

ARRHENIUS, SVANTE

Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Stockholm
1898

EOD – Miljoner böcker bara en knapptryckning bort. I mer än 10 europeiska länder!



Tack för att du väljer EOD!

Europeiska bibliotek har miljontals böcker från 1400-till 1900-talet i sina samlingar. Alla dessa böcker går nu att få som e-böcker – de är bara ett musklick bort. Sök i katalogen från något av biblioteken i eBooks on Demand- nätverket (EOD) och beställ boken som e-bok – tillgängligt från hela världen, 24 timmar per dag och 7 dagar i veckan. Boken digitaliseras och blir tillgänglig för dig som e-bok.

EOD bokens fördelar!

- Få samma utseende och känsla som med originalet!
- Använd ditt standardprogram för att läsa boken på skärmen, zooma och navigera genom boken.
- Skriv ut enstaka sidor eller hela boken.
- *Sök:* Använd fulltextsökning för enskilda fraser.
- *Klipp & klistra:* Kopiera bilder och delar av texten till andra applikationer (t.ex. ordbehandlingsprogram).

Villkor för användning

Genom att använda EOD-tjänsten accepterar du de villkor som ställs av biblioteket som äger den aktuella boken.

- Villkoren på svenska: <http://books2ebooks.eu/odm/html/nls/sv/agb.html>

Fler e-böcker

Redan nu erbjuder 30 bibliotek från 12 europeiska länder denna service.

Mer information finns tillgängliga via <http://books2ebooks.eu> alla boken.

- <http://search.books2ebooks.eu/>



Kongl. Biblioteket.
STOCKHOLM.

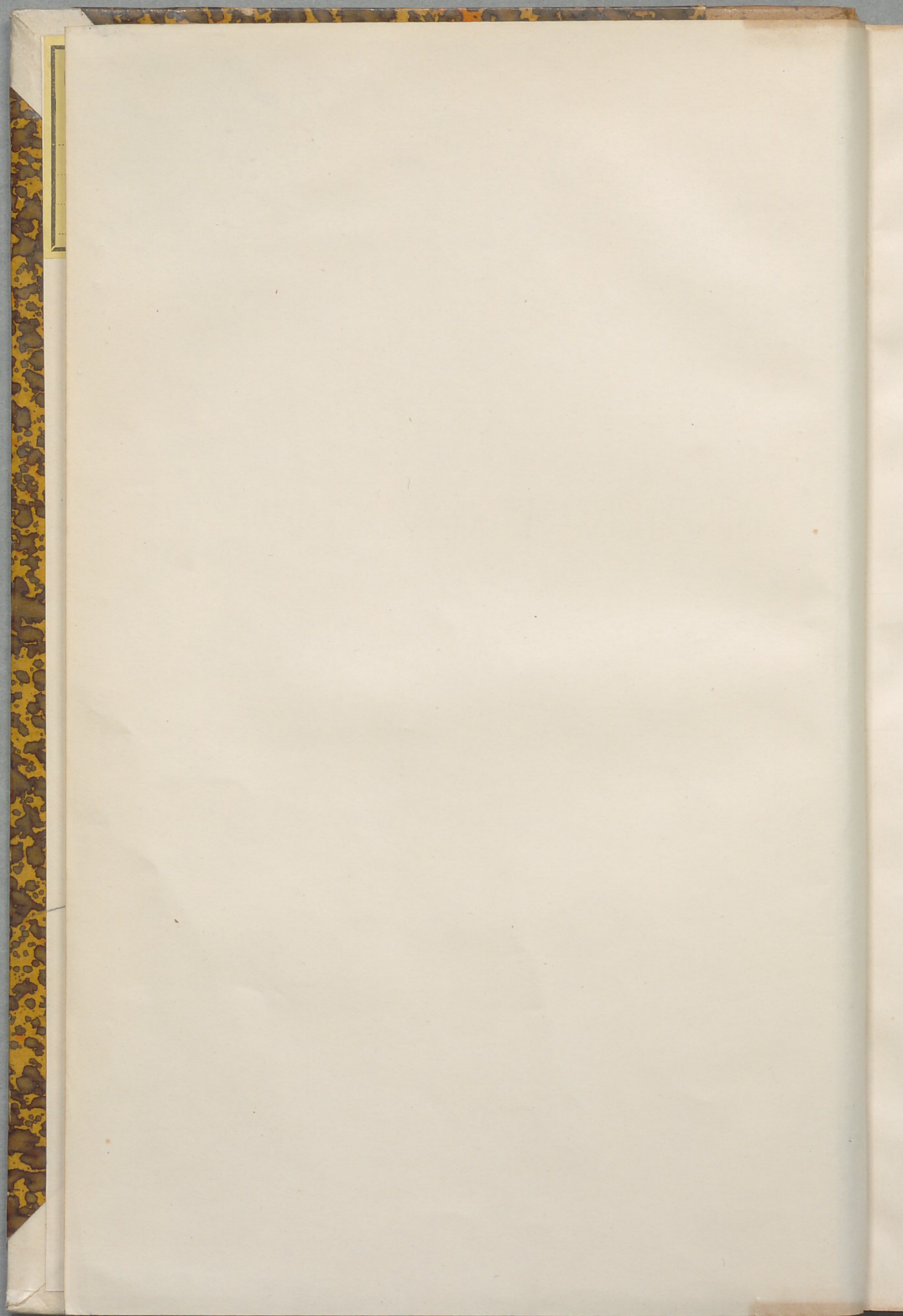
Lärda
Sällsb.

BILAG

THE

KONGL. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMINS

HANDLINGS



ZUR

THEORIE DER CHEMISCHEN
REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

VON

SVANTE ARRHENIUS.

MITGETEILT DEN 8 JUNI 1898.

GEPRÜFT VON L. F. NILSON UND O. PETTERSSON.

STOCKHOLM 1898.

KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER.



UNIVERSITÄT KOPENHAGEN

O. H. J. O. H. J.

Erhalten von ...

...
...
...
...

THEORIE DER CHEMISCHEN

REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

1889

SVANTE ARRHENIUS

MITGEHT DEN 2. JUNI 1889

GESETZ VON L. E. NILSON ERB. O. KETTERSON

STOCKHOLM 1889

VERLAGS-BUCHHANDLUNG P. A. NORSTEN & SÖNER



Ogleich auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit sehr viele Regelmässigkeiten gefunden sind, welche dieses Gebiet auf das engste mit den durch die neuere Theorie der Lösungen und die Dissociationstheorie aufgeklärten und anschaulichgemachten Gleichgewichtserscheinungen, besonders in Elektrolyten, verknüpfen, so fehlt es jedoch an einer Betrachtungsweise, welche diese Regelmässigkeiten in durchsichtiger Weise darstellen. Und noch mehr, es giebt bei den Reaktionsgeschwindigkeiten eine Menge von eigentümlichen Verhältnissen, deren Zusammenhang mit anderen bekannten Umständen man gar unbefähigt war zu verfolgen. Vornehmlich ist es die Frage nach der Wirkungsweise der Neutralsalze und anderer Zusätze, die damit in Zusammenhang gestellte Zunahme der Wirksamkeit der Säuren (eigentlich der Ionen der Katalysatoren) bei steigender Konzentration und die bisher isoliert stehende Thatsache, dass auch die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des in Umsatz befindlichen Körpers im Allgemeinen zunimmt, welche noch einer theoretischen Bearbeitung harren.

Schon früher habe ich versucht einen einheitlichen Ueberblick über einen Teil dieses Gebietes zu gewinnen, indem ich zur Erklärung der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur die Hypothese von dem Bestehen aktiver und inaktiver Bestandteile der bei katalytischen Prozessen zerfallenden Körper einführte.¹ Diese Hypothese möge von Manchem wohl als ungenügend begründet angesehen werden, da sie nur zur quantitativen Erläuterung des Temperaturverlaufes der Reaktionsgeschwindigkeiten erfunden ist.² Nachher sind

¹ S. ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. Bd. 4, S. 231—234, 1889.

² In jüngster Zeit ist es angegeben worden (TAMMANN, Wied. Ann. 62, p. 292, 1897), dass die Krystallisationsgeschwindigkeit näher sich anschliesse an die einfache Formel $\rho = \rho_0 e^{A(T-T_0)}$ (a) als an die von obenstehender Hypo-

jedoch, besonders zufolge von den im hiesigen physikalischen Institut ausgeführten Untersuchungen von ROTHMUND und ERICSON, Umstände zugekommen, welche die genannte Hypothese in hohem Grade stützen. ROTHMUND¹ fand nämlich, dass der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in guter Uebereinstimmung mit der genannten Hypothese steht. ERICSON studierte ferner einen Prozess, die Auflösungs geschwindigkeit von Zink in sehr verdünnten Säuren, welcher beinahe keinen Temperatureinfluss aufweist.² Da nun die allgemeine chemische Erfahrung lehrt, dass die Temperatur einen enormen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktionen ausübt, so fiel dieses abweichende Verhalten des Uebergehens von Zink vom metallischen zum jonischen Zustande auf. Wenn man aber annimmt, dass nur ein Teil, der aktive, der reagierenden Körper, in jedem Moment am chemischen Prozesse teilnimmt, welcher unter (nicht unbedeutendem) Wärmeaufwand aus den gewöhnlichen nicht aktiven Körpern entsteht, so ist dieser Umstand sehr leicht verständlich. Denn

these verlangten $q = q_1 e^{\frac{A(T-T_1)}{TT_1}}$ (b). Darin bedeutet q die Krystallisationsgeschwindigkeit bei der variablen absoluten Temperatur T und q_1 , diejenige bei der konstanten absoluten Temperatur T_1 (im vorliegenden Fall ist $T_1 = 273 + 4,75$ gewählt worden, wobei $q_1 = 0,00062$ kommt). Diese Angabe, welche durch eine unten angeführte Tabelle gestützt wird, ist indessen unhaltbar wie nebenstehende Rechnung zeigt. Unter t steht die Temperatur in Celsiusgraden (folglich ist $T = 273 + t$) und danach unter q die beobachtete Krystallisationsgeschwindigkeit. Dies sind die Versuchsangaben. Dabei stehen unter I die an angeführter Stelle gegebenen Berechnungen, unter II von mir ausgeführte Neuberechnungen, wobei darauf geachtet wurde, dass die procentischen Abweichungen ($q_{\text{beob.}} - q_{\text{ber.}}$): $q_{\text{beob.}}$ so gering wie möglich ausfielen. Dabei bedeuten a und b die nach Formel (a) resp. (b) berechneten Daten. Zum Vergleich stehen unter Δa und Δb die Abweichungen nach den beiden Formeln, und unter D_a und D_b dieselben Abweichungen in Prozent vom Werte q angegeben.

