurven für Bariumchlorid und Strontiumchlorid scheinen solche ebenfalls vorhanden zu sein, obgleich das experimentelle Material einen derartigen Schluss nicht einwandfrei gestattet. Die Kurven der bei 0,0° und 15,0° gemessenen Reaktion für Kalzium-

chlorid haben ebenfalls einen Wendepunkt. In Bezug auf die Anionenwirkung dürfen wir sagen, dass Chloride die Reaktionsgeschwindigkeit stärker beeinflussen als die entsprechenden Nitrate. Dies ergibt sich aus dem Vergleich zwischen BaCl_2 und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KCl und KNO_3 . Bei LiCl und LiNO_3 ist praktisch kein Unterschied vorhanden. Ebenso wirken Sulfate stärker als Nitrate, wie es für Li_2SO_4 , Na_2SO_4 und K_2SO_4 feststeht. Die Kurven der Sulfate steigen noch steiler an als bei den entsprechenden Chloriden, so dass bei dieser Reaktion die Reihenfolge der Anionen (anders als bei der Persulfat-Jodreaktion) $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{NO}_3$ ist.

Die unterschiedlichen Kationenwirkungen, von denen bei den 0,05 n. Lösungen schon die Rede war, bleiben auch bei höheren Konzentrationen bestehen.

Die relativen Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten können je nach dem Salz grösser oder kleiner werden. So z. B. ist das Verhältnis der Konstanten in 0,25 n. Lösung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zu NaNO_3 bei 25,0° — 2,02, dasselbe Verhältnis in 3 n. Lösung unter sonst unveränderten Bedingungen 1,62; und in einer 0,25 n. Kalziumchlorid- und Natriumnitratlösung bei 15,0° — 1,95, in 6 n. Lösung dagegen 3,84.

Es ist von Interesse, die relativen Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei allen drei Reaktionen in Salzlösungen miteinander zu vergleichen. Hierbei kann man sich an die Tabelle (359) halten, worin die Verhältnisse der Geschwindigkeits-

Tabelle 359.

Salz	Normalität	Persulfat- + Jodionen	Dibromsuccinat- + Hydroxylionen	Acetylglykolat- + Hydroxylionen
NaNO_3	6 n.	14,6	11,0	2,2
NaClO_3	6 n.	15,5	—	2,4
NaClO_3	3 n.	8,1	6,2	1,8
Na_2SO_4	3 n.	8,8	7,1	2,8
KNO_3	2 n.	8,4	4,7	—
BaCl_2	1 n.	8,7	11,4	2,1
BaCl_2	2,5 n.	23,3	—	2,8
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3 n.	11,1	—	4,5
CaCl_2	6 n.	89,9	—	8,1 ¹⁾
SrCl_2	3 n.	20,9	—	3,2

¹⁾ Gilt für 15,0°.

konstanten von Lösungen mit Salzzusatz zu solchen ohne Salzzusatz, für verschiedene Salze, bei möglichst hohen Konzentrationen derselben und bei einer Temperatur von $25,0^{\circ}$, verzeichnet sind. Nach dieser Tabelle üben die Neutralsalze bei der Persulfat-Jodreaktion die grösste Wirkung aus. Dabei muss man sich aber vergegenwärtigen, dass bei der Reaktion von Dibromsuccinat- und Hydroxylionen die stark beschleunigenden Neutralsalze, eben wegen zu schnell wachsender Reaktionsgeschwindigkeit, bei höheren Konzentrationen nicht gebraucht worden sind. Sonst könnte man bestimmt erwarten, dass die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen in 6 n. Kalziumchlorid-, 2,5 n. Bariumchlorid-, 3 n. Strontiumchlorid- und 3 n. Kalziumnitratlösung grösser sein werden, als die entsprechenden Verhältnisse bei der Persulfat-Jodreaktion. Man kann nach den in Tabelle (359) enthaltenen, für 1 n. Bariumchloridlösung geltenden Verhältnissen darauf schliessen.

Zum Schluss muss man trotzdem sagen, dass bei Reaktionen zwischen Persulfat- und Jodionen sowie zwischen Dibromsuccinat- und Hydroxylionen die Neutralsalze im allgemeinen in gleicher Weise wirken. Zwar sind zwischen den Wirkungen der einzelnen Salze bedeutende Unterschiede vorhanden, aber sie sind durch die spezifischen Wirkungen der betreffenden Salze zu erklären.

Bei der dritten Reaktion sind wir zu einem solchen Schlusse keineswegs berechtigt. Hier haben die Neutralsalze immer eine viel schwächere Wirkung als bei den beiden anderen Reaktionen. Das geht aus der Tabelle (359) klar genug hervor. Auch in verdünnten Lösungen ist die Neutralsalzwirkung auf diese Reaktion geringer. Dies entspricht der Brönsted'schen Theorie. Den tieferen Grund dafür muss man ihr zufolge darin suchen, dass an der Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen zwei einwertige Ionen teilnehmen, während bei den anderen Reaktionen die Ionen ein- und zweiwertig sind. Darum könnte man zu der Annahme geneigt sein, dass auch in konzentrierten Salzlösungen die Ladungen der an der Reaktion teilnehmenden Ionen für die relative Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten durch Salzzusatz massgebend sind. Vergleichen wir auf Grund der Arbeiten von Kautz und Robinson (31), B o w e (13), Å k e r l ö f (2), G r u b e und S c h m i d (22) und F r e n c h (21) die Neutralsalzwirkung auf die von den genannten Autoren untersuchten, von Ionen katalysierten Reaktionen, so sehen wir, dass die relative

Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den von Ionen katalysierten Reaktionen von derselben Grössenordnung ist wie bei der zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen verlaufenden Reaktion.

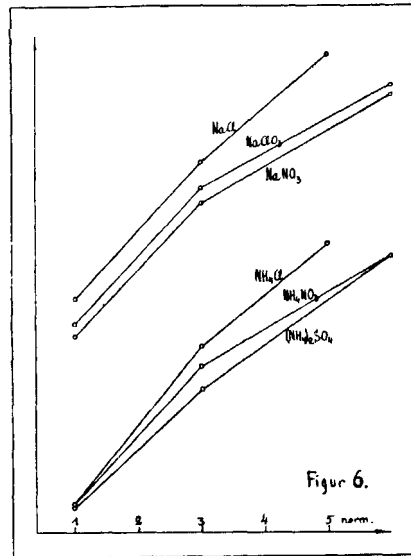
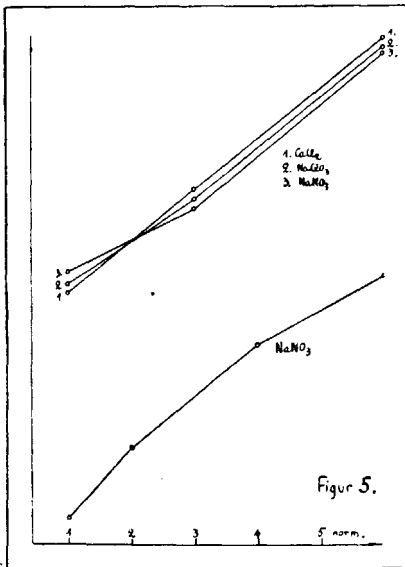
Deshalb scheint mir der Schluss berechtigt, dass bei hochkonzentrierten Salzlösungen — bis 6 n. — die beschleunigende Wirkung der Neutralsalze durch die Ladungsverhältnisse der reagierenden Ionen nicht bestimmt wird. Dies wird auch durch Tatsachen, die im theoretischen Teile der vorliegenden Arbeit besprochen werden, bestätigt.

Für konzentrierte Salzlösungen haben *G r u b e* und *S c h m i d* (22) eine „Neutralsalzwirkungsformel“ von der Form

$$\frac{1}{c} \log \frac{K}{K_0} = M$$

gegeben. Danach muss der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante K von der Konzentration c des hinzugefügten Salzes linear abhängen. M ist eine Konstante, von *G r u b e* und *S c h m i d* „die spezifische Neutralsalzwirkung“ genannt, und K_0 bedeutet die Geschwindigkeitskonstante derselben Reaktion ohne Salzzusätze. Das Gesetz wurde für die Cyanamidhydrolyse durch Salpetersäure aufgestellt. Auf Grund von aus der Literatur geschöpften Daten sind die genannten Autoren zu dem Schlusse gekommen, dass das Gesetz ganz allgemein für Katalysen gültig ist, sofern die Neutralsalzkonzentration 1 n. überschritten wird. Obgleich meines Erachtens die von mir untersuchten Reaktionen nicht zu den katalytischen im Sinne von *G r u b e* und *S c h m i d* gehören, scheint es mir doch wünschenswert, die Gültigkeit der linearen Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von der Salzkonzentration zu untersuchen, umso mehr als auch von *K i s s* das Gesetz als für Persulfat-Jodidreaktion richtig angenommen worden ist. Wir können auch gleich sagen, dass die Gleichung für die hier behandelten Reaktionen nicht für das ganze Konzentrationenintervall der hinzugefügten Salze gültig sein kann, weil ja die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven Wendepunkte aufweisen, was bei einer logarithmischen Kurve nie der Fall sein kann. Wir können deshalb die Anwendbarkeit der Gleichung nur für Salzkonzentrationen prüfen, die grösser sind als die den Wendepunkten entsprechende. Zur Bestätigung oder Widerlegung des Ge-

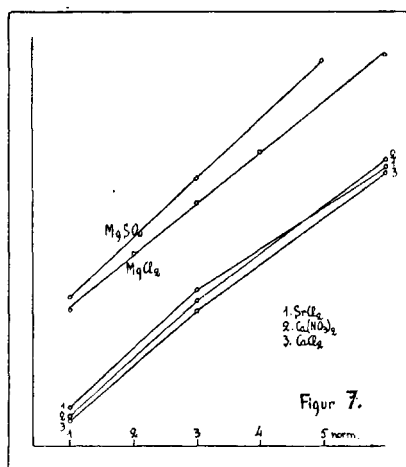
setzes muss man wenigstens drei Punkte der angeblichen Geraden kennen, und da ich die Geschwindigkeitskonstantenbestimmung gewöhnlich in 6 n., 3 n. und 1 n. Lösungen vorgenommen habe, kann man diese Messungen zu Hilfe nehmen. Die in Fig. 5 wiedergegebenen, nahe beieinander liegenden Kurven gelten für die Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen, mit Zusätzen von Kalziumchlorid bei 15,0° C, und von Natriumnitrat und Natriumchlorat bei 25,0° C. Die einzeln stehende Kurve gibt den Loga-



rithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (an der Ordinate), abhängig von der Natriumnitratkonzentration (an der Abszisse), bei Dibromsuccinat-Hydroxylionen, und zwar bei einer Temperatur von 25,0°. Nur die bei der Reaktion mit Kalziumchloridzusätzen gemessenen Geschwindigkeitskonstantenlogarithmen stehen auf einer Geraden.

