

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen
und Mineralogen

Stöchiometrie und chemische Mechanik

**Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred**

1913

Fünftes Buch. Die Umwandlung der Stoffe

Fünftes Buch.

Die Umwandlung der Stoffe.

B. Umwandlungen mit Änderung von Molekelarten.

a. Die chemische Kinetik nicht umkehrbarer Reaktionen.

266. Allgemeines über Umwandlungen mit Änderung von Molekelarten. In den vorhergehenden Büchern haben wir eine große Anzahl von Umwandlungen kennen gelernt, die ohne Änderung von Molekelarten verlaufen. Wir haben überall die Gleichgewichtszustände quantitativ untersucht, zu denen diese Umwandlungen führten, wir haben auch Theorien kennen gelernt, die über das Wesen der Umwandlungen aufgestellt worden sind, aber die Umwandlungen selbst konnten nur in wenig Fällen (z. B. bei der Kristallisationsgeschwindigkeit) messend verfolgt werden, so daß die Kenntnis der Gesetze über den Verlauf der Umwandlungen eine sehr lückenhafte bleiben mußte.

Der Grund hierfür ist der, daß die Vorgänge, um die es sich handelte, meist nicht oder doch nicht genügend getrennt werden können von begleitenden Vorgängen, oder auch, daß sie unmeßbar rasch verlaufen. Wenn sich z. B. ein Stoff in einer Flüssigkeit löst, so ist der Fortgang des Vorganges abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher der sich lösende Stoff in die Flüssigkeit übergeht, aber auch von der Geschwindigkeit, mit welcher der schon gelöste Stoff aus der Berührungsfläche von Lösungsmittel und sich lösendem Stoff in die inneren Partien des Lösungsmittels befördert wird, sei es durch Diffusion, sei es durch Strömung. Verläuft der Lösungsvorgang sehr viel schneller als die Fortschaffung des Gelösten, so wird die Messung der Lösungsgeschwindigkeit lediglich eine Messung der Diffusionsgeschwindigkeit sein.

Wesentlich anders ist nun die Sachlage bei den Umwandlungen mit Änderung von Molekelarten. Hier ist es in sehr vielen Fällen gelungen, die Umwandlungsvorgänge selbst messend zu verfolgen; denn sie verlaufen in sehr vielen Fällen so langsam, daß sie während der zur Messung erforderlichen Zeit nicht nachweisbar fortschreiten, so daß es möglich ist, über den Stand der Vorgänge zu bestimmten Zeiten bestimmte Angaben zu machen. Diese zahlreichen Messungen haben denn auch zu allgemeinen Resultaten geführt, die insofern als sehr befriedigende zu bezeichnen sind, als es möglich geworden ist, mathematische Formeln aufzustellen, welche einerseits den Verlauf der Umwandlungen beherrschen, resp. beschreiben, andererseits aus den Umwandlungen hervorgehende Gleichgewichtszustände angeben.

267. Die treibenden Ursachen der Umwandlungen. Ziel der Wissenschaft ist es nicht nur, die Gesetze zu formulieren, nach denen Umwandlungen verlaufen, sondern auch die Ursachen zu erforschen, welche die Umwandlungen herbeiführen, womöglich als diese Ursachen einfache, wohl erforschte physikalische Vorgänge zu erkennen.

In bezug auf die Umwandlungen ohne Änderung der Molekelarten ist, wie wir sahen, dieser zweite Teil der Aufgabe bis zu einem gewissen Grade gelöst durch die kinetischen Vorstellungen; denn diese führen die Erscheinungen zurück auf die physikalisch wohl erforschten Phänomene der Bewegung und der wechselseitigen Anziehung von Massen. Ganz anders aber ist die Sachlage bezüglich der mit Änderung der Molekelarten verbundenen Umwandlungen; denn es ist noch nicht gelungen, sich von diesen Vorgängen ein brauchbares und nützlichendes Bild zu machen — trotz Jahrhunderte alter, sehr oft wiederholter Bemühungen. Es liegt dies in erster Linie daran, daß wir über die Natur der Kräfte, welche die Elemente zu Verbindungen zusammenführen, noch ganz im unklaren sind.

Diese Kräfte unbekannter Natur bezeichnet man als „chemische Verwandtschaft“ oder „Affinität“. Der Ausdruck „chemische Verwandtschaft“ kann leicht zu Mißverständnissen Anlaß geben; denn während Verwandtschaft schlechthin mehr oder weniger große Ähnlichkeit und Übereinstimmung in vielen und wesentlichen Eigenschaften voraussetzt, ist der höchste Grad von chemischer Verwandtschaft gerade zwischen den Stoffen anzutreffen, welche sich am unähnlichsten sind. Es handelt sich hier nicht um eine Verwandtschaft miteinander, sondern um eine Verwandtschaft zueinander.

Über die Natur der chemischen Verwandtschaft oder Affinität haben die Menschen seit Tausenden von Jahren spekuliert. Es ist interessant, charakteristisch und lehrreich zu sehen, wie diese oft sehr eingehenden und weitgehenden Spekulationen der Kenntnis auch der elementarsten Tatsachen, auf die sie sich bezogen, vorauseilten. Es kann hier nicht auf die Einzelheiten der Annahmen eingegangen werden, die gemacht wurden, um die chemischen Vorgänge plausibel zu machen⁴⁴¹, es mag hier nur angedeutet werden, daß sich viele Forscher die einzelnen Atome mit mechanischen Vorrichtungen, Spitzen und Haken ausgerüstet dachten, die sie befähigen sollten, aneinander zu haften, sich zu verbinden.⁴⁴² Als ein großer Fortschritt muß demgegenüber der Versuch bezeichnet werden, die Affinität auf wechselseitige Anziehungen der Atome durch den Raum hin zurückzuführen.⁴⁴³ Und zwar nahm NEWTON an, daß diese chemische Anziehungskraft mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehme als der zweiten — ein Unterschied gegenüber der Massenanziehung, die proportional dem Quadrat der Entfernung kleiner wird.

Die Idee NEWTONS, daß die chemische Affinität auf von Atom zu Atom wirkende Anziehungskräfte zurückzuführen sei, ist fast allgemein akzeptiert und mehrfach weiter ausgeführt worden.⁴⁴⁴ Jedoch blieb diese Idee bis auf den heutigen Tag unfruchtbar insofern, als sie nicht der Ausgangspunkt geworden ist zu einer Faßbaren leistenden Theorie der Erscheinungen.

⁴⁴¹ Näheres bei OSTWALD, Allgemeine Chemie 2^e, 1 ff.

⁴⁴² BORELLI (Corpuscularhypothese), N. LEMERY. — ⁴⁴³ NEWTON (1704).

⁴⁴⁴ Z. B. durch BUFFON; BERGMANN (1786); WENZEL; BERTHOLLET u. A.

Etwas mehr versprechend schien der Versuch zu sein, die wechselseitige Anziehung der Atome auf elektrische Wirkungen zurückzuführen. Den Anstoß hierzu gaben Beobachtungen, daß elektrische Kräfte chemische Vorgänge hervorrufen konnten.⁴⁴⁵ Die zur Erklärung seiner Beobachtungen von BERZELIUS aufgestellte „elektrochemische Theorie“ beherrschte jahrzehntelang die Wissenschaft vollständig.

BERZELIUS nahm an, daß sich an jedem Atom entgegengesetzte Elektrizitäten in polarer Anordnung von vornherein vorfinden, und zwar nicht in gleicher, äquivalenter Menge. Je nachdem, welche Elektrizität überwiegt, gibt es danach positive und negative Atome resp. Elemente. Bei der Verbindung eines Atoms mit einem anderen kann dann wieder eine der Elektrizitäten im Überschuß bleiben, es kann aber auch praktisch vollständiger Ausgleich erfolgen, so daß auch die Verbindungen positiv, negativ oder neutral sein können. So gibt es positive, negative oder neutrale Oxyde, bei deren Wechselverbindung wieder Komplexe (Salze) verschiedenen Charakters resultieren werden u. s. w. Eine Folge dieser Theorie ist die dualistische Auffassung aller Verbindungen, welche die Systematik der Stoffe lange Zeit vollständig beherrscht hat, bis sie an der Erkenntnis scheiterte, daß entschieden „positive“ Elemente (wie Wasserstoff) durch ebenso entschieden „negative“ Elemente (wie Chlor) vertreten werden können (und umgekehrt), was mit der BERZELIUSschen Auffassung schlechterdings unvereinbar war. Aber die Grundidee der BERZELIUSschen Theorie lebt heute noch fort und beeinflusst in hohem Grade die Ausdrucksweise, wenn sie auch unter anderen Namen (Restaffinität u. s. w.) erscheint. Es ist auch noch in neuester Zeit der Versuch gemacht worden, über Wesen und Sitz der elektrischen Kräfte an den Atomen ganz eingehende Vorstellungen zu entwickeln.⁴⁴⁶ Doch hat die BERZELIUSsche Theorie zu quantitativen Ergebnissen nicht geführt.

So fehlt denn unserer Wissenschaft auch gegenwärtig noch eine fruchtbare Hypothese über die Natur der Kräfte, welche die chemischen Vorgänge hervorrufen, die Wissenschaft muß sich bescheiden, die Gesetze zu erforschen und darzustellen, nach welcher die Erscheinungen verlaufen.

268. Nicht umkehrbare Reaktionen erster Ordnung; monomolekulare Reaktionen. Die denkbar einfachste der Umwandlungen mit Änderung von Molekelarten ist diejenige, bei welcher sich eine einzige Molekelart in eine oder mehrere andere ohne Rest umwandelt.

„Ohne Rest“ kann auch hier nur bedeuten, der Vorgang verläuft so vollständig, daß die ursprünglich vorhandene Molekelart praktisch verschwindet, daß sie also durch die für sie bekannten Reagentien nicht mehr nachweisbar ist. Ihre Konzentration wird hierfür im allgemeinen unter 0,1 oder 0,01 % heruntergehen müssen, und das Umwandlungsprodukt darf nicht imstande sein, unter den herrschenden Bedingungen das Ausgangsprodukt nachweisbar zurückzubilden.

Für derartige Umwandlungen haben sich sehr einfache Gesetze ergeben. Als geeignetes Beispiel können wir die Zersetzung des Arsen-

⁴⁴⁵ GALVANI, VOLTA, RITTER (1798), DAVY, BERZELIUS (1806).

⁴⁴⁶ V. MEYER und E. RIECKE, Berichte 21, 946 (1888).

wasserstoffes ins Auge fassen.⁴⁴⁷ Das Gas, AsH_3 , zerfällt bei höherer Temperatur glatt auf in Arsen und Wasserstoff, und zwar scheidet sich das Arsen kristallisiert ab. Der Wasserstoff übt keinen nachweisbaren Einfluß auf den Vorgang aus, so daß der Zerfall ohne Störung von statten geht.

Es zeigte sich nun, daß der Zerfall des Arsenwasserstoffes kein momentaner, sondern ein allmählich verlaufender ist. Diese Tatsache ist bemerkenswert, weil sie darauf hindeutet, daß sich nicht alle kleinsten Anteile des Stoffes zu gleicher Zeit in gleichem Zustande befinden. Denn wäre letzteres doch der Fall, so müßten entweder alle Teilchen gleichzeitig zerfallen oder sie müßten alle gleichzeitig unverändert bleiben. Der Vorgang müßte in allen Teilen zugleich, das heißt momentan, oder gar nicht verlaufen. Er verläuft aber allmählich, also nacheinander an verhältnismäßig immer nur sehr wenig Teilchen des Stoffes, oder, im Sinne der molekularen Hypothese gesprochen, immer nur an verhältnismäßig wenigen unter den unzähligen Molekeln. Diese wenigen Molekeln müssen sich deshalb in einem sie vor der großen Zahl der anderen auszeichnenden Zustande befinden, einem Zustande, den im Laufe der Zeit alle Molekeln einmal annehmen, da sie ja schließlich alle zerfallen.

Dieser Zustand kann der höchsten Temperatur sein, denn nach den kinetischen Vorstellungen kommen ja den verschiedenen Molekeln einer gegebenen Stoffmasse die allerverschiedensten Temperaturen oder Bewegungsgrößen zu (vergl. Seite 43). Mit der Temperatur der Molekel steigt die Bewegung der Atome in der Molekel und hiermit die Möglichkeit, daß die die Atome zusammenhaltenden Kräfte überwunden werden, daß die Molekeln zerfallen, daß der Stoff sich zersetzt.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung ist die Tatsache, daß mit steigender Durchschnittstemperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit zunimmt; denn bei steigender Durchschnittstemperatur muß der Bruchteil der Molekeln, welche die für den Zerfall erforderliche Temperatur erreichen, immer größer werden. Diese Übereinstimmung der Tatsachen mit den Herleitungen aus den atomistischen und kinetischen Vorstellungen ist ein Beweis nicht für die Richtigkeit, wohl aber für die Zulässigkeit und Brauchbarkeit eben dieser Vorstellungen. —

Die fortschreitende Zersetzung des Arsenwasserstoffes läßt sich sehr gut dadurch verfolgen, daß man das Gas in einem abgeschlossenen, mit Manometer versehenen Gefäß auf bestimmte Temperatur erhitzt und von Zeit zu Zeit die Drucke abliest, welche das entstandene Gemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff ausübt. Wie nämlich die Umsetzungs-



oder wohl richtiger



zeigt, gibt 1 Volum Arsenwasserstoff beim Zerfall $1\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff, wobei das Volum des sich kristallisiert ausscheidenden Arsens wegen seiner Kleinheit vernachlässigt werden kann. Da das Volum konstant gehalten wird, so wäre nach beendeter Zersetzung der Anfangsdruck P_0 auf $\frac{3}{2} P_0$ gestiegen. Nach der Zeit t sei der Bruchteil x des Gases zer-

⁴⁴⁷ J. H. VAN'T HOFF und E. COHEN, Studien zur chemischen Dynamik (1896). S. 2 ff.; E. COHEN. Z. f. physik. Ch. 20, 304 (1896).

fallen und der Druck P_t erreicht. Dieser Druck P_t setzt sich zusammen aus den Teildrucken $P_0 \cdot (1-x)$ des noch unveränderten Arsenwasserstoffes und $P_0 \cdot \frac{3}{2}x$ des entstandenen Wasserstoffes. Es ist also

$$P_t = P_0(1-x) + P_0 \cdot \frac{3}{2}x = P_0 + \frac{1}{2}P_0 x$$

oder

$$x = \frac{2P_t - 2P_0}{P_0}$$

und

$$(1-x) = \frac{P_0 - 2P_t + 2P_0}{P_0} = \frac{3P_0 - 2P_t}{P_0}$$

$(1-x)$ ist aber der zurzeit t noch vorhandene Bruchteil des Arsenwasserstoffes, mithin kann jederzeit aus dem Anfangsdruck P_0 und dem zurzeit t herrschenden Drucke P_t berechnet werden, welcher Bruchteil des Gases zu dieser Zeit noch unzersetzt war. Der ganze Verlauf der Reaktion kann durch die Druckmessung verfolgt werden. In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Messungsreihe zusammengestellt:

Zersetzung von Arsenwasserstoff bei 310° :

Nr.	t	P	$1-x$	Diff.	$(1-x)_m$	Diff.: $(1-x)_m$
1	0	784,84	1,0000			
2	3	878,50	0,7615	3·0,0795	0,8808	0,0903
3	4	904,05	0,6963	0,0652	0,7289	0,0895
4	5	928,02	0,6352	0,0611	0,6658	0,0918
5	6	949,28	0,5812	0,0540	0,6082	0,0888
6	7	969,08	0,5307	0,0505	0,5560	0,0908
7	8	987,19	0,4845	0,0462	0,5076	0,0910

im Mittel 0,0904.

Unter t sind die Zeiten, gemessen in Stunden, eingetragen, welche von Beginn der Druckablesungen verstrichen sind, unter P die zu den vorgeschriebenen Zeiten abgelesenen Drucke. Unter $1-x$ stehen weiter die noch unzersetzten Mengen des Arsenwasserstoffes, ausgedrückt als Bruchteil der Anfangsmenge und berechnet aus den abgelesenen Drucken nach der oben entwickelten Formel $1-x = \frac{3P_0 - 2P_t}{P_0}$.

Unter Diff. sind dann die Differenzen dieser Zahlen $1-x$ verzeichnet, also die Mengen von Arsenwasserstoff, welche von Stunde zu Stunde zerfallen sind. Diese Zahlen werden immer kleiner, es zerfallen also pro Stunde immer kleiner werdende Mengen des Gases. Es liegt nahe, die zerfallenden Mengen mit den während des Zerfalles vorhandenen Mengen zu vergleichen. Die vorhandene Menge ist nun während einer Zeitperiode nicht konstant, man wird jedoch mit einseitigen genügender Annäherung das Mittel der Mengen nehmen können, welche am Anfang und am Ende einer Zerfallperiode vorhanden waren. So waren am Schluß der sechsten Stunde 0,5812 Teile, am Schluß der siebenten Stunde 0,5307 Teile unzersetzten Arsenwasserstoffes vorhanden, im Mittel der siebenten Stunde demnach 0,5560 Teile. Diese Mittelwerte von $1-x$ sind unter $(1-x)_m$ eingetragen. Dividiert man nun die während der einzelnen Stunden zerfallenden Mengen des Gases mit den im Mittel der einzelnen Stunden vorhandenen Mengen, so erhält man die unter Diff.: $(1-x)_m$ eingetragenen Zahlen. Diese sind aber praktisch konstant, denn sie schwanken um wenig mehr als 1%, also innerhalb der

Versuchsfehlergrenzen, um den Mittelwert 0,0904. Die Konzentration ist auf dieses Verhältnis ohne Einfluß, wie daraus hervorgeht, daß z. B. in der achten Stunde die Konzentration des Arsenwasserstoffes nur noch halb so groß ist wie zu Beginn der Reaktion. Und doch bleibt die Proportionalität zwischen vorhandener und zerfallener Gasmenge erhalten. Hieraus ergibt sich das Grundgesetz des Verlaufes dieser Reaktion:

Die in einem Zeitabschnitt umgewandelte Menge ist der sich umwandelnden Menge proportional und unabhängig von der Konzentration.

Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß die äußeren Bedingungen, namentlich die Temperatur, konstant erhalten werden. Deshalb muß z. B. Wärme, welche sich etwa durch die Reaktion selbst bildet, dauernd abgeführt werden. Reaktionen, welche nach diesem Gesetze verlaufen, nennt man monomolekulare oder Reaktionen erster Ordnung.

269. Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstante. In der Mechanik bezeichnet man als Geschwindigkeit das Verhältnis von zurückgelegtem Weg und Zeit. Analog nennt man in der Chemie „Reaktionsgeschwindigkeit“ das Verhältnis einer umgewandelten Menge zu der zur Umwandlung erforderlichen Zeit. Die umgewandelte Menge ist aber, wie sich oben ergab, proportional der vorhandenen Menge. Um bestimmte, vergleichbare Zahlenangaben über Reaktionsgeschwindigkeiten machen zu können, muß deshalb festgesetzt werden, in welchem Maß die sich umwandelnde Menge, die umgewandelte Menge und die Zeit gemessen werden sollen, gerade so wie festgesetzt ist, daß in der Mechanik der Weg in Zentimetern, die Zeit in Sekunden zu messen ist.

Die chemische Mengeneinheit ist nun das Mol oder Grammolekulargewicht, wo dieses nicht bekannt ist, das durch die übliche Formel gegebene Formelgrammgewicht. Es ist, wie sich weiterhin noch zeigen wird, für viele Reaktionsgeschwindigkeiten von ausschlaggebender Bedeutung, in welchem Volum die Mengeneinheit vorhanden ist. Man sollte sich deshalb bei Zahlenangaben beziehen auf die Mengeneinheit, das Mol, in der Volumeinheit, dem Kubikzentimeter, und den Umsatz in der Zeiteinheit, der Sekunde. Da hierdurch aber sehr kleine Zahlen erhalten würden, so ist es üblich, als Einheit der Konzentration ein Mol im Liter und als Einheit der Zeit die Minute zu benutzen.

Bezeichnen wir dementsprechend mit a die molekulare Konzentration, in welcher ein sich umwandelnder Stoff zu einer Zeit t vorhanden ist, und mit da die Konzentrationsveränderung⁴⁴⁸, welche der Stoff durch die Umwandlung in dem kurzen Zeitabschnitt dt ⁴⁴⁸ erleidet, so ist $\frac{da}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit und der oben gefundene Satz: „die in einem Zeitabschnitt umgewandelte Menge ist der sich umwandelnden Menge proportional“ wird wiedergegeben durch die Gleichung

$$\frac{da}{dt} = ka;$$

k ist hierin eine für die jedesmalige Reaktion charakteristische Kon-

⁴⁴⁸ Es ist in der höheren Mathematik üblich, Änderungen von Größen durch Vorsetzen eines d vor das Zeichen der sich ändernden Größe zu bezeichnen.

stante, die Geschwindigkeitskonstante, deren Bedeutung hervortritt, wenn man die Konzentration $a = 1$ setzt: k ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die Konzentration 1, es gibt also an, wieviel Mole des sich umsetzenden Stoffes sich umsetzen würden, wenn während der Zeiteinheit ein Mol in der Volumeneinheit in Umsetzung begriffen bliebe. Dies könnte zur Beobachtung gelangen, wenn eine Vorrichtung die durch Umsetzung verschwundenen Mengen des sich umsetzenden Stoffes fortlaufend ersetzte und das Umsetzungsprodukt fortlaufend beseitigte. Letzteres ist nötig, um die Versuchsbedingungen konstant zu halten; denn das Umsetzungsprodukt kann schon durch seine bloße Gegenwart, durch Änderung des „Mediums“, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark beeinflussen.

270. Ableitung einer allgemeinen Formel für den Verlauf nicht umkehrbarer monomolekularer Reaktionen. Mit Hilfe des aus der vorstehend mitgeteilten Versuchsreihe hergeleiteten Grundgesetzes des Verlaufes monomolekularer Reaktionen ist es nun leicht, eine allgemeine Formel zu entwickeln, welche den ganzen Verlauf einer solchen Reaktion beschreibt und deshalb ermöglicht anzugeben, wie weit die Reaktion zu jedem beliebigen herausgegriffenen Zeitpunkte vorgeschritten ist.

Von einem sich monomolekular umwandelnden Stoffe sei anfangs, zur Zeit Null, die Menge 1 vorhanden. Bei in bezug auf Temperatur, Druck und Volum gegebenen Bedingungen verwandelt sich in einer Zeiteinheit hiervon eine nach dem Grundgesetz konstante Menge k , so daß zur Zeit 1 noch die Menge $1-k$ unverändert vorhanden ist.

Während der zweiten Zeiteinheit verwandelt sich nun von dieser Menge $(1-k)$ wieder der k -te Teil, also die Menge $(1-k) \cdot k$, so daß am Schluß der zweiten Umwandlungsperiode nur noch $1-k-(1-k) \cdot k = (1-k)^2$ übrigbleibt.

Im Verlaufe der dritten Zeiteinheit ist dann entsprechend die umgewandelte Menge $(1-k)^2 \cdot k$, die zum Schluß noch vorhandene Menge $(1-k)^2 - (1-k)^2 k = (1-k)^3$ u. s. w.

Hieraus ergibt sich die folgende

Übersicht der monomolekularen Umwandlung

zur Zeit	vorhandene Menge	umgewandelte Menge
0 bis 1	1	k
1 bis 2	$(1-k)^1$	$(1-k)^1 \cdot k$
2 bis 3	$(1-k)^2$	$(1-k)^2 \cdot k$
3 bis 4	$(1-k)^3$	$(1-k)^3 \cdot k$
4 bis 5	$(1-k)^4$	$(1-k)^4 \cdot k$
⋮	⋮	⋮
t bis t+1	$(1-k)^t$	$(1-k)^t \cdot k$

Dieser Ausdruck $(1-k)^t$ für die zur Zeit t im gegebenen Volum vorhandene Menge bezieht sich auf die anfängliche Menge 1. Ist aber anfangs eine andere Menge vorhanden, so daß die Menge in der Volumeneinheit oder die Konzentration a_0 ist, so ist die nach der Zeit t noch vorhandene Konzentration $a_t = a_0 (1-k)^t$. Aber dieser Ausdruck ist noch nicht genau, insofern als bei seiner Herleitung angenommen ist, daß während einer Zeiteinheit sich die ganze Menge in Umwandlung be-

findet, welche zu Beginn des fraglichen Zeitabschnittes vorhanden war. Tatsächlich aber verringert sich ja die in Umwandlung begriffene Menge durch die Umwandlung während des Zeitabschnittes fortwährend.

Der durch diese Vernachlässigung herbeigeführte Fehler kann nun aber sichtlich kleiner gemacht werden durch die Wahl kleinerer Zeitabschnitte. Praktisch kann diese Verkleinerung nicht beliebig weit getrieben werden, weil dadurch der Fortschritt der Umwandlung so klein wird, daß die Fehler der Analyse verhältnismäßig zu groß werden, aber rechnerisch kann die Teilung der Zeit beliebig fortgesetzt werden, um zu sehen, welchem Grenzwerte der oben entwickelte mathematische Ausdruck zustrebt. Wird deshalb zunächst statt der bisherigen eine x mal kleinere Zeiteinheit eingeführt, so geht der Ausdruck $a_0(1-k)^t$ über in $a_0\left(1-\frac{k}{x}\right)^{xt}$, da sich im x ten Teile der Zeit nur die x te Menge des Stoffes, also $a_0\frac{k}{x}$ verwandelt hat und die Messung der Zeit mit dem x mal kleineren Maßstab die x mal größere Maßzahl xt für die Zeit ergibt.

Der durch die Veränderlichkeit der reagierenden Mengen in die Formel gebrachte Fehler wird nun aber ganz verschwinden, wenn x unendlich groß wird; denn dadurch wird die Änderung der sich umwandelnden Menge Null, da $\frac{k}{\infty} = 0$ ist. Obiger Ausdruck für die zur Zeit t vorhandene Menge geht dann über in

$$a_t = a_0 \left(1 - \frac{k}{\infty}\right)^{\infty t}.$$

Die Anwendung höherer Mathematik auf diese Gleichung zeigt, daß

$$\left(1 - \frac{k}{\infty}\right)^{\infty t} = e^{-kt}$$

ist, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen, 2,7183 . . . , ist. Es ist also

$$a_t = a_0 e^{-kt}.$$

Um zu einem für die praktische Prüfung der Formel bequemerem Ausdruck zu gelangen, nimmt man von beiden Seiten der Gleichung den natürlichen Logarithmus und erhält so

$$\ln a_t = \ln a_0 - kt$$

oder

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0}{a_t}.$$

Geht man nun noch zu den für das Rechnen bequemerem dekadischen Logarithmen über, so hat man

$$\log a_t = \log a_0 - 0,4343 kt$$

oder

$$0,4343 k = \frac{1}{t} \log \frac{a_0}{a_t},$$

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a_0}{a_t},$$

worin 0,4343 . . . der Modulus der BRIGGSschen Logarithmen ist.