$t =$	$q =$	I		II		Δa 0,00	Δb 0,00	D_a	D_b
		a	b	a	b				
20,00	0,0233	0,0220	0,0121	0,0245	0,0236	- 12	- 03	- 5,2	- 1,3
19,80	0,0218	0,0210	—	0,0233	0,0226	- 15	- 08	- 6,9	- 3,7
16,90	0,0132	0,0106	0,0060	0,0116	0,0116	+ 16	+ 16	+ 12,1	+ 12,1
11,25	0,0033	0,0028	0,0033	0,00297	0,00307	+ 033	+ 023	+ 10,0	- 7,7
8,00	0,0012	0,0013	0,0017	0,00136	0,00139	- 016	- 019	+ 13,3	+ 15,8
4,75	0,00062	0,00062	0,00062	0,00062	0,00062	—	—	—	—

Wie man sieht, ist die Formel (b) der Formel (a) entschieden überlegen, sowohl nach den Werten von Δ wie nach denjenigen von D , obgleich in solch einem geringen Intervall der Unterschied natürlicherweise nicht erheblich wird.

¹ V. ROTHMUND: Ztschr. f. phys. Ch. 20, 175 (1896), Oefversigt d. Stockh. Ak. 1896, N:o 1, S. 34.

² TYCHO ERICSON: Bihang d. Stockh. Ak. Bd. 22, Abt. 2, N:o 4, S. 21. 1897.

bei zunehmender Temperatur muss der aktive Anteil auf Kosten des inaktiven immer weiter wachsen, so dass bei einer genügend hohen Temperatur der aktive Teil den überwiegenden Bruchteil des ganzen reagierenden Körpers ausmacht. Von da ab kann die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur nur sehr mässig werden. Es wären demnach Zink und Wasserstoffjonen als zwei Körper anzusehen, welche ohne merklichen Fehler als bei Zimmertemperatur vollkommen aktiv anzunehmen wären. Daraus wäre auch die Thatsache verständlich, dass die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Jonen bei gewöhnlicher Temperatur unmessbar schnell verlaufen. Dass dies bei dem Angriff von Zink und Säuren nicht stattfindet, sollte demnach darauf beruhen, dass nur ein unbedeutender Teil, nämlich der an der Oberfläche befindliche, des Zinkes angegriffen werden kann, und die verbrauchte Säure daselbst durch Diffusion und Konvektion erneuert werden muss.

Als Ausgangspunkt für die unten wiedergegebenen Ueberlegungen diene der Umstand, dass die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen bedeutend steigt, wenn der zerfallende Körper an Menge zunimmt. Besonders deutlich ist diese Thatsache bei Rohrzucker ausgeprägt, wo nach OSTWALD'S¹ Daten die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Rohrzuckergehalt von 40 gm. in 100 cc. 29,20 diejenige bei einem Rohrzuckergehalt von nur 4 gm. in 100 cc. nur 19,19 beträgt, während der Chlorwasserstoffgehalt in beiden Fällen gleich und halbnormal ist. Es fiel mir auf, dass diese Zunahme ungefähr dieselbe ist, wie diejenige des osmotischen Druckes pro Grammolekel Rohrzucker $\left(\frac{P}{C}\right)$ in wässriger Lösung, welche annähernd proportional dem Gehalt C zunimmt² von dem theoretischen Wert bei unendlicher Verdünnung an. Der osmotische Druck ist innerhalb der Grenzen welche hier in Frage kommen, sehr nahe proportional der Gefrierpunktserniedrigung, so dass man mit dieser anstatt mit jenem rechnen darf. Für Rohrzucker ist bis zu 1-normalen Lösungen die Gefrierpunktserniedrigung pro Molekel:³

¹ OSTWALD: Journ. f. prakt. Ch. 31, 115, 1885.

² S. ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. 2, 495, 1888.

³ Dabei wird als Endwert für unendliche Verdünnung der aus ABEGG'S Untersuchungen (Zeitschr. f. phys. Ch., Bd. 20, S. 231, 1896) hervorgehende 1,85 angenommen. Da die von mir ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen

$$G : C = 1,85 (1 + 0,453 C)$$

wenn C in Grammolekeln pro Liter gerechnet wird. Drückt man die Konzentration (p) in Gramm pro 100 Kubikcentimeter aus, so wird

$$G : p = \frac{1,85}{34,2} \left(1 + \frac{0,453}{34,2} p \right) = 0,0541 (1 + 0,0132 p).$$

In ähnlicher Weise erhalten wir aus folgenden Daten OSTWALD's und SPOHR's (sp. Reakt. bedeutet die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit)

	Konzentration.	Sp. Reakt.		Konzentration.	Sp. Reakt.
OSTWALD	0,5 n HCl	(40 29,2) ¹	}	SPOHR	30 27,21
		20 22,72			20 24,21
		10 20,69			10 21,00
		4 19,19			2 20,47

mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate folgende Ausdrücke: (q = sp. Reakt.)

$$q = 18,16 (1 + 0,0126 p) \quad \text{nach OSTWALD}$$

$$q = 19,26 (1 + 0,0131 p) \quad \text{nach SPOHR.}$$

Der Koeffizient für p ist nach SPOHR's Versuchen fast identisch mit demjenigen nach den Gefrierpunktsziffern. Dass auch die Ziffer $\alpha_1 = 0,0126$ nach OSTWALD's Versuchen genügend mit dem Koeffizienten $\alpha_1 = 0,0132$ übereinstimmt, erhellt aus dem Umstande, dass das Binom $1 + \alpha p$ für die grösste Konzentration ($p = 20$) in den beiden Fällen die Werte 1,252 resp. 1,264 annimmt, also um etwa ein Prozent verschieden,¹ wobei die Inversionsbestimmungen kaum auf ein Prozent genau sein dürften. Dass unter solchen Umständen die Inversionsgeschwindigkeiten innerhalb der Versuchsfehler mit demselben Binome ($1 + 0,0132 p$) wie die Gefrierpunktwerte berechnet werden können, ist zu erwarten, und geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

etwas zu hohe Werte ergaben, dürfte der Koeffizient 0,0132 auch etwas zu gross sein.

¹ Bei der Berechnung von OSTWALD's Daten ist der Wert für $p = 40$ ausgelassen, weil derselbe ausserhalb des Gebietes der Gefrierpunktsbestimmungen fällt und sowohl $G : p$ als auch q ein Glied βp^2 enthält wo β einen nicht zu vernachlässigenden Grössenwert besitzt.

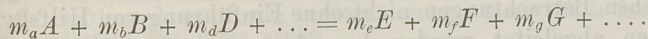
$p =$	2	4	10	20	30	40
SPOHR 0,5 <i>n</i> <i>HBr</i> beob.	20,47	—	21,00	24,21	27,21	—
ber ₁	19,77	—	21,80	24,35	26,89	—
ber ₂	19,75	—	21,71	24,16	26,62	—
OSTWALD 0,5 <i>n</i> <i>HCl</i> beob.	—	19,19	20,69	22,72	—	(29,2)
ber ₁	—	19,11	20,56	22,96	—	(27,75)
ber ₂	—	19,09	20,47	22,77	—	(27,38)

Nach ber₁ stehen die mit Hülfe des Binomes $(1 + 0,0132 p)$ nach ber₂ die mit Hülfe des Binomes $(1 + 0,0127 p)$, worüber Näheres unten, berechneten ϱ . Als Werte von ϱ_0 wurden 19,26 resp. 18,16 benutzt.