In Fig. 6 sind die Veränderungen des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante bei Persulfat-Jodionenreaktion graphisch verzeichnet. Die oberen drei Kurven gelten für Natriumchlorid-, Natriumchlorat- und Natriumnitratzusätze, die unteren drei für Ammonchlorid-, Ammonnitrat- und Ammonsulfatzusätze. Fig. 7 gibt ein Bild derselben Reaktion, wobei aber die drei beieinanderliegenden Kurven Strontiumchlorid-, Kalziumnitrat- und Kalzium-

chloridwirkung widerspiegeln, die beiden übrigen Magnesiumsulfat- und Magnesiumchloridwirkung. (Die in den Figuren 6 und 7 wiedergegebenen Kurven gelten für 25,00.) Auch hier liegen die Konstantenlogarithmen-Konzentrationspunkte nur bei Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid auf einer Geraden. Wir müssen darum auf die Anwendung der Grube-Schmid'schen



Gleichung bei dem genannten Konzentrationsintervall bei allen drei Reaktionen verzichten. Im folgenden Abschnitt, bei der Erörterung des Temperatureinflusses, werden wir noch auf diese Frage zurückkommen.

6. Über den Einfluss der Temperatur.

Bei der Betrachtung des Einflusses der Temperatur ist es in erster Linie interessant festzustellen, welche Wirkung Neutralsalze auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktion (das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 10,0° Temperaturdifferenz) ausüben. Doch ist es, wie ja auch die theoretische Behandlung der Frage ergibt, nicht zu erwarten, dass hierbei eine einfache Gesetzmässigkeit zutage träte. Mit dem Einfluss von Neutralsalzen auf den Temperaturkoeffizienten der Ionenreaktionen haben sich nur Kiss und Bossányi (34), Timofejew, Muchin und Gurewitsch (52) befasst. Die letztgenannten drei Autoren

sind zu dem Schlusse gekommen, dass ein Neutralsalzzusatz bei der Reaktion zwischen Ferri- und Stannoionen den Temperaturkoeffizienten der Reaktion zwischen $0,0^{\circ}$ und $10,0^{\circ}$ vermindert. In $0,0625$ n. bzw. $0,125$ n. und $0,3125$ n. Natriumchloridlösungen betrug der Temperaturkoeffizient entsprechend $4,97$ bzw. $4,86$ und $4,71$, gegenüber $5,08$ in salzfreier Lösung. Bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodidionen, die bei $0,0^{\circ}$, $25,0^{\circ}$ und $50,0^{\circ}$ und in $0,05$ n., $0,5$ n. und 2 n. Lösungen von Magnesiumsulfat, Kaliumnitrat, Lithiumchlorid und Natriumsulfat verlief, haben K i s s und B o s s ä n y i gefunden, dass der Temperaturkoeffizient durch Neutralsalze nicht geändert wird. Dasselbe hat man auch für Reaktionen gefunden, die zwischen neutralen Molekülen verlaufen, oder auch von Ionen katalysiert werden (Literaturangaben in 17, 32, 46, 49).

Gehen wir bei den von mir untersuchten Reaktionen von derselben Annahme aus, so müssten bei verschiedenen Temperaturen die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei ein und demselben Salzzusatz einander gleich sein. Nehmen wir immer das Verhältnis von Geschwindigkeitskonstanten, die in salzfreier Lösung gemessen sind, zur Einheit, dann müsste, falls die genannte Annahme richtig wäre, auch bei Salzzusätzen das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Einheit gleich sein. Dass die Sache aber weit komplizierter ist, zeigen die Tabellen (360) bis (363).

In der ersten Vertikalreihe sind die Salzzusätze, in der ersten Horizontalreihe die Normalität der Zusätze vermerkt. In den anderen Reihen finden sich die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei, in jeder Tabelle verzeichneten Tem-

Tabelle 360.

Acetylglykolat- + Hydroxylionen.

Temperatur $15,0^{\circ}$ und $25,0^{\circ}$.

Salz	0,0500 n.	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	6,00 n.
NaNO ₃	0,991	0,962	0,959	—	0,975	0,947
NaClO ₃	1,007	0,991	0,972	—	0,959	0,927
KCl	0,981	0,993	0,953	—	0,949	—
LiNO ₃	—	—	0,955	—	—	—
BaCl ₂	0,978	0,940	0,937	0,906	—	—
SrCl ₂	0,973	0,946	0,928	—	0,885	—
Ca(NO ₃) ₂	0,911	0,906	0,911	—	0,895	—

Tabelle 361.

Acetylglykolat- + Hydroxylionen.

Temperatur 0,0° und 15,0°.

Salz	0,0500 n.	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
NaNO ₃	0,990	1,007	0,958	—	0,929	—	0,923
NaClO ₃	0,997	0,989	0,959	—	0,937	0,922	—
KCl	1,010	0,986	0,953	—	0,901	—	—
LiNO ₃	0,978	0,992	0,970	—	—	—	—
BaCl ₂	0,990	0,968	0,921	0,878	—	—	—
SrCl ₂	0,983	0,962	0,918	—	0,837	—	—
CaCl ₂	0,937	0,912	0,908	—	0,906	—	0,992
Ca(NO ₃) ₂	0,938	0,911	0,892	—	0,880	—	—

Tabelle 362.

Persulfat- + Jodionen.

Temperatur 15,0° und 25,0°.

Salz	0,0500 n.	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	6,00 n.
KCl	1,024	1,036	1,054	—	1,024	—
NaNO ₃	1,049	1,040	1,023	—	1,000	0,965
Li ₂ SO ₄	1,000	0,989	1,001 [*]	—	1,001	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,048	1,039	1,056	—	1,057	1,105
BaCl ₂	1,014	1,015	1,037	1,012	—	—
SrCl ₂	1,006	0,999	0,997	—	1,004	—
CaCl ₂	1,000	0,993	1,003	—	0,978	1,026
MgSO ₄	1,008	0,993	1,009	—	1,017	—

Tabelle 363.

Persulfat- + Jodionen.

Temperatur 0,0° und 25,0°.

Salz	0,0500 n.	0,250 n.	1,00 n.	2,50 n.	3,00 n.	5,00 n.	6,00 n.
KCl	1,049	1,090	1,116	—	1,043	—	—
NaNO ₃	1,031	0,997	0,968	—	0,952	—	0,918
NaClO ₃	1,009	0,977	0,928	—	0,864	0,808	—
Li ₂ SO ₄	0,988	0,947	0,943	—	1,003	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,039	1,029	1,056	—	1,091	—	1,146
BaCl ₂	1,057	1,096	1,085	1,054	—	—	—
SrCl ₂	0,990	0,988	0,996	—	1,019	—	—
CaCl ₂	0,975	0,969	0,982	—	0,978	—	—
Ca(NO ₃) ₂	0,959	0,943	0,925	—	0,899	—	1,002
MgCl ₂	0,990	0,975	0,990	—	1,011	—	—
MgSO ₄	0,976	0,948	0,946	—	1,003	—	—

peraturen, wobei das Verhältnis der bei denselben Temperaturen, aber ohne Zusätze gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gleich Eins gesetzt ist. Das Verhältnis ist immer von der Konstanten bei niedriger Temperatur zu der Konstanten bei höherer Temperatur gebildet. So ist z. B. in der Tabelle (360) das Verhältnis

$$\frac{K_{\text{salz}} 15^{\circ}}{K_{\text{salz}} 25^{\circ}} \cdot \frac{K_{\text{salzfrei}} 15^{\circ}}{K_{\text{salzfrei}} 25^{\circ}}$$

wiedergegeben.