Es ist vielfach üblich, die hier mit a_0 bezeichnete Anfangskonzentration mit a und die Änderung der Konzentration zur Zeit t mit x zu be-

zeichnen, so daß dann für a_t zu setzen ist $a-x$. Die obigen Gleichungen nehmen dann die folgenden, oft anzutreffenden Formen an:

$$\ln(a-x) = \ln a - k t;$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\log(a-x) = \log a - 0,4343 k t$$

$$0,4343 k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}.$$

k ist in diesen Formeln nichts anderes als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, die wir schon früher kennen lernten; denn sie bedeutet den Bruchteil einer Menge, welcher sich während einer Zeiteinheit umwandeln würde, wenn die reagierende Menge während der ganzen Zeiteinheit unverändert bliebe, wenn also der durch Umwandlung ausscheidende Anteil fortlaufend durch Hinzufügen ersetzt würde. Wie aus der Gleichung hervorgeht, ist diese Konstante in vorliegendem Falle nicht von der Anfangskonzentration abhängig, wohl aber von der Zeiteinheit, welche die Größe der Maßzahl t bestimmt. Man wählt, wie schon erwähnt, als Zeiteinheit meist die Minute, auch wohl die Stunde oder den Tag.

Die Gleichung

$$\frac{\log a_0 - \log a_t}{t} = 0,4343 k$$

soll nun an den weiter oben mitgeteilten Messungsergebnissen über den Zerfall von Arsenwasserstoff geprüft werden. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Resultate der Rechnung:

Zersetzung von Arsenwasserstoff bei 310°:

Nr.	t	a	$\frac{\log a_0 - \log a_t}{t}$	a ber.
1	0	1,0000	—	1,0000
2	3	0,7615	0,03943	0,7619
3	4	0,6963	0,03930	0,6960
4	5	0,6352	0,03942	0,6356
5	6	0,5812	0,03928	0,5806
6	7	0,5307	0,03930	0,5303
7	8	0,4845	0,03935	0,4845

im Mittel 0,03935.

Unter a sind die zu den vorgeschriebenen Zeiten t gefundenen Konzentrationen des Arsenwasserstoffes eingetragen, wobei die Konzentration bei der Zeit Null gleich 1 gesetzt ist. Wie die folgende Spalte zeigt, ist die Forderung der Konstanz des Ausdruckes $\frac{\log a_0 - \log a_t}{t} = 0,4343 k$ erfüllt, denn die berechneten Werte schwanken nur um höchstens 0,2% um den Mittelwert 0,03935. Berechnet man ferner mit Hilfe dieses Mittelwertes die Mengen C_t , welche nach den angegebenen Zeiten noch unzeretzt sein sollen, nach der Gleichung

$$\log a_t = \log a_0 - 0,4343 k t,$$

so erhält man die in die letzte Spalte unter a_{ber} eingetragenen Zahlen, und diese stimmen mit den gefundenen unter a innerhalb der Ablesfehler überein.

Aus dem Mittelwert $0,4343 k = 0,03935$ folgt die Geschwindigkeitskonstante

$$\begin{aligned} k &= 0,09059 \text{ für die Stunde,} \\ &= 0,001510 \text{ für die Minute,} \\ &= 0,0000252 \text{ für die Sekunde.} \end{aligned}$$

Von der konstant erhaltenen Menge 1 von Arsenwasserstoff würden sich demnach bei 310° zersetzen

$$\begin{aligned} &\text{in der Stunde } 9,06 \%, \\ &\text{in der Minute } 0,15 \%, \\ &\text{in der Sekunde } 0,0025 \%. \end{aligned}$$

271. Folgerungen aus der Formel über den Verlauf monomolekularer Reaktionen. Es ist lehrreich, aus der Formel $\log a_t = \log a_0 - 0,4343 kt$ herzuleiten, nach welchen Zeiten bestimmte Mengen des sich umwandelnden Stoffes verschwunden sind.

Wenn die Umsetzung vollendet ist, ist $a_t = 0$, also $\log a_t = -\infty$, also auch $\log a_0 - 0,4343 kt = -\infty$, oder $t = \infty$. Das heißt, theoretisch ist die Reaktion erst nach unendlich langer Zeit zu Ende. Nun kann man aber fragen, wann die Reaktion praktisch zu Ende ist, wann also vom sich umwandelnden Stoff nichts mehr nachweisbar ist. Um diese Frage zu beantworten, muß eine bestimmte Annahme über die Nachweisbarkeit des Stoffes gemacht werden. Wir wollen zunächst annehmen, daß die Nachweisbarkeit aufhört, wenn der Stoff auf 0,1% seiner ursprünglichen Menge zurückgegangen ist. Dann ist die Reaktion praktisch vorüber, wenn $a_t = 0,001 a_0$ ist. Setzen wir die anfängliche Konzentration a_0 gleich 1, so wird

$$\log 0,001 = \log 1 - 0,4343 kt,$$

oder

$$t = \frac{\log 1 - \log 0,001}{0,4343 \cdot k} = \frac{3}{0,4343 k}.$$

Die Zeit ist also von dem Zahlenwerte von k abhängig. Um einen Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, wollen wir eine Anzahl Werte für a berechnen für den Fall, daß $k = 0,1$ ist.

Werte für die bei monomolekularer Umwandlung noch vorhandene Konzentration a_t , wenn $a_0 = 1$ und $k = 0,1$ gesetzt wird.

t	a_t	t	a_t
0	1,0000	15	0,2231
1	0,9048	20	0,1353
2	0,8187	25	0,08208
3	0,7408	30	0,04978
4	0,6704	40	0,01831
5	0,6064	50	0,006738
6	0,5488	60	0,002478
7	0,4966	70	0,0009118
8	0,4493	80	0,0003355
9	0,4065	90	0,0001234
10	0,3679	100	0,00004539

Diese Übersicht ist sehr lehrreich. Ginge die Reaktion mit der anfänglichen Geschwindigkeit weiter, so wäre sie nach einer Zeiteinheit zu 10 %, nach zehn Zeiteinheiten ganz zu Ende verlaufen; tatsächlich aber ist nach einer Zeiteinheit die Konzentration erst auf 90,48 %, nach zehn Zeiteinheiten auf 36,79 % gefallen. Nach sieben Zeiteinheiten ist die Reaktion zur Hälfte abgelaufen und nach 70 Zeiteinheiten ist weniger als 0,1 %, nämlich nur noch 0,09 % vorhanden. Hieraus ergibt sich die Regel, daß bei monomolekularen Vorgängen, nach dem Zehnfachen der Zeit, welche zur halben Vollendung der Reaktion erforderlich war, diese praktisch beendet ist.

Die vorstehende Übersicht kann gute Dienste leisten, um zu überschlagen, bis zu welchem Stande eine monomolekulare Reaktion zu einer bestimmten Zeit fortgeschritten ist, wenn man den Stand zu einer anderen Zeit kennt.

272. Weitere monomolekulare Reaktionen. Es hat sich gezeigt, daß die Zersetzung noch vieler anderer Stoffe demselben Zeitgesetz unterworfen ist, das vorstehend aus dem Zerfall des Arsenwasserstoffes hergeleitet wurde.

Der Zerfall von Phosphorwasserstoff⁴⁴⁹ erfolgt gerade so wie der von Arsenwasserstoff, nur ist die Geschwindigkeit eine viel geringere, indem die Konstante k erst bei 440° gleich 0,0073 ist.

Ferner gehört hierher die „Inversion“ des Rohrzuckers in verdünnter, wässriger Lösung, und zwar ist diese Reaktion dadurch bemerkenswert, als an ihr zuerst das Zeitgesetz der monomolekularen Reaktionen bestätigt wurde.⁴⁵⁰

Rohrzucker zerfällt mit Wasser in Dextrose und Lävulose nach der Gleichung



Nach dieser Gleichung wäre der Vorgang gar keine monomolekulare Reaktion, da außer der Molekelart „Rohrzucker“ auch noch die Molekelart „Wasser“ beteiligt ist. Trotzdem wird das Zeitgesetz monomolekularer Reaktionen gültig gefunden. Es erklärt sich das daraus, daß jede Zuckermolekel in der verdünnten, wässrigen Lösung von einer sehr großen und während des Vorganges praktisch im gleichen Verhältnis bleibenden Anzahl von Wassermolekeln umgeben ist, so daß der Wirkungswert des Wassers konstant gesetzt werden kann, worauf weiter unten noch ausführlich zurückzukommen sein wird. Im übrigen verläuft der Vorgang in rein wässriger Lösung äußerst langsam, in Gegenwart von Wasserstoffionen, also in saurer Lösung, wird jedoch die Geschwindigkeit eine bequem verfolgbare. Die Säure erleidet keine nachweisbare Veränderung, sie ist während des Vorganges der Inversion und nach deren Beendigung in unveränderter Menge in der Lösung nachweisbar, weshalb sie auch nicht in der Umsetzungsgleichung erscheint. Wasser und Säure zusammengenommen dürfen deshalb als an der Reaktion nicht beteiligtes „Medium“ angesehen werden, und insofern ist die Reaktion eine „monomolekulare“, nur von einer Molekelart abhängig;

⁴⁴⁹ J. H. VAN'T HOFF und E. COHEN, „Studien zur chemischen Dynamik“ (1896), Seite 104.

⁴⁵⁰ WILHELMY, Pogg. Ann. 81, 413 und 499 (1850). In Sonderausgabe als Nr. 29 der „Klassiker der exakten Wissenschaften“ W. OSTWALDS.

nur die eine Molekelart ändert in der Zeit ihre wirksame Menge.

Der Verlauf der Zuckerinversion läßt sich sehr gut verfolgen an der Änderung der Drehung des polarisierten Lichtes durch die Lösung. Die Rohrzuckerlösung dreht nämlich nach rechts, die schließlich entstandene Invertzuckerlösung aber nach links, der Stand der Reaktion kann zu jeder Zeit mit Hülfe der Gesellschaftsrechnung aus der Änderung der Drehung berechnet werden. Ist der Drehungswinkel zurzeit Null α_0 , nach der (praktischen) Beendigung der Reaktion α_∞ , so entspricht der Vollendung des Vorganges die Änderung $\alpha_0 - \alpha_\infty$. Ist zurzeit t der Winkel α_t beobachtet, so ist der zu dieser Zeit t umgesetzte Bruchteil

$$x = \frac{\alpha_0 - \alpha_t}{\alpha_0 - \alpha_\infty}.$$

Analog läßt sich auch aus jeder anderen mit einer Reaktion verknüpften Eigenschaftsänderung der Stand dieser Reaktion berechnen.

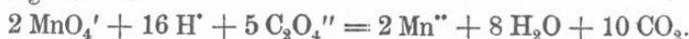
Nach demselben Gesetz verlaufen die weiterhin folgenden Reaktionen:

Die Zersetzung von Chlorwasser in Chlorwasserstoff und Sauerstoff durch Lichtwirkung⁴⁵¹:



Auch hier ist der Wirkungswert des überschüssig vorhandenen Wassers konstant.

Die Reduktion von Kaliumpermanganat durch einen großen Überschuß von Oxalsäure in verdünnter, wässriger Lösung mit überschüssigem Mangansulfat⁴⁵²:

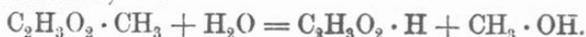


Wasserstoffionen und Oxalationen ändern sich im Verlauf der Reaktion hinsichtlich des Wirkungswertes nicht wesentlich.

Ferner gehört hierher die Reduktion von Wasserstoffsperoxyd durch überschüssigen Jodwasserstoff⁴⁵³:



Die Verseifung von Methylacetat durch viel Wasser (bei Gegenwart von Wasserstoffionen)^{453a}:



Der Zerfall der Dibrombernsteinsäure in Brommaleinsäure und Bromwasserstoff^{453b}:



Diese Beispiele, die sich leicht noch beträchtlich vermehren ließen, zeigen zur Genüge, daß die allerverschiedensten Stoffe ohne Rücksicht auf ihren chemischen Charakter und ohne Rücksicht auf die Natur der chemischen Reaktion dem gleichen Zeitgesetz der monomolekularen Umwandlung unterworfen sind.

273. Nicht umkehrbare Reaktionen zweiter Ordnung; dimolekulare Reaktionen. Etwas verwickeltere Gesetze ergeben sich für die Reaktionen zweiter Ordnung, zu deren Eintreten das Zusammen-

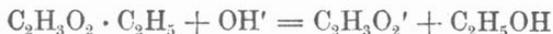
⁴⁵¹ C. WITTEW, Pogg. Ann. 94, 598 (1855).

⁴⁵² HARCOURT und ESSON, Phil. Trans. 1866, 193. — ⁴⁵³ Dieselben, Phil. Trans. 1867, 117.

^{453a} W. OSTWALD, J. pr. Ch. 28, 449 (1883). — ^{453b} J. H. VAN'T HOFF, Études, S. 14.

treffen je zweier Molekeln mit sich durch den Vorgang ändernden Konzentrationen erforderlich ist. Zunächst sollen auch hier nur die Fälle ins Auge gefaßt werden, in welchen die fraglichen Reaktionen praktisch zu Ende, bis zum Verbrauch eines der beteiligten Stoffe, verlaufen, die nicht umkehrbar sind, so daß sich die Ausgangsstoffe nicht merklich aus den Umwandlungsprodukten zurückbilden.

Das zuerst eingehend untersuchte Beispiel eines derartigen Reaktionsverlaufes ist die Verseifung von Äthylacetat durch Hydroxylionen in verdünnter, wässriger Lösung⁴⁵⁴, die nach der Gleichung



verläuft.

Diese Reaktionsgleichung ist ganz analog derjenigen, welche oben für die Verseifung von Methylacetat durch Wasser aufgestellt wurde:



und doch sollen beide Gleichungen Vorgänge verschiedener Ordnung darstellen. Der Unterschied ist denn auch vorhanden, indem bei der Verseifung des Methylacetats durch Wasser letzteres in sehr großem, praktisch konstant bleibendem Überschuß vorhanden ist, so daß durch den Reaktionsverlauf nur die eine an der Reaktion beteiligte Molekelart, das Methylacetat, seine Konzentration in einem in Betracht kommenden Grade ändert. Jede einzelne Molekel Methylacetat ist von zum Reaktionsverlauf erforderlichen Wassermolekeln in praktisch gleichbleibendem Überschuß umgeben, so daß jede einzelne Molekel Methylacetat unveränderlich reagiert lediglich nach Maßgabe ihrer eigenen, unveränderlichen Eigenschaften und der in ihrer molekularen Wirkungssphäre unverändert erhaltenen Bedingungen, unbeeinflusst dadurch, in welcher Konzentration etwa noch andere Molekeln Methylacetat außerhalb der eigenen molekularen Wirkungssphäre in der Lösung vorhanden sind. Deshalb ist die unter gegebenen Bedingungen umgesetzte Menge Methylacetat lediglich proportional der Menge des vorhandenen Esters, unabhängig aber von seiner Konzentration.

Ganz anders aber liegen nun die Verhältnisse, wenn eine gegebene Menge Ester von einer gegebenen Menge Hydroxylionen in verdünnter, wässriger Lösung verseift wird. Als Beispiel seien hier die Zahlen angeführt, welche bei der Verseifung von Äthylacetat mit der äquivalenten Menge Natronlauge erhalten⁴⁵⁵ wurden.

25 ccm $\frac{1}{2}$ normaler, wässriger Lösung von Äthylacetat wurden mit 600 ccm $\frac{1}{48}$ normaler, das ist der äquivalenten Menge, Natronlauge versetzt und bei konstanter Temperatur⁴⁵⁶ erhalten. Die Lösung war demnach nach dem Mischen für Natriumhydroxyd $\frac{1}{48} \cdot \frac{600}{625} = \frac{1}{50}$ und für Äthylacetat $\frac{1}{2} \cdot \frac{25}{625} = \frac{1}{50}$ normal. Von Zeit zu Zeit wurden immer gleiche Proben (100 ccm) der Mischung entnommen und die in ihnen noch vorhandene Menge Natronlauge durch Titration bestimmt. Im Moment der Mischung, als noch kein Ester verseift war, würde eine Probe zur Neutralisation 16,00 ccm der benutzten $\frac{1}{8}$ n-Säure verbraucht haben. Zu jeder späteren Zeit wurde für die Titration der Probe weniger Säure verbraucht,

⁴⁵⁴ L. TH. REICHER, Annalen 228, 257 (1885). A. WARDEA, Ber. 14, 1361 (1881) und Amer. Chem. Journ. 3, 5 (1882).

⁴⁵⁵ A. WARDER, Ber. 14, 1361 (1881).

⁴⁵⁶ Im Original steht $t = 20,5$ bis $26,6^\circ$, was augenscheinlich ein Druckfehler ist. Es muß wohl heißen $t = 20,5$ bis $20,6^\circ$.

weil die durch die Verseifung freiwerdende Essigsäure schon einen Teil des Natriumhydroxydes neutralisiert hatte. Die zu den vorgeschriebenen Zeiten t (in Minuten) verbrauchten Kubikzentimeter Säure sind in der folgenden Tabelle unter ccm eingetragen. Diese Kubikzentimeter sind aber ohne weiteres proportional dem noch unveränderten Bruchteile $1-x$ der anfangs vorhandenen Estermenge; x bedeutet also auch hier wieder den umgesetzten Bruchteil des reagierenden Stoffes, welcher hier für den Ester und die Natronlauge gleich ist, da beide Stoffe in äquivalenter Menge vermischt wurden. Den Reaktionsverlauf zeigt nun die folgende Übersicht:

Verseifung von Äthylacetat durch die äquivalente Menge
Natriumhydroxyd in verdünnter wässriger Lösung.

Nr.	t	ccm	$1-x$	Diff.	$(1-x)_m$	Diff. : $(1-x)_m$	Diff. : $(1-x)_m^2$
1	0	16,00	1,000	—	—	—	—
2	5	10,24	0,640	1·0,360	0,820	0,439	0,535
3	15	6,13	0,383	2·0,129	0,512	0,252	0,492
4	25	4,32	0,270	2·0,0565	0,327	0,173	0,528
5	35	3,41	0,213	2·0,0285	0,242	0,118	0,487
6	55	2,31	0,144	4·0,0173	0,179	0,097	0,540
7	120	1,10	0,069	13·0,0058	0,107	0,054	0,507
8	∞	0,00	0,000	—	—	im Mittel	0,515.

Unter Diff. sind wieder die Differenzen der Werte für $1-x$ eingetragen, und zwar bezogen auf gleiche Zeitunterschiede von fünf Minuten. Wie in der Tabelle auf Seite 448 sind dann weiter die mittleren, während der einzelnen Zeitabschnitte reagierenden Bruchteile des Esters unter $(1-x)_m$ verzeichnet, und die nächste Spalte zeigt auch hier unter Diff. : $(1-x)_m$ das Verhältnis der zu verschiedenen Zeiten umgesetzten und der sich umsetzenden Stoffmengen. Hier tritt nun der Unterschied beider Reaktionsverläufe ganz schlagend zutage: bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffes augenfällige Konstanz des Verhältnisses Diff. : $(1-x)_m$, bei der Verseifung des Äthylacetates durch die äquivalente Menge Natronlauge aber schnelles und regelmäßiges Kleinerwerden desselben Verhältnisses. Das dort aufgestellte Grundgesetz der monomolekularen Reaktion: „die in einem Zeitabschnitt umgewandelte Menge ist der sich umwandelnden Menge proportional und unabhängig von der Konzentration“ trifft also hier nicht zu. Hier geht vielmehr der umgesetzte Bruchteil mit abnehmender Konzentration schnell zurück.

Es fällt nun ohne weiteres auf, daß die Zahlen unter $(1-x)_m$ immer nahe doppelt so groß sind als die Zahlen unter Diff. : $(1-x)_m$, oder mit anderen Worten, das Verhältnis Diff. : $(1-x)_m^2$, das Verhältnis der in den gleichen Zeiten von fünf Minuten umgesetzten Stoffmengen zum Quadrat der in dem gegebenen Volumen im Mittel vorhandenen Stoffmengen ist konstant. In die letzte Spalte wurden die Werte dieses Verhältnisses eingetragen, und wenn die Einzelzahlen von dem Mittelwert 0,515 auch ziemlich abweichen, so zeigen die Zahlen doch keinen Gang. Die Abweichungen finden zudem auch eine ausreichende Erklärung in dem Umstande, daß die Beobachtungsperioden verhältnismäßig sehr lang gewählt wurden, so daß die sich umwandelnden Stoffmengen während der einzelnen Beobachtungsperioden unzulässig große Änderungen erlitten. Wir können deshalb den Satz aufstellen:

„Sind bei einer dimolekularen Reaktion die beiden reagierenden Molekelarten in äquivalenter Menge vorhanden, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen dem Quadrat der Konzentration der Molekelarten proportional“.

274. Ableitung der Formel des Verlaufes dimolekularer Reaktionen aus den molekularkinetischen Vorstellungen. Die molekularkinetischen Vorstellungen leisten nun auch hier wieder treffliche Dienste, indem sie das oben gefundene Gesetz über die Geschwindigkeit des Verlaufes dimolekularer Reaktionen theoretisch abzuleiten gestatten; denn diese Vorstellungen lassen uns folgendermaßen schließen.

Damit die Reaktion zwischen dem Ester und dem Hydroxylion überhaupt eintreten kann, müssen beide Molekelarten auf den Zickzackwegen der molekularen Bewegung innerhalb der wässrigen Lösung zunächst einmal zusammentreffen. (Nebenbei bemerkt, wird man annehmen müssen, daß nicht jeder Zusammenstoß der beiden Molekelarten zum Umsatz führt, sondern daß der Umsatz nur dann erfolgt, wenn gewisse, nicht näher bekannte Bedingungen, z. B. der Orientierung und Geschwindigkeit der Molekeln, erfüllt sind.) Aus dieser Bedingung ergibt sich nun ohne weiteres, daß bei den dimolekularen Reaktionen, im Gegensatz zu den monomolekularen, ein Einfluß der Konzentration der reagierenden Stoffe bestehen muß; denn sind in einem Falle ein Mol Ester und ein Mol Hydroxyl in 10 l Wassers verteilt, in einem zweiten Falle aber in 100 l Wassers, so werden sich im zweiten Falle die zehnfach mehr verteilten Molekeln auf ihren Bahnen weit seltener treffen als im ersten Falle. — Die Zahl der Zusammenstöße zwischen Molekeln des Stoffes A und einer gegebenen Molekel des Stoffes B wird in gegebener Zeit der Zahl der Molekeln des Stoffes A. im gegebenen Raum, also der Konzentration C_A proportional sein. Und ebenso wird die Zahl der Zusammenstöße zwischen Molekeln A und Molekeln B in dem Verhältnis steigen, wie die Zahl der Molekeln B im gegebenen Raume, die Konzentration C_B , zunimmt. Also muß die Zahl solcher Zusammenstöße in der Zeiteinheit, mithin auch die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ proportional sein dem Produkt der beiden Konzentrationen C_A und C_B ,

$$\frac{dx}{dt} = k C_A \cdot C_B.$$

C_A und C_B ändern sich durch die Reaktion fortwährend. Bezeichnen wir wieder die zur Zeit t umgesetzte Menge von A und B mit x ⁴⁵⁷ und bezeichnen die Anfangskonzentrationen von A und B mit a und b , so sind die Konzentrationen zur Zeit t $a-x$ und $b-x$, also ist

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) \cdot (b-x).$$

Wird $a=b$, das heißt sind die Stoffe A und B anfangs in gleicher Konzentration vorhanden, wie es in dem oben mitgeteilten Beispiel der Fall war, so ist

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k (a-x)^2 && \text{oder} \\ k &= \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{(a-x)^2}. \end{aligned}$$

⁴⁵⁷ Die Änderung ist für A und B gleich, da für beide Stoffe die Mengen in molekularen Konzentrationen angegeben sind!

k ist demnach eine Konstante, die der in der gewählten Zeiteinheit umgesetzten Menge der reagierenden Stoffe proportional ist, dividiert durch das Quadrat ihrer Konzentrationen, ein Resultat, welches auch das oben angeführte Zahlenbeispiel ergeben hat.

Setzt man die Anfangskonzentrationen a und b gleich 1 und denkt sich die Mengen A und B im Maße, wie sie verbraucht werden, fortlaufend ergänzt, wobei gleichzeitig die Reaktionsprodukte, um die Bedingungen konstant zu erhalten, fortgenommen gedacht werden, so ergibt sich eine einfache, durchsichtige Bedeutung der Konstanten k:

Die Konstante k bedeutet die Anzahl g-Molekeln oder Mole, welche reagieren würden, wenn bei der dimolekularen Reaktion von beiden Molekelarten je ein Mol in 1 l 1 Minute lang in unverändert erhaltener Konzentration (und unter Entfernung der Reaktionsprodukte) aufeinander einwirkten.

Die Konstante k hat also hier eine ganz analoge Bedeutung, wie bei der monomolekularen Reaktion, nur ist sie nicht nur, wie auch dort, in ihrem Zahlenbetrage von der gewählten Zeiteinheit (Minute), sondern auch von der Konzentration unter sonst gleichen Umständen abhängig. Ihr Zahlenwert kann unmeßbar klein, aber auch unmeßbar groß sein.

Aus der oben abgeleiteten Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

folgt durch Integrieren

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

Soll die Konstante k die oben festgelegte Bedeutung haben, so darf natürlich nicht übersehen werden, die Anfangskonzentration a und die Konzentrationsänderung x im richtigen Maße auszudrücken, das heißt in Molen im Liter. In dem oben gebrauchten Zahlenbeispiel (Seite 456) ist die Anfangskonzentration $a = 0,02$ entsprechend dem Säureverbrauch von 16,00 ccm $\frac{1}{8}$ normaler Säure für 100 ccm Mischung. Man erhält also die Konzentrationen $(a-x)$, wenn man die unter ccm stehenden Zahlen durch 16 dividiert und mit 0,02 multipliziert. Die Werte von x sind dann die Differenzen dieser Produkte gegen die erste Zahl und man erhält die folgende Übersicht:

Verseifung von Äthylacetat mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd in 0,02 n-Lösung bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$.

Nr.	t	a-x	x	k
1	0	0,0200	0,0000	—
2	5	0,0128	0,0072	5,62
3	15	0,00766	0,01234	5,37
4	25	0,00540	0,01460	5,41
5	35	0,00426	0,01574	5,27
6	55	0,00289	0,01711	5,39
7	120	0,00138	0,01862	5,65
8	∞	0,00000	0,0200	—

im Mittel 5,45.