Es ist demnach (für Rohrzucker) die Reaktionsgeschwindigkeit dem osmotischen Druck in aller Strenge bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen proportional. Die bisher gemachte Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration proportional sein sollte, gilt nur für sehr verdünnte Lösungen und in diesem Fall weil der osmotische Druck

$$p = aC(1 + aC \dots)$$

für geringe Konzentration C derselben proportional ist. Dieser Umstand dürfte mehr wie irgend ein anderer die fundamentale Bedeutung des osmotischen Druckes, welche von VAN'T HOFF richtig erkannt worden ist, in späteren Zeiten aber besonders bei der mathematischen Behandlung durch die Anwendung der Konzentration als Hauptfaktor zur Seite gedrängt worden ist, hervorheben. Denn nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit dem osmotischen Druck proportional ist, so muss dieser auch in die Gleichgewichtsgleichung eintreten. Wenn also eine chemische Gleichung lautet:



so gilt auch anstatt der alten GULDBERG-WAAGE'schen Gleichung:

$$C_a^{m_a} \cdot C_b^{m_b} \cdot C_d^{m_d} \dots = C_e^{m_e} \cdot C_f^{m_f} \cdot C_g^{m_g} \dots \dots K$$

worin C_a C_b , etc. die Konzentrationen der Stoffe A , B , etc. bedeuten, und K eine Konstante ist, folgende modifizierte GULDBERG-WAAGE'sche Gleichung

$$P_a^{m_a} \cdot P_b^{m_b} \cdot P_d^{m_d} \dots = P_e^{m_e} \cdot P_f^{m_f} \cdot P_g^{m_g} \dots \dots K_1,$$

worin P_a , P_b etc. die osmotischen Partialdrucke, welche z. B. durch Diffusionsversuche gesondert gemessen werden können, vorstellen. Für den Fall des Gleichgewichts eines gasförmigen Systems bedeuten die P die gewöhnlichen Partialdrucke. Dass diese Gleichung gelten muss, geht ja direkt aus den Umstände hervor, dass das Gleichgewicht dadurch charakterisiert ist, dass die beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen gleich viel Stoff produzieren, was durch die Gleichsetzung der beiden Glieder dargestellt wird.

Aber ebensowohl wie durch diese von GULDBERG und WAAGE benutzte kinetische Behandlungsweise kann man die genannte Gleichung mit Hilfe der Anwendung von halbdurchlässigen Wänden ableiten. Diese Ableitung ist schon von VAN'T HOFF ausgeführt worden, indem er zur Gleichung

$$\sum(a_{11}lP_{11} - a_1lP_1) = \text{konst.},$$

gelangte, welche, umgeschrieben nach der obenbenutzten Berechnungsweise, lautet:

$$m_a \log P_a + m_b \log P_b + m_c \log P_c + \dots = \\ K_1 + m_e \log P_e + m_f \log P_f + m_g \log P_g + \dots$$

Diese Gleichung wandelt nachher VAN'T HOFF in die GULDBERG-WAAGE'sche Gleichung dadurch um, dass er P_a proportional C_a setzt, was jedenfalls nur für verdünnte Lösungen gilt.¹ Es ist demnach die Gleichung mit P strenger richtig als diejenige mit C . Der Ausdruck mit P scheint ausserdem den grossen Vorteil zu haben absolut streng zu sein, so dass die Gleichung keine angenäherte ist, welche nur für verdünnte Lösungen gilt.

Bevor wir weiter gehen, möge eine Begründung des Gesetzes der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und osmotischen (Partial-) Druck, welche aus thermodynamischen Betrachtungen nicht ohne Einführung von Hilfshypothesen abgeleitet werden kann,² versucht werden. Es sei Rohrzucker, entweder allein oder zusammen mit einem Neutralkörper, von dem osmotischen Partialdruck P in wässriger Lösung. Ein sehr geringer Teil davon sei in Form von aktivem Rohrzucker, der überaus überwiegende in Form von inaktivem gewöhnlichem Rohrzucker. Die Partialdrucke dieser beiden Teile mögen P_a und P_i sein, so ist:

¹ VAN'T HOFF: Ztschr. f. phys. Ch. 1, 500, 1887.

² Vgl. z. B. S. ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. 4, 231, 1889.

$$P = P_a + P_i$$

und

$$P_a = K \cdot P_i$$

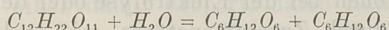
woraus folgt

$$P_a = \frac{K}{1 + K} P.$$

K ist nun, nachdem die Menge des aktiven Rohrzuckers einen unbedeutenden Bruchteil der Rohrzucker­menge ausmacht, eine verschwindende Quantität in Vergleich mit 1, so dass man ohne merklichen Fehler $P = P_i$ setzen darf. Jedenfalls stehen P und P_a in einem (bei gegebener Temperatur) konstanten Verhältniss.¹

Um nun erst die kinetische Ableitung, welche am einfachsten auszuführen ist, zustandezubringen, bemerken wir, dass bei gegebener Temperatur jede Molekel eine mittlere Geschwindigkeit besitzt, welche nur von ihrem Gewicht abhängt. Der Druck P_a welcher die betreffende Molekelgattung (hier die Molekeln des aktiven Rohrzuckers) auf die Wand ausüben, ist unter solchen Umständen der Anzahl von Stößen

¹ Es könnte auch der aktive Rohrzucker aus gewöhnlichem Rohrzucker und einer beliebigen (positiven oder negativen) Menge Wasser bestehen, folglich aktiver Rohrzucker = $C_{12}H_{22}O_{11} + mH_2O$, wo m eine beliebige nicht all zu grosse positive oder negative Zahl, oder auch Null ist. Es würde dann in der Gleichgewichtsgleichung P_i mit $m(f/f_0)$ multipliziert werden müssen, wo $(f_0 - f)$ die Dampfdruckerniedrigung des Wassers zufolge des Zuckers bedeutet (vgl. NERNST, Theor. Chemie, S. 512). Da f sehr wenig veränderlich ist, wird man in der Praxis kaum entscheiden können, wie gross m ist. Dieser Umstand wäre eigentlich auch bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht zu ziehen. Denn wenn z. B. bei der Inversion von Rohrzucker das Wasser an der Reaktion teilnimmt nach der Formel



so wird nach der oben angewendeten Betrachtungsweise die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl dem osmotischen Druck des Rohrzuckers wie demjenigen des Wassers proportional sein. Dieser letztere kann nun aus dem Dampfdruck oder der Gefrierpunktniedrigung berechnet werden. Dieser Faktor kann in erster Annäherung geschrieben werden

$$f/f_0 = 1 - \frac{f_0 - f}{f_0} = 1 - \frac{C}{55,5} = 1 - 0,018 C = 1 - 0,0005 p$$

worin C die Konzentration der Lösung nach Grammolekeln pro Liter bezeichnet. Folglich erhält man für Rohrzucker

$$e = e_0(1 + 0,0132 p)(1 - 0,0005 p) = e_0(1 + 0,0127 p)$$

eine Ziffer welche beinahe vollkommen die OSTWALD'schen Beobachtungsdaten deckt. Die nach dieser Formel berechneten Ziffern sind oben S. 7 eingeführt. Wie leicht ersichtlich, ist die wegen der Wirkung des Wassers einzuführende Korrektion so gering, dass Versuche bei höheren Konzentrationen auszuführen sind, damit die Richtigkeit dieser Korrektion experimentell nachgewiesen werden kann.

dieser Molekeln gegen die Wand proportional. Nun ist aber auch offenbar die Anzahl Zusammenstöße dieser Molekeln mit einer anderen Molekelgattung, die H -Jonen, proportional der Anzahl Stöße gegen die Wand, folglich auch dem osmotischen Druck P_o und folglich auch P . Nun sind die Wasserstoffjonen wahrscheinlicher Weise vollkommen aktiv (wenn sie es nicht sind, so hat man im Folgenden nur mit einem konstanten Factor < 1 zu multiplicieren, die Schlüsse werden dadurch nicht beeinträchtigt). Folglich wird jede aktive Rohrzuckermolekel, welche mit einem Wasserstoffjon zusammenstösst, zersetzt werden. Die in der Zeiteinheit invertierte Menge Rohrzucker wird folglich der Anzahl der Zusammenstöße und damit dem osmotischen Druck proportional ausfallen. Offenbar wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Anzahl von Wasserstoffjonen unter übrigens gleichen Umständen proportional ausfallen. Der Umstand, dass Zusätze von Nichtleitern, welche die Reibung vergrössern, nicht die Reaktionsgeschwindigkeit beeinträchtigen, wird leicht verständlich, da man annimmt, dass die Geschwindigkeit nur von der Temperatur und nicht von der Zusammensetzung (und damit Reibung) der Flüssigkeit abhängt. Die durch Reibung entstandene Wärme besteht eben in ungeordneter Molekularbewegung, und man kann folglich nicht davon reden, dass die für die Temperatur charakteristische Molekularbewegung zufolge von Reibung erschwert werden sollte. Es entsteht nur ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den lebendigen Kräften der Molekeln. Dagegen wird eine geordnete Bewegung wie z. B. diejenige der Jonen bei der Elektrolyse oder der Molekeln bei der Diffusion durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln (durch Reibung) in ungeordnete Wärmebewegung umgesetzt, und folglich die entsprechenden Prozesse durch Vergrösserung der Reibung z. B. durch Zusatz von Nichtleitern verlangsamt.

In derselben Weise ersieht man leicht, dass wenn die Reaktion polymolekular ist, d. h. beim gleichzeitigen Zusammenstöße von mehreren Molekeln erfolgt, die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Häufigkeit der Zusammenstöße dem Produkt von den osmotischen Partialdrucken jeder einzelnen bei der Reaktion teilnehmenden Molekelgattung proportional sein muss.