Tabelle (360) zeigt, dass bei allen Salzzusätzen, ausgenommen 0,05 n. Natriumchlorat, das Produkt

$$\frac{K_{\text{salz}} 15^{\circ}}{K_{\text{salz}} 25^{\circ}} \times \frac{K_{\text{salzfrei}} 25^{\circ}}{K_{\text{salzfrei}} 15^{\circ}}$$

kleiner als Eins ist. Es ist interessant zu sehen, dass dieses Produkt mit wachsendem Salzzusatz kleiner wird, wenn man einige kleine Abweichungen bei Natriumnitrat, Kalziumnitrat und Kaliumchlorid nicht beachtet. Das Verhältnis $\frac{K_{\text{salz}} 25^{\circ}}{K_{\text{salz}} 15^{\circ}}$ ist also

grösser als das entsprechende $\frac{K_{\text{salzfrei}} 25^{\circ}}{K_{\text{salzfrei}} 15^{\circ}}$, oder mit anderen

Worten: in Neutralsalzlösung hat die Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen einen grösseren Temperaturkoeffizienten als in salzfreier Lösung. Bedenkt man nun, dass Neutralsalzzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert, so sieht man, dass die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Vergrösserung des Temperaturkoeffizienten parallel verlaufen.

Die in Tabelle (361) für 0,0⁰ und 15,0⁰ gegebenen Zahlenwerte sind denjenigen der vorigen Tabelle vollständig analog. Sie alle sind — mit Ausnahme je eines Wertes bei Natriumnitrat und Kaliumchlorid — kleiner als Eins, und werden mit wachsendem Neutralsalzzusatz noch kleiner — Kalziumchlorid in 6 n. Lösung bildet jedoch eine Ausnahme. Die kleinen Unebenheiten in den Tabellen (360) und (361) sind durch Versuchsfehler erklärbar.

Die in den Tabellen (362) und (363) für die Persulfat-Jodionenreaktion gegebenen Zahlen lassen sich der allgemeinen einfachen Gesetzmässigkeit nicht unterordnen. Wenn bei Acetylglykolat- und Hydroxylionenreaktion nur bei 6 n. Kalziumchloridlösung und zwischen 0,0⁰ und 15,0⁰ der Temperaturkoeffizient kleiner war,

als er nach der gefundenen Regel hätte sein dürfen, und zwischen 15,0° und 25,0° in Kalziumnitratlösung von der Konzentration nicht abhing, so kann bei der Persulfat-Jodionenreaktion von einer solchen Gesetzmässigkeit überhaupt keine Rede sein. Die Tabellen (362) und (363) enthalten die oben erwähnten Verhältnisse für 15,0° und 25,0°, bzw. 0,0° und 25,0°. Statt für 0,0° und 15,0° sind in der Tabelle (363) diese Verhältnisse für 0,0° und 25,0° berechnet, weil bei 15,0° die Versuche in kleinerer Zahl ausgeführt wurden als bei 0,0°. Ausserdem sind die Zahlenwerte für 0,0° und 15,0° leicht zu erhalten, wenn man nur den entsprechenden Wert aus Tabelle (363) durch denjenigen aus Tabelle (362) dividiert.

Tabelle (362) ergibt, dass der Temperaturkoeffizient der Reaktion zwischen 15,0° und 25,0° in Lithiumsulfat-, Strontiumchlorid-, Kalziumchlorid- und Magnesiumsulfatlösungen vom Neutralsalz nicht beeinflusst wird. Dagegen vermindert sich der Koeffizient in Kaliumchlorid-, Natriumnitrat-, Ammoniumsulfat- und Bariumchloridlösungen. Die Wirkung der Konzentration ist hier nicht leicht ersichtlich.

Zwischen 0,0° und 25,0° haben Strontiumchlorid und Magnesiumchlorid keinerlei Wirkung auf den Temperaturkoeffizienten. Wohl aber wird er in Gegenwart von Natriumnitrat, Natriumchlorat und Kalziumnitrat bei allen angewandten Konzentrationen vergrössert, dagegen in Gegenwart von Kaliumchlorid, Ammoniumsulfat und Bariumchlorid bei allen Konzentrationen verkleinert. Bei Lithiumsulfat, Kalziumchlorid und Magnesiumsulfat wird der Temperaturkoeffizient — ausgenommen bei grösserem Salzzusatze, wo er unverändert bleibt — wieder vergrössert.

Nach allen diesen Tatsachen ist es also unmöglich, bei der Persulfat-Jodionenreaktion zu irgendeiner Regelmässigkeit in Bezug auf die Wirkung von Neutralsalzen auf die Temperaturkoeffizienten der Reaktion zu gelangen. Doch wären wir wohl berechtigt zu sagen, dass Neutralsalze den Temperaturkoeffizienten der Reaktion nicht immer unverändert lassen, oder dass mit der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten Hand in Hand geht.

In den vorigen Kapiteln habe ich schon auf einige Gesetzmässigkeiten der Neutralsalzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hingewiesen. Schon damals habe ich den Temperatureinfluss kurz besprochen. Und es hat sich zum Teil schon damals

gezeigt, dass Temperaturänderungen diese Gesetzmässigkeiten nicht stören. Wie man aus den Tabellen (360)—(363) ersieht, ist der Unterschied der Temperaturkoeffizienten bei zwei verschiedenen Salzen und ein und derselben Konzentration nicht sehr gross. Deshalb ist auch nicht zu befürchten, dass durch verschiedene Temperaturen bedingte relative Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten die spezifische Neutralsalzwirkung überwiegen. Wenn dies nun nicht der Fall ist, dann bleiben die auf Grund des bei einer Temperatur gemessenen Zahlenmaterials aufgestellten Regeln auch für eine andere bestehen.

Die Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur kann man gut durch die bekannte Arrhenius'sche Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

wiedergeben.

Tabelle (364) enthält die nach dieser Gleichung berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen. Die unter *A* und *B* gegebenen Werte sind mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus den bei drei Temperaturen gemessenen Werten berechnet worden.

Tabelle 364.

Acetylglykolat- + Hydroxylionen.

Salzzusatz	<i>A</i>	<i>B</i>	Geschwindigkeitskonstanten					
			berechnet			gefunden		
Ohne Zusatz	2689,3	9,5944	3,46	1,68	0,513	3,45	1,69	0,512
0,0500 n. NaNO ₃	2723,8	9,7274	3,86	1,86	0,562	3,85	1,87	0,561
0,250 n. „	2736,6	9,8354	4,49	2,15	0,647	4,52	2,13	0,650
1,00 n. „	2815,8	10,1628	5,17	2,43	0,704	5,17	2,43	0,705
3,00 n. „	2840,8	10,2987	5,83	2,72	0,781	5,78	2,76	0,777
6,00 n. „	2887,4	10,5730	7,65	3,53	0,992	7,63	3,54	0,990
0,0500 n. SrCl ₂	2759,1	9,9478	4,89	2,33	0,695	4,89	2,33	0,694
0,250 n. „	2827,9	10,2901	6,31	2,96	0,854	6,35	2,94	0,857
1,00 n. „	2923,1	10,6938	7,67	3,50	0,969	7,68	3,49	0,970
3,00 n. „	3120,8	11,5178	11,1	4,81	1,22	11,1	4,81	1,22

Für die Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen gilt die entsprechende Tabelle (365).

Tabelle 365.
Persulfat- + Jodionen.

Salzzusatz	A	B	Geschwindigkeitskonstanten					
			berechnet			gefunden		
Ohne Zusatz	2775,8	8,8141	0,316	0,150	0,0443	0,317	0,149	0,0444
0,05 n. NaNO ₃	2741,3	8,7636	0,367	0,176	0,0528	0,363	0,179	0,0524
0,25 n. „	2789,2	9,0996	0,549	0,260	0,0764	0,543	0,265	0,0758
1 n. „	2830,1	9,5185	1,05	0,492	0,139	1,04	0,501	0,141
3 n. „	2842,7	9,9091	2,34	1,09	0,314	2,34	1,10	0,312
6 n. „	2896,7	10,3840	4,61	2,12	0,593	4,63	2,10	0,595
0,05 n. KCl	2710,4	8,7565	0,458	0,222	0,673	0,459	0,221	0,674
0,25 n. „	2655,0	8,8581	0,888	0,436	0,136	0,891	0,434	0,136
1 n. „	2623,2	9,1493	2,22	1,10	0,347	2,22	1,10	0,347
3 n. „	2718,1	9,9515	6,77	3,26	0,989	6,77	3,26	0,989
0,05 n. CaCl ₂	2813,7	9,1278	0,485	0,228	0,0662	0,485	0,228	0,0662
0,25 n. „	2821,9	9,3574	0,773	0,362	0,105	0,774	0,361	0,105
1 n. „	2803,2	9,6025	1,57	0,740	0,216	1,57	0,740	0,216
3 n. „	2804,6	10,1599	5,60	2,64	0,770	5,66	2,60	0,775
6 n. „	2779,0	10,7721	28,0	13,3	3,92	27,8	13,4	3,90
1 n. (NH ₄) ₂ SO ₄	2732,4	9,3415	1,49	0,715	0,216	1,46	0,725	0,216
3 n. „	2658,1	9,5437	4,21	2,06	0,641	4,19	2,08	0,640
6 n. „	2601,5	9,8797	14,1	7,03	2,24	13,9	7,22	2,22
0,05 n. MgSO ₄	2817,1	9,0587	0,403	0,191	0,0550	0,403	0,189	0,0449
0,25 n. „	2853,4	9,3217	0,557	0,260	0,0740	0,558	0,259	0,0741
1 n. „	2861,0	9,5826	0,951	0,451	0,126	0,959	0,445	0,127
3 n. „	2774,8	9,7502	2,74	1,31	0,385	2,75	1,30	0,386

In beiden Tabellen kommt die Wirkung der Neutralsalze auf den Temperaturkoeffizienten in der Veränderung der Konstanten *A* klar zum Ausdruck. Aus der ersten Tabelle ersieht man, dass mit wachsendem Neutralsalzzusatz *A* ausnahmslos ebenfalls wächst; der Temperaturkoeffizient wächst mit dem Salzzusatz, wie nach der Gleichung

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

leicht zu begreifen ist. Die zweite Tabelle zeigt dagegen, dass die Veränderungen von *A* keine solche einfache Regelmässigkeit zeigen, was seinerseits wieder die aus den Tabellen (362) und (363) gezogenen Schlussfolgerungen bestätigt.