Wie die letzte Spalte zeigt, ist die Forderung der Theorie erfüllt, daß der Wert von $k = \frac{x}{t(a-x)a}$ konstant sei; denn die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwerte 5,45 sind unbedeutend und zufällig. Daß

der Mittelwert der Konstante $k = 5,45$ ist, bedeutet also: Wenn Äthylacetat und Natriumhydroxyd bei $20\frac{1}{2}^{\circ}$ in ständig normaler, wässriger Lösung aufeinander wirkten, so würden in jeder Minute in einem Liter der Mischung 5,45 Mole des Esters verseift werden. Die Reaktion ist demnach nur dadurch meßbar gemacht worden, daß in sehr verdünnter (0,02 n) Lösung gearbeitet wurde. —

Aus der anderen oben erhaltenen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x),$$

welche für den Fall gilt, daß die Anfangskonzentrationen a und b der beiden miteinander reagierenden Stoffe A und B verschieden sind, folgt mit Hülfe von Integralrechnung

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \\ &= \frac{2,302}{(a-b)t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}, \end{aligned}$$

worin 2,302 wieder der Reduktionsfaktor der natürlichen Logarithmen auf die dekadischen ist (Modulus).

Als Beleg für die Richtigkeit der Formel seien hier Versuche angeführt, bei welchen Äthylacetat mit überschüssiger Natronlauge bei $15,8^{\circ}$ in verdünnter, wässriger Lösung verseift wurde.⁴⁵⁸ Unmittelbar nach der Mischung war die Lösung für Natriumhydroxyd 0,02580, für Äthylacetat 0,01206fach normal, so daß also ersteres in etwa doppelter Konzentration vorhanden war. Für 100,2 ccm der Mischung wurden nämlich unmittelbar nach der Mischung zur Neutralisation 62,09 cm einer $\frac{1}{24,07}$ normalen Schwefelsäure verbraucht, nach Beendigung der Reaktionen aber nur noch 33,06 ccm. Hieraus ergeben sich die Normalitäten $\frac{62,09}{100,2 \cdot 24,07} = 0,02580$ und $\frac{62,09 - 33,06}{100,2 \cdot 24,07} = 0,01206$. In vorstehende Gleichung ist demnach $a = 0,02580$ und $b = 0,01206$ zu setzen. Die in Reaktion getretenen Mengen x erfährt man aus dem Rückgang des Titers zur Zeit t . Es wurden so die folgenden Ergebnisse erhalten:

Verseifung von Äthylacetat mit überschüssiger
Natronlauge bei $15,8^{\circ}$.

Nr.	t	a-x	b-x	x	k
1	0,	0,02580	0,01206	0,00000	—
2	3,74	0,02257	0,00884	0,00323	3,45
3	6,28	0,02103	0,00729	0,00477	3,47
4	10,48	0,01923	0,00549	0,00657	3,42
5	13,59	0,01823	0,00449	0,00757	3,43
6	∞	0,01374	0,00000	0,01206	—

im Mittel : 3,44.

Die Forderung, daß die für k erhaltenen Zahlen konstant seien, ist demnach erfüllt. Andere Versuchsreihen, bei welchen der Ester und die Lauge in anderen Mengenverhältnissen angewendet wurden, ergaben gleich gute Resultate. Eine Versuchsreihe mit etwa umgekehrtem Mi-

⁴⁵⁸ L. TH. REICHER, Lieb. Ann. 238, 283 (1887).

schungsverhältnis als bei der vorhergehenden, so daß der Ester in doppelter Menge zugegen war, ergab die folgenden Werte für k:

3,46, 3,47, 3,45 und 3,44.

Die Konstante ist hiernach dieselbe, gleichgültig, ob Ester oder Base im Überschuß ist. Nach der oben definierten Bedeutung von k kann das ja auch nicht anders sein, denn es ist k der Wert, welcher beobachtet werden würde, wenn je ein Mol der Base und des Esters im Liter eine Minute lang aufeinander einwirkten, unter ständigem Ersatz des Verbrauchten und Beseitigung der Umsetzungsprodukte. Für $t = 20^{1/2}$ aber war $k = 5,45$. Der Temperatureinfluß auf k ist zu beachten!

275. Definition der n-molekularen Reaktion oder der Reaktion n-ter Ordnung. Den vorstehenden Betrachtungen entsprechend ist nach den molekularkinetischen Vorstellungen zu erwarten, daß für die Zugehörigkeit einer Reaktion zu einer bestimmten Ordnung nicht so sehr die Zahl der an der Reaktion beteiligten Molekelarten ausschlaggebend ist, als vielmehr die Anzahl der Molekeln, welche in geeigneter Weise zusammentreffen müssen, damit die fragliche Reaktion überhaupt eintritt. Denn wenn im Verlaufe einer Reaktion zwar nur eine Molekelart ihre Konzentration in nennenswerter Weise ändert, so wird man sie nach den Darlegungen des vorhergehenden Paragraphen doch zu den dimolekularen Reaktionen, den Reaktionen zweiter Ordnung rechnen müssen, wenn das Eintreten dieser Reaktion von dem Zusammentreffen je zweier Molekeln dieser selben Art abhängig ist.

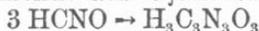
Ebenso ist ein Reaktionsverlauf nach den Gesetzen der Reaktionen dritter Ordnung vorherzusehen, wenn sich zwar nur eine Molekelart an dem Vorgange (mit sich praktisch ändernder Konzentration) beteiligt, aber je drei Molekeln dieser Art zusammentreffen müssen, um den Vorgang zu ermöglichen.

Analog wird die Ordnung von Reaktionen, an welchen mehrere Molekelarten (mit praktisch sich ändernder Konzentration) beteiligt sind, nicht einfach bestimmt durch die Zahl dieser Molekelarten, sondern durch die Zahl der Molekeln, deren Zusammentreffen die fragliche Reaktion herbeiführt.

Diese nach den kinetischen Vorstellungen zu erwartenden Beziehungen sind an zahlreichen Vorgängen bestätigt gefunden worden. So sind die Zersetzung des Jodwasserstoffes in Jod und Wasserstoff^{458a}



und die Bildung des Cyanelids aus Cyanursäure^{458b}



Reaktionen zweiter und dritter Ordnung, obwohl immer nur je ein Stoff, eine Molekelart, an dem Vorgange beteiligt ist. Umgekehrt dürfen wir schließen, daß der auf Seite 447 behandelte Zerfall des Arsenwasserstoffes als Reaktion erster Ordnung nach der Gleichung



verläuft, welche den gemessenen Vorgang darstellt, während die gewöhnlichen chemischen Umsetzungsgleichungen $2\text{AsH}_3 = \text{As}_2 + 3\text{H}_2$ resp. $4\text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6\text{H}_2$ noch sekundäre, nicht gemessene Vorgänge einschließen.

^{458a} LEMOINE, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 12, 145 (1877); M. BODENSTEIN, Z. f. physik. Ch. 13, 56 (1894); 22, 1 (1897). — ^{458b} J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen 1, 194 (1898).

Weiter ist die zwischen nur zwei Molekelarten stattfindende Reaktion der Wasserbildung^{458c}



eine solche dritter Ordnung u. s. w.

Wir gelangen demnach zu der folgenden Definition:

Reaktionen, zu deren Eintreten das Zusammentreffen von n-Molekeln gleicher oder verschiedener Art erforderlich ist, bezeichnen wir als n-molekulare Reaktionen oder als Reaktionen n-ter Ordnung.

276. Der Verlauf dimolekularer Reaktionen bei sehr starkem Überwiegen der einen Komponente. Wenn bei dimolekularen Reaktionen die eine der Komponenten sehr stark überwiegt, so tritt praktisch eine sehr wesentliche Vereinfachung des Reaktionsverlaufes ein, wie man schon aus der Gleichung entnehmen kann, welche oben für den Verlauf der bimolekularen Reaktion abgeleitet wurde. In dieser Gleichung

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

wird, wenn der Stoff A in sehr viel größerer Konzentration vorhanden ist als B, a sehr groß gegen b, also auch a sehr groß gegen x, da ja x im Grenzfall nur gleich b wird. Man kann demnach (a-b) und (a-x) mit großer Annäherung gleich a setzen, so daß wird

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{a t} \ln \frac{a b}{(b-x) a} \\ &= \frac{1}{a t} \ln \frac{b}{(b-x)}, \end{aligned}$$

oder auch, da a im Einzelfalle als praktisch konstant mit k vereinigt werden kann,

$$\ln(b-x) = \ln b - k t.$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der Gleichung, welche auf Seite 451 für die monomolekularen Reaktionen abgeleitet wurde; denn b ist die Anfangskonzentration a_0 , (b-x) ist die Konzentration a_t zur Zeit t.

Die dimolekulare Reaktion wird also durch sehr starkes Vorwalten der einen Komponente praktisch zur monomolekularen Reaktion. Und doch bleibt ein Unterschied bestehen. Denn wenn wir auch im Einzelfalle die Konzentration a als praktisch konstant mit der Konstanten k vereinigen konnten, so ist das doch nicht allgemein der Fall. Vielmehr ist die Zeit, während welcher ein bestimmter Bruchteil von B umgesetzt wird, umgekehrt proportional der Konzentration von A, wie man ohne weiteres sieht, wenn man die Gleichung

$$k = \frac{1}{a t} \ln \frac{b}{(b-x)}$$

in der Form

$$\ln \frac{b}{(b-x)} = k a t$$

schreibt. Oder mit anderen Worten, der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion ist hier umgekehrt proportional der Verdünnung, während er

^{458c} M. BODENSTEIN, Z. f. physik. Ch. 29, 665 (1899).

bei den echten Reaktionen erster Ordnung, bei welchen tatsächlich nur je eine Molekel beteiligt ist, von der Verdünnung unabhängig ist. Schließt man bei gegebener Temperatur 1 Mol Arsenwasserstoff in 10 l oder in 100 l ein, so beeinflusst das den Geschwindigkeitskoeffizienten nicht. Löst man aber 1 Mol Essigäther und 10 Mole Natriumhydroxyd einmal in 10 l Wasser, das andere Mal in 100 l Wasser, so findet man in letzterem Falle den Geschwindigkeitskoeffizienten auf den zehnten Teil zurückgegangen. Und doch verlaufen diese Reaktionen praktisch alle als Reaktionen erster Ordnung.

Beispiele dafür, daß dimolekulare Reaktionen durch starken Überschub der einen an der Reaktion beteiligten Molekelart praktisch zu monomolekularen Reaktionen werden, haben wir weiter oben schon kennen gelernt, wie z. B. die Spaltung des Rohrzuckers durch Wasser, die Zersetzung des Chlorwassers, die Reduktion von Permanganat durch überschüssige Oxalsäure u. s. w. (siehe Seite 454f.).

277. Vergleich des Verlaufes der monomolekularen Reaktion mit dem Verlaufe dimolekularer Reaktionen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der beteiligten Stoffe. Weiter oben (S. 453) ist eine Übersicht gegeben worden, aus der zu entnehmen ist, wie weit eine monomolekulare Reaktion nach verschiedenen langen Zeiten vorge-schritten ist, wenn $k=0,1$ ist. Es wird nun lehrreich und auch praktisch wertvoll sein, auch für dimolekulare Reaktionen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen solche Übersichten zu haben. Um die Resultate dieser verschiedenen Reaktionsverläufe miteinander in einfacher Weise vergleichen zu können, kann man entweder die Anfangsgeschwindigkeiten gleich wählen, oder auch die Zeiten, nach welchen bestimmte Umsatz-verhältnisse erreicht sind. Ersteres dürfte vorzuziehen sein.⁴⁵⁹ Es sollen also auch hier die Konzentrationen a und b und die Konstanten k so gewählt werden, daß nach der Zeit $t=10$ die Reaktionen zu Ende wären, wenn die Anfangsgeschwindigkeiten erhalten blieben.

Betrachten wir zunächst den Fall der dimolekularen Reaktion mit gleichen Konzentrationen a und b , die Reaktion zwischen äquimolekularen Mengen. In der hier gültigen Gleichung

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

ist dann wieder wie auf Seite 453, $k=0,1$ und $a=1$ zu setzen, so daß wird

$$0,1 = \frac{x}{t(1-x)}$$

oder

$$x = \frac{t}{10 + t}.$$

Setzt man hierin die verschiedenen Werte für t ein, so erhält man die in der untenstehenden Zusammenstellung eingetragenen Werte für $1-x$.

Ist der Stoff A in doppelter Konzentration vorhanden, wie der Stoff B, also $a=2$ und $b=1$, so geht die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x)$$

über in

$$\frac{dx}{dt} = k(2-x) \cdot (1-x).$$

⁴⁵⁹ Vgl. W. OSTWALD, Lehrbuch 2², 230.

Im Anfang ist $x = 0$, also ist die Anfangsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot 2 \cdot 1.$$

Man muß deshalb, um wieder die Anfangsgeschwindigkeit 0,1 zu erhalten, wie im Falle der äquimolekularen Konzentrationen $a = b = 1$, hier $k = 0,05$ setzen. Analog ist zu setzen $k = 0,0333$, wenn $a = 3$ und $b = 1$ ist, und $k = 0,01$, wenn $a = 10$ und $b = 1$ ist. Auch für diese drei Fälle der dimolekularen Reaktion finden sich in der Zusammenstellung die für verschiedene Werte von t berechneten Werte von $(1-x)$, das sind die Konzentrationen b_t , welche der Stoff B nach den vorgeschriebenen Zeiten noch besitzt, wenn die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion immer 0,1 beträgt.

Für den Fall z. B., daß $a = 2$ und $b = 1$, k also gleich 0,05 ist, geht die Gleichung von Seite 460

$$k = \frac{2,302}{(a-b)t} \log \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$$

über in

$$0,05 = \frac{2,302}{(2-1)t} \cdot \log \frac{(2-x) \cdot 1}{(1-x) \cdot 2},$$

woraus x für die verschiedenen Werte von t berechnet wurde. Analog sind dann auch die Zahlen für $a = 3$, $b = 1$ und $k = 0,0333$, für $a = 10$, $b = 1$ und $k = 0,01$ berechnet und in der nun folgenden Tabelle zusammengestellt.

Werte der nach Zeiten t noch vorhandenen Konzentrationen b_t , wenn die Anfangskonzentrationen $b_0 = 1$ und die Anfangsgeschwindigkeiten gleich sind.

Zeiten	Dimolekulare Reaktionen				Monomol.	Trimol. R.
	$a_0 = 1; b_0 = 1$ $k = 0,1$	$a_0 = 2; b_0 = 1$ $k = 0,05$	$a_0 = 3; b_0 = 1$ $k = 0,0333\dots$	$a_0 = 10; b_0 = 1$ $k = 0,01$	Reaktion	$a = b = c = 1$ $k = 0,1$
t	b_t	b_t	b_t	b_t	a_t	a_t
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
1	0,9091	0,9069	0,9062	0,9054	0,9048	0,9128
2	0,8333	0,8264	0,8234	0,8196	0,8187	0,8453
3	0,7692	0,7554	0,7502	0,7437	0,7408	0,7907
4	0,7142	0,6925	0,6861	0,6752	0,6704	0,7454
5	0,6667	0,6378	0,6273	0,6132	0,6064	0,7071
6	0,6249	0,5882	0,5754	0,5569	0,5488	0,6742
7	0,5882	0,5442	0,5285	0,5062	0,4966	0,6455
8	0,5556	0,5040	0,4860	0,4593	0,4493	0,6201
9	0,5264	0,4690	0,4475	0,4189	0,4065	0,5975
10	0,5000	0,4350	0,4130	0,3813	0,3679	0,5775
15	0,4000	0,3091	0,2794	0,2393	0,2231	0,5000
20	0,3333	0,2253	0,1924	0,1513	0,1353	0,4472
25	0,2857	0,1672	0,1344	0,0958	0,08208	0,4082
30	0,2500	0,1256	0,0945	0,0607	0,04978	0,3780
40	0,2000	0,0726	0,0474	0,02465	0,01831	0,3334
50	0,1667	0,0430	0,0241	0,01001	0,006738	0,3015
60	0,1429	0,0257	0,0123	0,00406	0,002478	0,2774
70	0,1250	0,0153	0,00624	0,00165	0,0009118	0,2582
80	0,1111	0,00923	0,00321	0,000671	0,0003353	0,2425
90	0,1000	0,00559	0,00165	0,000273	0,0001234	0,2294
100	0,0909	0,00338	0,00085	0,000111	0,0000454	0,2182
200	0,0477	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-8}$	$2,06 \cdot 10^{-9}$	0,1562
500	0,0196	$6,93 \cdot 10^{-12}$	$1,97 \cdot 10^{-15}$	$3,12 \cdot 10^{-20}$	$1,93 \cdot 10^{-22}$	0,0995
1000	0,0098	$9,6 \cdot 10^{-23}$	$7,0 \cdot 10^{-30}$	$8,1 \cdot 10^{-40}$	$3,7 \cdot 10^{-44}$	0,0705
2000	0,0051	$1,9 \cdot 10^{-44}$	$7,7 \cdot 10^{-59}$	$6,6 \cdot 10^{-79}$	$1,4 \cdot 10^{-87}$	0,0500
5000	0,0018	$1,3 \cdot 10^{-109}$	$1,0 \cdot 10^{-145}$	$3,5 \cdot 10^{-196}$	$7,2 \cdot 10^{-218}$	0,0316
10000	0,0009	$2,5 \cdot 10^{-218}$	$1,5 \cdot 10^{-290}$	$1,3 \cdot 10^{-392}$	$5 \cdot 10^{-485}$	0,0224

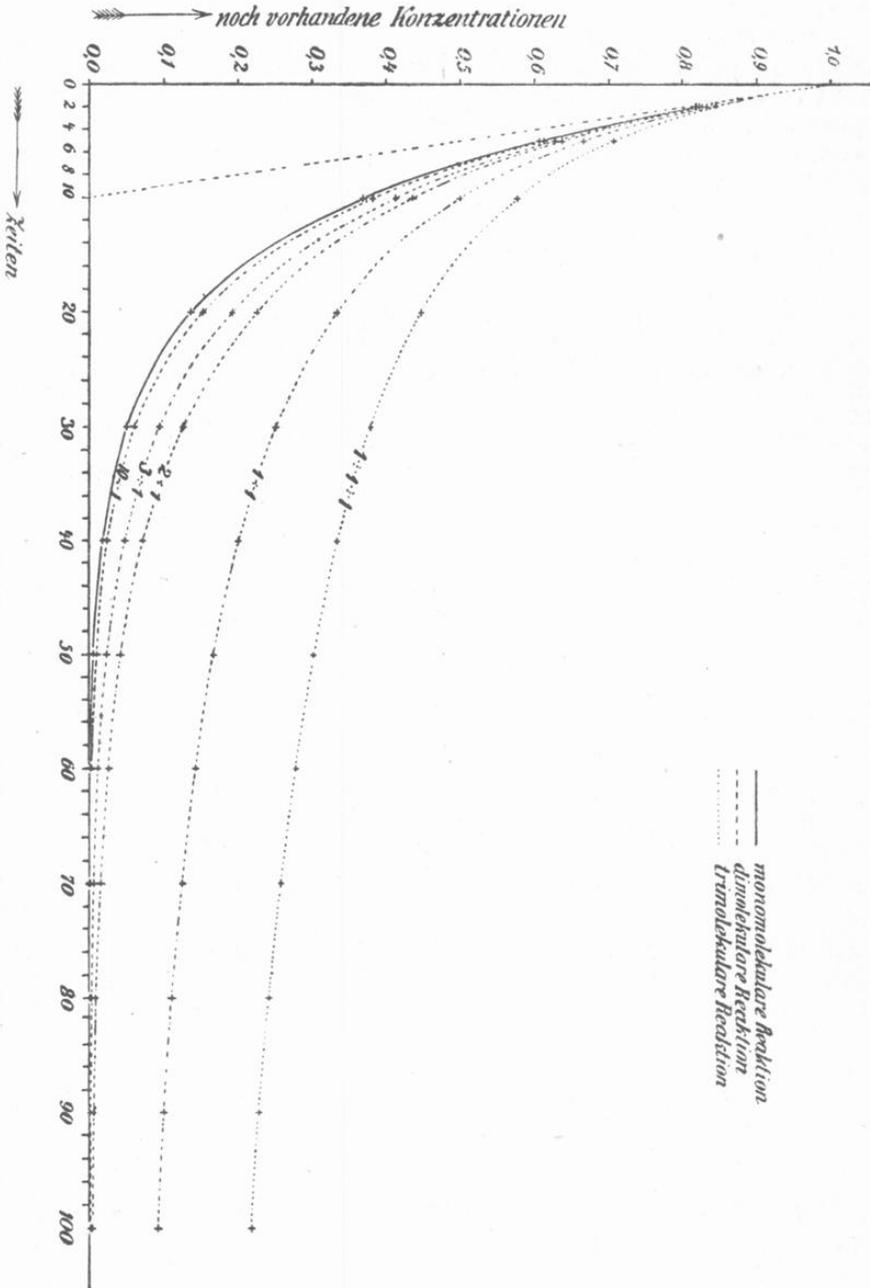


Fig. 133.

Zeitlicher Verlauf einer monomolekularen Reaktion, einiger dimolekularer Reaktionen und einer trimolekularen Reaktion.

Zum bequemeren Vergleich sind in die vorletzte Spalte auch noch einmal die Konzentrationen a_t eingetragen, welche bei der monomolekularen Reaktion nach den Zeiten t noch vorhanden sind.

Einen guten Überblick über diese Verhältnisse gewinnt man durch die graphische Darstellung. In vorstehender Figur 133 sind die Zeiten der Tabelle auf Seite 464 als Abszissen, die Konzentrationen als Ordinaten eingetragen. Die so für die monomolekulare Reaktion erhaltene Kurve ist ausgezogen, die Kurven der vier bimolekularen Reaktionen sind gestrichelt gezeichnet. Die sechste, punktierte Kurve bezieht sich auf die erst später zu behandelnde trimolekulare Reaktion.

Zunächst ist zu beachten, daß alle Kurven an ihrem Ausgangspunkte, wo die Konzentration $b_t = 1$ ist, eine gemeinsame Tangente haben, die gestrichelt gezeichnet, die Abszissenachse bei 10 trifft. Es entspricht dies der oben gemachten Voraussetzung, daß alle die hier dargestellten Reaktionen gleiche Anfangsgeschwindigkeiten besitzen sollen, und daß diese Anfangsgeschwindigkeit bei konstant bleibendem Verlauf die Reaktion nach 10 Zeiteinheiten zu Ende führen solle.

Ferner zeigt die Figur sehr schön, wie schnell sich die Kurve der bimolekularen Reaktion, bei welcher sich die Konzentrationen der beiden miteinander reagierenden Stoffe wie 1:1 verhalten (also die oberste der gestrichelten Kurven), von der Kurve der monomolekularen Reaktion entfernt, so daß sehr schnell Unterschiede auftreten, die analytisch gar nicht übersehen werden können.

Umgekehrt aber nähert sich die Kurve der bimolekularen Reaktion derjenigen der monomolekularen Reaktion um so mehr, je größer das Verhältnis der Konzentrationen der beiden miteinander reagierenden Stoffe wird. Die gestrichelten Kurven mit den Verhältniszahlen 2:1, 3:1 und 10:1 zeigen, wie schnell und wie vollständig diese Annäherung stattfindet. Die unterste der gestrichelten Kurven, welche dem Mischungsverhältnis 10:1 entspricht, liegt der ausgezogenen Kurve der monomolekularen Reaktion in der Tat schon so nahe, daß die theoretisch vorhandenen Unterschiede in der Lage beider Kurven sehr leicht in der Unsicherheit der praktisch angewandten, analytischen Methoden verschwinden werden. Es ist deshalb durchaus gerechtfertigt, wenn man Reaktionen zweiter Ordnung, bei welchen der eine der reagierenden Stoffe in großem Überschuß vorhanden ist, praktisch als Reaktionen erster Ordnung behandelt, wie das weiter oben mehrfach geschehen ist (siehe Seite 454 und 461).

Es ist klar, daß sich alle in der Figur 133 dargestellten Kurven asymptotisch der Zeitachse nähern müssen, da die Reaktionen ja erst nach unendlich langer Zeit zum vollständigen Ende führen.

278. Nicht umkehrbare Reaktionen dritter und höherer Ordnung. Außer den auf den vorstehenden Seiten besprochenen, verhältnismäßig einfach verlaufenden Reaktionen gibt es nun auch noch solche, bei welchen wir nach unseren kinetischen Vorstellungen annehmen müssen, daß zum Eintreten der fraglichen Reaktionen das günstige Zusammentreffen von drei und mehr Molekeln erforderlich ist. Es ist leicht, derartige Reaktionen auf dem Papier aufzustellen, doch hat die praktische Prüfung fast stets ergeben, daß die Reaktionen ganz anders verliefen, als theoretisch vorherzusehen war. Deshalb wird es genügen, hier nur ganz kurz auf die Reaktionen höherer Ordnung, namentlich auf diejenigen dritter Ordnung, einzugehen.

Gerade so wie bei den Reaktionen zweiter Ordnung wird auch bei den Reaktionen höherer Ordnung von den beteiligten Molekelarten nur diejenige bei der Bestimmung der Ordnung der Reaktion zu berücksichtigen sein, welche durch den Reaktionsverlauf eine nennenswerte Änderung ihrer Konzentration erfährt. Deshalb kann z. B. bei Reaktionen in verdünnter, wässriger Lösung unberücksichtigt bleiben, wenn sich Wasser an dem Vorgange beteiligt und durch ihn verbraucht wird (vergl. oben Seite 456).

An der Hand der molekularkinetischen Vorstellungen lassen sich auch hier wieder mit Hilfe der weiter oben gewonnenen Grundlagen Formeln ableiten, welche den Verlauf trimolekularer Reaktionen wiedergeben. Wir schließen wieder folgendermaßen: Damit die drei an dem fraglichen Vorgange beteiligten Molekeln in dem gedachten Sinne reagieren können, müssen sie irgendwo im Raume unter nicht näher anzugebenden Bedingungen zusammentreffen. Die Zahl dieser Zusammenstöße in der Zeiteinheit ist wieder der Konzentration jeder der drei beteiligten Molekelarten proportional, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Zahl der Zusammenstöße proportional. Wir haben demnach für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k C_A \cdot C_B \cdot C_C,$$

wenn wieder x die zur Zeit t umgesetzte Menge, k eine Konstante und C_A , C_B und C_C die molekularen Konzentrationen der Stoffe A, B und C bedeutet. Bezeichnen wir, wie früher, die Konzentrationen von A, B und C zu Anfang der Reaktion, wo x noch gleich Null ist, mit a , b und c , so ist

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x) \cdot (b-x) \cdot (c-x),$$

denn die Konzentration aller beteiligten Stoffe vermindert sich ja um den gleichen Betrag x , da alle Angaben über die Konzentration in molekularem Maße gemacht werden.