Eine andere Ableitung ist die folgende. Wenn Wasserstoffjonen und aktive Rohrzuckermolekeln in einer Lösung

zusammengebracht werden, so verschwinden alle die letztgenannten, welche in einer bestimmten Entfernung von einem Wasserstoffjon liegen, indem sie invertiert werden. (In diesem Fall gilt dieselbe Bemerkung wie oben für den Fall, dass man nicht annehmen wollte, alle H -Jonen seien aktiv.) Es entsteht folglich an dieser Stelle der Lösung ein Mangel an aktiven Rohrzuckermolekeln, infolgedessen die in der Nähe befindlichen dahin getrieben werden mit einer Kraft, welche für jede dem osmotischen Druck pro Grammolekel proportional ausfällt. Die Menge von in der Zeiteinheit hinstürzenden aktiven Rohrzuckermolekeln ist infolgedessen proportional der Anzahl C von aktiven Rohrzuckermolekeln innerhalb eines gewissen (nicht sehr grossen) Wirkungsgebietes und der auf jede derselben wirkenden Kraft, osmotischer Druck pro Grammolekel P_a/C , d. h. im ganzen proportional P_a oder damit P . Es ist also ein wirklicher Diffusionsvorgang, welcher in diesem Fall stattfindet. Man wäre deshalb von vornherein geneigt anzunehmen, dass in diesem Fall die Anzahl der zu einem Aktionszentrum hinstürzenden Molekeln der Reibung umgekehrt proportional wäre, nachdem die Geschwindigkeit, wie bei der Diffusion proportional dem Druck und umgekehrt proportional der Reibung, z. B. bei geringen Zusätzen von Alkohol, ist. Eine einfache Ueberlegung zeigt jedoch, dass die beiden Fälle nicht vollkommen vergleichbar sind. Bei der Diffusion oder der elektrolytischen Konvektion eines Jons, müssen alle Molekeln oder Ionen einen langen Weg zurücklegen und folglich alle eine bestimmte Zahl Wassermolekeln und einer damit proportionalen Zahl von Alkoholmolekeln (oder anderen in der Flüssigkeit befindlichen Molekeln) begegnen. Es ist deshalb für jede aktive Rohrzuckermolekel der Bewegungswiderstand derselbe und gleich der Summe der Widerstände für alle Wassermolekel-Zusammenstösse und für alle Alkoholmolekel-Zusammenstösse. Es verhält sich demnach dieser Widerstand genau wie der Widerstand mehrerer nach einander geschalteter elektrischer Leiter. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die Molekeln Bahnen, welche mit einer geringen Anzahl von molekularen Weglängen gemessen werden können, zurücklegen. Wegen der vorwiegenden Anzahl von Wassermolekeln werden nur einige wenige von den zum Reaktionspunkte hinstürzenden aktiven Molekeln eine Rohrzuckermolekel treffen, die meisten

stossen nur mit Wassermolekeln zusammen. Es verhält sich demnach in diesem Fall der Bewegungswiderstand genau so wie der Widerstand von mehreren nebeneinander geschalteten Leitern, welche jeder für sich teilweise aus Stücken von verschiedenem Leitungswiderstand zusammengefügt sein können. Angenommen z. B. die Volume einer Wasser- und einer Rohrzuckermolekel (aktiv oder inaktiv) verhielten sich wie ihre Gewichte 18:342, so verhalten sich ihre Querdurchschnitte wie $(18)^{2/3}:(342)^{2/3} = 1:7,34$. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses zwischen einer beweglichen Rohrzuckermolekel mit einer stillstehenden Wasser- resp. Rohrzuckermolekel verhält sich danach wie $(1 + \sqrt{7,34})^2:(2 \cdot \sqrt{7,34})^2 = 1:2,13$, für den Fall dass gleich viele Wasser- und Rohrzuckermolekeln in der Lösung verteilt sind. Sind, wie in 10-prozentiger Lösung, 51,94 Wassermolekeln gegen 0,303 Rohrzuckermolekeln pro Liter,¹ so wird die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses einer aktiven Molekel mit Wasser- resp. Zuckermolekeln wie $51,94:(0,303 \cdot 2,13) = 80,2:1$. Da nun die Reibung eines Salzjons (CH_3CO_2 , Cl etc.) in einer Rohrzuckerlösung, welche 10 gm. Rohrzucker in 100 cc. enthält, resp. in Wasser im Verhältniss $1:(1 - 20 \cdot 0,0299 \cdot 0,628) = 1:0,821$, folglich in 10-prozentiger Lösung, welche 10,39 gm. Rohrzucker in 100 cc. enthält, wie $1:0,79$ steht,² so folgt daraus, dass:

$$\frac{51,94 a + 0,645 b}{55,48 a} = \frac{1}{0,79} \therefore b = 28,4 a.$$

a und b bedeuten die Reibungen einer Molekel gegen eine Wasser- bzw. Rohrzuckermolekel.

Für Molekeln, welche nur eine kurze Strecke sich bewegen, wird, wenn sie nur Wassermolekeln begegnen, die Reibung genau so gross sein, wie in Wasser (es wird vorausgesetzt, dass die Wassermolekeln in der Lösung ebenso dicht liegen, sobald man von der nächsten Umgebung der Zuckermolekeln absieht, wie in reinem Wasser). Für den Fall, dass die hinstürzenden Molekeln nur einmal kollidieren würden, würde der Widerstand gegen die Bewegung sein

$$\frac{1}{a} \cdot \left(\frac{80,2}{81,2 a} + \frac{1}{81,2 \cdot 28,4 a} \right).$$

¹ Reines Wasser (bei 18) enthält 55,48 (Gramm) Molekeln pro Liter.

² S. ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. 9, 489 und 492 (1892).

Für den Fall, dass n (n eine kleine Zahl) Kollisionen eintreten, würde der Widerstand annähernd sein

$$\frac{1}{na} : \left(\frac{81,2 - n}{81,2 a \cdot n} + \frac{n}{81,2 (27,4 + n) a} \right) = \frac{1 + \frac{n}{27,4}}{1 + \frac{n}{27,4} - \frac{n}{81,2}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{27,4 n}{81,2(27,4 + n)} \right)}$$

wenn derjenige in Wasser gleich Eins gesetzt wird.

Der Widerstand wird um so mehr wachsen, je grösser n ist und für ein sehr grosses n in $\frac{1}{0,79}$ übergehen. Für $n = 1$

wird der Widerstand um 1,2 Prozent zunehmen. Nach dieser Berechnungsweise würde die Reaktionsgeschwindigkeit anstatt des Binomes $(1 + 0,0132 p)$ resp. $(1 + 0,0127 p)$ das Binom $(1 + 0,0120 p)$ resp. $(1 + 0,0115 p)$ für $n = 1$ enthalten.

Da nun die Berechnungsweise, welche gänzlich von der Reibung absieht, vorzüglich mit der Erfahrung übereinstimmt, welche übrigens im Allgemeinen darauf hindeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von geringen Mengen Nichtleitern nicht merklich abnimmt, obgleich die Reibung ganz bedeutend zunimmt,¹ so scheint kein anderer Ausweg offen zu sein, als wenn man annimmt, die Anzahl der Zusammenstösse, n , sei eine sehr geringe Zahl, geringer als 1, d. h. dass bei der Reaktion beinahe ausschliesslich diejenigen Molekeln in Betracht kämen, welche ohne mit anderen Molekeln zusammenzustossen zum Reaktionscentrum hinstürzten. Dies anzunehmen bietet wohl auch keine eigentliche Schwierigkeit, da diese Gattung von Molekeln eine unerhört viel grössere Beweglichkeit besitzen, wie diejenigen welche beim Hintrieb zum Reaktionscentrum kollidieren, und deshalb die Hauptrolle spielen, obgleich sie, nach den jetzt herrschenden Ansichten über die Raumerfüllung der Molekeln in Flüssigkeiten, einen geringen Bruchteil von der ganzen Anzahl ausmachen. Damit sind wir aber thatsächlich genötigt gewesen, zur ersten rein kinetischen Betrachtungsweise zurückzukehren, welche unter allen Umständen wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen ist.²

¹ ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. 1, 126, 1887, 4, 236, 1889, ZACCONI und KABLEKOW citiert von COHEN, Ztschr. f. phys. Ch., 25, 43, 1898.

² Es ist höchst wahrscheinlich, dass man bei der Behandlung von zeitlich verlaufenden Prozessen nie eine kinetische Betrachtungsweise wird entbehren können. Eine Andeutung von Herrn PLANCK in seiner Thermodynamik (S. 247) dass die Gesetze für die Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Thermo-

Jeder Umstand welcher den osmotischen Druck beeinflusst, muss auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit in demselben Maass einwirken. Nun ist es bekannt, dass der osmotische Druck (die Gefrierpunktsniedrigung) von zwei gemischten Körpern im Allgemeinen grösser ist als die Summe der osmotischen Drucke der beiden Körper, jeder für sich in Wasser gelöst.¹ Es wird folglich der osmotische Druck entweder des einen oder des anderen oder beider Komponenten grösser sein bei Anwesenheit von Fremdkörpern, als wenn sie allein in Wasser gelöst sind. Dieser Effekt entspricht gänzlich dem Umstande, dass der osmotische Druck im Allgemeinen schneller als der Konzentration proportional zunimmt. Demzufolge hat man eine prozentisch grössere Zunahme bei denjenigen Körpern zu erwarten, deren osmotischer Druck pro Grammolekel stark mit der Konzentration zunimmt, als bei denjenigen, wo diese Zunahme gering ist. Eine ganz extreme Stellung in dieser Hinsicht nimmt Rohrzucker ein; es wäre demnach zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers erheblich durch Zusätze erhöht wird. In dieser Beziehung ist es zuerst hervorzuheben, dass nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit der Inversion nicht mit der Zeit, also abnehmender Zuckermenge, abnimmt, der gebildete Invertzucker genau eben so stark erhöhend auf den molekularen osmotischen Druck (p/C) wirkt, wie früher der Rohrzucker selbst. Unter anderen untersuchten Körpern, wirken alle einwertigen Salze (stark dissocierte) ungefähr gleich stark wenn sie gleich konzentriert sind, die Bromide jedoch stärker wie die Chloride, die Nichtleiter wirken sehr verschieden² Die Wirkung von fremden zugesetzten Körpern bei der Katalyse von Estern durch Säuren ist geringer als für Rohrzucker, jedoch, so weit untersucht, von im Allgemeinen demselben Gang.³ Endlich ist die Wirkung von Fremdkörpern auf die Saponifikation der Ester durch Basen zu erwähnen. In diesem Fall kommt eine Ausnahme vor von der nach dem oben gesagten zu erwartenden Regelmässigkeit, dass Fremdkörper die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, indem die Haloidsalze und ihre

dynamik abzuleiten seien, dürfte deshalb nicht so gedeutet werden, als ob die Thermodynamik allein ohne Zuhilfenahme von einer kinetischen Betrachtungsweise diese Prozesse erläutern könnte. Es wäre jedenfalls ganz interessant, wenn die von Herrn PLANCK angedeutete Ableitung in Druck erschiene.