In der Arbeit von Kiss und Bossányi ist für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur

bei der Persulfat-Jodionenreaktion ohne Salzzusatz folgende Gleichung gegeben:

$$\log k = -\frac{2779}{T} + 10.403$$

während ich nach meinen Messungen erhalte:

$$\log k = -\frac{2776}{T} + 8.8141$$

Ebenso gut stimmt die von Kiss und Bossányi für 0,05 n. Magnesiumsulfatlösung gegebene Gleichung

$$\log k = -\frac{2815}{T} + 10.66$$

mit der meinigen

$$\log k = -\frac{2817}{T} + 9.0587$$

Andere Salzkonzentrationen sind uns nicht gemeinsam.

Tabelle (366) gibt die Temperaturkoeffizienten der Reaktionen zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen und zwischen Persulfat- und Jodionen wieder.

Tabelle 366.

Temperatur	Temperaturkoeffizient bei der Reaktion zwischen	
	Acetylglykolat- u. Hydroxylionen	Persulfat- u. Jodionen
0,0 ⁰ —10,0 ⁰	2,24	2,29
5,0 ⁰ —15,0 ⁰	2,17	2,22
10,0 ⁰ —20,0 ⁰	2,12	2,16
15,0 ⁰ —25,0 ⁰	2,06	2,11

Im vorigen Kapitel wurde das von Grube und Schmid (22). aufgestellte Gesetz betreffend die Reaktionsgeschwindigkeit und die Konzentration des Salzzusatzes kurz besprochen. Die Gültigkeit des Gesetzes kann man auch nach dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit prüfen.

Nach Grube und Schmid soll

$$\frac{1}{c} \log \frac{K}{K_0} = M$$

sein — in konzentrierten Salzlösungen und bei allen Temperaturen. K ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in c -normaler Salzlösung, K_0 die Konstante in salzfreier Lösung und M eine von der Salzkonzentration unabhängige Konstante¹⁾. Man kann die Gleichung in der Form

$$\log K = Mc + N$$

schreiben, wo N gleich $\log K_0$ ist. Andererseits ist im Falle der Gültigkeit der Arrhenius'schen Gleichung

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

Differenzieren wir die beiden Gleichungen nach T , so erhalten wir

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\partial M}{\partial T} c + \frac{\partial N}{\partial T} = M_1 c + N_1$$

und

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{A}{T^2}$$

Diese beiden Gleichungen ergeben ihrerseits

$$\frac{A}{T^2} = M_1 c + N_1$$

oder

$$A = M_1 c T^2 + N_1 T^2$$

Bei konstanter Temperatur wird

$$A = M_2 c + N_2$$

oder in Worten ausgedrückt: die Konstante A der Arrhenius'schen Gleichung muss sich linear mit der Konzentration des hinzugefügten Salzes ändern, wenn die Grube-Schmid'sche

¹⁾ Schmid und Olsen (49) haben gefunden, dass bei Cyanamid-hydrolyse M auch von der Temperatur unabhängig ist.

Gleichung richtig ist. Um das zu prüfen, habe ich die Differenz der A -Werte bei 6 n. und 1 n. Salzlösungen genommen, und auf Grund der proportionalen Veränderung von A mit der Konzentration berechnete ich die Differenzen für die A -Werte in 3 n. und 1 n., bzw. 6 n. und 3 n. Lösungen. Diese Werte finden sich in Tabelle (367) in der dritten und fünften Kolumne. In der zweiten und vierten Kolumne sind die experimentell gefundenen Differenzen verzeichnet.

Tabelle 367.

	Für die Differenz der A -Werte			
	bei 3 n. und 1 n. Lös.		bei 6 n. und 3 n. Lös.	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
NaNO ₃ (Acetylglykolat- + Hydroxyionen)	25,0	28,7	47,6	42,9
NaNO ₃ (Persulfat- + Jodionen)	12,6	26,7	54,1	40,0
(NH ₄) ₂ SO ₄ (Persulfat- + Jodionen)	-74,3	-52,4	-56,6	-78,5
CaCl ₂ (Persulfat- + Jodionen)	+1,4	-9,7	-25,6	-14,5

Auch auf diese Weise kann man — wegen zu grosser Diskrepanz zwischen den berechneten und den gefundenen Werten für die A -Differenzen — die Gültigkeit der Grube-Schmid'schen Gleichung für beide Reaktionen bei dem untersuchten Temperatur- und Konzentrationsintervall kaum bestätigen.

7. Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten in Neutralsalzlösung.

Auf Grund theoretischer Betrachtungen dürfte man erwarten, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den Ionenreaktionen von der Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten verschwindet, wenn als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern eine Neutralsalzlösung verwendet wird.

Zu diesem Schlusse ist auch Brönsted in seiner mehrmals erwähnten Arbeit gekommen.

Mit der experimentellen Prüfung dieser Regel haben sich nur Holluta und Martini (26) sowie Kiss (36) befasst.

Holluta und Martini haben die Wirkung der Konzentration der Reaktionskomponenten bei der Reaktion zwischen Ferri- und Thiosulfationen in 1 n. Natriumchloridlösung untersucht. Ihre Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle (368).

Tabelle 368.

FeCl ₃	Na ₂ S ₂ O ₈	<i>k</i>
0,002 m.	0,002 m.	53,2
0,001 m.	0,001 m.	40,5
0,001 m.	0,002 m.	45,0
0,004 m.	0,002 m.	53,6

Obgleich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k* bedeutende Schwankungen zeigt, sollen diese Abweichungen vom Mittelwert nach den genannten Autoren in die Fehlergrenzen der Experimente fallen.

Kiss hat mit zwei voneinander verschiedenen Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen in Magnesiumsulfatlösungen gearbeitet. Die von ihm gefundenen Geschwindigkeitskonstanten enthält die Tabelle (369).

Tabelle 369.

MgSO ₄	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	$\frac{k_1}{k_2}$
—	158	118	1,34
0,05 n.	206	169	1,22
0,5 n.	369	320	1,15
1,0 n.	523	456	1,13
2,0 n.	920	830	1,10
3,0 n.	1580	1570	1,00

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten unter *k*₁ gelten für *C*_{J'} = 0,025 n. und *C*_{S₂O₈'} = 0,0125 n., und die Werte derjenigen unter *k*₂ für *C*_{J'} = 0,0125 n. und *C*_{S₂O₈'} = 0,00625 n.

Tabelle 370.

0,0125 m. Kaliumpersulfat und
0,0250 m. Kaliumjodid.
Temperatur $25,00^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
3,00	57,71	2,32
3,60	56,92	2,28
4,00	56,35	2,28
5,37	54,45	2,27
6,52	53,04	2,24
7,05	52,37	2,25
8,02	51,24	2,24
9,20	49,90	2,24
9,40	49,74	2,23
10,10	49,04	2,22
11,07	48,12	2,20
11,95	47,29	2,18

$$k_1 = 2,25; \quad k_2 = 2,25$$

Tabelle 372.

0,00625 m. Kaliumpersulfat und
0,0125 m. Kaliumjodid.
Temperatur $25,00^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,65	29,43	2,27
7,23	28,47	2,25
12,25	26,74	2,27
13,03	26,48	2,27
14,12	26,17	2,25
18,67	24,84	2,25
19,72	24,60	2,23
20,58	24,32	2,25
25,92	23,08	2,22
26,50	23,04	2,18
27,27	22,90	2,17

$$k_1 = 2,24; \quad k_2 = 2,24$$

Tabelle 371.

0,00833 m. Kaliumpersulfat und
0,0167 m. Kaliumjodid.
Temperatur $25,00^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
4,62	38,49	2,27
4,72	38,35	2,31
5,53	37,86	2,28
9,20	35,72	2,23
9,50	35,53	2,24
10,53	34,94	2,25
13,17	33,59	2,24
14,23	33,12	2,22
15,37	32,56	2,22
18,87	31,12	2,16
20,60	30,49	2,17
21,78	30,07	2,16

$$k_1 = 2,23; \quad k_2 = 2,23$$

Tabelle 373.

0,0125 m. Kaliumpersulfat und
0,0250 m. Kaliumjodid.
Temperatur $15,00^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
7,30	56,90	1,13
8,40	56,13	1,12
8,95	55,74	1,12
12,53	53,39	1,12
13,22	52,97	1,12
14,48	52,16	1,12
18,00	50,18	1,11
19,07	49,69	1,10
21,10	48,59	1,11
24,90	46,93	1,08
25,45	46,51	1,10
28,00	45,56	1,08

$$k_1 = 1,11; \quad k_2 = 1,11$$

Tabelle 374.

0,00833 m. Kaliumpersulfat und
0,0167 m. Kaliumjodid.

Temperatur $15,00^0 \pm 0,05^0$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
10,13	38,22	1,12
11,13	37,96	1,10
11,88	37,71	1,11
20,53	35,20	1,10
21,57	34,93	1,10
22,28	34,74	1,10
32,97	32,16	1,10
34,25	31,96	1,08
35,50	31,69	1,08
45,07	29,81	1,08
46,73	29,57	1,07
48,30	29,31	1,06

$$k_1 = 1,09; \quad k_2 = 1,09$$

Tabelle 376.

0,0125 m. Kaliumpersulfat und
0,0250 m. Kaliumjodid.