Der einfachste Fall ist nun derjenige, daß die drei beteiligten Molekelarten A, B und C in äquivalenter Menge vorhanden sind, daß also $a = b = c$ ist. Dann ist $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$. Im Anfang der Reaktion, wo x noch gleich Null ist, ist dann $\frac{dx}{dt} = ka^3$. Für die Reaktionen erster und zweiter Ordnung waren bei äquimolekularer Konzentration a die Anfangsgeschwindigkeiten $\frac{dx}{dt} = ka$ und $\frac{dx}{dt} = ka^2$, und ganz allgemein ist für Reaktionen n -ter Ordnung bei äquimolekularer Konzentration a die Anfangsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = ka^n$.

Die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3,$$

ergibt durch Integration⁴⁶⁰

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{2a^2} \cdot \frac{2a-x}{(a-x)^2} = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right).$$

⁴⁶⁰ Über die Berechnung der verwickelteren Fälle siehe A. FUHRMANN, Z. f. physik. Ch. 4, 89 (1889).

Es ist bis jetzt erst für einige wenige Reaktionen nachgewiesen, daß sie obiger Gleichung entsprechend verlaufen. Verhältnismäßig gute Resultate hat die Untersuchung der Reduktion des Eisenchlorides durch Zinnchlorür unter gewissen Bedingungen ergeben.⁴⁶¹ Nach unseren Vorstellungen besteht die Reaktion darin, daß zwei Ferriionen je ein Elektron an ein Stannoion abgeben, wodurch letzteres zum Stanniion wird:



Zur Beurteilung der Frage, wie weit sich die Messungen den Forderungen der Theorie anschließen, sei eine der Messungsreihen mitgeteilt, welche erhalten wurde, als Eisenchlorid und Zinnchlorür in 0,0625fach molekularnormaler, wässriger Lösung bei 25° aufeinander einwirkten (ohne Säurezusatz).

Reduktion von Eisenchlorid durch Zinnchlorür bei 25°.

t	x	a-x	k ₃	k ₂
0	—	0,06250	—	—
1	0,01434	0,04816	88	4,8
1 ³ / ₄	0,01998	0,04252	85	4,3
3	0,02586	0,03664	81	3,8
4 ¹ / ₂	0,03076	0,03174	82	3,4
7	0,03612	0,02638	84	3,1
11	0,04102	0,02148	87	2,8
17	0,04502	0,01748	89	2,4
25	0,04792	0,01458	89	2,1
40	0,05058	0,01192	85	1,7

Die Zeit, welche seit der Mischung der Reagentien verstrichen ist, ist unter t in Minuten angegeben. Unter x steht die zur Zeit t entstandene Menge Eisenchlorür. Unter k₃ findet sich die Geschwindigkeitskonstante, welche nach der oben mitgeteilten Gleichung aus zusammengehörenden Werten von t, x und a berechnet wurde unter der Annahme, daß die Reaktion eine solche dritter Ordnung sei. Diese Konstanten k schwanken zwar ziemlich stark, indem sie namentlich zu Anfang um fast 10 % schnell abfallen, doch ergibt sich erst recht keine Konstanz, wenn man versucht, die Reaktion als eine solche zweiter Ordnung zu berechnen, wie es unter k₂ geschehen ist.

Bei näherer Überlegung ist es auch gar nicht verwunderlich, daß die Reaktion scheinbar nicht scharf als solche dritter Ordnung verläuft. Dies wäre nur zu erwarten, wenn die in der Tabelle angeführten Zahlen unter a-x den Konzentrationen der Ionen Fe⁺⁺⁺ und Sn⁺⁺ scharf proportional wären. Dies ist aber nicht der Fall. Vielmehr geben diese Zahlen nur an, wie groß die Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Ferriverbindungen und aller Stannoverbindungen in Summa ist. Wir haben kein Mittel, hieraus die Konzentrationen der Ferriionen und der Stannoionen genau herzuleiten, da wir über die Gleichgewichtsverhältnisse dieser Stoffe in wässriger Lösung nur recht unvollkommen orientiert sind, worauf später noch zurückzukommen ist. Dementsprechend haben auch andere Versuche, welche über die Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid angestellt worden sind, noch weit stärkere Änderungen der Geschwindigkeitskonstante k ergeben. Dies ist besonders auch dann der Fall gewesen, wenn die reagierenden Stoffe anfangs nicht

⁴⁶¹ A. A. NOYES, Z. f. physik. Ch. 16, 546 (1895).

in äquivalenten Mengen vorhanden waren. Sehr häufig machten sich auch Störungen bemerkbar, die den entstehenden Reaktionsprodukten zugeschrieben werden durften.

279. Vergleich der trimolekularen mit der mono- und dimolekularen Reaktion. Weiter oben (Seite 463) haben wir verglichen, wie monomolekulare und dimolekulare Reaktionen, die mit gleicher Geschwindigkeit einsetzen, in ihrem weiteren Verlaufe divergieren. Es ist lehrreich, nun auch die trimolekularen Reaktionen in diesen Vergleich hineinzuziehen. Doch soll hier nur diejenige dieser Reaktionen Berücksichtigung finden, bei welcher die drei beteiligten Molekelarten in gleicher Konzentration, und zwar wieder in der Konzentration 1 vorhanden sind, so daß wir haben $a = b = c = 1$. Um wieder die Anfangsgeschwindigkeit 0,1 zu erhalten, muß auch hier die Konstante $k = 0,1$ gesetzt werden, wie sich aus der Gleichung

$$\frac{d x}{d t} = k (a-x)^3$$

ergibt (vergl. Seite 464).

In der obenstehenden Gleichung

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

wird also $k = 0,1$ und $a = 1$. Hieraus folgt

$$1-x = \sqrt{\frac{1}{0,2t+1}}$$

Setzt man nun für t der Reihe nach die Werte 1, 2, 3 u. s. w. ein, so geben die für $1-x$ ausgerechneten Werte an, wie groß die Konzentrationen der an der trimolekularen Reaktion beteiligten Stoffe nach diesen Zeiten immer noch sind. Diese noch vorhandenen Mengen sind in die Tabelle auf Seite 464 unter a_t in die letzte Spalte eingetragen.

Der Vergleich der betreffenden Zahlenreihen zeigt, wie diese Reaktion dritter Ordnung anfangs langsam, dann immer schneller hinter der Reaktion zweiter Ordnung und noch mehr hinter derjenigen erster Ordnung zurückbleibt.

Bei der Reaktion erster Ordnung war die Konzentration des reagierenden Stoffes schon nach 70 Zeiteinheiten auf 0,1% gefallen, also praktisch vollendet. Bei der gleich schnell einsetzenden Reaktion zweiter Ordnung war dieses Ziel erst nach etwa 10000 Zeiteinheiten erreicht. Hier aber, bei der trimolekularen Reaktion, sind nach dieser relativ sehr langen Zeit noch 2¼% der reagierenden Stoffe vorhanden. Will man berechnen, wann letzterer auf 0,001 seines anfänglichen Betrages gesunken ist, so hat man in der Gleichung

$$1-x = \sqrt{\frac{1}{0,2t+1}}$$

$1-x = 0,001$ zu setzen, so daß wird

$$0,001 = \sqrt{\frac{1}{0,2t+1}}$$

$$0,2t + 1 = \frac{1}{0,001^2}$$

$$t = 4999995.$$

Also erst nach rund 5 000 000 Zeiteinheiten wäre diese Reaktion praktisch zu Ende verlaufen. Dieses Resultat der Rechnung läßt die häufige Beobachtung verständlich erscheinen, daß kompliziertere Reaktionen, die anfangs recht schnell vor sich gehen, sehr bald Verzögerungen erleiden, die nicht ohne weiteres erklärlich sind.

Um die Verhältnisse, welche bei dem Verlaufe einer monomolekularen, einer dimolekularen und einer trimolekularen Reaktion Platz greifen, noch augenfälliger nebeneinanderzustellen, sind in die Figur 133 auf Seite 464 auch die Zahlen der letzten Spalte der Tabelle von Seite 463 eingetragen, welche sich auf die trimolekulare Reaktion beziehen. Die so erhaltenen Punkte sind durch den punktierten Kurvenzug miteinander verbunden. Diese Darstellung zeigt so recht in die Augen springend, wie schnell die Reaktion dritter Ordnung trotz gleicher Anfangsgeschwindigkeit hinter denen niederer Ordnung zurückbleibt.

Wenn bei einer Reaktion dritter Ordnung der eine oder auch zwei der reagierenden Stoffe in sehr großem Überschuß und deshalb in praktisch konstanter Konzentration vorhanden sind, so erscheint die Reaktion, wie sich aus früherem ohne weiteres ergibt, als solche zweiter oder erster Ordnung.

280. Einfluß der Anfangskonzentration auf den Verlauf monomolekularer, dimolekularer und polymolekularer Reaktionen. Wie wir früher gesehen haben, ist bei den monomolekularen Reaktionen der in einem Zeitabschnitt umgewandelte Bruchteil der reagierenden Menge unabhängig von der Konzentration (siehe Seite 449), während sich bei den dimolekularen Reaktionen dieser Bruchteil mit der Konzentration ändert (siehe Seite 458). Es bleibt nun übrig zu erörtern, wie sich eine Änderung der Konzentration bei den höher molekularen Reaktionen bemerkbar macht.

Am übersichtlichsten werden diese Einflüsse, wenn man von den Formeln ausgeht, die wir für die Geschwindigkeitskoeffizienten k entwickelt haben. Es waren die Ausdrücke für die Geschwindigkeitskoeffizienten bei Gegenwart äquivalenter Mengen der reagierenden Stoffe:

$$\begin{array}{ll} \text{bei der monomolekularen Reaktion} & k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \\ \text{„ „ dimolekularen} & \text{„} \quad k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{x}{a-x}, \\ \text{„ „ trimolekularen} & \text{„} \quad k_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{2a^2} \cdot \frac{2a-x}{(a-x)^2}. \end{array}$$

Berechnen wir mit Hilfe dieser Ausdrücke die Zeiten, nach welchen die reagierenden Stoffmengen zur Hälfte umgewandelt sind, oder setzen wir mit anderen Worten $x = \frac{a}{2}$, so wird

$$\begin{aligned} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} &= \frac{1}{t} \ln \frac{2a}{a} = \frac{1}{t} \ln 2; \\ \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{x}{a-x} &= \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{2a}{2a} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a}; \\ \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{2a^2} \cdot \frac{2a-x}{(a-x)^2} &= \frac{1}{t} \cdot \frac{a}{2 \cdot 2a^2} \cdot \frac{3 \cdot a \cdot 4}{2 \cdot a^2} = \frac{1}{t} \cdot \frac{3}{2a^2}. \end{aligned}$$

In den so erhaltenen Ausdrücken für die zur Abwicklung der halben Reaktion erforderliche Zeit kommt bei der monomolekularen Reaktion die anfängliche Konzentration a nicht mehr vor, so daß sie also auf die Zeit ohne Einfluß ist. Bei dem dimolekularen Vorgang aber ist diese Zeit umgekehrt proportional dieser Konzentration a , und bei der trimolekularen Reaktion endlich ist die Zeit dem Quadrat der Anfangskonzentration umgekehrt proportional. Ergänzend kann hinzugefügt werden, daß bei der n -molekularen Reaktion ganz allgemein die zur halben Abwicklung des Reaktionsverlaufes notwendige Zeit der $(n-1)^{\text{ten}}$ Potenz der Anfangskonzentration umgekehrt proportional ist. Man darf also erwarten, daß Vorgänge höherer Ordnung im allgemeinen ganz außerordentlich langsam verlaufen werden.

281. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist eine jedem Chemiker geläufige Tatsache, daß die Temperatur einen gewaltig großen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, mit der chemische Reaktionen verlaufen. Vorgänge, die sich bei gewöhnlicher Temperatur mit größter Trägheit abwickeln, so daß ihr Fortgang oft gar nicht nachzuweisen ist, verlaufen schnell, oft explosionsartig schnell, wenn die Versuchstemperatur um hundert oder einige Hundert Grad gesteigert wird. Und umgekehrt können Reaktionen, die sich selbst überlassen gefährliche Geschwindigkeiten annehmen, durch starkes Kühlen zu angemessenem Tempo gezwungen werden.

Immer wirkt die Temperaturänderung in gleichem Sinne, stets verlaufen die Reaktionen bei höheren Temperaturen schneller als bei niederen — eine Tatsache, die mit den kinetischen Vorstellungen in Übereinstimmung ist, wie schon bei früherer Gelegenheit erörtert wurde.

Als Beispiel für den Einfluß der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten mögen hier die Zahlen angeführt werden, welche für den Zerfall der Chloressigsäure mit einem sehr großen Überschuß von Wasser



gefunden worden sind.⁴⁶¹

Verseifungsgeschwindigkeit der Monochloressigsäure
bei wechselnder Temperatur:

t	k	$k_{t+10} : k_t$
80°	0,0000222	2,72
90°	0,0000603	2,87
100°	0,000173	2,52
110°	0,000436	2,41
120°	0,00105	2,26.
130°	0,00237	

Unter t stehen die Reaktionstemperaturen, unter k die dazu gehörenden Geschwindigkeitskonstanten. Die Temperaturerhöhung um 50°, nämlich von 80° auf 130°, hat also bewirkt, daß die Geschwindigkeit ver-hundertfacht wurde, indem k von 0,0000222 auf 0,00237 wuchs.

Unter $k_{t+10} : k_t$ ist zu finden, um wieviel die Geschwindigkeit bei einer jedesmaligen Temperatursteigerung um 10° ansteigt. Die Zahlen zeigen,

⁴⁶¹ SCHWAB in VAN'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik (1896), Seite 134.

daß die Geschwindigkeiten jedesmal auf das rund $2\frac{1}{2}$ -fache steigen; doch ist ein deutlicher Gang der Zahlen bemerkbar, indem letztere mit steigender Temperatur immer kleiner werden. Nur die zweite Zahl fällt ein wenig aus dieser Reihe heraus — wohl eine Folge von Zufälligkeiten. Dieses Kleinerwerden der Zahlen würde bedeuten, daß der Einfluß gleicher Temperatursteigerungen mit wachsender, absoluter Temperatur verhältnismäßig immer kleiner wird. Und zwar ist dieses Kleinerwerden des Einflusses gleicher Temperatur in allen gut untersuchten Fällen angetroffen worden.

Eine andere, sehr sorgfältig durchgearbeitete Versuchsreihe über den Einfluß der Temperatur auf den Geschwindigkeitskoeffizienten bezieht sich auf die Verseifung von Äthylacetat durch die äquivalente Menge Natriumhydroxyd in verdünnter, wässriger Lösung. Es wurden bei den vorgeschriebenen Temperaturen die folgenden Geschwindigkeitskoeffizienten ermittelt⁴⁶²:

t	k	t	k
3,6	1,42	23,6	6,01
5,5	1,68	27,0	7,24
6,0	1,78	30,4	8,88
7,2	1,92	32,9	9,87
11,0	2,56	34,0	10,92
12,7	2,87	35,0	11,69
20,0	4,73	37,7	13,41

Man sieht, daß auch hier ungefähr eine Verdoppelung des Geschwindigkeitskoeffizienten durch eine Temperatursteigerung von 10° erreicht wird, doch läßt sich der genaue Einfluß nicht ohne weiteres angeben, da die Temperaturen in unregelmäßigen Intervallen steigen.

Es ist nun aber doch interessant, den Einfluß gleicher Temperatursteigerungen auf die Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen genauer zu vergleichen. Da bei den Messungen verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen die Einflüsse sehr verschiedener Temperaturänderungen studiert worden sind, so ist es nötig, aus diesen Messungen die Einflüsse gleicher Temperaturänderungen durch Rechnung zu ermitteln. Der bequemen Übersicht wegen soll für alle Reaktionsgeschwindigkeiten immer ermittelt werden, auf das Wievielfache die Geschwindigkeitskonstante erhöht wird durch Steigerung der Temperatur um 10° Celsius. Dieses Geschwindigkeitsverhältnis $k_{t+10} : k_t$ mag als Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet werden. Es ist⁴⁶³:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b},$$

worin b aus der Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei beliebigen Temperaturen, t_1 und t_2 , berechnet werden kann nach der Gleichung

$$b(t_1 - t_2) = \log k_{t_1} - \log k_{t_2}.$$

So hat z. B. der Zerfall der Dibrombernsteinsäure mit Wasser bei $t_1 = 101^{\circ}$ die Konstante $k_{101} = 0,0318$ und bei $t_2 = 15^{\circ}$ die Konstante

⁴⁶² WARDER, Ber. 14, 1364 (1881). — ⁴⁶³ Cf. VAN'T HOFF, Vorlesungen 224.

$k_{15} = 0,00000967$ ergeben. Setzen wir diese Werte in obige letzte Gleichung ein, so ist

$$b(101-15) = \log 0,0318 - \log 0,00000967,$$

$$b \cdot 86 = (0,5024-2) - (0,9854-6),$$

$$b \cdot 86 = 3,5170,$$

$$b = 0,0409,$$

demnach der gesuchte Temperaturkoeffizient

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10 \cdot 0,0409} \\ = 2,56.$$

Die folgende Zusammenstellung bringt eine größere Anzahl von so berechneten Temperaturkoeffizienten⁴⁶⁴:

Temperaturkoeffizienten verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten:

Verlaufende Reaktion	Geschwindigkeitskonstante k (Zeit in Minuten)		Koeffizient für 10°
$\text{PH}_3 = \text{P} + 3\text{H}$	$k_{310} = 0,000008$	$k_{512} = 0,00031$	1,2
$\text{AsH}_3 = \text{As} + 3\text{H}$	$k_{255} = 0,00035$	$k_{367} = 0,0034$	1,23
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH}$	$k_{9,4} = 2,307$	$k_{44,94} = 21,65$	1,89
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2 + \text{Wasser}$	k_{65}	k_{100}	2,12
$\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$k_{10} = 1$	$k_{32} = 7,15$	2,44
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_2\text{Na} + \text{NaOH}$	$k_{70} = 0,000822$	$k_{130} = 0,217$	2,54
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_2 + \text{Wasser}$	$k_{80} = 0,0000222$	$k_{130} = 0,00237$	2,55
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2 + \text{Wasser}$	$k_{15} = 0,00000967$	$k_{101} = 0,0318$	2,56
$\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$	$k_{24,5} = 0,68$	$k_{43,6} = 5,23$	2,91
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$	$k_{24,5} = 4,9$	$k_{43,6} = 31$	2,63
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$	$k_{24,5} = 173$	$k_{43,6} = 1100$	2,63
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{HCl} + \text{KOH}$	$k_{24,5} = 193$	$k_{43,6} = 940$	2,29
$\text{HPO}_3 + \text{Wasser}$	k_0	k_{61}	3
$\text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{JCH}_3$	$k_0 = 0,00336$	$k_{30} = 2,125$	3,34
Diazoamido- in Amidoazobenzol	$k_{25} = 0,0001$	$k_{55} = 0,0042$	3,48
Zuckerinversion	$k_{25} = 0,765$	$k_{55} = 35,5$	3,63
$\text{OCS} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{15} = 0,00031$	$k_{40} = 0,00815$	3,68
Pflanzenrespiration	k_0	k_{25}	2,5
Entwickl. von Seeigeleiern:			
1. Sphaerechinus	k_{14}	k_{25}	2,3
2. Echinus	k_{14}	k_{25}	2,3
Entwickl. von Froscheiern:			
1. bis zur Furchung	k_1	k_{24}	2,2
2. spätere Stadien	k_1	k_{24}	3,3

Bei Durchmusterung dieser Zahlen überrascht die Wahrnehmung, daß die gleiche Steigerung der Temperatur um 10° die allerverschiedensten chemischen Reaktionen und auch die komplizierten Entwicklungsvorgänge der Organismen sehr nahe gleich beschleunigt. Mag es sich nun um die chemisch so einfache Verseifung von Acetamid oder um die Respiration der Pflanzen oder aber um die geheimnisvolle Entwicklung von Eiern hoch organisierter Tiere handeln, immer zeigt sich, daß die Vorgänge durch Steigerung der Temperatur um 10° mit verdoppelter oder verdreifachter Geschwindigkeit verlaufen. Aus gleichen Wirkungen aber wird

⁴⁶⁴ J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen, Seite 225; R. ABEGG, Z. f. Elektroch. 11, 528, 823 (1905). Die Zahlen sind z. T. neu berechnet.

man unwillkürlich auf Analogie der Vorgänge schließen, wodurch die Ansicht eine Stütze gewinnt, daß auch die Vorgänge in den Organismen chemische Reaktionen sind, die den einfachen, außerhalb der Organismen gültigen Gesetzen unterworfen sind.

Unter den oben aufgeführten Koeffizienten fallen die beiden ersten durch ihre außergewöhnliche Kleinheit auf. Einerseits ist hierzu zu bemerken, daß gerade diese beiden Zahlen bei sehr hohen Temperaturen gewonnen sind, und daß ja, wie schon ein weiter oben angeführtes Beispiel zeigte, der Temperatureinfluß mit steigender Temperatur immer kleiner wird. Andererseits aber handelt es sich bei diesen Beispielen um Gase, und gerade bei den Gasen sind — wie noch weiter gezeigt werden wird — die Reaktionsgeschwindigkeiten in so hohem Maße von der Beschaffenheit der Gefäßwandungen, von spurenweisen, analytisch nicht mehr nachweisbaren Beimengungen und sonstigen, noch unbekanntem Zufälligkeiten abhängig, daß die Ausnahmestellung gerade dieser Zahlen nicht auffallen kann.

Auch der Atmungsprozeß höher organisierter Tiere, kaltblütiger und warmblütiger, zeigt uns dieselbe Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, worüber hier noch einige nähere Angaben folgen sollen. So scheidet der Frosch (*rana esculenta*) bei 15° pro kg und Stunde rund 40 ccm Kohlendioxyd aus, bei 25° aber 80 ccm⁴⁶⁵, so daß auch hier für 10° eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt. Das Kaninchen entwickelt bei einer Blutwärme von 38,6° pro kg und Stunde 641 ccm Kohlendioxyd (immer reduziert auf 0° und 76 cm Druck), bei der Fiebertemperatur von 40,6° aber 728 ccm⁴⁶⁶, woraus sich für eine Steigerung der Temperatur um 10° ein Anwachsen der Geschwindigkeit von 1 auf 1,9 berechnet.

Hierzu muß bemerkt werden, daß bei den Organismen dieses Gesetz nur innerhalb enger Temperaturgrenzen gilt, nämlich innerhalb der Grenzen, bei welchen sich der Organismus normal verhält, sich „behaglich“ fühlt. Außerhalb der „Behaglichkeitsgrenzen“ ändern sich die Temperaturkoeffizienten stark, so daß z. B. bei dem Frosch die Steigerung von 25° auf 33°, also nur um 8°, die Kohlendioxydabscheidung schon vervierfacht.

Je höher die Lebewesen organisiert sind, desto enger sind die „Behaglichkeitsgrenzen“ gezogen, und um so früher bewirken Temperaturänderungen so stark anormale Reaktionen, daß der Organismus abstirbt. So läßt sich die Entwicklungsgeschwindigkeit des Froscheies gut von 1 bis 25° messend verfolgen, das Hühnerei jedoch stirbt schnell ab, wenn es nur kurze Zeit um einige Grade über die normale Bruttemperatur hinaus erwärmt wird. Es ist deshalb auch zu verstehen, daß die Enzymwirkung zwischen 60 und 75° den abnormen Temperaturkoeffizienten von 7,1 für 10° ergeben hat.⁴⁶⁷ Wenn in Organismen gewisse Vorgänge ganz anormale Änderungen mit der Temperatur aufweisen, so darf hieraus noch nicht geschlossen werden, daß hier ein chemischer Vorgang mit ganz anormalem Temperaturkoeffizienten gefunden sei. Es ist weit näherliegend anzunehmen, daß die Änderung der Temperatur Begleiterscheinungen hervorruft, welche ihrerseits auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken.

⁴⁶⁵ H. SCHULZ, PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 14, 90 (1877).

⁴⁶⁶ PFLÜGER, PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 18, 355 (1878).

⁴⁶⁷ G. TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 18, 433 (1895).

Wenn für jedes Ansteigen der Temperatur um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit auf den rund $2\frac{1}{2}$ fachen Betrag wächst, so wird der Vorgang durch 20° Temperatursteigerung auf die $2,5 \cdot 2,5 = 2,5^2$ fache Geschwindigkeit gebracht. Allgemein entspricht dem Anstieg der Temperatur von $n \cdot 10^{\circ}$ ein Anstieg der Geschwindigkeit auf den $2,5^n$ fachen Betrag. Für die Praxis des Chemikers wird die folgende kleine Übersicht des Zusammenhanges zwischen Temperaturänderung und Reaktionsgeschwindigkeit von Wert sein, worin die Geschwindigkeit bei Null Grad Celsius gleich 1 gesetzt ist; auch wurde angenommen (um runde Zahlen zu erhalten), daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Steigerung der Temperatur um 10° auf das 2,512fache steigt:

Reaktionsgeschwindigkeit bei wechselnden Temperaturen.

t°	Geschwind.	t°	Geschwind.
- 200	1 : 10^8	+ 50	100
- 100	0,0001	100	10000
- 50	0,01	200	10^8
- 10	0,4	300	10^{12}
\pm 0	1	400	10^{16}
+ 10	2,512	500	10^{20}

Diese Übersicht macht es verständlich, daß Reaktionen, welche bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar überhaupt nicht vorwärts gehen, durch kurzes Kochen im offenen Reagenzrohr beendet werden. Auch leuchtet ein, wie vorteilhaft es oft ist, die Temperatur durch Erhitzen unter Druck, im Einschmelzrohr oder Autoklaven, noch um 100° oder 200° zu steigern.

282. Der Grund der Reaktionsbeschleunigung durch Steigerung der Temperatur. Die Tatsache, daß bei mittleren Temperaturen eine Steigerung der letzteren um nur 10° schon die Reaktionsgeschwindigkeiten verdoppelt, ist bei näherer Betrachtung überraschend. Nach den kinetischen Vorstellungen wird man den Gesamteffekt in mehrere Summanden zu zerlegen haben. Zunächst steigt mit der Temperatur die Zahl der Zusammenstöße der Molekeln in der Zeiteinheit, und damit die Zahl der Gelegenheiten zur Reaktion. Doch kann dieser Summand der Gesamtwirkung nicht eben groß angesetzt werden; denn die Schnelligkeit der Molekularbewegung und damit die Zahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit wächst mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur, so daß sich allein durch diesen Einfluß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Temperaturanstieg von 20° C. auf 30° C. nur im Verhältnis von $\sqrt{293} : \sqrt{303} = 1 : 1,016$ vergrößern könnte. Dieser Summand würde demnach nur 1,6% der Gesamtwirkung ausmachen.