¹ R. ABEGG: Ztschr. f. phys. Ch. 15, 256, 1894.

² S. ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. 4, 236—237 (1889).

³ H. TREY, Journ. f. prakt. Ch. (2), 34, 353, (1886).

Verwandten eine recht starke Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Dagegen erhöhen K_2SO_4 , Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ die Reaktionsgeschwindigkeit wie alle Salze bei anderen Prozessen. Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit rührt in diesem Fall ohne Zweifel bei der Mehrzahl der Salze wenigstens zum grössten Teil daher, dass durch ihren Zusatz der Dissociationsgrad der wirkenden $1/40$ -normalen Natronlange erheblich herabgesetzt wird und zwar für alle die einwertigen Salze in ungefähr demselben Verhältnisse 1:0,33 d. h. 17 Prozent, für weniger dissociierte Salze etwas weniger. Aber in einigen Fällen (KNO_3 , $NaNO_3$, $SrCl_2$, KBr und KJ) ist die Herabsetzung grösser als 17 Prozent für 1-normales Salz, welches ja nach der Regel auch etwas den osmotischen Druck der Ester erhöhen müsste. Man wird daher¹ genötigt nach einer anderen Einwirkung zu suchen und zwar nach einer chemischen, da verschiedene Salze, welche ungefähr gleich stark dissociert sind und daher physikalisch als ungefähr gleich wirksam erwartet werden müssten, doch sehr verschieden stark einwirken. Nun weiss man von dem untersuchten Ester (Aethylacetat, dasselbe wird auch für andere Ester wahrscheinlich zutreffen), dass er mit Salzen Verbindungen eingeht. Sieht man näher nach, findet man, dass gerade diejenigen Salze, welche mit Vorliebe sich mit dem Ester verbinden, d. h. die Salze mit leichtem positiven Jon und schwerem negativen Haloidjon, auch die grösste erniedrigende Wirkung auf die Saponifikation durch Basen ausüben. Es ist demnach Grund vorhanden anzunehmen, dass diese Salze und auch die Nitrate in der Lösung mit einem Teil des aktiven Esters sich verbinden. Diese neue Verbindung sollte ihrerseits mit dem inaktiven Ester in Gleichgewicht stehen, so dass die Menge des aktiven Esters durch den Salzzusatz vermindert würde. Diese Einwirkung braucht nicht bei der Katalyse desselben Esters durch Säuren hervorzutreten, denn der aktive Teil bei diesem Prozess kann nicht gerne derselbe sein wie bei der Einwirkung der Basen, sonst müssten nach den oben ausgeführten Ansichten die beiden Prozesse etwa gleich schnell vor sich gehen, was ja gar nicht der Fall ist. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen sehr verschieden. Eine

¹ Falls man nicht annimmt, der osmotische Druck des Esters sinke bei Zusatz von Salzen, sobald die Konzentration gering ist.

Bestimmung der Katalyse von 0,45 *n* Aethylacetat durch 0,25 normale Salzsäure bei 14,7° C. ergab, wenn mit der Minute als Zeiteinheit und mit gewöhnlichen Logarithmen gerechnet wurde, folgende Ziffern von $\log \varrho = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$:

a) $\log \varrho = 0,4447 - 4, 0,4507 - 4, 0,4422 - 4$ und $0,4306 - 4$: Mittel $0,4421 - 4$,

b) $\log \varrho = 0,4557 - 4, 0,4515 - 4, 0,4524 - 4$ und $0,4411 - 4$: Mittel $0,4502 - 4$,

woraus es sich ergibt $\varrho = 27,9 \cdot 10^{-5}$. Hieraus berechnet sich für 0,2 *n* Salzsäure und 0,1 *n* Aethylacetat bei derselben

Temperatur $\varrho = \frac{27,9 \cdot 10^{-5} \cdot 0,8}{1,023 \cdot 1,04} = 20,9 \cdot 10^{-5}$. Eine Bestimmung

von ϱ bei Einwirkung von 0,2 *n* Salzsäure auf 0,1 *n* Aethylacetat bei 35° wurde von Hrn. KAY ausgeführt und ergab $\varrho = 146,9 \cdot 10^{-5}$. Hieraus berechnet sich die Konstante *A* der Formel

$$\varrho_t = \varrho_0 e^{A(T_1 - T_0) : T_0 T_1}$$

zu dem Werth $A = 8500$, also ungefähr anderthalb mal so viel als bei der Saponifikation durch Basen, wo $A = 5579$ auskommt. Da nun $A = \frac{q}{2}$, wo *q* die Umwandlungswärme

pro Grammolekel des inaktiven Bestandteils in den aktiven darstellt, so folgt aus der Ungleichheit der *A*-Werthe in den zwei Fällen, dass auch der aktive Bestandtheil in den beiden Fällen verschieden sein muss. (Man könnte auch eventuell annehmen, das Salz verbände sich z. T. mit dem inaktiven Ester, und diese Verbindung stände in Gleichgewicht mit der beiden Arten von aktivem Ester, wobei aber die zwei Gleichgewichtskonstanten bedeutend verschieden wären).

Es eröffnet sich somit eine Möglichkeit die bisher so rätselhafte Einwirkung der Fremdkörper bei katalytischen Prozessen zu verstehen. Denn diese und zwar eine, wie in normalen Fällen, beschleunigende Einwirkung wird durch die Theorie verlangt. Und in den normalen Fällen soll diese Einwirkung bei derselben Reaktion ungefähr denselben prozentischen Betrag erreichen, ziemlich unabhängig von der Menge der wirklich reagierenden Körper (Katalysatoren darin eingeschlossen). Ebenso muss der prozentische Zuwachs zufolge des Zusatzes der Fremdkörper in erster Annäherung

diesem Zusatz proportional sein. Denn ebenso wie für einen gelösten Körper folgende Gleichung gilt

$$P/C = A(1 + \alpha C + \dots)$$

so wird beim Zusatz mehrerer Fremdkörper zu den Konzentrationen F und G etc. die Gleichung gelten

$$P/C = A(1 + \alpha C + \dots)(1 + \beta F + \dots)(1 + \gamma G + \dots) \dots$$

Es besagt diese Gleichung, dass bei einer gegebenen Konzentration C des reagierenden und F des katalysierenden Körpers (derselbe kann wie ich früher gezeigt habe als Fremdkörper, und zwar als Salz, behandelt werden) die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Annäherung proportional dem Gehalt G an Fremdkörper zunimmt. Und zwar ist die prozentische Zunahme, 100 γ , dieselbe in allen Fällen, der Wert von C und F möge beliebig gross sein. Diese Formulierung entspricht gänzlich den bisher gemachten Erfahrungen über die Neutralsalzeinwirkung.¹ Die einzige bisher bekannte Ausnahme, nämlich bei der Einwirkung von kleinen Mengen Bromkalium auf die Inversion von Rohrzucker durch sehr verdünnte Bromwasserstoffsäure² dürften vielleicht von Versuchsfehlern, welche in diesem Fall sehr bedeutend sind, und teilweise von Unsicherheit in der wegen Zurückgang des Dissociationsgrades angebrachten Korrektur herrühren. Nach SPOHR³ nimmt die Einwirkung der Neutralsalze bei steigender Temperatur ab. Dies trifft speziell bei der Saponifikation ein, was darauf hindeuten sollte, dass die Verbindungen zwischen Ester und Salz bei höherer Temperatur sich zersetzen sollten, was ja a priori sehr wahrscheinlich ist. In anderen Fällen (Inversion von Rohrzucker) sollte dies bedeuten, dass die Abweichungen von dem VAN'T HOFF'schen Gesetz bei höheren Temperaturen geringer werden würden, ebenso wie dies in dem ähnlichen Fall der Abweichung der Gase von den Gasgesetzen zutrifft. Jedenfalls findet man in der Litteratur viele Fälle,⁴ wo nicht unerhebliche Abweichungen von der letzterwähnten Formel vorkommen; ihre nähere Untersuchung

¹ Vgl. z. B. Ztschr. f. phys. Ch. 4, 239, 1889.

² l. c.