Temperatur $0,00^0 \pm 0,05^0$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
10,98	59,76	0,364
11,68	59,62	360
12,78	59,39	355
27,53	55,99	351
28,37	55,83	349
29,08	55,65	351
53,63	51,07	341
54,60	51,00	339
55,43	50,79	340
77,72	47,63	327
78,75	47,57	325
82,00	46,94	336

$$k_1 = 0,347; \quad k_2 = 0,347$$

Tabelle 375.

0,00625 m. Kaliumpersulfat und
0,0125 m. Kaliumjodid.

Temperatur $15,00^0 \pm 0,05^0$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
15,05	28,42	1,10
16,03	28,18	1,13
16,60	28,09	1,12
22,23	26,97	1,15
25,15	26,69	1,12
26,23	26,51	1,12
37,12	24,93	1,11
38,12	24,84	1,10
49,67	23,45	1,09
50,92	23,33	1,08
52,17	23,19	1,08

$$k_1 = 1,11; \quad k_2 = 1,11$$

Tabelle 377.

0,00833 m. Kaliumpersulfat und
0,0167 m. Kaliumjodid.

Temperatur $0,00^0 \pm 0,05^0$.

t	$(a-x) \times 2510,0$	k
17,50	39,80	0,351
18,65	39,64	357
19,35	39,59	353
40,40	37,46	348
41,43	37,36	347
42,48	37,19	354
87,08	35,50	343
88,45	33,44	341
89,27	33,30	344
116,0	31,59	334
117,2	31,53	335
120,4	31,26	338

$$k_1 = 0,345; \quad k_2 = 0,346$$

Tabelle 378.			57,22	27,81	358
0,00125 m. Kaliumpersulfat und			57,92	27,81	354
0,0125 m. Kaliumjodid.			58,93	27,78	351
Temperatur 0,00°±0,05°.			103,9	25,64	344
<i>t</i>	$(a-x) \times 2510,0$	<i>k</i>	105,1	25,57	346
27,88	29,49	0,366	141,8	24,06	343
28,60	29,50	355	143,9	24,04	339
29,43	29,46	353	145,0	23,97	341
			$k_1=0,350; k_2=0,350$		

Bei derselben Reaktion benutzte ich eine 1 n. Kaliumchlorid-lösung als Lösungsmittel. Die reagierenden Stoffe wurden in folgenden Konzentrationen (Mol/Liter) angewandt: Kaliumjodid — 0,0250 m., 0,0250 m., 0,0167 m. und 0,0125 m., und entsprechend: Kaliumpersulfat — 0,0125 m., 0,00625 m., 0,00833 m. und 0,00625 m. Die Versuchsergebnisse für drei Temperaturen finden sich in den Tabellen (370) bis (378) und (156), (246), (282). Wie die Tabelle (379) zeigt, ist die Konzentrationswirkung der Reaktionskomponenten bei allen Temperaturen in 1 n. Kaliumchlorid-lösung gleich Null.

Tabelle 379.

Tempera- tur	0,0125 m. K ₂ S ₂ O ₈	0,00625 m. K ₂ S ₂ O ₈	0,00833 m. K ₂ S ₂ O ₈	0,00625 m. K ₂ S ₂ O ₈
	0,0250 m. KJ	0,0250 m. KJ	0,0167 m. KJ	0,0125 m. KJ
25,0°	2,25	2,22	2,23	2,24
15,0°	1,11	1,10	1,09	1,11
0,0°	0,347	0,347	0,346	0,350

In salzfreier Lösung dagegen fand Price bei den in dieser Tabelle verzeichneten Konzentrationen der reagierenden Stoffe für die Geschwindigkeitskonstanten (in von den meinigen abweichenden Einheiten) die Werte 66, 58, 58 und 50. Von dieser beinahe 30% betragenden Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten merkt man in 1 n. Kaliumchloridlösung nichts mehr.

Die Tabellen (380)—(382) und (126) gelten für Reaktionen zwischen dem Anion der Dibrombernsteinsäure und den Hydroxylionen. Die Messungen sind in 2 n. Natriumnitratlösung mit vier verschiedenen äquimolaren Mengen der Ausgangsstoffe gemacht worden.

Tabelle 380.

0,03117 m. dibrombernsteinsau-
res Natrium und
0,03117 m. Natriumhydroxyd.
Temperatur $25,000 \pm 0,050$.

t	$a-x$	k
2,58	0,01940	7,54
2,63	1930	7,50
5,73	1354	7,29
5,77	1350	7,28
10,55	0,00922	7,24
10,57	919	7,26
15,18	710	7,16
15,73	690	7,17

$$k_1 = 7,31; \quad k_2 = 7,29$$

Tabelle 381.

0,02429 m. dibrombernsteinsau-
res Natrium und
0,02429 m. Natriumhydroxyd.
Temperatur $25,000 \pm 0,050$.

t	$a-x$	k
2,90	0,01590	7,76
5,12	1555	7,43
5,37	1240	7,36
6,02	1162	7,37
9,70	0,00902	7,19
11,97	773	7,37
20,05	542	7,15
21,32	525	7,01

$$k_1 = 7,33; \quad k_2 = 7,33$$

Tabelle 382.

0,01232 m. dibrombernsteinsau-
res Natrium und
0,01232 m. Natriumhydroxyd.
Temperatur $25,000 \pm 0,050$.

t	$a-x$	k
2,73	0,00981	7,61
2,83	972	7,66

5,40	825	7,41
5,50	820	7,41
11,78	599	7,28
11,93	596	7,26
19,05	457	7,22
19,50	450	7,24

$$k_1 = 7,39; \quad k_2 = 7,37$$

Die von mir in 2 n. Natriumnitratlösung und von Holmberg in salzfreier Lösung (bei ein klein wenig von den meinen abweichenden Konzentrationen der Reaktionskomponenten) gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten findet man in der Tabelle (383).

Tabelle 383.

Konzentrationen der Reaktionskomponenten	Geschwindigkeitskonstanten in 2 n. NaNO_3 Lös.	Konzentrationen der Reaktionskomponenten	Geschwindigkeitskonstanten in salzfreier Lös.
0,03117 m.	7,29	0,03109 m.	1,95
0,02429 m.	7,33	0,02473 m.	1,85
0,01813 m.	7,40	0,01727 m.	1,64
0,01232 m.	7,37	0,01222 m.	1,51

Die Differenz der Konstanten in salzfreier Lösung beträgt ca 25%, wogegen in 2 n. Natriumnitratlösung die Konstanten nicht mehr als etwa um 1,5% voneinander abweichen.

Die in einer 2 n. Natriumnitratlösung bei 25,0^o gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen sind in den Tabellen (384)—(386) verzeichnet. Die erste Hälfte der Tabelle (387) enthält die Geschwindigkeitskonstanten der Natriumnitratlösung mit den entsprechenden Konzentrationen der Reaktionskomponenten, die zweite Hälfte aber die zum Teil von H o l m b e r g, zum Teil von mir gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in salzfreier Lösung. Die Veränderung der Konstanten im Zusammenhang mit der Änderung der Konzentration der reagierenden Stoffe ist in der Salzlösung kleiner als in salzfreier Lösung.

Nach der ziemlich kleinen — etwa 6%-igen — Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten durch die Anfangskonzentration müsste man erwarten, dass die einzelnen Konstanten in 2 n. Natriumnitratlösung weniger voneinander abweichen würden, als in Tabelle (387) verzeichnet ist. Man muss sich aber vergegenwärtigen, dass besonders in einer 0,01609 m. Lösung die Fehler, vor allem die Titrationsfehler, so gross werden, dass eine bessere Übereinstimmung sich nicht erzielen lässt.

Tabelle 387.

Konzentrationen der Reaktionskomponenten	Geschwindigkeitskonstanten in 2 n. NaNO ₃ Lös.	Konzentrationen der Reaktionskomponenten	Geschwindigkeitskonstanten in salzfreier Lös.
0,02711 m.	5,42	0,02762 m.	3,58
0,02119 m.	5,41	0,02119 m.	3,45
0,01609 m.	5,32	0,01381 m.	3,32

Tabelle 384.

0,02711 m. acetylglykolsaures Natrium und		10,48	1063	5,41
0,02711 m. Natriumhydroxyd.		12,01	0,00978	5,44
Temperatur 25,00 ^o ± 0,05 ^o .		15,83	815	5,42
<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>		
4,82	0,01585	5,40	17,08	773
5,28	1529	5,40	19,47	709
9,85	1106	5,44	22,75	613
			28,32	528
			<i>k</i> ₁ = 5,41;	<i>k</i> ₂ = 5,42

Tabelle 385.

0,02119 m. acetylglykolsaures
Natrium und
0,02119 m. Natriumhydroxyd.
Temperatur $25,000 \pm 0,050$.

t	$a-x$	k
5,43	0,01301	5,46
5,45	1301	5,44
12,67	0,00868	5,39
12,72	868	5,37
19,97	636	5,51
20,17	634	5,48
30,55	485	5,20
31,17	467	5,36

$$k_1=5,40; \quad k_2=5,41$$

Tabelle 386.

0,01609 m. acetylglykolsaures
Natrium und
0,01609 m. Natriumhydroxyd.
Temperatur $25,000 \pm 0,050$.

t	$a-x$	k
6,15	0,01051	5,36
7,10	0,00994	5,42
14,72	709	5,36
15,55	685	5,39
30,53	452	5,21
31,10	446	5,21
41,27	353	5,36
41,32	354	5,33

$$k_1=5,33; \quad k_2=5,32$$

Aus den hier gegebenen Tabellen ergibt sich eindeutig der Schluss, dass die reaktionskinetischen Anomalien bei Ionenreaktionen in genügend konzentrierten Salzlösungen verschwinden, wie man es auf Grund von theoretischen Betrachtungen nach Brönsted auch erwarten muss.