Weiter ist zu berücksichtigen, daß nach früher begründeten Annahmen (cf. Seite 45) ein beträchtlicher Teil der bei der Temperatursteigerung zugeführten Wärme zur Vergrößerung intramolekularer Atombewegungen verbraucht wird, und daß die Molekeln zu Reaktionen, zu Atomverschiebungen um so geeigneter sein müssen, je heftiger die intramolekularen Atombewegungen sind. Man darf wohl annehmen, daß der hierdurch angedeutete Summand der Reaktionsbeschleunigung durch

Temperatursteigerung den vorher behandelten an Größe weit übertrifft, doch fehlt es zurzeit an Handhaben, dieser Frage näherzutreten.

Es ist wahrscheinlich, daß auch noch andere von der Temperatur weitgehend abhängige Umstände auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark einwirken, doch ist man hier über Vermutungen noch nicht hinausgekommen.⁴⁶⁸

283. Einfluß des Druckes (der Pressung) auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann bei Gasen ein sehr bedeutender sein, insofern die Konzentration der reagierenden Gase mit dem Druck stark veränderlich ist.⁴⁶⁹ Ganz anders ist die Sachlage, wenn eine Drucksteigerung, eine Pressung auf ein reagierendes Gas ohne Vergrößerung der Konzentration des letzteren ausgeübt wird durch Zugabe eines stark gepreßten fremden Gases in das Reaktionsgefäß. Doch wird hierdurch gleichzeitig eine Änderung des Mediums, in dem die Reaktion verläuft, herbeigeführt, so daß es nicht gelingen würde, den Einfluß der Pressung für sich allein zur Beobachtung zu bringen.

Anders ist die Sachlage bei Reaktionen, die sich in Lösungen abspielen; denn die Konzentration der Lösungen ist ja durch Druckänderungen nur in sehr geringem Maße beeinflussbar. Ältere Versuche hatten ergeben⁴⁷⁰, daß Reaktionsgeschwindigkeiten durch mäßige Pressung in Lösungen nicht oder doch nicht deutlich beeinflusst werden. Durch stärkere Pressungen wurden aber beträchtliche und sicher meßbare Einflüsse nachgewiesen. So nimmt die Geschwindigkeit der Zuckerinversion durch den Druck von 500 Atmosphären um 5% ab, während Methyl- und Äthylacetat unter diesem Einflusse umgekehrt um 20% schneller verseift werden. Die Wirkung kann deshalb nicht allein dadurch erklärt werden, daß der Druck die Ionenspaltung der wirksamen Agentien beeinflusse, worauf später noch zurückzukommen ist. Einstweilen können über die Wirkungsweise des Druckes nur Vermutungen geäußert werden.⁴⁷¹

284. Einfluß der Gefäßwandung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasen. Wenn man Geschwindigkeitskoeffizienten reagierender Gasmassen bestimmt, so stößt man in der Regel auf sehr merkwürdige Schwierigkeiten. Es ist meist nicht schwer, aus einer Versuchsreihe, die mit einer gegebenen Gasmenge in einem gegebenen Gefäß angestellt wurde, eine gute Konstante für die Geschwindigkeit der Reaktion zu berechnen. Das weiter oben (Seite 452) mitgeteilte Beispiel der Zersetzung des Arsenwasserstoffes zeigt das.

Läßt man nun aber eine zweite Gasmenge in einem anderen, sonst aber ganz ähnlichen Gefäße reagieren, so erhält man zwar oft wiederum einen recht konstanten Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten, doch

⁴⁶⁸ Cf. SVANTE ARRHENIUS, Z. f. physik. Ch. 4, 232 f. (1889); W. OSTWALD, Grundriß (3), S. 302, Anmerk.

⁴⁶⁹ Cf. z. B. BODENSTEIN, Z. f. physik. Ch. 13, 116 (1894).

⁴⁷⁰ BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILLES, Ann. de chim. et phys. (3) 66, 40 (1862); J. H. VAN'T HOFF-COHEN, Chem. Dyn. 32; RÖNTGEN, Wied. Ann. 45, 98 (1892).

⁴⁷¹ Vgl. V. ROTHMUND, Z. f. physik. Ch. 20, 168 (1896); A. BOGOJAWLENSKY u. G. TAMMANN, Z. f. physik. Ch. 23, 13 (1897).

kann der neue Koeffizient einen ganz anderen Wert haben als der früher erhaltene. Wie ungeheuer verschieden die Resultate ausfallen können, mag das folgende Beispiel zeigen⁴⁷², das ganz analog ausgeführt wurde wie die früher eingehend geschilderte Zersetzung von Arsenwasserstoff.

Zersetzung von Phosphorwasserstoff bei 446°.

Versuch mit Gefäß A.

t (Stunden)	p (cm)	Konstante k
0	71,52	—
28,17	76,59	0,00236
33,42	77,39	0,00232
38,50	78,16	0,00232
45,33	79,39	0,00238

Versuch mit Gefäß B.

t (Stunden)	p (cm)	Konstante k
0	70,60	—
29,58	83,04	0,00637
33,58	84,38	0,00637
39,58	86,14	0,00636
44,58	87,62	0,00641

Trotz der ausgezeichneten Konstanz der Koeffizienten in den einzelnen Reihen sind beide Konstanten unter sich doch äußerst verschieden, die letzte fast dreimal so groß als die zuerst erhaltene.

Die Konstanz in den einzelnen Reihen beweist, daß es sich hier nicht um zufällige Unregelmäßigkeiten handelt, sondern daß bleibende Ursachen vorhanden sein müssen. Die Gasfüllungen waren ganz die gleichen, die Versuchsanordnung und Ausführung ebenso, die Gefäße beide aus Glas und in der Gestalt zum Verwechseln ähnlich. Nur ein Unterschied ließ sich angeben: das Gefäß A war neu, das Gefäß B aber war schon oft für dergleichen Versuche benutzt worden. Es war deshalb sehr wahrscheinlich, daß des letzteren (innere) Oberfläche infolge der häufigen Benutzung bei der immerhin hohen Temperatur gewisse, wenn auch nicht sichtbare Veränderungen erlitten hatte. Daß in der Tat Reaktionen in Gasen durch die Beschaffenheit der einschließenden Gefäßwände äußerst stark beeinflußt werden, zeigen noch viel schlagender Versuche über die Bildung von Wasser aus Knallgas.⁴⁷³ Hier gelang es überhaupt nicht, Konstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, indem sich völlig regellose Resultate ergaben. Als z. B. Knallgas in einer auf das sorgfältigste gereinigten Glaskugel immer genau zwei Stunden lang auf 518° erhitzt wurde (im Dampf von siedendem Schwefelphosphor), ergaben fünf hintereinander ausgeführte Versuche, daß sich

26,4, 27,8, 28,2, 53,7 und 63,3 %

⁴⁷² D. M. KOOLJ, Z. f. physik. Ch. 12, 155 (1893).

⁴⁷³ KRAUSE und V. MEYER, Lieb. Ann. 264, 85 (1891); ASKENASY und V. MEYER, Lieb. Ann. 269, 49 (1892); M. BODENSTEIN, Z. f. physik. Ch. 29, 665 (1899).

des Knallgases zu Wasser vereinigt hatten. Eine mit einer anderen Glaskugel unter genau denselben Bedingungen ausgeführte Versuchsreihe ergab

19,3, 100,0, 100,0, 57,3 und 100,0 %

Wasser.

Analog wurden dann zwei Versuchsreihen in zwei Glaskugeln ausgeführt, die auf der inneren Oberfläche sorgfältig versilbert waren. Es wurde wieder zwei Stunden lang, aber nur auf 183° (im Anilindampf) erhitzt und erhalten:

19,8, 7,5 und 15,6 % H₂O in der ersten Kugel;

97,7, 92,9 und 35,2 % H₂O in der zweiten Kugel.

Weiter hat man sich hier der ganz allgemein bekannten Tatsache zu erinnern, daß sich Knallgas an Platinoberflächen, also auch in Plattingefäßen, mehr oder weniger schnell schon bei Zimmertemperatur zu Wasser vereinigt. Und zwar ist die Wirksamkeit des Platins sehr weitgehend von seiner Oberflächenbeschaffenheit abhängig, indem blanke und polierte Flächen am wenigsten wirken, andere Flächen im allgemeinen um so mehr, je rauher sie sind. Sind die Flächen mit sehr fein verteiltem Platin bedeckt, so steigert sich bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit oft bis zur Explosion. Doch ist es eine häufige Beobachtung, daß Flächen scheinbar ganz gleicher Beschaffenheit doch ganz verschieden wirken.

Durch Kombination dieser Tatsachen ist wohl einwandfrei nachgewiesen, daß es sich bei diesen Reaktionen in Gasen in der Tat um Oberflächenwirkungen handelt, die man nicht in der Hand hat. Es kann aber auch behauptet werden, daß sich Wasserstoff und Sauerstoff praktisch überhaupt nur an oder in der Gefäßoberfläche zu Wasser vereinigen, während im Innern der Gasmasse gar keine Reaktion stattfindet. Denn wäre z. B. bei den Versuchen in den versilberten Kugeln im Innern der Gasmasse eine, wenn auch nur sehr kleine, Wasserbildung vorhanden, so müßte bei den Versuchen in den Glaskugeln, welche bei einer 385° höheren Temperatur ausgeführt wurden, die Wasserbildung im Innern der Gasmasse schon so schnell erfolgen, daß jedesmal schon nach sehr kurzer Zeit alles Knallgas verschwunden wäre, was jedoch nicht der Fall ist. Denn einer Temperatursteigerung von 385 oder rund $38 \cdot 10^0$ entspricht nach früherem (Seite 474) eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf das $2,5^{38}$, oder $1,6 \cdot 10^{16}$ fache. In manchen Fällen erfolgte nun aber in den Glaskugeln noch bei 518° die Wasserbildung ziemlich langsam. Folglich kann bei 183° im Innern der Gasmasse überhaupt keine nachweisbare Menge von Wasser entstanden sein, so daß die ganze Reaktion, welche tatsächlich stattfand, nur an der Silberoberfläche erfolgte. Diese Erkenntnis legt aber den Gedanken nahe, daß bei allen Reaktionen in Gasen, welche bisher messend verfolgt werden konnten, nur Reaktionen an oder in den Gefäßwandungen vorgelegen haben. Nur bei den explosionsartigen Umsetzungen von Gasmassen, wie sie bei dem gewöhnlichen Knallgas, dem Chlorwasserstoff-Knallgas und ähnlichen Gemischen bekannt sind, scheinen Reaktionen vorzuliegen, die wenigstens vorherrschend im Innern der Gasmasse verlaufen.

Die Annahme, daß die Bildung von Wasser aus Knallgas auch bei hohen Temperaturen, bis gegen 700°, ganz vorherrschend nur an den einschließenden Gefäßwandungen erfolgt, hat weiterhin eine große Wahr-

scheinlichkeit erhalten durch Versuche, die in Porzellangefäßen ausgeführt wurden.⁴⁷⁴ Hierdurch wird auch erklärlich, daß die Reaktion einen weit kleineren Temperaturkoeffizienten hat⁴⁷⁵ als in Lösung verlaufende Reaktionen. E

Vielleicht könnte man sich von dem störenden Einfluß der Gefäßwände bei Gasreaktionen dadurch unabhängig machen, daß man die Gasmasse in ein Glasgefäß einschließt, das auf niedrigerer Temperatur erhalten wird. Eine Zone im Innern der Gasmasse aber könnte durch Wärmestrahlen erhitzt werden, die durch ein Linsensystem konzentriert worden sind. Schwierigkeiten könnte hierbei das geringe Wärmeabsorptionsvermögen der Gase bereiten.

285. Einfluß von Beimengungen auf Reaktionen bei Gasen.

Nachdem sich aus Vorstehendem ergeben hat, daß auf Reaktionen in Gasmassen die einschließenden Gefäßwände von oft ausschlaggebender Bedeutung sind, wird es verständlich erscheinen, daß diese Reaktionen auch dem Einfluß zugesetzter fremder Gase und Dämpfe in hohem Grade unterworfen sind.

Es ist jedermann bekannt, wie leicht und wie heftig gewöhnliches Knallgas explodiert. Setzt man dem Gas aber nur 11 % Propylen zu, so kann es nicht mehr zur Explosion gebracht werden.⁴⁷⁶ Der Grund hierfür kann nicht der sein, daß die Verbrennungswärme nicht ausreicht, die Entzündungstemperatur herbeizuführen, wie man es annehmen muß, wenn einem sonst explosiblen Gasgemisch sehr große Mengen indifferenten Fremdgase zugesetzt werden⁴⁷⁷; denn dazu reicht das kleine Propylenvolum nicht hin. Es machen sich vielmehr hier und in vielen anderen Fällen durchaus individuelle Einflüsse der Zusätze bemerkbar.

Auch die bekannte Oxydationswirkung, welche gewöhnliche atmosphärische Luft auf Phosphor ausübt, wird durch äußerst kleine Zusätze mancher anderer Gase verhindert. Setzt man der Luft nur $\frac{1}{4400}$ ihres Volums an Terpentinämpfen, oder $\frac{1}{1300}$ an Petroleumdämpfen, oder $\frac{1}{1000}$ an Phosphorwasserstoffgas zu, so hat sie ihre Wirkung auf Phosphor eingebüßt. Mit Schwefelwasserstoff aber erreicht man diese Wirkung erst durch Zusatz von $\frac{1}{3}$ Volum.

Fälle, wie die vorstehend genannten, in welchen die Reaktion von Gasen durch Zusätze behindert wird, sind jedoch verhältnismäßig selten. Häufiger ist das Umgekehrte der Fall.

So kann ganz trockenes Kohlenoxyd-Sauerstoff-Knallgas durch den elektrischen Funken überhaupt nicht zur Explosion gebracht werden.⁴⁷⁸ Eine Spur von Wasserdampf aber gibt dem Gemisch sofort die bekannte heftige Explosibilität zurück. Man kann entsprechend den sehr interessanten Versuch ausführen, daß man eine in Sauerstoff brennende Flamme von Kohlenoxyd zum Erlöschen bringt lediglich dadurch, daß man die zuströmenden Gase energisch trocknet.⁴⁷⁹ Analog ist gewöhn-

⁴⁷⁴ M. BODENSTEIN, Z. f. physik. Ch. 29, 665 (1899); vgl. auch J. H. VAN'T HOFF-COHN, Dynamik, Seite 46, Fig. 15.

⁴⁷⁵ M. BODENSTEIN, Z. f. physik. Ch. 29, 696 (1899).

⁴⁷⁶ S. TANATAR, Z. f. physik. Ch. 35, 340 (1900).

⁴⁷⁷ BUNSEN, Gasometrische Methoden.

⁴⁷⁸ DIXON, Proc. Royal Society 1864, 618; Ber. 38, 2419 (1905); Journ. chem. Soc. 49, 94, 384.

⁴⁷⁹ Vgl. auch BAKER, Journ. chem. Soc. 1894, 603; 1898, 422; 1902, 40.

liches Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgas im ganz trocknen Zustande nicht explosiv, Salmiakdampf zerfällt bei Feuchtigkeitsausschluß nicht in Ammoniak und Chlorwasserstoff, geradesowenig, wie sich diese beiden Gase zu Salmiak vereinigen, wozu sie erst durch Spuren von Wasserdampf fähig werden. Während sich Phosphor in feuchtem Sauerstoff schon bei schwachem Anwärmen entzündet, kann er in dem ganz trocknen Gase auf 150°, das heißt bis zu starker Dampfbildung, erhitzt werden, ohne daß Reaktion erfolgte; ja, es ist sogar gelungen, Phosphor in ganz trockenem Sauerstoff ohne Entzündung zu destillieren.

Das Fortschreiten der Explosionswelle in Kohlenoxyd-Sauerstoff-Knallgas ändert sich sehr mit dem Trocknungsgrad. Brennendes Kalium erlischt in ganz trockenem Sauerstoff.

286. Einfluß des Mediums auf Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen. Weit leichter als Reaktionen in Gasmassen sind im allgemeinen Reaktionen in Flüssigkeiten experimentell zu behandeln. Wie wir sahen, ist es kaum zu erreichen, bei Gasen in zwei Versuchsreihen übereinstimmende Reaktionsgeschwindigkeiten zu beobachten. Deshalb ist es auch nicht wohl möglich, hier quantitative Aufschlüsse zu erlangen über den Einfluß beigemischter fremder Gase oder Dämpfe. In Lösungen jedoch lassen sich Geschwindigkeitskoeffizienten in vielen Fällen so exakt wieder erhalten, daß ihre Bestimmung geradezu zum Identifizieren von Stoffen dienen könnte.

Die überwiegende Mehrzahl der Vorgänge, welche für den Chemiker von Bedeutung sind, spielt sich in Lösungen ab. Es ist deshalb von größter Wichtigkeit, zu wissen, ob und wie diese Vorgänge durch die Lösungsmittel beeinflusst werden. Letzteres ist in der Tat in sehr hohem Maße der Fall.⁴⁸⁰ Denn die Geschwindigkeiten, mit welchen sich z. B. Triäthylamin und Jodäthyl vereinigen, einmal gelöst in Hexan (also etwa Petroläther), das andere Mal in Benzylalkohol, verhalten sich wie 1:742. Man kann sich wohl kaum ein Beispiel denken, das schlagender zeigt, wie wichtig für den Chemiker die Wahl des „richtigen“, das heißt für den gedachten Zweck geeigneten Lösungsmittels ist. Dieses Beispiel beweist aber auch sofort, daß Geschwindigkeitskonstanten keineswegs nur abhängig sind von den Stoffen, welche miteinander reagieren, sondern daß ein sehr veränderlicher Faktor in sie eingeht, der durch das Lösungsmittel, durch das Medium gegeben ist, in welchem sich die Reaktion abspielt.

Die Einflüsse, welche Lösungsmittel auf in ihrem Schoße verlaufende Reaktionen ausüben, sind nun keineswegs etwa regellose, vielmehr macht sich in erster Linie und ganz unzweideutig die chemische Natur des Lösungsmittels geltend, wie die folgenden Zahlen zeigen, welche sich auf die Vereinigung äquivalenter Mengen von Triäthylamin und Äthyljodid bei 100° beziehen. Die Mischung beider Stoffe war in allen Fällen mit 15 Volumen der genannten Lösungsmittel versetzt⁴⁸¹:

⁴⁸⁰ N. MENSCHUTKIN, Z. f. physik. Ch. 1, 627 (1887); 6, 41 (1890).

⁴⁸¹ N. MENSCHUTKIN, Z. f. physik. Ch. 6, 45 (1890).

I. Lösungsmittel der Fettreihe:

Hexan	C_6H_{14}	1
Äthyläther	$C_2H_5-O-C_2H_5$	4,2
Äthylacetat	$C_2H_5-O-CO-CH_3$	123,9
Äthylalkohol	C_2H_5-OH	203,3
Aceton	$CH_3-CO-CH_3$	337,7.

II. Lösungsmittel der aromatischen Reihe:

Benzol	C_6H_6	38,2
Phenetol	$C_6H_5-O-C_2H_5$	117,7
Äthylbenzoat	$C_6H_5-CO-O-C_2H_5$	143,9
Benzylalkohol	$C_6H_5-CH_2-OH$	742,2
Acetophenon	$C_6H_5-CO-CH_3$	718,7.

Die Zahlen bedeuten die Geschwindigkeiten, mit welchen die Reaktionen verlaufen, wobei diejenige in Hexan gleich 1 gesetzt ist.

In beiden Reihen sind die analogen Lösungsmittel in der gleichen Reihenfolge angeordnet, und es ist augenfällig, wie in beiden Reihen die Geschwindigkeiten wachsen, wenn man von den Kohlenwasserstoffen zu den Äthern, den Estern, den Alkoholen und Ketonen übergeht. Auch Molekulargewicht, Doppelbindung und Substitution haben Einflüsse erkennen lassen, deren Regeln aus den Beispielen leicht abzulesen sind.

Wenn man aus vielen Beispielen den großen Einfluß ersieht, den indifferente Lösungsmittel auf den Verlauf von Reaktionen ausüben, so wird man nach Vorstellungen suchen, welche diesen Einfluß begründlich machen. Der fragliche Einfluß könnte darin bestehen, daß die Molekeln der reagierenden Stoffe durch die Lösungsmittel in bestimmte, den Reaktionen mehr oder minder günstige Zustände versetzt werden. Als Stütze für die Annahme, daß Eigenschaften gelöster Stoffe durch scheinbar indifferente Lösungsmittel modifiziert werden, kann man die Abhängigkeit des Drehungsvermögens optisch aktiver Stoffe vom Lösungsmittel (Seite 110) und die Abhängigkeit der Farbe mancher Stoffe vom Lösungsmittel (Seite 106) anführen. Es können aber auch die gelösten Molekeln mit einer oder einigen Molekeln des Lösungsmittels in nähere Beziehung treten, Komplexe bildend, die man den „Masseionen“ an die Seite stellen kann (vergl. Seite 119), welche wir uns dadurch entstanden dachten, daß sich Molekeln an Elektronen anlagern. Erscheinungen, welche auf die Bildung derartiger Komplexe in Lösungen, namentlich in wässrigen Lösungen, zurückgeführt werden können, haben Anlaß gegeben, in wässrigen Lösungen mehr oder weniger allgemein „Hydrate“ anzunehmen.

287. Einfluß mitgelöster Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen. Nicht nur die Lösungsmittel üben Einflüsse auf Reaktionen aus, sondern auch mitgelöste Stoffe. Oft sind diese Einflüsse nur klein, sehr oft aber auch ganz ungeheuer groß, ja geradezu ausschlaggebend, so daß sie die größte Beachtung verdienen.

Da nach unseren Vorstellungen von einem in Lösung reagierenden Stoffe immer nur ein Bruchteil gerade in Reaktion befindlich ist, so drängt sich zunächst die Frage auf, ob wohl der noch nicht reagierende Anteil nicht auch einen Einfluß auf die Reaktion, im besonderen auf ihre Geschwindigkeit ausübt. Diese Frage ist zu bejahen, wie die folgenden Tatsachen zeigen.

Erhitzt man Anilin und Essigsäure in molekularen Mengen auf 155°, so wird mit einer gewissen Geschwindigkeit Acetanilid gebildet. Verwendet man aber auf 1 Mol Anilin mehr als 1 Mol Essigsäure, oder umgekehrt auf 1 Mol Essigsäure mehr als 1 Mol Anilin, so sollte in beiden Fällen die Geschwindigkeit vergrößert werden, wenn anders sich nicht ein Einfluß der Änderung des Mediums bemerkbar macht; denn dadurch, daß eines der Reagentien im Überschuß zugegeben wird, wird ja gerade so das Medium geändert, in dem sich die Reaktion abspielt, wie auch die auftretende Reaktionsprodukte das Medium ändern.

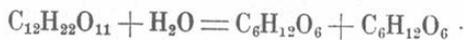
Bei der Bildung von Acetanilid aus wechselnden Mengen von Essigsäure und Anilin bei 155° wurde nun also gefunden, daß sich nach 15 Minuten die folgenden Mengen, ausgedrückt in Prozenten der möglichen Menge, gebildet hatten⁴⁸²:

Mole Anilin	Mole Essigsäure	% Acetanilid
8	1	17,1 %
3	1	23,5
2	1	28,7
1	1	34,7
1	2	57,3
1	4	78,1.

Hieraus folgt, daß Anilin ein ungünstiges, verlangsamend wirkendes Medium für seine eigene Reaktion mit Essigsäure ist, während die andere Komponente, Essigsäure, umgekehrt eine sehr beträchtliche Beschleunigung der Reaktion herbeiführt. Es ist dies ein übrigens keineswegs vereinzelt dastehender Fingerzeig dafür, wie wichtig es für den organisch arbeitenden Chemiker ist, durch richtige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches die Geschwindigkeit des Vorganges innerhalb der gewünschten Grenzen zu halten. Welches diese „richtige“ Zusammensetzung ist, muß allerdings vorderhand durch Probieren ermittelt werden, doch ermöglichen bereits erkannte Gesetzmäßigkeiten, von welchen wir weiter oben schon einige kennen lernten, daß dieses Probieren ein planmäßiges und durch allgemeine Erfahrungen geregelt sein kann.

Noch weit häufiger und eingehender studiert sind Fälle, in welchen in Lösungen verlaufende Reaktionen beeinflußt werden durch oft nur in sehr geringen Konzentrationen vorhandene Stoffe, die in den die betreffenden Vorgänge darstellenden Reaktionsgleichungen überhaupt gar nicht vorkommen. Hierher gehört z. B. der klassische Fall der Inversion des Rohrzuckers, an welchem WILHELMY zum erstenmal die Richtigkeit der logarithmischen Formel monomolekularer Reaktionen nachwies.

Rohrzucker zerfällt durch Wasseraufnahme in Dextrose und Lävulose, welchen Vorgang wir durch die Formel



wiedergeben.

In rein wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Reaktion ganz außerordentlich langsam. Auch ein 1½stündiges Erhitzen auf 100° läßt sie noch nicht meßbar vorschreiten. Sowie jedoch Wasserstoffionen in nachweisbarer Konzentration vorhanden sind, setzt

⁴⁸² N. MENSCHUTKIN, Z. f. physik. Ch. 6, 50 (1890).

die Reaktion ein, und zwar ist ihre Geschwindigkeit nahe proportional der Konzentration der Wasserstoffionen⁴⁸³, bei starker Verdünnung findet sogar strenge Proportionalität statt.⁴⁸⁴

Diese Tatsache, daß die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen hinsichtlich der Zuckerinversion der Konzentration streng proportional ist, ist ein Fall, in welchem ein allgemeines Gesetz von grundlegender Bedeutung zur Geltung gelangt, das sogenannte Gesetz der Massenwirkung. Dieses Gesetz sagt aus, daß die chemische Wirkung eines Stoffes ganz allgemein seiner Masse in der Volumeneinheit oder seiner Konzentration proportional ist. Man bezeichnet deshalb die räumliche Konzentration auch als wirksame oder aktive Masse des reagierenden Stoffes. Es wäre zutreffender, das Massenwirkungsgesetz als Konzentrationswirkungsgesetz zu bezeichnen, doch ist der Name „Massenwirkungsgesetz“ allgemein eingeführt.