³ SPOHR: Ztschr. f. phys. Ch. 2, 216, 1888. Journ. f. prakt. Ch. (2), 32, 51 und 55, 1885.

⁴ Besonders in den angeführten Abhandlungen von SPOHR und TREY, wo grosse Abweichungen der Regel von der Proportionalität zwischen Salzwirkung und Salzmenge vorkommen.

und Aufklärung muss aber ziemlich weitgehenden Spezialuntersuchungen vorbehalten bleiben.

Von dieser Einwirkung gänzlich verschieden sind die Einflüsse des Zusatzes von Ionen auf den Rückgang des Dissociationsgrades des Katalysators, wie eines Zusatzes von Ammoniumsalz oder Acetat zu den Katalysatoren Ammoniak resp. Essigsäure,¹ des Zusatzes von chemisch auf den Katalysator wirksamen Körpern, wie Sulfate zu Schwefelsäure² unter Bildung von sauren Salzen, oder Zucker zu Natronlauge bei der Saponifikation, wobei Natriumsaccharat entsteht auf Kosten der wirksamen Hydroxylionen, oder endlich des Zusatzes von Körpern welche auf dem zerfallenden Stoff chemisch einwirken wie vielleicht beim Zusatz von einigen Salzen zur Saponifikation von Estern. Es ist demnach eine ganze Menge von verschiedenartigen Wirkungen unter dem Namen »Neutral-salzwirkung« oder richtiger »Wirkung von Fremdkörpern bei katalytischen Prozessen« zusammengefasst worden und daher zeigt diese Wirkung in verschiedenen Fällen einen so stark verschiedenen Charakter.

Ich möchte es bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen auf eine Frage einzugehen, welche in letzter Zeit häufig diskutiert worden ist, nämlich wie die Reaktionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen, welche grosse Mengen eines Nichtleiters enthalten mit dem Gehalt an Nichtleiter variieren mag. Schon WAKEMAN³ zeigte dass die Inversionsgeschwindigkeit des HCl in 50-prozentiger alkoholischer Lösung 1,48 mal langsamer erfolgt, als in wässriger, während die entsprechende Ziffer für Cyanessigsäure 5,54 beträgt. Diese Erfahrung wurde von KABLUKOW und ZACCONI⁴ erweitert, indem sie zeigten dass die Inversionskonstante folgendermassen sich mit dem Alkoholgehalt ändert (Katalysator HCl).

Vol. Proz. Alkohol.	0	2,5	10	20	30	40	50
ρ (bei 25°)	21,3	21,3	20,8	20,11	18,68	17,61	16,66.

Weitere Versuche über die Einwirkung von Nichtleitern auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind im hiesigen physikalischen

¹ S. ARRHENIUS: Ztschr. f. phys. Ch. 1, 120 (1887), 2, 289 (1888), 5, 6 (1890).

² I. SPOHR: Journ. f. prakt. Ch. (2) 33, 272 (1886), H. TREY, Journ. f. prakt. Ch. (2) 34, 353 (1886).

³ WAKEMAN: Ztschr. f. phys. Ch. 11, 70, 1893.

⁴ KABLUKOW und ZACCONI: l. c.

Institut von Hrn. KULLGREN¹ ausgeführt und geben ähnliche Resultate. Nun ist es ja auch so, dass, für genügend verdünnte Lösungen und bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, die Reaktionsgeschwindigkeit der Anzahl von freien Wasserstoffjonen proportional ist. Es ist weiter erwiesen worden, dass in *HCl* die Anzahl der freien Wasserstoffjonen, mit Hülfe der Leitfähigkeit bestimmt, in Lösungen, die bis 50 Prozent Alkohol enthalten, von dem Alkoholgehalt unabhängig ist. Daraus aber mit Hrn. COHEN² zu schliessen, dass nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit dem Alkoholgehalt ändert, die Leitfähigkeitsbestimmungen unrichtige Werte des Dissociationsgrades ergeben, wäre höchst verfrüht. Man könnte ebenso gut schliessen, dass nachdem bei einer Temperaturerhöhung von 5 Grad die Inversionsgeschwindigkeit verdoppelt wird, auch der Dissociationsgrad der benutzten Säurelösung bei der nämlichen Temperaturerhöhung auf das Doppelte stiege. Oder aus dem wohlbekannten Umstande, dass bei der Inversion 0,5 *n* Salzsäure mehr als 5 mal schneller invertiert als 0,1 *n* Salzsäure würde man ebenso gut schliessen können, dass jene Konzentration mehr als 5 mal so viele Wasserstoffjonen enthielte wie diese, d. h. dass der Dissociationsgrad mit steigender Verdünnung zurückginge.

Um die Verhältnisse bei Lösungen, die grosse Mengen von Fremdkörpern enthalten, zu übersehen, muss man nicht nur die Anzahl der Wasserstoffjonen sondern auch den osmotischen Druck des aktiven Rohrzuckers, Esters etc. in Betracht ziehen. Nun gilt für diesen osmotischen Druck (P_a) und denjenigen (P_i) des inaktiven Teils

$$P_a = KP_i$$

wo K mit der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der Flüssigkeit veränderlich ist. Es herrscht nach dieser Gleichung ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Teilen ungefähr wie zwischen den Jonen und den nicht-dissociierten Teilen eines Elektrolyten. Nun gilt wohl für die am stärksten dissociierten Körper, von welchen Hr. COHEN einige nämlich *HCl*, *KJ*, *KCl*, *NaCl* und $C_2H_3O_2Na$ untersucht hat, dass ihr Dissociationsgrad sehr wenig mit der Temperatur,

¹ C. KULLGREN's Abhandlung wird demnächst in Bihang der Stockh. Ak. erscheinen.

² D. COHEN: Ztschr. f. phys. Ch. 25, 43, 1898.

dem Druck und dem Gehalt an Nichtleiter (in COHEN's Versuchen Aethylalkohol) veränderlich sind. Dies gilt nun aber keineswegs für schwach dissocierte Elektrolyte, wie aus dem von COHEN nach WAKEMAN angeführten Beispiel der Essigsäure und aus sämtlichen Untersuchungen auf diesem Gebiet auf's deutlichste hervorgeht.¹ Nichtsdestoweniger zieht aus dem Verhalten stark dissociierter Körper Hr. COHEN (S. 41) Schlüsse, welche für schwach dissocierte Körper, »welche dem Verdünnungsgesetze in wässriger Lösung folgen«, als gültig angegeben werden, obgleich WAKEMAN² das Gegenteil erwiesen hat. Ebenso wie nun im Allgemeinen die Gleichgewichtskonstante (wenigstens für diejenigen Körper, die schwach dissociert sind, bei welchen man diese Konstante genau bestimmen kann) mit Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Flüssigkeit veränderlich ist, so ist dies auch für die Gleichgewichtskonstante zwischen aktivem und inaktivem Rohrzucker der Fall, und zwar geht der osmotische Druck des aktiven Bestandtheils zurück, wenn die Menge des zugesetzten Nichtleiters erheblich steigt. Auf diese Weise lassen sich die Daten über die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei starken Zusätzen von Nicht-Elektrolyten erklären, ohne dass man die Zuverlässigkeit der aus den Leitfähigkeiten berechneten Ziffern anzuzweifeln braucht.

In ganz denselben Fehler wie Hr. COHEN verfällt auch Hr. VAN LAAR indem er äussert, dass die Versuche von ZACCONI und KABLUKOW beweisen, »dass der Dissociationsgrad des *HCl* durch Zusatz von Alkohol bedeutend zurückgedrängt wird«. Hr. VAN LAAR spricht sich noch positiver wie Hr. COHEN aus in folgenden Worten: »Die *elektrisch* bestimmten Werthe von α (Dissociationsgrad) sind bei *stark* dissocierten Elektrolyten niemals mit den *wirklichen* Werten dieser Grösse identisch.«³ Als Beweis für seine Ansicht führt Hr. VAN LAAR ausser den Versuchen von KABLUKOW und ZACCONI auch einige von Frl. v. MARSEVEEN ausgeführte Bestimmungen über die Lösungswärme der Silbersalze von fetten Säuren an, welche nicht mit Hrn. VAN LAAR's Berechnungen übereinstimmen,

¹ LENZ: Mém. Ac. Petersb. 7. Ser., T. 30, N:o 9 (*CdJ₂* und Pikrinsäure).
ARRHENIUS: Öfvers. Ak. Stockh. 1883, S. 74: »Das Verhältniss der Leitfähigkeiten eines Salzes in alkoholischer und wässriger Lösung scheint um so geringer zu sein, je geringer die molekulare Leitfähigkeit des Salzes ist.« WAKEMAN, l. c. S. 55 etc., LELLMANN und SCHLIEMANN, Lieb. Ann. 270, S. 208—235.

² WAKEMAN: l. c. S. 62.

³ J. J. VAN LAAR: Ztschr. f. phys. Ch. 25, 85, 1898.

wenn er den aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten α -Wert verwendet.

Diese Daten finden sich in einer Abhandlung von H. GOLDSCHMIDT¹ wieder, wodurch es möglich wird die Aussagen von Hrn. VAN LAAR zu kontrollieren. Hr. GOLDSCHMIDT hat nun die Lösungswärme (q) aus einer von VAN'T HOFF abgeleiteten Formel

$$l \frac{c_2}{c_1} = \frac{q}{2(1 + \alpha)} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

berechnet, und dabei den Dissociationsgrad α als konstant behandelt. Nun ändert sich α mit der Konzentration, c , recht bedeutend, und wenn man diese Änderung mit in Betracht zieht, geht die VAN'T HOFF'sche Formel in die folgende über:

$$l \frac{c_2(1 + \alpha_2)}{c_1(1 + \alpha_1)} = \frac{q}{2(1 + \alpha)} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

Die α -Werte der Silbersalze wurden mit Hilfe folgender aus KOHLRAUSCH's Bestimmungen berechneter Werte für Silbernitrat bestimmt.