8. Theoretische Erörterungen.

Von dem kinetischen Standpunkt aus haben sich mit der Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei Ionenreaktionen Bjerrum (5) und Christiansen (14) befasst. Für eine bimolekulare Reaktion ist Christiansen zu der Gleichung gelangt:

$$h = C_A C_B S_{AB} e^{-\frac{Q}{RT}} e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \varphi_i} \alpha_0 \Omega (1 + \sum \chi_i \xi_i) \dots \quad (I)$$

C_A und C_B bedeuten die Konzentrationen der reagierenden Stoffe, S_{AB} — die Stosszahl pro Liter und Sekunde, wenn die Konzentration der Stoffe A und B gleich einem Mol pro Liter ist (nach

der kinetischen Gastheorie berechnet) ¹⁾; Q ist die Aktivierungswärme, und das Glied $e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \varphi_i}$ trägt der Wirkung der mit den Ionen verbundenen elektrischen Ladungen auf die Stosszahl Rechnung. Debye und Hückel (16) haben nämlich nach dem Boltzmann'schen Prinzip gezeigt, dass die Konzentration eines Ions B, das an der Reaktion teilnimmt, in unmittelbarer Nähe des anderen Ions A nicht der mittleren Konzentration C_B der ganzen Lösung gleich ist, sondern dass diese Ionenkonzentration durch die Gleichung

$$C = C_B e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \varphi_i}$$

bestimmt wird. Darum muss man, um die richtige Stosszahl zu erhalten, diesen Faktor in die Gleichung einführen. v_B ist hier die mit Vorzeichen gerechnete Valenz des Ions B, φ_i — das mittlere elektrostatische Potential in der Entfernung a vom Ion A. Ω ist ein sterischer Faktor, der von der Salzkonzentration nach Christiansen nicht abhängt, und $\alpha_0 (1 + \sum \chi_i \xi_i)$ ist ebenfalls ein Faktor, der der inaktivierenden Wirkung des Lösungsmittels und der spezifischen Ionenwirkung entspricht. Von allen diesen Faktoren hängen in der Gleichung (I) nach Christiansen nur φ_i und ξ_i von der Totalsalzkonzentration ab.

Christiansen hat auch gezeigt, dass, wenn wir den Faktor $(1 + \sum \chi_i \xi_i)$ einstweilen beiseite lassen und von der Reihen-

entwicklung des Ausdruckes $e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \varphi_i}$ nur das erste und zweite Glied benutzen, der so resultierende Faktor rein formal als der „kinetische Aktivitätsfaktor“ Brönsted's interpretiert werden kann. Somit ist gezeigt, dass bei der Übertragung der kinetischen Betrachtungsweise der Reaktionsgeschwindigkeit von den gasförmigen Systemen auf die Ionenreaktionen eine Gleichung

¹⁾ Lewis (40) hat sich dahin geäußert, dass man in Flüssigkeiten die Stosszahl nicht mit Hilfe der für gasförmige Systeme gültigen Gleichung berechnen kann, sondern dass dafür die Diffusionskoeffizienten der betreffenden Moleküle massgebend sind. Norrish und Smith (44) haben die entsprechenden Berechnungen durchgeführt und gezeigt, dass man dann praktisch dieselben Resultate erhält wie bei der Berechnung nach der kinetischen Gastheorie.

sich ergibt, die in Bezug auf die Neutralsalzwirkung zu einer Formel wird, welche im Grenzfalle unendlich verdünnter Lösungen mit der Brönsted'schen übereinstimmt.

Wollen wir aus der Gleichung (I) die Neutralsalzwirkung exakt herauslesen, so ist dies unmöglich, weil man 1) für die Berechnung von φ_i nur annähernde Werte erhalten kann, und 2) weil über die Abhängigkeit des ζ_i von der Salzkonzentration nichts bekannt ist. Eben deshalb muss man den Faktor $(1 + \sum \chi_i \zeta_i)$ unberücksichtigt lassen. Für φ_i benutze ich die Ausdrücke von Debye und Hückel. Fasst man alle anderen von der Totalionenkonzentration unabhängigen Faktoren zu einer Konstanten zusammen, so erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in unendlich verdünnter Lösung die folgende Gleichung:

$$k_0 = \text{konst. } e^{-\frac{v_1 v_2 \varepsilon^2}{a k T D}}$$

und in einer Lösung, wo die gesamte Ionenstärke gleich μ ist:

$$k_1 = \text{konst. } e^{-\frac{v_1 v_2 \varepsilon^2}{a k T D}} e^{-\kappa a}$$

κ ist $0,3239 \sqrt{\mu} \cdot 10^8$, und a — der Radius um das Ion, bis wohin andere Ionen sich nähern müssen, um reagieren zu können.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten erhalten wir

$$\frac{k_0}{k_1} = e^{-\frac{v_1 v_2 \varepsilon^2}{a k T D} (1 - e^{-\kappa a})}$$

oder

$$\log \frac{k_0}{k_1} = -\frac{v_1 v_2 \varepsilon^2}{a k T D \cdot 2,303} (1 - e^{-\kappa a})$$

Setzen wir $k_0 = 1$, dann ist

$$\log k_1 = \frac{v_1 v_2 \varepsilon^2}{a k T D \cdot 2,303} (1 - e^{-\kappa a})$$

Wenn wir für die in der Gleichung vorkommenden Zeichen folgende Zahlen setzen

$$\kappa = 0,3239 \cdot \sqrt{\mu} \cdot 10^8$$

$$k = 1,371 \cdot 10^{-16}$$

$$\varepsilon = 4,77 \cdot 10^{-10}$$

$$D = 88,23$$

$$T = 273$$

$$a = 3,76 \cdot 10^{-8}$$

so haben wir:

$$\log k_1 = v_1 v_2 \cdot 0,7959 (1 - e^{-1,218\sqrt{\mu}})$$

Beteiligen sich an der Reaktion zwei einwertige Ionen, so hat man:

$$\mu = 0,0100 \quad 0,0200 \quad 0,0424 \quad 0,0500 \quad 0,0924 \quad 0,100$$

$$k_1 = 1,23 \quad 1,34 \quad 1,50 \quad 1,55 \quad 1,76 \quad 1,80$$

und für ein einwertiges und ein zweiwertiges:

$$\mu = 0,0100 \quad 0,0200 \quad 0,0439 \quad 0,0500 \quad 0,0939 \quad 0,100$$

$$k_1 = 1,52 \quad 1,79 \quad 2,28 \quad 2,40 \quad 3,13 \quad 3,28$$

Berechnet man aus diesen Daten für die Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 0,05 n. Salzzusatz, so ist der erhaltene Wert 4,05, während er mit Hilfe der Brönsted'schen Gleichung nach den Angaben von Lewis-Randall berechnet 3,88 beträgt, und nach den Angaben von Brönsted 3,90 erhalten wird. Für die Persulfat-Jodionenreaktion beträgt die Konstante bei entsprechender 0,05 n. Salzlösung 0,434, während auf Grund der Tabelle (342) nach den Lewis-Randall'schen Angaben keine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten wäre, nach Brönsted aber beträgt die Konstante 0,379. Wenn man die mit Hilfe der Christensen'schen Gleichung berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentellen Resultaten vergleicht, die in den Tabellen (339) und (345) verzeichnet sind, und wenn man die oben mehrmals betonte spezifische Wirkung der Salze berücksichtigt, so kann man die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den nach jener Gleichung berechneten keineswegs schlechter nennen, als es mit den nach Brönsted's Gleichung berechneten Daten der Fall war.

Um noch ein Beispiel herauszugreifen, sind im folgenden nach Christiansen die Geschwindigkeitskonstanten für die von Brönsted und Livingston (12) untersuchten Reaktionen zwischen $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix}\right]^{++}$ und Hg^{++} berechnet (a wurde wie früher gleich $3,76 \cdot 10^{-8}$ genommen). Bei $\mu = 0,0022$ haben Brönsted und Livingston für die Geschwindigkeitskonstante den Wert 103 gefunden. Nach dieser Messung berechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante in Salzlösung, wo $\mu = 0,0319$ ist, der Wert 287, während nach der Originalarbeit für verschiedene Salze 330, 254, 196, 200 und 215 gefunden worden ist. Auch hier nenne ich die Übereinstimmung im Vergleich mit den früher besprochenen Resultaten eine befriedigende.

Aus diesen Beispielen ist wohl zu ersehen, dass durch das Glied $e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \zeta_i}$, das zur Christiansen'schen Gleichung gehört, die Salzwirkung bei den Ionenreaktionen qualitativ immer und quantitativ mindestens ebenso gut, wie auf Grund der nach der Brönsted'schen Theorie berechneten Werte, sich deuten lässt.