Wie sich ohne weiteres ergibt, ist dieses wichtige Gesetz die Grundlage aller der Erscheinungen, aus welchen vorstehend die Gesetze des Verlaufes der Reaktionen verschiedener Ordnung abgeleitet wurden, doch tritt es nirgends in so einfacher Form zutage wie hier bei der Wirkung der Wasserstoffionen unveränderlicher Konzentration auf den Rohrzucker.

Daß die Verhältnisse im übrigen bei der Inversion des Zuckers durch verschiedene Säuren wechselnder Konzentration keineswegs so einfache sind, werden einige Zahlen zeigen⁴⁸⁵:

Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers
durch verschiedene Säuren wechselnder Konzentration.

Normalität	Salzsäure	Schwefelsäure	Ameisensäure	Buttersäure
0,01	0,317	0,265	0,0372	0,0100
0,1	3,34	2,08	0,135	0,0362
0,5	20,5	10,7	0,332	0,0791

Aus dieser kleinen Tabelle, die nur eine kleine Auswahl aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial enthält, kann man sehr vieles ablesen.

Zunächst fällt die außerordentliche Verschiedenheit der Wirksamkeit der verschiedenen Säuren auf. Die 0,5normale Salzsäure invertiert etwa doppelt so schnell als die gleich konzentrierte Schwefelsäure, 60mal so schnell als die Ameisensäure, und 250mal so schnell als die Buttersäure. Bei den 0,1normalen Säuren sind die relativen Unterschiede schon weniger groß, denn hier ist die Salzsäure noch nicht 100mal so wirksam als die Buttersäure, und bei den nur 0,01normalen Säuren ist die Salzsäure der Buttersäure nur 32mal überlegen. Wie wir früher sahen, verhalten sich diese Säuren bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ganz ähnlich, und der Parallelismus bezüglich der Leitfähigkeit und der Inversionsfähigkeit ist auch zu erwarten, wenn beides auf den Grad der Ionenspaltung, auf die Konzentration der gebildeten Ionen zurückgeführt wird. Doch ist der Parallelismus nur ein angenäherter. Denn während die Leitfähigkeit der Säurelösungen stets langsamer zunimmt als die Konzentration, so ist das bezüglich der Inversionsfähigkeit nur teilweise der

⁴⁸³ S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Ch. 4, 226 (1889).

⁴⁸⁴ W. PALMAER, Z. f. physik. Ch. 22, 492 (1894).

⁴⁸⁵ ARRHENIUS, Z. f. physik. Ch. 4, 246 (1889).

Fall. Wie obige Zahlen zeigen, wächst bei der sehr starken Salzsäure die Inversionsfähigkeit sehr viel schneller als die Konzentration, bei den schwachen Fettsäuren ist das Umgekehrte der Fall. Die mittelstarke Schwefelsäure nimmt eine mittlere Stellung ein: in ihren schwachen, das heißt verdünnten Lösungen verhält sie sich wie die schwachen Fettsäuren, in ihren starken, das heißt konzentrierteren Lösungen verhält sie sich wie die starke Salzsäure. Bei den starken Säuren nimmt also jedenfalls die invertierende Kraft schneller zu als die Wasserstoffionenkonzentration; denn letztere nimmt ja weniger schnell zu als die Gesamtkonzentration. Es kommt also den Wasserstoffionen in den konzentrierteren Lösungen der stärkeren Säuren scheinbar eine größere invertierende Kraft zu als den Wasserstoffionen in den anderen Lösungen, das heißt in den verdünnteren Lösungen starker Säuren und in allen Lösungen der schwachen und schwächeren Säuren. Man kann annehmen, diese Erscheinung komme dadurch zustande, daß auch andere Ionen, z. B. die Anionen der Säuren, die Inversion begünstigen. Denn in den konzentrierteren Lösungen der stärkeren Säuren sind ja diese Anionen in größter Konzentration vorhanden, so daß die gemachte Beobachtung in Erscheinung treten muß. Zudem wird die Annahme gestützt durch die Tatsache, daß die invertierende Kraft starker Säuren auch erhöht wird durch Zusatz von andere Ionen bildenden Salzen (Neutralsalzwirkung).⁴⁸⁶ Auf diese Beziehungen kann jedoch erst in einem späteren Kapitel näher eingegangen werden, da hier komplizierte Fragen aus dem Gebiete über die Gleichgewichte zwischen Ionen eine Rolle spielen. Daß es gerade die Ionen der zugesetzten Stoffe sind, welche auf die Inversion des Zuckers so stark modifizierend wirken, folgt auch aus dem Umstande, daß auch recht beträchtliche Zusätze anderer Fremdstoffe, die keine Ionen bilden, also von Nicht-elektrolyten, keinen nennenswerten Einfluß ausüben. —

Die in vorstehendem besprochenen Gesetze, daß Temperatur und Medium einen oft sehr großen Einfluß auf die Geschwindigkeiten chemischer Vorgänge ausüben, erleiden eine sehr merkwürdige Ausnahme bei den in ihrer Art einzig dastehenden Zerfallerscheinungen der radioaktiven Stoffe. Man nimmt an, daß diese Stoffe unter Ausgabe gewisser „Strahlen“, die man gegenwärtig für körperliche Gebilde, z. B. für elektrisch positiv geladene Heliumatome, hält, zerfallen, und zwar ist die Mehrzahl dieser Stoffe charakterisiert durch ihre ganz konstante Zerfallsgeschwindigkeit.

Diese Zerfallsgeschwindigkeit erweist sich nun konstant nicht etwa nur unter konstanten Bedingungen, sondern die Geschwindigkeit bleibt immer die gleiche, mag man bei Zimmertemperatur messen, oder unter Kühlung mit flüssiger Luft, oder bei künstlich gesteigerter Temperatur — ein sehr merkwürdiger Befund in Hinblick darauf, daß alle übrigen, auch die aller-verschiedensten chemischen Vorgänge nicht nur sehr stark, sondern auch in nahezu gleichem Grade durch Änderung der Temperatur beeinflusst werden.

Noch weit merkwürdiger aber ist die Tatsache, daß die Umwandlung der radioaktiven „Elemente“ nicht nur vom Medium, in welchem der Vorgang stattfindet, sondern sogar auch von der Verbindung der „Elemente“ mit anderen Stoffen unabhängig ist. Es ist für die Zerfallsgeschwindigkeit gleichgültig, ob das fragliche Element mit Schwefel, mit Chlor, mit Brom, mit dem Schwefelsäurerest oder gar nicht

⁴⁸⁶ S. ARRHENIUS, Z. f. physik. Ch. 4, 237 (1889).

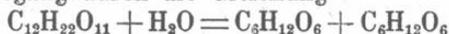
verbunden ist, immer tritt die das fragliche Element scharf charakterisierende Zerfallsgeschwindigkeit ungetrübt zutage.

Diese grundsätzliche Verschiedenheit der Erscheinungen läßt schließen, daß die Umwandlung der radioaktiven Stoffe unter Abgabe von „Strahlen“ einem ganz anderen Gebiete angehört als die gewöhnlichen chemischen Umsetzungen. Über diese Verschiedenheit lassen sich auch ganz bestimmte Vorstellungen gewinnen.

Wir nehmen an, daß die gewöhnlichen Umwandlungen der Stoffe in anderer Anordnung von Molekeln (Vorgänge ohne Änderung der Molekelarten) oder in anderer Anordnung der Atome zu neuen Molekeln (Vorgänge mit Änderung der Molekelarten) bestehen. Diese Vorgänge sind durch äußere Umstände, wie Temperatur und Medium, beeinflussbar. Die Umwandlungserscheinungen der radioaktiven Stoffe aber finden ihre Deutung durch die Annahme, daß die Atome dieser Elemente selbst Umwandlungen erleiden, indem sie zu neuen Atomen zerfallen. Es handelte sich demnach hier nicht um Änderung der Beziehungen von Atom zu Atom, sondern um Vorgänge im Atom selbst. Und weder Temperatur, noch Umgebung, Medium und gebundene andere Elemente hätten einen (nachweisbaren) Einfluß auf solche inneratomistischen Vorgänge.

Eine derartige Deutung der Erscheinungen ist wohl plausibel und geeignet, manches von dem Wunderbaren, was bisher von den radioaktiven Stoffen bekannt geworden ist, verständlich zu machen.

288. Katalyse und Katalysatoren.⁴⁸⁷ Wenn wir die Inversion des Rohrzuckers in wässriger Lösung bei Gegenwart einer Säure vornehmen und dann den Vorgang durch die Gleichung E



ausdrücken, so gibt dieser Ausdruck nicht vollständig die Tatsachen wieder, insofern als in ihm die Wasserstoffionen nicht vorkommen, keine Rolle spielen, und doch ist erwiesen, daß die Reaktion sich ohne diese hier vernachlässigten Ionen nicht durchführen läßt.

Als Erklärung und gewissermaßen auch als Entschuldigung für die Tatsache, daß die Wasserstoffionen nicht in der Gleichung erscheinen, kann der Umstand angeführt werden, daß wir während des ganzen Reaktionsverlaufes sowohl wie auch nach seiner Beendigung die Wasserstoffionen in der Lösung ihrer ganzen Menge nach nachweisen können, unverändert in jeder Hinsicht. Es hat also den Anschein, daß die Wasserstoffionen durch ihre bloße Gegenwart wirken, daß sie nicht selbst mit den reagierenden Stoffen Verbindungen in nachweisbarer Menge eingehen, weder vorübergehend noch endgültig.

Es ist nun zunächst darauf hinzuweisen, daß derartige geheimnisvolle Beeinflussungen von chemischen Reaktionen durch die bloße Gegenwart dritter, scheinbar ganz unbeteiligter Stoffe nicht nur nicht vereinzelt dastehen, sondern sogar ganz außerordentlich häufig sind, wie zahlreiche eingehende Untersuchungen gelehrt haben.

Unwillkürlich erinnern diese Wirkungen von Stoffen, welche Reaktionen auf das stärkste beeinflussen, ohne doch dem Anschein nach an diesen Reaktionen selbst teilzunehmen, an die weiter oben eingehend besprochenen Wirkungen, welche die Lösungsmittel selbst auf die Abwick-

⁴⁸⁷ Vgl. hierzu W. OSTWALD, Z. f. Elektrochem. 7, 995 (1891); W. HERZ, Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse) (Stuttgart, 1906); G. BODLÄNDER, Z. f. Elektrochem. 9, 732.

lung chemischer Vorgänge ausüben; denn auch die Lösungsmittel wirken, ohne eine Veränderung zu erleiden, und auch die Lösungsmittel kommen deshalb in unseren die Vorgänge wiedergebenden Gleichungen nicht vor. Es läßt sich auch sehr wohl ein stetiger Übergang zwischen der Wirkung des Lösungsmittels und der Wirkung des mitgelösten Stoffes denken⁴⁸⁸, wie die folgende Überlegung zeigt.

Man denke sich einen Stoff A, der sich in den Stoff B umwandelt. Für A und B seien die beiden Lösungsmittel C und D vorhanden, die sich gegenseitig wenig oder nicht lösen. C herrsche vor, D sei darin in Gestalt kleiner Tröpfchen suspendiert. Die Umwandlung $A \rightarrow B$ erfolge sehr langsam im Lösungsmittel C, schnell aber im Lösungsmittel D. Bringt man nun A in die Suspension von sehr wenig D in viel C, so wird sich A zunächst zwischen C und D nach Maßgabe des Verteilungsverhältnisses bis zum Gleichgewicht verteilen (vergl. Seite 416ff.). In C bleibt A praktisch unverändert, in den Tröpfchen von D aber geht es schnell in B über. Dadurch wird aber das vorher vorhandene Gleichgewicht gestört. Das entstandene B verteilt sich seinerseits zwischen C und D nach Maßgabe seines Verteilungsverhältnisses, geht also aus den Tröpfchen von D nach C über, während das durch die Umwandlung in D verschwundene A fortlaufend durch Diffusion ersetzt wird. Der ganze chemische Vorgang verläuft also praktisch so, daß der Stoff A in den Stoff B übergeht, indem er die Tröpfchen von D passiert, die sich schließlich doch unverändert vorfinden. Zu beachten ist, daß durch ein winziges Tröpfchen von D im Laufe entsprechend langer Zeiten unbegrenzte Mengen von A unter Umbildung in B hindurchpassieren können, daß also durchaus kein irgend angebbares Verhältnis besteht zwischen der Menge des umgesetzten Stoffes und der Menge des Stoffes, welcher die Umsetzung gleichsam besorgt.

Denkt man nun die Tröpfchen von D immer kleiner und kleiner werdend, so gelangt man schließlich zu einer Lösung von D in C, ohne daß eine Unstetigkeit in der Wirkung notwendig wäre. Sie könnte allerdings erwartet werden da, wo die Tröpfchen von D infolge ständiger Verkleinerung unter die Dimension der „molekularen Wirkungssphäre“ (cf. Seite 327ff.) hinabgehen, denn hier ist nach früheren Darlegungen zu erwarten, daß der flüssige Stoff D aufhört zu existieren, also seine Eigenschaften verliert.

Stoffe, welche die chemischen Umsetzungen anderer Stoffe durch ihre bloße Gegenwart in der geschilderten Weise beeinflussen, ohne selbst (dauernd) verändert, das heißt verbraucht zu werden, hat man „Katalysatoren“ genannt, die Beeinflussung selbst „Katalyse“. Die Katalysatoren können fest, flüssig, kolloidal, gelöst oder gasförmig sein. Für alle diese Formen sind zahllose Beispiele bekannt und mehr oder minder sorgfältig und eingehend untersucht.

Als feste Katalysatoren haben wir oben schon die Wände der Gefäße kennen gelernt, in welchen sich Gasreaktionen abspielen. Von historischem Interesse ist das Platinschwarz im DÖBEREINERSCHEN Feuerzeug, das die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff stark beschleunigt, so daß die Reaktionswärme das Platin zum Glühen und den Wasserstoff zur Entzündung bringt. Von größter Bedeutung für die gesamte Industrie sind Platin, Eisenoxyd, Vanadiumpentoxyd und andere

⁴⁸⁸ Vgl. hierzu G. BREDIG bei W. OSTWALD, Z. f. Elektroch. 7, 1002 (1901).

festen Stoffe durch ihre Fähigkeit, Schwefeldioxyd und Sauerstoff mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit zu Schwefeltrioxyd zu vereinigen. Kupfer beschleunigt die Bildung von Formaldehyd aus Methylalkohol und Sauerstoff, Kupferverbindungen begünstigen die Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Sauerstoff.

Zu den flüssigen Katalysatoren muß man streng genommen jedes Lösungsmittel rechnen, in dessen Schoße sich eine Reaktion abspielt, insofern als, wie wir schon sahen, im allgemeinen jeder Reaktion durch jedes Lösungsmittel eine ganz bestimmte Geschwindigkeit erteilt wird.

Kolloidale Katalysatoren sind in sehr großer Zahl bekannt, sie scheinen eine ganz besonders wichtige Rolle in der Welt der Organismen zu spielen. Kolloidales Platin beschleunigt den Zerfall des Wasserstoffsuperoxydes und begünstigt zahlreiche andere Reaktionen. Die Vorgänge, welche sich in den Säften der Organismen abspielen, und welche besonders für das charakteristisch sind, was wir „Leben“ nennen, scheinen ausnahmslos durch Stoffe geregelt zu sein, welche diese Lebensäfte in kolloidaler Lösung enthalten, wie denn überhaupt die Kolloide das Charakteristische im Chemismus der Lebewesen sind.

Nicht minder wichtig und verbreitet sind die gelösten Katalysatoren. Eine besondere Rolle spielen unter ihnen die beiden Ionen, welche aus dem Wasser entstehen, und welche für die Säuren und für die Basen charakteristisch sind, das Wasserstoffion und das Hydroxylion. Sie hydrolysieren die Kohlehydrate, dienen bei der Fabrikation von Invertzucker, Dextrin, Stärke, Stärkesyrup und zur Verseifung der Fette bei der Seifenfabrikation, zur Bildung der Ester. Ausgedehnteste Anwendung finden gelöste Katalysatoren in der organischen Chemie bei Spaltungen, Kondensationen, Umlagerungen, Chlorierungen, Diazotierungen u. s. w.

Unter den gasförmigen Katalysatoren steht der Wasserdampf obenan, wie schon früher mitgeteilte Beispiele gezeigt haben. Die gasförmigen Stickoxyde beschleunigen die Oxydation des Schwefeldioxydes durch den Luftsauerstoff.

289. Allgemeines über Katalyse und Katalysatoren. Die Beobachtung, daß chemische Vorgänge durch Gegenwart anderer Stoffe, die an den Vorgängen selbst anscheinend nicht teilnehmen und deshalb durch diese auch nicht verbraucht werden, sehr beschleunigt werden können, ist schon sehr alt. Der Begriff und der Name der Katalyse ist denn auch schon von BERZELIUS (1835) aufgestellt worden.

Unter Berücksichtigung alles dessen, was bisher über die Katalyse erforscht ist, können wir definieren:

„Ein Katalysator ist ein Stoff, welcher die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ändert, ohne in dessen Produkte einzugehen, und ohne durch diesen verbraucht zu werden“.

In dieser Definition ist zunächst gesagt, daß der Katalysator die Geschwindigkeit des betreffenden chemischen Vorganges ändert, also nicht, daß er diesen Vorgang hervorruft. Es ist das ein wichtiger Teil der Definition, gegen den scheinbar gewisse Tatsachen sprechen. Wir sagen, fein verteiltes Platin ist ein Katalysator für die Bildung von Wasser aus Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheint doch aber, daß Platin diese Bildung hervorruft, nicht beschleunigt. Denn es ist

noch nie beobachtet worden, daß aus Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur ohne einen Katalysator Wasser entsteht, auch in längsten Zeiträumen nicht. Das ist in der Tat richtig. Doch dürfen wir schließen, daß die Wasserbildung aus Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur nur zu langsam verläuft, um in zugänglichen Zeiten nachweisbare Mengen des Produktes zu liefern. Denn bei höheren Temperaturen findet Wasserbildung mit meßbaren Geschwindigkeiten statt. Und die Geschwindigkeiten erwiesen sich, wie wir sahen, als Funktionen der Reaktionstemperaturen derart, daß sie mit fallender Temperatur zwar immer kleiner, aber niemals gleich Null werden können. Daß Geschwindigkeiten bei fallender Temperatur sehr schnell unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit sinken können, zeigte ja sehr übersichtlich die auf Seite 474 mitgeteilte Tabelle.

Wenn nun eine Reaktion ohne Katalysator keinen für unsere Sinne wahrnehmbaren Fortschritt macht, also nicht eintritt, während sofort nach Zusatz des Katalysators beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten, so darf man ohne Zweifel sagen, daß der Katalysator die Reaktion hervorgerufen hat. Nur darf dieser Ausdruck nicht mißverstanden werden. Er darf nicht in dem Sinne gebraucht werden, als ob der Katalysator die Energie geliefert habe, welche zu dem Betreiben des Vorganges erforderlich war. Denn der Katalysator ist ja nach Ablauf dieses Vorganges unverändert, er kann also keine Energie abgegeben haben. Zudem kann eine begrenzte Menge des Katalysators eine unbegrenzte Menge des katalysierten Stoffes zur Reaktion bringen. Eine begrenzte Stoffmenge kann aber nicht eine unbegrenzte Menge Energie liefern. Der katalytisch beeinflusste Vorgang muß also selbst die erforderliche Energie geliefert haben, der Katalysator hat nur eine Vermittlerrolle gespielt. Stabile Systeme können deshalb nie durch einen Katalysator verändert werden, weil Änderungen in ihnen Energie verbrauchen. Es gibt also nur Katalysatoren für labile oder metastabile Gebilde.

Da der Katalysator zwar die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges ändert, ohne letzteren selbst zu veranlassen, so hat man ihn sehr treffend mit einem Schmiermittel verglichen.⁴⁸⁹ Wenn eine ungeschmierte Maschine unter dem Einfluß einer gegebenen Kraft, z. B. dem Zug eines Gewichtes, nur sehr langsam oder auch gar nicht läuft, so wird die Bewegung beschleunigt oder ermöglicht, sobald etwas Schmieröl in die Lager der Räder getropft wird. Der Erfolg ist erzielt worden nicht deshalb, weil das Schmiermittel Energie geliefert hätte, sondern deshalb, weil das Schmiermittel der vorhandenen Energie die Möglichkeit eröffnete, sich besser in der gedachten Richtung zu betätigen.

Der Vergleich zwischen Katalysator und Schmiermittel läßt sich noch weiter ausdehnen. Beider Wirkung wächst mit der aufgewandten Menge. Von beiden gibt es verschiedene stark wirkende Arten. Ein dickes, verharztes Schmieröl aber verzögert geradezu den Gang der Maschine, und ganz entsprechend gibt es sogenannte „negative“ Katalysatoren, durch deren Gegenwart chemische Vorgänge verlangsamt werden. Auf diese ist noch zurückzukommen. Der Katalysator geht, wie oben gesagt ist, nicht in die Produkte des fraglichen chemischen Vorganges ein, er wird also durch letzteren nicht verbraucht oder verändert. Ganz ebenso wird das Schmiermittel dadurch nicht verbraucht, daß es den Gang der Ma-

⁴⁸⁹ W. OSTWALD, Grundlinien der anorg. Ch., S. 110.

schine erleichtert. Hierdurch ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß es in sonst einer Weise dem Verbrauch unterliegt, z. B. durch Verharzen (Oxydation). Und ganz gerade so kann der Katalysator durch Nebenreaktionen dem Verbrauch unterworfen sein. Auch hierauf ist noch näher einzugehen.

Ebensowenig wie zwischen der Menge des Katalysators und der Menge des umgesetzten Stoffes ein Verhältnis besteht, ist ein solches vorhanden zwischen der Menge des Schmiermittels und der von der Maschine im Laufe der Zeit geleisteten Arbeit.

290. Homogene und heterogene Katalysen. Je nachdem, ob katalytische Einflüsse in homogenen oder in heterogenen Gebilden zur Beobachtung gelangen, spricht man von homogenen und von heterogenen Katalysen. Die ersteren sind die am häufigsten vorkommenden, die wichtigsten und die am gründlichsten studierten. Sie können sich in gasförmigen oder in flüssigen Gemischen abspielen. Wir haben schon mehrere Beispiele für jeden der Fälle kennen gelernt.

Zu den heterogenen Katalysen gehört der Einfluß der Gefäßwände auf die Reaktion in Gasen. Es ist augenscheinlich, daß in solchen heterogenen Gebilden Diffusionsvorgänge eine gewichtige Rolle spielen. Denn wenn z. B. eine gegebene Knallgasmenge an oder in der einschließenden Platinwand zu Wasser vereinigt werden soll, so ist es für die Geschwindigkeit des Vorganges augenscheinlich von Bedeutung, wie schnell sich die Partien des Gasgemisches verbinden, welche die Platinwand unmittelbar berühren. Es ist aber nicht minder bedeutungsvoll, wie schnell die Gasmischung aus dem Innern des Gefäßes zur katalysierenden Wandung hin diffundiert, und wie schnell das an der Wandung gebildete Wasser durch Fortdiffundieren dem noch nicht verbundenen Gemische Platz macht. Verläuft z. B. die chemische Reaktion selbst sehr schnell im Vergleich zur Diffusion, so wird durch die Beobachtung des Fortganges der Reaktion tatsächlich nur die Geschwindigkeit der Diffusion gemessen — und umgekehrt.⁴⁹⁰

Zu den heterogenen Katalysen wird man auch die Fälle zu rechnen haben, in welchen metastabile Gebilde — unterkühlte Schmelzen, übersättigte Lösungen, übersättigte Dämpfe u. s. w. — durch Keime zur Umwandlung gebracht werden. Wird in einer unterkühlten Schmelze die Kristallisation durch ein Kristallsplitterchen eingeleitet, so besitzt letzteres tatsächlich in bezug auf die Schmelze alle Eigenschaften, welche zum Wesen des Katalysators gehören. Denn das Splitterchen kann, ohne selbst verbraucht zu werden, durch seine bloße Gegenwart den Vorgang der Kristallisation in einer beliebig großen Menge von Schmelze hervorrufen. Und zwar darf man in diesem Falle von einem wirklichen Hervorrufen, jedoch ohne Arbeitsleistung, sprechen, nicht nur von der Beschleunigung eines an sich nicht wahrnehmbar langsam verlaufenden Vorganges. Denn die Schmelze kristallisiert entweder nicht oder mit einer bestimmten, durch den Grad der Unterkühlung gegebenen Geschwindigkeit.

⁴⁹⁰ Vgl. hierzu besonders W. NERNST, Z. f. physik. Ch. 47, 52, und E. BRUNNER, ebenda 47, 56 (1904).

E 291. Negative Katalysen. Wie oben bereits kurz angedeutet wurde, gibt es auch negative Katalysatoren, also Stoffe, die durch ihre bloße Gegenwart die Abwicklung gewisser chemischer Vorgänge verlangsamen. Wenn auch an sich die Existenz der negativen Katalysatoren nicht merkwürdiger ist als diejenige der positiven, so hat die Entwicklung einer Theorie der Tatsache zu Schwierigkeiten geführt, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Von den Fällen negativer Katalyse⁴⁹¹ ist am eingehendsten untersucht worden die Behinderung der Oxydation von Natriumsulfit durch sehr zahlreiche organische und anorganische Stoffe in wässriger Lösung.⁴⁹²

Während sich Natriumsulfit in gewöhnlicher, das heißt ohne besondere Maßnahmen hergestellter wässriger Lösung sehr schnell durch Aufnahme von Luftsauerstoff oxydiert, wird diese Reaktion durch gewisse Fremdstoffe mehr oder weniger stark verlangsamt. Die Wirkung dieser „negativen Katalysatoren“ macht sich oft noch bei ganz außerordentlicher Verdünnung der letzteren bemerkbar. So ist die durch Zinnchlorid hervorgerufene Verzögerung noch sehr beträchtlich, wenn die Lösung in 10000000 Litern auch nur 1 Mol des Zinnsalzes enthält.

Die negativen Katalysatoren sind in demselben Maße verschieden wirksam wie die positiven. Die hier angegebenen Stoffe müssen die beigeschriebenen Konzentrationen, Mole im Liter, besitzen, um die fragliche Oxydation gleich stark zu verhindern.

Phenol und Kaliumtartrat 1:4000; Glycerin 1:22270; Mannit 1:23970; Benzaldehyd 1:52350.