Konzentration.	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
100 α	88,7	87,3	86,0	84,8	83,8	82,9	82,1	81,4.

Für die Silbersalze wurde nun angenommen, dass

$$\frac{\mu_v - \mu_{v_1}}{\mu_\infty - \mu_v}$$

für alle denselben Wert, wie für Silbernitrat besitzt, was wohl sehr nahe der Wirklichkeit entspricht. Dabei bedeutet μ_v resp. μ_{v_1} und μ_∞ das molekulare Leitvermögen bei der Verdünnung v resp. v_1 und unendlicher Verdünnung.

Die, nach Einführung dieser Korrektur wegen der Veränderlichkeit des α -Wertes mit der Konzentration, berechneten Lösungswärmen stehen unten neben den beobachteten tabelliert.

	Gef.	Ber.	Dif.
Silberacetat	— 4613	— 4480	— 133
Silberpropionat	— 3980	— 3880	— 100
Silberisobutytrat	— 2860	— 2800	— 60.

¹ H. GOLDSCHMIDT: Ztschr. f. phys. Ch. 25, 98, 1898.

Die Übereinstimmung ist so vorzüglich, wie man überhaupt erwarten kann. Diese Daten geben folglich keinen Anhalt für die Ansicht, dass die elektrischen Versuchsergebnisse nicht die wirklichen Dissociationsgrade zu berechnen gestatten sollten. Jedenfalls trifft bei den meisten Salzen, nach den Gefrierpunktsbestimmungen zu urteilen, ein ähnliches Verhalten wie beim Rohrzucker zu, indem der osmotische Druck etwas schneller wächst als der Konzentration proportional. Dies macht sich auch in den obigen Ziffern geltend, indem die berechneten Werte etwas geringer sind als die beobachteten, und zwar ist die Abweichung am grössten für das am meisten, am geringsten für das am wenigsten lösliche Salz, wie zu erwarten ist.

Es ist oben hervorgehoben worden, dass streng genommen nicht das Massenwirkungsgesetz gültig ist, sondern dass dasselbe durch ein ähnliches Gesetz zu ersetzen ist, welches in Analogie damit das Druckwirkungsgesetz genannt werden möchte. Es ist nun bekannt, dass viele Körper bedeutende Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetz zeigen, vor allen die stark dissocierten Salze. Es ist nach dem vorhin erwähnten natürlich zu fragen, ob diese Körper vielleicht dem Druckwirkungsgesetz sich anschliessen. Man weiss nun wohl, dass diese Salze bei höheren Konzentrationen viel höhere osmotische Drucke ergeben, als die Gesetze der verdünnten Lösungen verlangen würden. Wo der osmotische Druck zu gering ausfällt, ist dies mit Erfolg durch die Annahme erklärt worden, dass sich Doppel-Molekülen bei höheren Konzentrationen bilden. Wo aber, wie in den überaus meisten Fällen, der osmotische Druck zu gross ausfällt, muss man eine Wirkung wie beim Rohrzucker annehmen. Es hält nun in diesem Fall schwer ohne nähere Untersuchung zu entscheiden, ob es der osmotische Druck der Ionen oder derjenige des nichtdissocierten Anteiles ist, welcher die grosse Abweichung verursacht. Jedenfalls kann in dieser Weise die starke Abweichung der Salze von der OSTWALD'schen Formel

$$C(\alpha - 1) = K \cdot (C\alpha)^2$$

nicht erklärt werden. Denn wenn das Druckwirkungsgesetz ohne Weiteres für diese Salzlösungen zuträfe, so müsste doch in höchst verdünnter Lösung der osmotische Druck der Konzentration proportional werden, und daher für sehr grosse

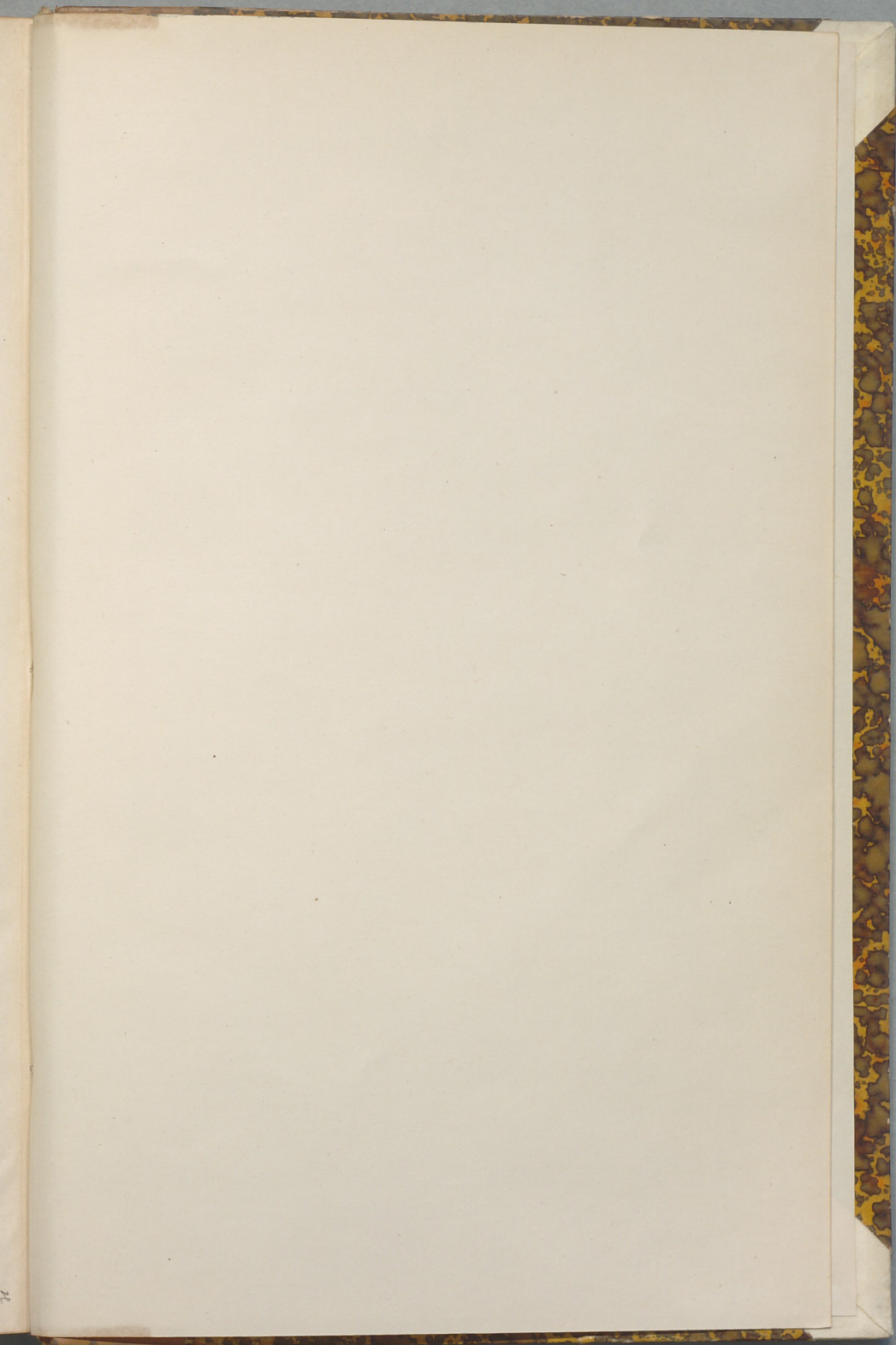
Verdünnungen die OSTWALD'sche Formel auch betreffs Salze gültig sein. Diejenigen Verdünnungen, bei welchen dies vielleicht zutrifft, sind jedenfalls so gross, dass eine Bestätigung der genannten Formel auf dem bisher untersuchten Gebiete noch nicht erreicht werden konnte. Obgleich also eine Berücksichtigung der Differenz zwischen dem Massenwirkungsgesetze und dem Druckwirkungsgesetze für die stark dissoziierten Elektrolyte wohl nötig ist, so wird dieselbe ohne Einführung anderer Korrekturen nicht zu einer Erklärung der für diese Elektrolyte eintreffenden starken Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz führen, sondern man wird versuchen müssen diese Abweichungen auf andere Erscheinungen zurückzuführen.