Die im vierten Abschnitt dieser Arbeit mehrmals betonte spezifische Wirkung der Neutralsalze, insbesondere der Kationen, wenn die Reaktion zwischen den Anionen verläuft, äussert sich in der Veränderung des Koeffizienten $(1 + \sum \chi_i \zeta_i)$ der Christiansen'schen Gleichung. Bei diesem Koeffizienten bedeutet χ_i die Konstanten, die für die verschiedenen gelösten Molekülarten charakteristisch sind und sowohl positiv als negativ sein können. Meines Erachtens können sie von Reaktion zu Reaktion variieren. ζ_i bezeichnet nach Christiansen die Konzentration der i -ten Ionenart in der unmittelbaren Nähe des reagierenden Komplexes. Wie er auch berechnet hat, kann diese Konzentration bedeutend — um Zehnerpotenzen — von der mittleren Konzentration der Ionen in der Lösung abweichen. Wir sind von der theoretischen quantitativen Auswertung dieses Faktors noch weit entfernt, und zwar ist dies durch unsere Unkenntnis der tatsächlichen Vorgänge bei den reagierenden Stoffen bedingt.

Begegnet man beim Berechnen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration des hinzugefügten Salzes in verdünnten Lösungen infolge spezifischer Ionenwirkungen

Schwierigkeiten, die man heute noch nicht überwunden hat, so sind sie bei konzentrierten Salzlösungen noch viel grösser.

Eine einheitliche vollständige Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen ist bis jetzt noch ausser Sicht (vgl. z. B. 2, 18, 46, 51 und besonders die Literaturangaben in 39). Zwischen den Eigenschaften des als Lösungsmittel dienenden Stoffes — des Reaktionsmediums — und der Reaktionsgeschwindigkeit hat man Zusammenhänge festzustellen versucht, aber erfolglos (23, 24, 25, 54). Ganz im allgemeinen kann man auch die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Lösungen als durch Veränderung der Mediumseigenschaften bedingt betrachten. Man hat hierbei den Vorteil, dass durch schrittweisen Salzzusatz die Mediumseigenschaften stets verändert werden können.

Betrachten wir kurz und ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu erheben die Eigenschaftsveränderungen des Mediums und der reagierenden Stoffe durch den Neutralsalzzusatz, welche auf die Geschwindigkeit der Ionenreaktionen von Wirkung sein können.

Das Glied $e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \varphi_i}$, das den Konzentrationsänderungen, die durch die zwischen Ionen wirkenden elektrischen Kräfte bedingt sind, in der Nähe von Ionen Rechnung trägt, ist bei konzentrierten Salzlösungen exakt unberechenbar.

Nach Fajans' (19) refraktometrischen Messungen ist es bekannt, dass die äusseren Elektronenhüllen der Ionen in Lösungen sich gegenseitig beeinflussen: sie werden deformiert. Eine solche Deformation der Elektronenhüllen der reagierenden Ionen kann die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössern, oder auch verringern. In Betreff rein katalytischer Vorgänge ist diese Anschauung allgemein verbreitet (20). Doch weiss man auch qualitativ darüber nichts Bestimmtes zu sagen, geschweige denn quantitativ.

Es wird durch Neutralsalze der Hydrationsgrad der Ionen verändert, und dies bleibt nicht ohne Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit (22, 30). Durch Neutralsalze wird ferner auch das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen des Wassers verschoben (4).

Die bei vollständig dissoziierten Elektrolyten vorhandene Anzahl von Assoziationskomplexen kann nach Bjerrum (7) durch Neutralsalzzusatz verändert werden, ebenso wie bei unvoll-

ständig dissoziierten Elektrolyten der Dissoziationsgrad sich ändert. Man ist völlig berechtigt, den Assoziationskomplexen auf Grund der Analogie mit den nichtdissoziierten Molekülen eine von den Ionen verschiedene Reaktionsfähigkeit beizulegen (39).

Schon aus den hier erwähnten verschiedenen Wirkungen sieht man, welche eine Anzahl von mannigfaltigen Erscheinungen zu berücksichtigen ist. Rein qualitativ können wir uns die Neutralisatzwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorstellen, in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse tappen wir noch vollständig im Dunkeln herum.

Es ist von Interesse, mit Hilfe der Christiansen'schen Gleichung den Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit bei meinen Reaktionen zu berechnen.

Setzen wir in die Gleichung (I) statt Q den aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktion berechneten Wert ein und nehmen wir die Ausdrücke Ω , α_0 und $(1 + \sum \chi_i \xi_i)$ vorläufig alle gleich Eins, so berechnet man für die Reaktion zwischen 0,02119 m. Acetylglykolat- und Hydroxylionen in salzfreier Lösung für die in einer Sekunde reagierte Menge in Molen pro Liter:

$$h = \frac{\pi 3,76^2 \cdot 10^{-16} (0,02119 \cdot 6,06 \cdot 10^{20})^2 \sqrt{\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2} e^{-\frac{2698 \cdot 2,303}{298} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 e^{-\alpha a}}{kTaD}}}{6,06 \cdot 10^{25}} \cdot 1000$$

$$= 2,03 \cdot 10^{-2}.$$

Hierbei sind \bar{u}_1 und \bar{u}_2 die Wurzeln aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat beider reagierenden Ionen.

Experimentell fand ich

$$h = \frac{3,45}{60} \times 0,02119^2 = 2,58 \cdot 10^{-5}$$

Bei der Persulfat-Jodionenreaktion findet man für die Geschwindigkeit des Jodionenverbrauches in Molen pro Liter und Sekunde

$$h = \frac{2 \cdot \pi \cdot 3,76^2 \cdot 10^{-16} \cdot 0,00625 \cdot 0,0250 \cdot 6,06^2 \cdot 10^{40} \sqrt{u_1^2 + \bar{u}_2^2} e^{-\frac{2775,8 \cdot 2,303}{298} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 e^{-\alpha a}}{kTaD}}}{6,06 \cdot 10^{23}} \cdot 1000$$

$$= 6,03 \cdot 10^{-4}$$

und experimentell

$$h = \frac{0,317}{60} \cdot 0,000625 \cdot 0,0250 = 8,26 \cdot 10^{-7}$$

	$\frac{h \text{ ber.}}{h \text{ gef.}}$	Acetylglykolat- + Hydroxytionen	Persulfat- + Jodionen
Das Verhältnis		$7,82 \cdot 10^2$	$7,30 \cdot 10^2$

Die beobachteten und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten decken sich nicht gut. Einer ebensolchen und noch grösseren Diskrepanz begegnet man aber bei allen Reaktionen, die in flüssiger Phase verlaufen. Man hat dies durch die Dreierstösse erklärt, an denen ausser den reagierenden Molekülen auch die Moleküle des Lösungsmittels teilnehmen. In Flüssigkeiten ist die „mittlere freie Weglänge“ bedeutend kleiner als in Gasen, und deshalb wird oft ein Zusammenstoss der mit nötiger Energie ausgestatteten Moleküle in der Nähe eines dritten, und zwar eines Lösungsmittelmoleküls erfolgen. Die zum Reagieren nötige Energie kann dann auf das Lösungsmittelmolekül übertragen werden, und dadurch wird das Zustandekommen der Reaktion verhindert.

Ohne eine spezielle Annahme über die tatsächlichen Prozesse zu machen, kann man doch sagen, dass die aus dem Neutralsalz stammenden Ionen nicht ohne Wirkung auf diese Erscheinungen zu bleiben brauchen. Man hat es hier mit Deformationen im weitesten Sinne zu tun, die unter dem Christiansen'schen Faktor $(1 + \sum \chi_i \xi_i)$ zusammengefasst werden.

In der Christiansen'schen Gleichung ist die Grösse a — der Abstand, bis zu welchem sich die Molekülzentren einander nähern müssen, um reagieren zu können — nicht genau bekannt. Ist sie kleiner als $3,76 \cdot 10^{-8}$, was sehr wahrscheinlich ist, so wird die Anzahl der Zusammenstösse dadurch verringert und ebenso ver-

mindert sich das Glied $e^{-\frac{v_B \epsilon}{kT} \varphi_1}$.

Bei der Berechnung des Ausdrucks $\sqrt{u_1^2 + u_2^2}$ habe ich die Ionen als nicht hydratisiert betrachtet. Sind sie nun mit einer stabilen Wasserhülle verbunden, so ist ihre Masse grösser und die Geschwindigkeit deshalb kleiner, was auch zu einer kleineren Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Die berechneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit $2,03 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter für die eine, und $6,03 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter für die

andere Reaktion sind also, auch abgesehen von einer nichtberücksichtigten Reihe früher erwähnter Faktoren, ziemlich approximativ.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur kann man leicht erhalten, wenn die Christiansen'sche Gleichung logarithmiert und nach der Temperatur differenziert wird:

$$\frac{\partial \log k}{\partial T} = \frac{\partial \log \text{Stosszahl}}{\partial T} + \frac{Q}{RT^2} + \frac{\partial \log a}{\partial T} + \frac{\partial \log \Omega}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial T} \frac{v_1 v_2 \varepsilon^2 e^{-\alpha a}}{akDT} + \frac{\partial}{\partial T} \log(1 + \sum \chi_i \xi_i)$$

Wie wir sehen, ist das Resultat eine ziemlich unübersichtliche Gleichung. Da uns das Verhältnis der Temperaturkoeffizienten in Salzlösungen interessiert, können wir einstweilen annehmen, dass nur das Glied $\frac{\partial}{\partial T} \frac{v_1 v_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 e^{-\alpha a}}{akTD}$ sich von Salzlösung zu Salzlösung ändert, während die anderen konstant bleiben — wir beschränken uns bloß auf die durch rein elektrische Kräfte bedingte Veränderung der Stosszahl. Man erhält also:

$$\frac{\partial \log k}{\partial T} = \text{konst.} + \frac{v_1 v_2 \varepsilon^2}{ak} \left(\frac{e^{-\alpha a}}{DT^2} + \frac{e^{-\alpha a}}{TD^2} \frac{\partial D}{\partial T} - \frac{e^{-\alpha a} \alpha a}{2DT^2} - \frac{e^{-\alpha a} \alpha a}{2D^2 T} \frac{\partial D}{\partial T} \right)$$

Wie aus der letzten Gleichung zu ersehen ist, bereitet auch ihre Deutung unüberwindliche Schwierigkeiten, weil über $\frac{\partial D}{\partial T}$ nichts bekannt ist. Die Arbeiten der einzelnen Autoren beschränken sich nur auf die Abhängigkeit des D von dem Salzzusatz, und sogar dabei treffen wir noch auf widersprechende Angaben (47, 50, 55, 56).