Wenn diese Stoffe noch in diesen außerordentlichen Verdünnungen stark verlangsamernd wirken, so kann natürlich als Erklärung für diese Tatsache nicht die durch Zusatz eben dieser Stoffe hervorgerufene Änderung des „Mediums“ gedacht werden. Auch kann das Natriumsulfit nicht dadurch der Oxydation entzogen werden, daß es sich mit den negativen Katalysatoren zu einer weniger leicht oxydierbaren Verbindung vereinigte. Denn der Katalysator ist im Vergleich zum Sulfit in ganz verschwindender Menge vorhanden. Einen Fingerzeig zum richtigen Verständnis der Tatsachen gibt die Beobachtung, daß sich das Natriumsulfit in möglichst reiner Lösung durch Luftsauerstoff nur ganz außerordentlich langsam oxydiert. Die Zeiten, in welchen sich von in Wasser gelöstem Sulfit unter sonst gleichen Bedingungen die Hälfte oxydierte, waren ganz außerordentlich verschieden je nach der Beschaffenheit des Wassers, das für die Herstellung der Lösungen verwendet wurde. Es waren hierfür nämlich die folgenden Zeiten erforderlich:

12 bis 20 Minuten bei Verwendung des gewöhnlichen destillierten Wassers;

150 bis 270 Minuten bei Verwendung sorgfältig destillierten Wassers in Jenenser Flaschen;

1500 bis 1800 Minuten bei Verwendung des reinsten herstellbaren Wassers.

Man darf deshalb schließen, daß die Oxydation des Sulfits in wässriger Lösung überhaupt erst durch Katalysatoren in das

⁴⁹¹ Eine Literaturzusammenstellung siehe Zeitschr. f. physik. Ch. 45, 642 u. 643 (1903).

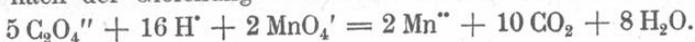
⁴⁹² S. L. BIGELOW, Zeitschr. f. physik. Ch. 26, 493 (1898); A. TIROFF, Zeitschr. f. physik. Ch. 45, 641 (1903).

Bereich der praktischen Bedeutung gerückt wird, und zwar durch Katalysatoren von so minimaler Konzentration, wie sie schon in gewöhnlichem, destilliertem Wasser vorhanden zu sein pflegt. Es steht dann nichts im Wege, die Wirksamkeit der negativen Katalysatoren als Unwirksammachung der positiven Katalysatoren aufzufassen. Mit dieser Auffassung sind in der Tat sehr viele Beobachtungen in bester Übereinstimmung. Man wird annehmen dürfen, daß sich die negativen und die positiven Katalysatoren zu neuen, nicht oder weniger wirksamen Stoffen vereinigen. Hiergegen ist eingewandt worden, daß z. B. das Wasserstoffsperoxyd zersetzende kolloidale Platin schon durch sehr kleine Mengen Blausäure unwirksam gemacht, „vergiftet“ wird, welche nicht annähernd genügen, mit dem vorhandenen Platin eine Verbindung nach stöchiometrischen Verhältnissen zu liefern. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß das kolloidale Platin ebensowenig wie andere kolloidal gelöste Metalle einheitlich ist, insofern es aus Teilchen sehr verschiedener Größe und Beschaffenheit besteht. Vermutlich wird nur ein sehr kleiner Bruchteil des Platins in der wirksamen oder besser wirksamsten Form vorhanden sein, und gerade diese dem Wasserstoffsperoxyd gegenüber wirksamste Form wird auch der Blausäure gegenüber am wirksamsten sein und sich mit ihr verbinden, so daß die katalytische Fähigkeit des Gesamtplatins trotz seiner im Vergleich zur Blausäure sehr großen Menge äußerst stark herabgedrückt erscheint.

Ganz analog können verhältnismäßig große Mengen fester Katalysatoren durch Spuren anderer Stoffe — Platin durch Arsen — vergiftet werden. Auch hier ist nur ein minimaler Bruchteil des festen Katalysators wirksam, nämlich nur die Oberflächenschicht. Und selbst bei feinsten mechanischer Verteilung bleibt diese Oberflächenschicht minimal zur Gesamtmasse des festen Stoffes. Deshalb kann diese Oberflächenschicht schon durch verhältnismäßig sehr kleine Mengen fremder Stoffe verändert, „vergiftet“ werden, so daß der Katalysator seine Wirksamkeit verliert, obwohl unter der einhüllenden, die Oberfläche bildenden, unwirksamen Verbindung noch große Mengen des an sich wirksamen Katalysators erhalten geblieben sind.

In diesem Sinne wäre also zu sagen, daß es eigentliche „negative Katalysatoren“ nicht gibt. Denn die Wirksamkeit dieser Stoffe besteht nicht darin, daß sie die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge verringerten, sie besteht vielmehr augenscheinlich darin, daß sie positive Katalysatoren durch Veränderung unwirksam machen.

292. Autokatalyse. Nicht selten sind chemische Vorgänge, bei welchen entweder Komponenten der Reaktionsmischung oder Produkte der Reaktion katalytische Wirkungen ausüben. Man bezeichnet diese Fälle als „Autokatalysen“.⁴⁹³ Die Titration der Oxalsäure mit Permanganat verläuft nach der Gleichung



Jeder Chemiker weiß aus Erfahrung, daß diese Reaktion mit reinen Lösungen zu Anfang äußerst träge verläuft, indem die durch den ersten Tropfen Permanganat hervorgerufene Färbung sehr lange stehen bleibt, so daß der Unerfahrene zu der Annahme verleitet werden könnte, es sei

⁴⁹³ W. OSTWALD. Sächs. Akad. Ber. 1890, 189.

überhaupt keine Oxalsäure vorhanden. Ist aber die durch den ersten Tropfen Permanganat hervorgerufene Färbung verschwunden, so findet man, daß der zweite Tropfen schneller verbraucht wird als der erste, der dritte noch schneller u. s. f. Diese Tatsache ist ein augenscheinlicher Widerspruch gegen das Konzentrationswirkungsgesetz. Denn der erste Tropfen Permanganatlösung fand die größte Konzentration der Oxalsäure vor, diese wird durch fortschreitenden Verbrauch immer verdünnter, sollte also immer langsamer auf das Permanganat einwirken. Um diesen Widerspruch zu heben, kann man nun die Annahme machen, daß die durch die Reaktion entstehenden Manganionen Mn^{++} den Vorgang katalytisch beschleunigen. Und diese Annahme wird als zulässig erwiesen durch die Tatsache, daß in der Tat schon der erste Tropfen Permanganatlösung schnell verbraucht wird, wenn man der Oxalatlösung von vornherein ein Manganionen bildendes Salz zusetzt. Es ist deshalb zweckmäßig, der zu titrierenden Oxalsäurelösung von vornherein etwas Mangansulfatlösung zuzusetzen.

Ein anderer bekannter, ganz analoger Fall, in welchem ein Reaktionsprodukt die Reaktion selbst beschleunigt, ist die Auflösung von Metallen in Salpetersäure.⁴⁹⁴ Bringt man z. B. Kupfer in ganz reine, verdünnte Salpetersäure, so ist anfangs kaum eine Reaktion wahrnehmbar. Allmählich wird sie schneller und schließlich so stürmisch, daß ein Teil der Säure aus dem Reagenrohr, in welchem man den Versuch macht, herausgeschleudert zu werden pflegt. Die Reaktion mäßigt sich erst wieder, wenn die Säure fast vollständig verbraucht ist. Der Grund für den Sachverhalt ist der, daß ein Teil der Salpetersäure durch das Kupfer zu salpetriger Säure reduziert wird, und daß letztere Säure dann die Reaktion katalytisch beschleunigt. Versieht man die reine Salpetersäure durch Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit von vornherein mit etwas von dem Katalysator, so vermag sie von Anfang an das Kupfer energisch zu lösen. Verhindert man umgekehrt die Bildung resp. die Ansammlung des Katalysators in der Flüssigkeit, so bleibt die Reaktion fast aus.⁴⁹⁵ Harnstoff zerstört bekanntlich salpetrige Säure, deshalb wird durch Zusatz von etwas Harnstoff die Auflösung von Kupfer in Salpetersäure fast völlig verhindert. Der Harnstoff wirkt in bezug auf diese Reaktion also gewissermaßen als negativer Katalysator, als Vernichter eines positiven Katalysators. Die mit Harnstoff versetzte Salpetersäure verhält sich Metallen gegenüber wie Salzsäure, das heißt, es kommt nur ihre Säurenatur zur Geltung, während sonst das Charakteristische ihrer Wirkung ist, daß sie gleichzeitig als Säure und Oxydationsmittel fungiert.

Von allergrößter Wichtigkeit sind diese Verhältnisse für die organische Chemie. Salpetersäure wirkt z. B. auf Aceton nur ein, wenn salpetrige Säure zugegen ist.⁴⁹⁶ Nitrierungen verlaufen oft glatter oder werden überhaupt erst möglich, wenn dem Reaktionsgemisch etwas von dem die salpetrige Säure zerstörenden Harnstoff zugesetzt wird. Der Salpetersäuremethyl- und der Salpetersäureäthylester sind aus Salpetersäure und den betreffenden Alkoholen allein gar nicht herstellbar, weil die Oxydationswirkung der erforderlichen starken Säure zu sehr hervor-

⁴⁹⁴ Vgl. W. OSTWALD, Z. f. Elektrochem. 7, 1001 (1901); R. IHLE, Z. f. physik. Ch. 19, 576 (1896).

⁴⁹⁵ MILLON, Journ. f. prakt. Chem. 1, 29 (1843); V. H. VELEY, Chem. News 59, 303 (1889).

⁴⁹⁶ BEHREND, Lieb. Ann. 277, 310; 283, 209.

tritt. Setzt man aber zur Beseitigung der die Oxydation beschleunigenden salpetrigen Säure etwas Harnstoff zu, so verläuft die Reaktion ganz glatt. Bei dieser Esterbildung wird nur wenig Harnstoff verbraucht, so daß man bei oberflächlicher Betrachtung den Eindruck gewinnt, der Harnstoff wirke als echter Katalysator nur durch seine Gegenwart, ganz ohne Veränderung. Bei manchen Nitrierungen jedoch, bei welchen Nebenreaktionen mehr salpetrige Säure liefern, wird mehr Harnstoff zerstört, so daß sein Verbrauch ein in die Augen fallender ist.

Wenn bei den bisher betrachteten Fällen von Autokatalyse die Reaktionen durch Produkte der chemischen Vorgänge beeinflusst wurden, so wollen wir nun noch einige Fälle kennen lernen, in welchen Komponenten der Reaktionsmischungen als Katalysatoren wirken.

γ -Oxykarbonsäuren verlieren bekanntlich sehr leicht Wasser, indem sie in Laktone übergehen. So liefert z. B. die γ -Oxyvaleriansäure, wenn sie in der wässerigen Lösung ihrer Salze durch Zusatz starker Säuren in Freiheit gesetzt wird, direkt ihr inneres Anhydrid, das Valerolakton:



Es hat sich gezeigt, daß diese Laktonbildung durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt wird.⁴⁹⁷ Diese beschleunigenden Wasserstoffionen bildet aber die Oxysäure selbst dadurch, daß sie in der wässerigen Lösung teilweise in ihre Ionen zerfällt. Deshalb wird der Vorgang noch stärker beschleunigt, wenn man in der Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen vergrößert, was durch Zusatz einer starken, viele Wasserstoffionen abspaltenden Säure geschehen kann. Umgekehrt aber wird der Vorgang ganz außerordentlich stark verlangsamt, wenn man die Konzentration der Wasserstoffionen verkleinert. Dieses Ziel erreicht man, wie später noch ausführlich dargelegt werden wird, dadurch, daß man der Lösung der Säure eines ihrer löslichen Salze zusetzt. Die ionisierte Säure geht dadurch mehr oder weniger vollständig in nicht ionisierte Molekeln über, so daß die katalysierenden Wasserstoffionen für diesen Vorgang weitgehend verbraucht werden. Das zugesetzte Salz spielt demnach hier die Rolle eines negativen Katalysators.

Auch Fälle von negativer Autokatalyse sind bekannt. Die Verbindung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd wird nämlich verlangsamt durch Vergrößerung der Kohlenoxydkonzentration.⁴⁹⁸ Das Kohlenoxyd wirkt demnach seiner eigenen Oxydation entgegen.

293. Gleichzeitige Einwirkung mehrerer Katalysatoren. Wenn eine Reaktion unter dem gleichzeitigen Einfluß mehrerer Katalysatoren verläuft, so kann sich der letzteren Wirkung einfach addieren; es sind jedoch auch Fälle bekannt, in welchen die Wirkungen bedeutend größer oder kleiner waren, als die Summe der Einzelwirkungen.

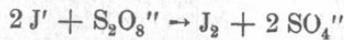
Aus reinem Benzol und reinem Chlor entsteht nur sehr langsam Benzolchlorid. Gute Beschleuniger der Reaktion sind z. B. Jod und Zinnchlorid. Beide beeinflussen sich gegenseitig nicht, so daß ihre Wirkung

⁴⁹⁷ HJELT, Berichte 24, 1236 (1891); P. HENRY, Z. f. physik. Ch. 10, 96 (1892); U. COLLAN, Z. f. physik. Ch. 10, 130 (1892).

⁴⁹⁸ M. BODENSTEIN und F. OHLMER, Z. f. physik. Ch. 53, 166 (1905).

bei gleichzeitiger Anwendung sehr nahe gleich der Summe der Einzelwirkungen ist.⁴⁹⁹

Häufiger aber sind die Fälle, in welchen sich die Katalysatoren gegenseitig stark beeinflussen. Die Oxydation des Jodions durch das Überschwefelsäureion



in wässriger Lösung wird sowohl durch Ferrosulfat wie auch durch Kupfersulfat stark beschleunigt. Die gleichzeitige Wirkung beider Salze ist jedoch weit größer als die Summe der Einzelwirkungen.⁵⁰⁰ Das Analoge gilt für die Oxydation von Anilin durch konzentrierte, heiße Schwefelsäure, wobei sich ein Gemisch von Kupfersulfat und Quecksilbersulfat katalytisch erheblich wirksamer erwies, als sich aus der Summe der Einzelwirkungen dieser Stoffe vorausberechnet.⁵⁰¹

Umgekehrt schwächen sich Ferrosulfat und Wolframsäure gegenseitig in ihrer Wirkung als Katalysatoren bei der Oxydation von Jodionen durch Wasserstoffsperoxyd.⁵⁰² Schließlich ist auch beobachtet worden, daß die Wirkung eines Katalysators durch einen Stoff sehr verstärkt werden kann, der für sich allein auf die fragliche Reaktion ohne Einfluß ist.⁵⁰²

294. Beeinflussung nebeneinander verlaufender Reaktionen durch Katalysatoren. Wie schon erwähnt worden ist, gibt es keine allgemeinen, universellen Katalysatoren, keine Stoffe, die ganz allgemein Reaktionen beschleunigen, vielmehr besitzt jeder chemische Vorgang seine ganz speziellen Beschleuniger, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß nicht ein und derselbe Stoff sehr verschiedene Reaktionen beschleunigen könnte. So scheint z. B. die große Gruppe von Umsetzungen, welche mit Aufnahme oder mit Abspaltung von Wasser verbunden sind, ganz besonders oft durch die Ionen des Wassers begünstigt zu werden, doch so, daß bald das Hydroxylion, bald das Wasserstoffion besonders wirksam erscheint.

Die Differenzierung der Katalysatoren den Reaktionen gegenüber geht oft außerordentlich weit, so weit, daß die feinsten Unterschiede der chemischen Zusammensetzung, die wir überhaupt kennen, die wir als geometrische Isomerie bezeichnen, von ausschlaggebender Bedeutung sein können. So werden, wie schon früher erwähnt wurde (siehe Seite 62), durch gewisse Enzyme Racemkörper zerlegt, indem die eine der Komponenten schneller verändert wird als die andere.

Aus der Tatsache, daß jede Reaktion im allgemeinen ihre spezifischen Katalysatoren besitzt, leitet sich nun die praktisch außerordentlich wichtige Möglichkeit her, nebeneinander verlaufende Reaktionen verschieden stark zu beeinflussen, also die Mengenverhältnisse nebeneinander entstehender Produkte zu verändern.

Es ist bekannt, daß namentlich die trägen Reaktionen der organischen Chemie nur selten quantitativ ein einziges Produkt liefern, daß vielmehr neben dem Hauptprodukt sogenannte Nebenprodukte auftreten. Ist das Hauptprodukt das erstrebte, so wird man versuchen, die ver-

⁴⁹⁹ A. SLATOR, Z. f. physik. Ch. 45, 513 (1903).

⁵⁰⁰ Th. S. PRICE, Z. f. physik. Ch. 27, 474 (1898).

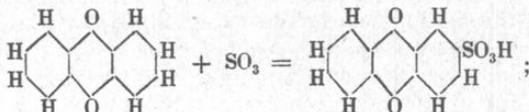
⁵⁰¹ G. BREDIG und J. W. BROWN, Z. f. physik. Ch. 46, 502 (1903).

⁵⁰² J. BRODE, Z. f. physik. Ch. 37, 257 (1901).

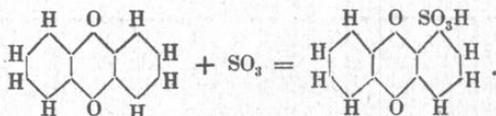
unreinigend wirkenden und die Ausbeute schmälern den Nebenprodukte nach Möglichkeit zu unterdrücken, es kann aber auch sein, daß eines der Nebenprodukte, der in der Menge zurücktretenden Produkte, gerade das Wertvolle, das erstrebte Ziel der Reaktion ist. Dann wird man streben, die zu diesem Nebenprodukte führende Reaktion nach Möglichkeit zu begünstigen.

Ein gutes Beispiel für erfolgreiche Anwendung von Katalysatoren, das zudem noch von großer technischer Bedeutung ist, ist die Darstellung von Anthrachinon- α -Sulfosäure.⁵⁰³

Wird Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, so entsteht ganz vorherrschend die Anthrachinon- β -Sulfosäure



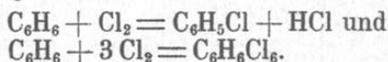
bei Gegenwart von Quecksilberverbindungen (Quecksilbersulfat) aber entsteht die Anthrachinon- α -Sulfosäure



Der Vorgang ist ohne Zweifel so zu deuten, daß die α -Säure auch mit reiner Schwefelsäure entsteht, als der Menge nach sehr zurücktretendes Nebenprodukt. Diese für sich sehr langsam verlaufende Reaktion wird dann durch Quecksilbersulfat so stark beschleunigt, daß ihr Produkt, die α -Säure, zum Hauptprodukt wird.

Ganz ähnlich ist die Sachlage bei einem anderen, technisch ebenfalls sehr wichtigen Fall. Wird Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, so entsteht neben wenig Phtalsäure als Hauptprodukt Sulfo-phtalsäure. Bei Gegenwart von Quecksilbersulfat aber wird die Bildung der Phtalsäure so beschleunigt, daß sie jetzt Hauptprodukt wird.⁵⁰⁴

Ein weiteres lehrreiches Beispiel ist das folgende.⁵⁰⁵ Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol entstehen Monochlorbenzol und Benzolhexachlorid sehr langsam nebeneinander:



Setzt man Jod als Katalysator zu, so werden beide Vorgänge stark beschleunigt, und zwar bleibt unter den verschiedensten Bedingungen das Verhältnis, in welchem beide Produkte entstehen, ziemlich konstant, 70 % des Chlors werden für die Substitutionsreaktion verbraucht, 30 % für die Additionsreaktion. Die Bruttogleichung des Vorganges ist deshalb sehr nahe



Werden aber Eisenchlorid oder Zinntetrachlorid als Katalysatoren ange-

⁵⁰³ D. R. P. Nr. 149801 (Kl. 12) der Farbenfabrik FR. BAYER und Comp., Elberfeld: vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschr. der Teerfarbenfabrikation Bd. 7, 194.

⁵⁰⁴ D. R. P. Nr. 91202 (Kl. 12) der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik; vgl. FRIEDLÄNDER, Teerfarbenfabrikation, Bd. 4, 164.

⁵⁰⁵ A. SLATOR, Z. f. physik. Ch. 45, 513 (1903).

wendet (vergl. oben Seite 492), so wird die Substitutionsreaktion so begünstigt, daß das Benzolchlorid praktisch als einziges Produkt auftritt. Umgekehrt erhält man praktisch nur Benzolhexachlorid, wenn man Chlor auf Benzol im Sonnenlicht einwirken läßt, so daß hier das Licht als Katalysator erscheint, der die Additionsreaktion allein oder doch ganz vorherrschend beschleunigt.

Weiter gehört hierher der Zerfall des Hydroxylamins. Dieses zerfällt in alkalischer Lösung in Ammoniak, Stickstoff und Wasser nach der Gleichung



doch treten daneben auch kleine Mengen von Stickstoffoxydul auf.⁵⁰⁶ Bringt man aber Platinschwarz in die Reaktionsmischung, so wird die Stickstoffoxydul liefernde Reaktion

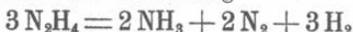


zur Hauptreaktion.⁵⁰⁷

Hydrazin zerfällt in heißer, wässriger Lösung bei Gegenwart von Platin in Ammoniak, Stickstoff und Wasser nach der Gleichung



Sind jedoch Hydroxylionen (Natronlauge) zugegen, so treten zwar dieselben Reaktionsprodukte auf, jedoch in anderem Mengenverhältnis⁵⁰⁸, indem jetzt der Zerfall nach der Gleichung



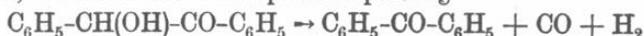
vor sich geht. Im ersten Falle bleibt die Hälfte, im zweiten Falle ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniak in der Lösung.

Sehr schön zeigt ein weiteres Beispiel⁵⁰⁹, wie man Reaktionen durch verschiedene Katalysatoren in ganz verschiedene Wege leiten kann. Wird Benzoin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}(\text{OH})\text{—CO—C}_6\text{H}_5$, für sich nahe bis zu seinem Siedepunkt (344°) erhitzt, so zerfällt es sehr langsam unter Abgabe von Gas, das hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Kupferpulver beschleunigt die Zersetzung nur wenig, weit energischer wirken fein verteiltes Platin oder Palladium, welche schon bei viel niedrigerer Temperatur flotte Gasentwicklung herbeiführen.

Verwendet man Platin als Katalysator, so besteht das entweichende Gas hauptsächlich aus Wasserstoff, indem die Benzilspaltung



vorherrscht, während die Benzophenonspaltung



in den Hintergrund tritt, und damit auch das Kohlenoxyd.

Ist jedoch Palladium zugegen, so tritt neben der zuletzt genannten Umsetzung die Benzolspaltung



als Hauptreaktion auf, so daß Kohlenoxyd das vorherrschende gasförmige Produkt wird.

Auch für den besonders interessanten Fall, daß nebeneinander verlaufende Reaktionen durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel, also

⁵⁰⁶ BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. (5) 10, 433 (1877) und (6) 21, 384 (1890).

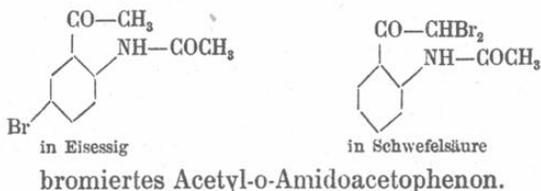
⁵⁰⁷ S. TANATAR, Z. f. physik. Ch. 40, 475 (1902).

⁵⁰⁸ S. TANATAR, Z. f. physik. Ch. 41, 37 (1902).

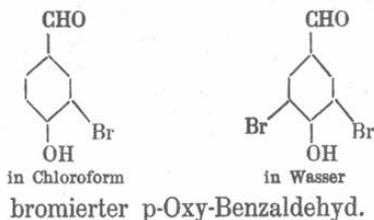
⁵⁰⁹ E. KNOEVENAGEL und A. TOMASZEWSKI, Berichte 36, 2829 (1903).

durch Mediumsänderung, in ganz verschiedener Weise begünstigt werden, sind gute Beispiele bekannt.

Das Acetyl-o-Amidoacetophenon, $\text{CH}_3\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{—NH—C}_2\text{H}_5\text{O}$, liefert bei der Bromierung in verschiedenen Lösungsmitteln unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene Produkte.⁵¹⁰ Wird in Wasser- oder in Eisessiglösung bromiert, so tritt Brom in den Benzolkern in Parastellung zur Acetylamidogruppe, ist das Lösungsmittel aber konzentrierte Schwefelsäure oder Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, oder wird ganz ohne Lösungsmittel mit Bromdampf bromiert, so wird zunächst ganz vorherrschend die Methylgruppe des Acetophenons bromiert, wie die folgenden Formeln der beiden Bromierungsprodukte zeigen:



Interessante hierher gehörende Beobachtungen sind auch bei der Bromierung des p-Oxy-Benzaldehyds gemacht worden.⁵¹¹ Wird hierbei in Chloroform gearbeitet, so erhält man den m-Monobromaldehyd, während die Bromierung in Wasser oder Eisessig sofort den m-Dibromaldehyd liefert:



Es ist bemerkenswert, daß in Wasser auch dann das Dibromid entsteht, wenn zu viel Aldehyd nur eine kleine Menge Brom gegeben wird. Ein nur kleiner, entsprechender Teil des Aldehyds wird dann in Dibromid verwandelt, während die Hauptmenge des Aldehyds unverändert bleibt. In Chloroform hingegen entsteht quantitativ das Monobromid.

Diese Tatsachen können folgendermaßen gedeutet werden. In Chloroform übertrifft die Geschwindigkeit der Monobromidbildung ganz außerordentlich die der Dibromidbildung. Deshalb wird praktisch alles Brom zur Monobromidbildung verbraucht, solange überhaupt noch unveränderter Aldehyd zugegen ist. In wässriger Lösung hingegen entsteht das Dibromid sehr viel schneller als das Monobromid, weshalb das erstere praktisch allein auftritt.

Analoge Einflüsse der Lösungsmittel sind noch in großer Zahl beobachtet worden.⁵¹² Es gelingt deshalb häufig, namentlich bei organischen

⁵¹⁰ A. BAEYER und BLOEM, Berichte 17, 966 (1884).

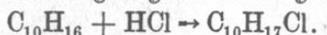
⁵¹¹ C. PAAL, Ber. 28, 2409 (1895).

⁵¹² Zahlreiche Beispiele finden sich bei LASSAR-COHN, Arbeitsmethoden des organischen Chemikers.

Arbeiten, ganz bestimmte Absichten durch zweckentsprechende Wahl der Lösungsmittel zu erreichen.

Darauf, daß gerade dem Wasser ganz besonders die Fähigkeit zukommt, nebeneinander verlaufende Reaktionen verschieden stark katalytisch zu beeinflussen, deutet z. B. noch die folgende Tatsache.