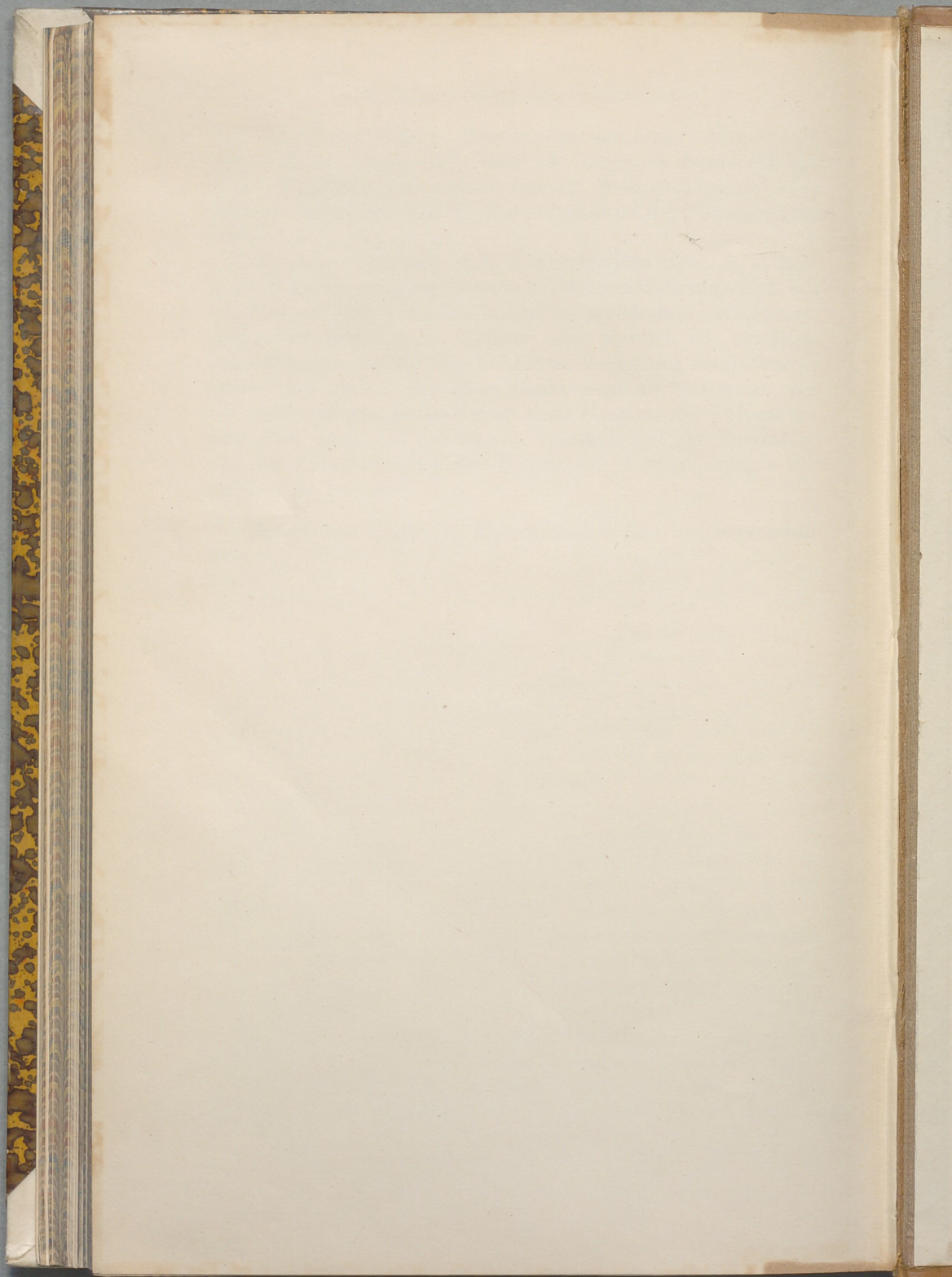
Veränderungen die Ostwald'sche Formel auch betriebs Saize
 gültig sein. Diejenigen Veränderungen, bei welchen die r
 nicht zutrifft, sind jedenfalls so gross, dass eine Bestätigung
 der genannten Formel auf dem bisher untersuchten Gebiet
 wohl nicht erreicht werden konnte. Obgleich also eine Be-
 stätigung der Theorie zwischen dem Massenwirkungs-
 gesetz und dem Druckwirkungsgesetz für die stark disso-
 zierten Elektrolyte wohl nötig ist, so wird dieselbe ohne Ein-
 führung anderer Korrekturen nicht zu einer Erklärung der
 in dieser Elektrolyte-electrolyten starken Abweichungen
 von Massenwirkungsgesetz führen, sondern man wird ver-
 suchen müssen diese Abweichungen auf andere Erscheinungen
 zurückzuführen.

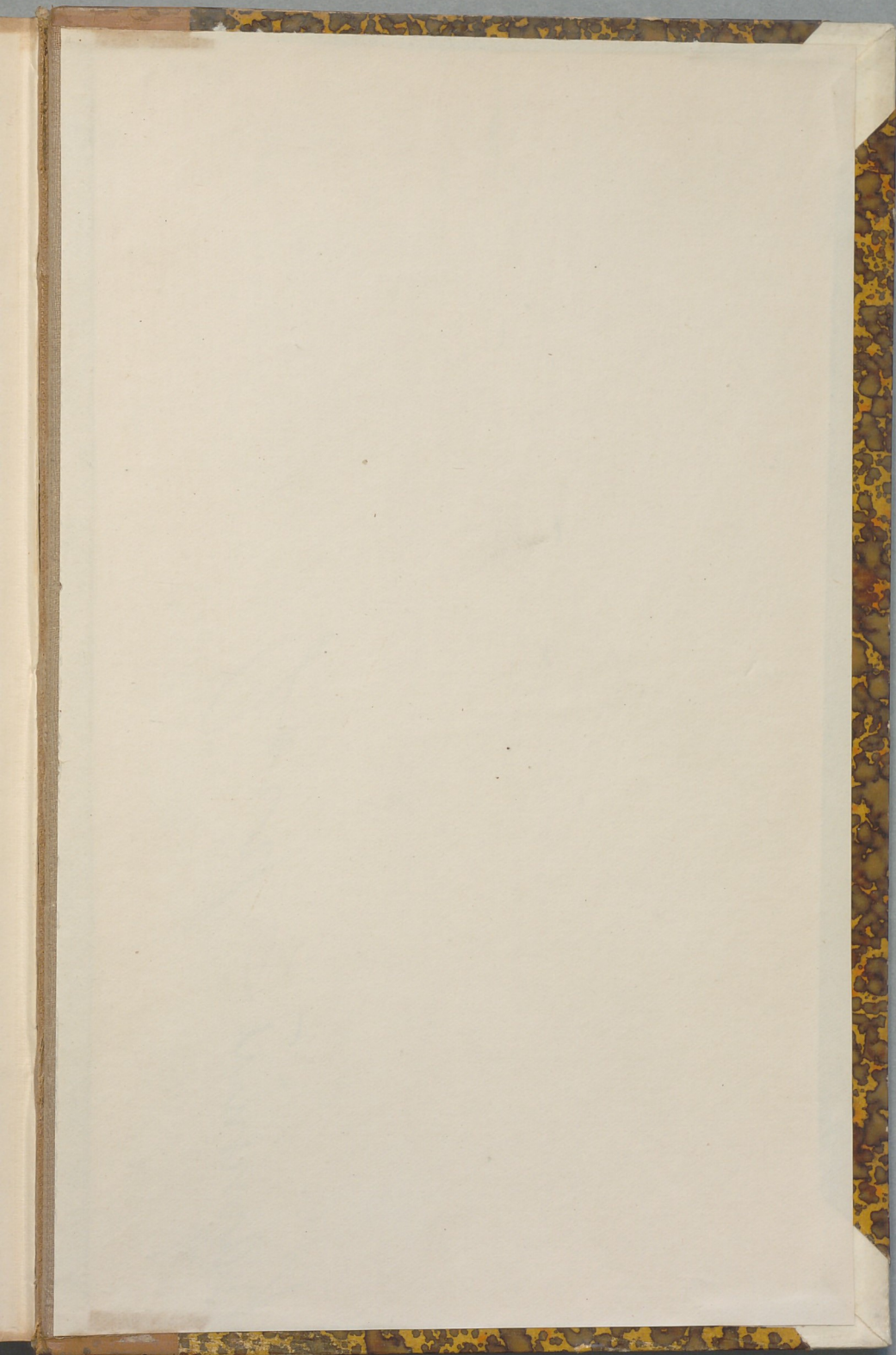
Bei der Untersuchung der Druckwirkungsgesetze ist es
 notwendig, dass man sich über die Art der Druckmessung
 klar ist. In der Regel wird die Druckmessung durch die
 Verwendung von Flüssigkeiten in geschlossenen Röhren
 ausgeführt. Die Druckmessung ist dann nur dann genau,
 wenn die Flüssigkeit vollkommen inkompressibel ist und
 wenn die Röhren vollkommen starr sind. In der Regel
 sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so dass die Druck-
 messung eine gewisse Unschärfe enthält. Diese Unschärfe
 ist umso grösser, je grösser die Druckdifferenz ist, die
 gemessen werden soll. In der Regel sind die Druck-
 messungen bei den Untersuchungen der Druckwirkungsgesetze
 bei den Elektrolyten nicht genau genug, um die Ab-
 weichungen von dem Massenwirkungsgesetz zu erklären.
 Es ist daher notwendig, dass man sich über die Art der
 Druckmessung klar ist, wenn man die Druckwirkungsgesetze
 bei den Elektrolyten untersuchen will.

$$C_1 + C_2 = K(C_1 + C_2)$$

Die Druckmessung ist eine wichtige Sache, die man
 bei den Untersuchungen der Druckwirkungsgesetze
 beachten muss. Die Druckmessung ist dann nur dann
 genau, wenn die Flüssigkeit vollkommen inkompressibel
 ist und wenn die Röhren vollkommen starr sind.









BIBLIOTEK AV HANDELN

Kungl. biblioteket, Stockholm



50001

000 458 509

www.books2ebooks.eu