Im allgemeinen können wir nur sagen, dass Neutralsalze den Temperaturkoeffizienten beeinflussen können, ihn sowohl verkleinern oder ohne Veränderung lassen als auch vergrössern können, was auch durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird.

Es bleibt schliesslich noch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Ionenreaktionen in Salzlösungen von der Anfangskonzentration der reagierenden Stoffe zur Be-

trachtung übrig. Die Christiansen'sche Gleichung (I)

zeigt wiederum, dass das Glied $e^{-\frac{v_B \varepsilon}{kT} \varphi_i}$ in neutralsalzfreier Lösung stark von der Konzentration der Reaktionskomponenten abhängt. Das entspricht der tatsächlichen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangs-

stoffe. In Salzlösung ist die Veränderung von $e^{-\frac{v_B \varepsilon}{kT} \varphi_i}$, die dann die Veränderung der Anfangskonzentration verursacht, klein, und da die übrigen Eigenschaften des Lösungsmittels nicht nennenswert geändert werden, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit schliesslich auch von der Anfangskonzentration nicht mehr ab. So gelangt man zur Erklärung dieser beobachteten Erscheinung auch auf Grund der Gleichung von Christiansen.

9. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Neutralsalzen auf die Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen, Acetylglykolat- und Hydroxylionen und Dibromsuccinat- und Hydroxylionen untersucht. Die Neutralsalzzusätze variierten von 0,05 n. bis 6 n. Die erste und zweite Reaktion wurden bei drei Temperaturen — 0,0°, 15,0° und 25,0°, die letzte nur bei 25,0° untersucht.

Dabei ergab sich:

1. Durch die Neutralsalze werden alle drei Reaktionen ausnahmslos stark beschleunigt, wie es qualitativ sowohl Christiansen's wie auch Brönsted's Reaktionsgeschwindigkeitstheorien fordern. Es treten dagegen schon in 0,05 n. Neutralsalzlösungen die spezifischen Kationen- und Anionenwirkungen der hinzugefügten Neutralsalze hervor. Durch diese spezifischen Wirkungen ist es erklärlich, dass die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und das Wachsen der „gesamten Ionenstärke“, im Widerspruch mit der Brönsted'schen Gleichung, bei dem Übergang von einem Salz zu einem andern, sowie von Reaktion zu Reaktion einander nicht parallel gehen.

2. In konzentrierten Salzlösungen bleiben sowohl die spezifischen Kationen- wie Anionenwirkungen bestehen. Die Kationen-

wirkungen äussern sich im Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstante, während die Anionen für die Steigung der Geschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurve massgebend sind. Es wurde gezeigt, dass bei den untersuchten Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten-Konzentrationenkurven einen Wendepunkt aufweisen, wenn sie nur bis zu genügend hohen Konzentrationen der Salzlösungen untersucht worden sind.

3. Zur Prüfung der Grube-Schmid'schen Gleichung für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Salzkonzentration wurde eine neue Relation abgeleitet. Die Grube-Schmid'sche Gleichung ist bei den untersuchten Reaktionen von 1 n. bis 6 n. Salzlösungen im allgemeinen nicht gültig.

4. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur wird durch die Arrhenius'sche Gleichung gut wiedergegeben. Bei der Reaktion zwischen Acetylglykolat- und Hydroxylionen wird durch Neutralsalzzusätze in allen Konzentrationen der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert. Bei der Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen sind die Wirkungen der Neutralsalze auf den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit spezifisch.

5. Es wurde gezeigt, dass bei allen drei Reaktionen in konzentrierten Salzlösungen die Konzentrationen der Reaktionskomponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante keine Wirkung ausüben.

6. Alle in dieser Arbeit gefundenen Tatsachen sind durch die Christiansen'sche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit erklärbar.

10. Literaturverzeichnis.

1. Abbeg, R. und Auerbach, Fr.: Handbuch der anorganischen Chemie IV₂, Leipzig 1913, Seite 368.
2. Åkerlöf, G.: Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 2955 (1927).
3. Anschütz, R. und Bertram, W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 466 (1903).
4. Bancroft, W.: Journ. physical Chem. 30, 1194 (1926).
5. Bjerrum, N.: Ztschr. physikal. Chem. 108, 82 (1924).
6. — Ebenda, 118, 251 (1925).
7. — Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Math.-phys. Kl. 7, Nr. 9, 3—48 (Z. 1926, II 1379).
8. Brönsted, J. N.: Ztschr. physikal. Chem. 102, 169 (1922).
9. — Ebenda 115, 337 (1925).
10. — Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 2898 (1923) (Z. 1924, I 994).
11. — und Brumbaugh, N. J.: Ebenda 48, 2015 (1926).
12. — und Livingston, R.: Ebenda 49, 435 (1927).
13. Bowe, L. E.: Journ. physical Chem. 31, 291 (1927).
14. Christiansen, J. A.: Ztschr. physikal. Chem. 113, 35 (1924).
15. Clark, W. M.: The Determination of Hydrogen Ions. Baltimore 1927.
16. Debye, P. und Hückel, E.: Physikal. Ztschr. 24, 185 und 305 (1923).
17. Dhar, N. R.: Ztschr. anorg. allem. Chem. 128, 229 (1923).
18. Euler, H. und Ölander, A.: Ztschr. physikal. Chem. 131, 107 (1928).
19. Fajans, K.: Ztschr. Elektrochem. 34, 502 (1928).
20. Frankenburger, W.: Ztschr. angew. Chem. 41, 523 und 561 (1928).
21. French, C. C.: Journ. physical Chem. 32, 401 (1928).
22. Grube, G. und Schmid, G.: Ztschr. physikal. Chem. 119, 19 (1926).
23. Halban, H.: Ztschr. physikal. Chem. 67, 129 (1909).
24. — Ebenda 84, 129 (1913).
25. van't Hoff: Studien zur chemischen Dynamik. Amsterdam-Leipzig 1896.
26. Holluta, J. und Martini, A.: Ztschr. anorg. allem. Chem. 140, 206 (1924).
27. Holmberg, B.: Journ. prakt. Chem. [2] 84, 145 (1911).
28. — Ztschr. physikal. Chem. 79, 147 (1912).
29. — Ebenda 84, 451 (1913).
30. Kassel, L.: Nature 121, 746 (1928).
31. Kautz, C. F. und Robinson, A. L.: Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1022 (1928).
32. Kilpatrick, M.: Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 358 (1928).
33. Kiss, A. und Zombory, L.: Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 225 (1927).
34. — und Bossányi, J.: Ebenda 47, 619 (1928).
35. — und Bruckner, V.: Ztschr. physikal. Chem. 128, 71 (1927).
36. — und Bossányi, J.: Ebenda 134, 26 (1928).

37. La Mer, V. K., King, C. V. und Mason, C. F.: Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 363 (1927).
38. Lewis, G. N. und Randall, M.: Thermodynamics. New-York 1923.
39. Lewis, W. C. McC.: A System of Physical Chemistry, Vol. I. (1926).
40. — A System of Physical Chemistry, Vol. III. (1924).
41. McKenzie, A.: Journ. Chem. Soc. London 101, 1196 (1912).
42. McLauhlan, W. H.: Ztschr. physikal. Chem. 44, 600 (1903).
43. Moesveld, A. L. Th.: Ztschr. physikal. Chem. 103, 481 (1923).
44. Norrish, R. G. W. und Smith, F. F. P.: Journ. Chem. Soc. London 129 (1928).
45. Price, T. S.: Ztschr. physikal. Chem. 27, 474 (1898).
46. Rice, F. O., Fryling, C. F. und Wesolowski, W. A.: Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2405 (1924).
47. Sack, H.: Physikal. Ztschr. 28, 199 (1927).
48. Schmid, G.: Ztschr. physikal. Chem. 119, 8 (1926).
49. — und Oisen, R.: Ebenda 124, 97 (1926).
50. Skancke, R. und Schreiner, E.: Physikal. Ztschr. 28, 597 (1927).
51. Spitalsky, E.: Ztschr. physikal. Chem. 122, 157 (1926).
52. Timofejew, W. F., Muchin, G. E. und Gurewitsch, W. G.: Ztschr. physikal. Chem 115, 161 (1925).
53. Wagner, C.: Ztschr. physikal. Chem. 115, 130 (1925).
54. Walden, P.: Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. Leipzig 1924.
55. — und Werner, O.: Ztschr. physikal. Chem. 129, 389 (1927).
56. Zahn, H.: Physikal. Ztschr. 28, 916 (1927).

Inhaltsverzeichnis.

1. Einleitung	5
2. Über die Durchführung der Versuche	6
3. Über die Versuchsergebnisse	13
4. Über die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Salzlösungen .	79
5. Über die Reaktionsgeschwindigkeit in konzentrierten Salzlösungen	91
6. Über den Einfluss der Temperatur	110
7. Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten in Neutralsalzlösung	119
8. Theoretische Erörterungen	126
9. Zusammenfassung	135
10. Literaturverzeichnis	137