Trocknes Pinen, ungelöst oder gemischt mit Wasser nicht enthaltenden Lösungsmitteln (wie Benzol oder Schwefelkohlenstoff), verbindet sich mit trockenem Chlorwasserstoffgas ganz vorwiegend zu Pinenchlorhydrat



Mit feuchtem Chlorwasserstoff oder in Wasser, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, enthaltenden Lösungsmitteln (wie Alkohol, Äther, Essigsäure) aber entsteht Dipentendichlorhydrat



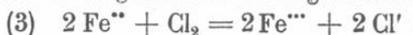
Auch Nitrierungen mit Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure verlaufen oft verschieden, je nachdem, ob in dem Reaktionsgemisch Wasser vorhanden ist oder nicht. Das ist z. B. der Fall bei der Nitrierung des Alizarinblaus.⁵¹³ Im übrigen scheint auch der Zusatz von Schwefelsäure bei Nitrierungen häufig in dem Sinne einer Änderung des Reaktionsmediums zu wirken.

Auch in der analytischen Chemie macht man Gebrauch von der Möglichkeit, nebeneinander verlaufende Reaktionen in verschiedener Weise durch Katalysatoren zu beschleunigen. Die Titration von Ferroionen mit Permanganat bei Gegenwart von Chlorionen ermöglicht man durch Zusatz einer reichlichen Menge von Mangansulfat — ein jedem Chemiker geläufiger, sehr interessanter Kunstgriff, dem folgende Tatsachen zugrunde liegen.

Permanganat — man verwendet es bekanntlich in saurer Lösung — wirkt auf Chlorionen oxydierend, doch erfolgt die Reaktion für sich allein ziemlich langsam, so daß es z. B. möglich ist, Oxalsäure in salzsaurer Lösung mit Permanganat scharf auszutitrieren. Sind jedoch Ferroionen zugegen, so wird die Oxydation der Chlorionen stark beschleunigt, so daß ein Teil des Permanganats für die Oxydation der Ferroionen, ein Teil für die Oxydation der Chlorionen verbraucht wird, was sofort durch den Geruch nach Chlor bemerkbar wird. Die beiden Reaktionen



verlaufen also in angebbarem Betrage nebeneinander, und die Reaktion



erfolgt nicht schnell genug, um das Vorhandensein und Abdunsten von freiem Chlor zu verhindern. Es ist deshalb nicht möglich, auf diesem Wege mit Permanganat Ferrosalze zu titrieren. Es wird aber möglich durch Zusatz von Mangansulfat. Das Manganion hatten wir schon früher (siehe Seite 491) als sehr wirksamen Beschleuniger der Oxydationswirkung des Permanganats gegenüber dem Oxalation kennen gelernt. Es ist deshalb möglich, daß auch hier durch das Mangansalz die oben mit (1) bezeichnete Reaktion so beschleunigt wird, daß die Reaktion (2) nicht zur Geltung kommt. Die Tatsachen werden aber auch erklärt durch die Annahme, daß die Reaktion (3) stark beschleunigt wird. Beide An-

⁵¹³ D. R. P. Nr. 59190, Kl. 12; vgl. LASSAR-COHN, Organ. Arbeitsmethoden (3) 743, 744.

nahmen, die gleichzeitig zutreffend sein können, führen zu dem Resultat, daß die Ferroionen durch Zusatz von Permanganat rasch aus der Lösung verschwinden; wenn sie verbraucht sind, ist aber auch der Grund der beschleunigten Wirkung des Permanganats auf die Chlorionen nicht mehr vorhanden, die Farbe des Permanganats bleibt stehen, das Eisenoxydsalz ist also trotz der Gegenwart von Chloriden in der sauren Lösung wieder durch Permanganat meßbar geworden.

295. Verbrauch des Katalysators während des Reaktionsverlaufes. Wir haben weiter oben (siehe Seite 486) definiert:

„Ein Katalysator ist ein Stoff, welcher die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ändert, ohne in dessen Produkte einzugehen, und ohne durch diesen verbraucht zu werden“.

Mit dieser Definition sind gewisse Tatsachen scheinbar nicht in Übereinstimmung, indem bei manchen Vorgängen, die ohne Zweifel zu den katalytisch beeinflussten gehören, der katalysierende Stoff ganz augenfällig verändert verbraucht wird.

Bei der Katalyse des Knallgases durch fein verteiltes Platin macht man z. B. die Wahrnehmung, daß die Wirkung des Katalysators unter Umständen immer schwächer wird, zum Schluß auch wohl ganz aufhört. Das DÖBEREINERSCHE Feuerzeug funktioniert nicht mehr, die Selbstzünder unserer Gaslampen versagen den Dienst. Bei näherem Zusehen stellt sich aber heraus, daß der Katalysator nicht durch Ausüben seiner katalysierenden Fähigkeit verbraucht ist, sondern durch eine Begleiterscheinung des beschleunigten Vorganges wurde er verändert: die durch die Wasserbildung erzeugte Wärme hat die Temperatur so hoch gesteigert, daß das anfangs sehr fein verteilte Platin durch Zusammensintern (vergl. das Verhalten des Tantalfadens auf Seite 188) in eine kompakte, nicht mehr genügend wirksame Form übergegangen ist. Denselben Effekt kann man deshalb erreichen, wenn man das fein verteilte Platin bei gewöhnlicher Temperatur durch Hammerschläge verdichtet.

Auf analoge mechanische Veränderungen kann es oft zurückgeführt werden, wenn z. B. kolloidal gelöste Stoffe ihre katalysierenden Fähigkeiten mehr oder weniger einbüßen. Denn kolloidale Lösungen sind, wie wir früher sahen, sehr unbeständige Gebilde, die ihren Zustand und damit ihre Eigenschaften, also auch die katalysierenden, oft sehr leicht durch kaum wahrnehmbare Einflüsse ändern.

Aber auch echt gelöste Katalysatoren, bei denen derartige mechanische Änderungen ausgeschlossen sind, ändern während ihrer Betätigung zuweilen ihre Wirksamkeit. Hierfür können sehr verschiedene Gründe in Betracht kommen.

Der Katalysator kann selbst einer Umsetzung unterliegen, die mit der von ihm beeinflussten Reaktion aber an sich nichts zu tun hat. Es handelt sich deshalb trotz des Verbrauches des Katalysators um eine echte Katalyse. Solche Fälle dürften häufig da vorliegen, wo es sich um Enzymwirkungen handelt; denn die Enzyme sind größtenteils eiweißartige Stoffe, und als solche an sich der Veränderung leicht unterworfen.

Nicht minder häufig dürften dann auch die Fälle sein, in welchen während der Wirksamkeit des Katalysators Stoffe entstehen, die sich ihm gegenüber als „Gifte“ verhalten, so daß er seine Fähigkeit einstellt, wo-

durch der Anschein erweckt werden kann, als ob der Katalysator verbraucht worden wäre.

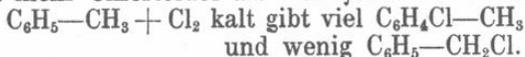
Es wird nicht immer möglich sein, die katalytisch beeinflußte Reaktion, welche an sich den Katalysator nicht ändert oder verbraucht, praktisch scharf zu trennen von etwaigen gleichzeitig verlaufenden Vorgängen, durch welche der Katalysator oder seine Wirkung verschwinden. Es erscheint aber nicht notwendig oder vorteilhaft, deshalb die oben gegebene Definition des Katalysators aufzugeben oder zu ändern,

296. Die Wärme als Katalysator. Wie oben schon kurz erwähnt wurde, wird die an sich sehr langsam verlaufende Addition von Chlor an Benzol außerordentlich beschleunigt durch intensive Belichtung, am besten mit direktem Sonnenlicht. Es sind noch mehr derartige Lichtwirkungen bekannt, doch wird man sie nicht ohne weiteres den katalytischen Vorgängen zuzählen dürfen, insofern als das Licht vermutlich wirkt, indem es verbraucht wird, und als Wärme wieder erscheint.

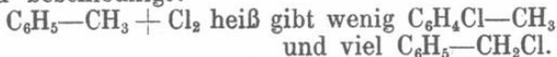
Wenn das Licht nur in gewissen Fällen reaktionsbeschleunigend wirkt, so ist das bezüglich der Wärme ganz allgemein der Fall. Wird ein System, das bei niedriger Temperatur nur langsam reagiert, durch Zufuhr von Wärme auf höhere Temperatur gebracht, so erfolgt die Reaktion schneller, ohne daß Wärme verbraucht würde. Denn wird das System nachträglich wieder auf die anfängliche niedere Temperatur gebracht, so kann die gesamte Wärmemenge, welche zur Temperaturerhöhung verbraucht wurde, wiedergewonnen werden. Die Wärme hat also, ohne verbraucht zu werden, wie ein Katalysator gewirkt. Man kann auch umgekehrt sagen, ein Katalysator wirkt wie eine Veränderung der Temperatur, wie eine Zuführung von Wärme.

Es bestehen noch weitergehende Ähnlichkeiten zwischen der Wirkung von Wärme und von Katalysatoren. Unbeschadet der früher mitgeteilten Tatsache, daß die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten der allerverschiedensten Reaktionen sehr nahe gleich sind (siehe Seite 472), wirkt doch Wärmezufuhr in besonderen Fällen auf die Geschwindigkeiten nebeneinander verlaufender Reaktionen in ganz gleicher Weise verschieden ein, wie das von stofflichen Katalysatoren bekannt ist.

Als Beispiel kann die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Benzols angeführt werden. Bei Zimmertemperatur wird ganz vorherrschend der Wasserstoff des Benzolkernes substituiert, so daß z. B. aus Toluol weit mehr Chlortoluol als Benzylchlorid entsteht:



Arbeitet man aber in der Hitze, so wird die zweite Reaktion ganz vorherrschend beschleunigt:



Analoge Fälle von Wärmewirkung sind noch zahlreich bekannt. Die Wärme ist also in diesem Sinne geradesowenig ein genereller Katalysator wie irgendein anderer.

297. Theorien der Katalyse. Es ist eine sehr reizvolle und deshalb oft in Angriff genommene Aufgabe, eine Theorie der Katalyse aufzustellen,

sie zu erklären, das heißt, sie auf uns geläufige, möglichst einfache Vorgänge zurückzuführen.

Die Katalyse ist eine Änderung der Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges. Wir denken uns, daß eine solche Geschwindigkeit gegeben ist durch das Verhältnis betreibender Kräfte zu vorhandenen Widerständen. Diese Geschwindigkeit kann deshalb verändert werden durch Veränderung der Widerstände. Die betreibenden Kräfte kann der Katalysator nicht ändern, vergrößern oder verkleinern, da sein Energieinhalt, wie wiederholt betont wurde, der gleiche bleibt; denn nach Ablauf seiner Wirksamkeit findet er sich ja noch mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften vor. Es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, daß die vorhandenen Widerstände durch den Vorgang modifiziert werden. Deshalb ist der oben schon erwähnte Vergleich eines Katalysators mit einem Schmiermittel (siehe Seite 487) ein so treffender und glücklicher.

Man wird nun weiter Vorstellungen zu entwickeln suchen, in welcher Art Katalysatoren die vorhandenen Widerstände verändern können. Schon oberflächliche Betrachtung zeigt, daß es nicht angeht, hier nach einer allgemeinen, alle Katalysen umfassenden Erklärung zu suchen. Denn von den einen Katalysatoren haben wir gesehen, daß sie in äußerster Verdünnung, in kaum oder nicht mehr analytisch nachweisbaren Spuren noch sehr starke Wirkungen ausüben, während andere von chemisch indifferenten Natur erst Bedeutung erlangen, wenn sie Lösungsmittel, Hauptbestandteil des Mediums sind, in dem sich die Reaktion abspielt.

Daß nun zunächst das Medium in ihm verlaufende Vorgänge beeinflußt, ist ohne weiteres plausibel. Denn einerseits dürften hier seine eigenen mechanischen Eigenschaften eine Rolle spielen, wobei nicht gerade der Flüssigkeitsgrad ins Gewicht zu fallen braucht⁵¹⁴; andererseits wissen wir, daß auch die Eigenschaften, die Zustände gelöster Molekeln durch die lösenden Medien verändert werden können. Es ist hierbei nur zu erinnern an den Einfluß des Lösungsmittels auf das Molekularvolumen (Seite 98), das Absorptionsspektrum (Seite 106), das optische Drehungsvermögen (Seite 109), die Ionenspaltung (Seite 135) der gelösten Stoffe. Lose Anlagerung von Molekeln des Lösungsmittels an gelöste Molekeln („Hydratbildung“ in Wasser) kann die Eigenschaften der letzteren mehr oder weniger stark verändern. Zu diesen geänderten Eigenschaften kann aber auch die Fähigkeit gehören, sich chemisch umzusetzen. Es ist deshalb einleuchtend, daß das Lösungsmittel, das Medium, einen Einfluß auf in ihm verlaufende Reaktionen ausüben kann, daß es „katalytisch wirkt“.

Man hat wohl versucht, über die Art einer derartigen Einwirkung allgemeine Vorstellungen zu entwickeln. Schon LIEBIG hat angenommen, Stoffe würden dadurch zur Reaktion geeigneter, daß sie durch aus ihrer Umgebung stammende „molekulare Schwingungen“ in einen besonderen Zustand versetzt würden. Die Katalysatoren sollten nun besonders befähigt sein, gerade diese günstigen „molekularen Schwingungen“ hervorzurufen. So sagte LIEBIG mit besonderer Beziehung zur Vergärung des Zuckers:

„Ähnlich wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler chemischer Verbindungen aufzuheben

⁵¹⁴ Reaktionsgeschwindigkeiten werden nicht dadurch geändert, daß das Lösungsmittel durch Gelatine oder Agar-Agar gelatiniert wird. S. REFORMATSKI, Z. f. physik. Ch. 7, 34 (1891); G. LEVI, Gaz. chim. ital. 30, II, 64 (1900).

fähig ist, geschieht dies durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst im Zustande eines aufgehobenen Gleichgewichtes befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, teilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit; sie hören auf, in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und ordnen sich nach ihrer besonderen Anziehung“.

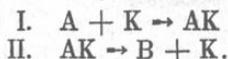
Bei oberflächlicher Betrachtung hat diese Hypothese ohne Zweifel manches Bestechende. Auch die Wärme, die höhere Temperatur, wirkt wie ein Katalysator. Ohne daß sie verbraucht würde, beschleunigt sie Reaktionen. Und nach den kinetischen Vorstellungen ist die Wärme eine Bewegung der Atome und Molekeln. Je heftiger aber diese Bewegung, um so näher liegt die Möglichkeit, vorhandene Zustände durch neue zu ersetzen. Aber schon qualitativ versagt die LIEBIGSche Vorstellung recht oft. So gehören starke Säuren in verdünnter Lösung zu den vielseitigsten und wirksamsten Katalysatoren. Nichts aber deutet darauf hin, daß in solchen Lösungen „Zustände eines aufgehobenen Gleichgewichtes“ herrschen, vielmehr haben wir allen Grund anzunehmen, daß es sich hier um Systeme in vollständigem Gleichgewicht handelt. Es ist deshalb durchaus zutreffend, wenn diese ganze Auffassung LIEBIGS mit den folgenden Worten charakterisiert wurde⁵¹⁵: „Diese Hypothese molekularer Schwingungen hat sich in der Folge einer großen Beliebtheit erfreut und dürfte noch heute die Ansicht vieler, insbesondere die der nicht-beteiligten Fachgenossen darstellen. Sie hat den besonderen Vorzug, daß sie nicht widerlegt werden kann, denn sie ist überhaupt einer Prüfung nicht zugänglich. Die wissenschaftliche Anspruchslosigkeit, welche in der Anwendung einer solchen „Theorie“ liegt, wurde um so weniger empfunden, als auch die übrige Entwicklung der Chemie nach einer Richtung stattfand, in welcher die Benutzung molekularer Hypothesen als ein vollwichtiges wissenschaftliches Hilfsmittel galt. Wenn man aber versucht, aus ihr auch nur die geringste Anleitung zu experimenteller Fragestellung und Forschung zu entnehmen oder sie zu irgendeiner Vermutung über die möglichen Gesetze der katalytischen Wirkung zu verwerthen — und dies ist doch der einzige Zweck solcher Hypothesen —, so überzeugt man sich allerdings von ihrer vollendeten Unfruchtbarkeit.“ —

298. Zwischenreaktionen bei katalytischen Vorgängen. Wenn nun einerseits schon oben erwähnte Tatsachen darauf hindeuten, daß Lösungsmittel die Eigenschaften und damit auch die Reaktionsbereitschaft in ihnen verteilter Molekeln modifizieren können, so kann ein solcher Einfluß des „Mediums“ nicht in Frage kommen, wenn der katalysierende Stoff selbst nur in äußerster Verdünnung in dem Medium verteilt ist, in welchem die beschleunigte Reaktion verläuft. Es braucht hier nur daran erinnert zu werden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfits durch Luftsauerstoff durch Kupfervitriol noch merklich beschleunigt wird, wenn die Lösung von letzterem Salze nur ein Mol in einer Milliarde Litern enthält, das sind 0,000000000063 g Cu in 1 ccm. Wo gelöste Stoffe in solcher Verdünnung noch wirksam sind, kann es sich nur um Vorgänge handeln, bei welchen die Molekeln des katalysierenden und des katalysierten Stoffes miteinander in chemische

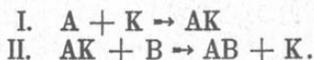
⁵¹⁵ W. OSTWALD, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 999 (1901).

Wechselwirkung treten. Doch kann es sich hier nur um Wechselwirkungen handeln, nach deren Ablauf die katalysierenden Molekeln unverändert wieder vorhanden sind, denn das ist ja gerade das Wesen der Katalyse. Es müssen aus dem katalysierten und dem katalysierenden Stoffe Zwischenprodukte entstehen, die weiterhin wieder zerfallen in das Umsetzungsprodukt des katalysierten Stoffes und in den regenerierten katalysierenden Stoff.

Es möge z. B. der Stoff A unter dem Einfluß des Katalysators K übergehen in den Stoff B. Es läßt sich dann annehmen, daß aus A und K zunächst der Stoff AK entsteht, der weiter zerfällt in $B + K$; in Formeln



Oder der Stoff A bildet mit dem Katalysator K das Zwischenprodukt AK, das seinerseits mit dem Stoffe B unter Freiwerden von K den Stoff AB liefert:



In analoger Weise lassen sich alle Vorgänge darstellen, bei welchen ein Katalysator eine Rolle spielt.

Es fragt sich nun, was diese Theorie der katalytischen Vorgänge, die Theorie der Zwischenreaktionen, leistet, wie weit sie instande ist, die Gesetze der katalytischen Wirkungen herzuleiten und die Forschung darüber in systematische Bahnen zu leiten, wie weit die bisher beobachteten Tatsachen mit ihren Forderungen in Übereinstimmung sind — denn davon hängt ja das Urteil über ihren Wert oder Unwert in erster Linie ab.

Die Idee der Zwischenreaktionen ist schon 100 Jahre alt⁵¹⁶, und in den letzten Jahren hat sie viele Anhänger gefunden.

Um ihre Berechtigung zu prüfen, ist zunächst die Frage aufzuwerfen, inwiefern die Umsetzung von Stoffen zu anderen Stoffen durch Zwischenschaltung von Umsetzungen mit dem Katalysator zu einer Beschleunigung in der Bildung des Endproduktes führen kann. Oder mit anderen Worten, inwiefern das Endziel auf einem Umwege über das Zwischenprodukt schneller erreicht werden soll als auf dem direkten, geraden Wege.

Wie schon weiter oben erwähnt, ist die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges abhängig von dem Verhältnis der betreibenden Kräfte und der entgegenstehenden Widerstände. Wenn auch unsere Kenntnisse über diese Faktoren noch sehr wenig vorgeschrittene sind, so läßt sich doch mit Sicherheit angeben, daß die den Vorgang betreibenden Kräfte ganz unabhängig davon sind, ob der Vorgang direkt oder aber über ein oder einige Zwischenprodukte verläuft; denn der Energieinhalt eines Systems ist ja unabhängig von dem Wege, auf welchem der Zustand aus dem vorhergehenden erreicht wurde. Wohl aber werden die entgegenstehenden Widerstände im allgemeinen veränderlich sein mit dem Wege, welchen die Reaktion einschlägt, und deshalb kann ein Endzustand auf einem Umwege unter Umständen sehr viel schneller erreicht werden als auf dem direkten Wege.

Ein treffliches Beispiel zur Illustration dieser Verhältnisse ist das klassische der Oxydation des Schwefeldioxydes durch Luftsauerstoff mit

⁵¹⁶ CLÉMENT und DÉSORMES, 1806.

und ohne Stickstoffoxyde. Schwefeldioxyd wird durch überschüssigen Sauerstoff auch bei erhöhter Temperatur nur äußerst langsam oxydiert, die Geschwindigkeit



ist sehr gering. Dahingegen verläuft die Oxydation des Schwefeldioxydes durch Stickstoffdioxyd



sehr schnell, und ebenso verbindet sich das so entstehende Stickstoffoxyd mit dem im Überschuß vorhandenen Sauerstoff fast momentan wieder zu Dioxyd,



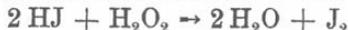
so daß das Dioxyd scheinbar unverändert erhalten bleibt, während die Oxydation des Schwefeldioxydes auf dem Umwege



sehr beschleunigt in Erscheinung tritt.

Vorstehende Formulierung ist gewissermaßen nur schematisch zu verstehen; denn die Verhältnisse in der Bleikammer, in welcher ja die Oxydation des Schwefeldioxydes durch Luftsauerstoff unter Mitwirkung von Stickstoffsauerstoffverbindungen in größtem Maßstabe seit Jahrzehnten ausgeführt wird, sind durch die gleichzeitige Gegenwart von Wasser, Schwefelsäure und den verschiedensten Stickstoffsauerstoff- und Stickstoffsauerstoffwasserstoffverbindungen so komplizierte, daß sie trotz zahlreicher diesbezüglicher Untersuchungen⁵¹⁷ noch keineswegs aufgeklärt sind. Es ist wohl sicher, daß in den Bleikammern verschiedene zu Schwefelsäure als Endprodukt führende Prozesse gleichzeitig verlaufen, und daß sogar in verschiedenen Teilen der Kammersysteme die verschiedenen Reaktionen wechselnde Bedeutung gewinnen, weil ja auch Temperatur und Reaktionsmischung stark wechseln.

Die Theorie der Reaktionsbeschleunigung durch das Auftreten von Zwischenprodukten, welche den in sie eingehenden beschleunigenden Stoff beim Zerfall zurückbilden, erfreut sich bei den Chemikern verschiedenster Richtung großer Beliebtheit. Solche Zwischenprodukte sind sehr oft angenommen worden, ohne daß jedoch der Nachweis erbracht worden wäre, daß sie überhaupt auftreten. Und in den wenigen Fällen, wo erwiesen wurde, daß die angenommenen Zwischenprodukte in der Reaktionsmischung wirklich vorhanden sind, ist meist der Nachweis unterblieben, daß es sich um wirkliche Zwischenprodukte des gedachten Reaktionsverlaufes handelt, und nicht etwa nur um bedeutungslose Nebenprodukte. Nur in dem Falle kann zugegeben werden, daß die Beschleunigung der Reaktion auf das Auftreten des gedachten Zwischenproduktes zurückzuführen ist, in welchem der Nachweis geführt wurde, daß die Einzelreaktionen des Umweges zusammengenommen in der Tat weniger Zeit gebrauchen als die direkte Reaktion. In genügend exakter Weise ist ein solcher Nachweis bisher nur für die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd unter dem beschleunigenden Einfluß von Molybdänsäure erbracht worden.⁵¹⁸ Der Vorgang



⁵¹⁷ Vgl. z. B. aus der Literatur der letzten Jahre: M. TRAUTZ, Z. f. physik. Ch. 47, 513 (1904); F. RASCHIG, Z. f. angew. Ch. 17, 1398, 1777 (1904); G. LUNGE, Z. f. angew. Ch. 17, 1659; 18, 60 (1904).

⁵¹⁸ J. BRODE, Z. f. physik. Ch. 37, 257 (1901).

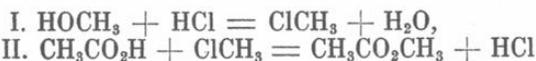
verläuft nur sehr langsam. Ist jedoch etwas Molybdänsäure zugegen, so wird diese vom Wasserstoffsperoxyd zu einer Persäure oxydiert, welche ihrerseits die Jodwasserstoffsäure oxydiert unter Rückbildung von Molybdänsäure. Die Beobachtungen lassen schließen, daß die Oxydation der Molybdänsäure durch Wasserstoffsperoxyd unmeßbar rasch verläuft, während die entstandene Persäure ihrerseits wieder den Jodwasserstoff sehr schnell oxydiert, so daß auf diesem Umwege das Jod sehr viel schneller in Freiheit gesetzt wird als auf dem direkten Wege.

Im allgemeinen muß man sehr vorsichtig sein mit der Erklärung von katalytisch beeinflussten Reaktionen durch die Annahme von Zwischenreaktionen. Ein gut untersuchtes Beispiel mag dies zeigen.

Die Vereinigung von Essigsäure und Methylalkohol zu Essigsäuremethylester,



wird sehr beschleunigt durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff in dem Reaktionsgemisch. Es lag deshalb nahe, anzunehmen, daß aus Methylalkohol und Chlorwasserstoff mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit Chlormethyl entstehe, das sich seinerseits ziemlich schnell mit Essigsäure zum Ester und zu Chlorwasserstoff umsetze, so daß der Ester auf dem Umwege



weit schneller entstehe, als auf dem oben wiedergegebenen direkten Wege. Die eingehende Prüfung⁵¹⁹ hat aber gezeigt, daß diese Deutung der Tatsachen ganz unzulässig ist; denn einerseits vereinigen sich Methylalkohol und Chlorwasserstoff nur sehr langsam zu Chlormethyl — der Säuretiter bleibt sehr lange praktisch unverändert —, andererseits wirkt ein Zusatz von fertigem Chlormethyl zu der Mischung von Essigsäure und Methylalkohol nicht so beschleunigend wie Salzsäure, es kann also auch nicht als schnell zerfallendes Zwischenprodukt gedacht werden. Die gedachte Zwischenreaktion darf deshalb nicht als Erklärung für die beobachtete Beschleunigung der Reaktion durch Chlorwasserstoff angenommen werden, so einfach und plausibel sich diese Annahme auf dem Papier auch ausnimmt. Nur in den Fällen darf eine Katalyse als durch eine Zwischenreaktion erklärt angesehen werden, wo durch Messung nachgewiesen ist, daß die die Zwischenreaktion zusammensetzenden Einzelreaktionen zusammengenommen in der Tat in kürzerer Zeit verlaufen als die direkte Reaktion. Es wird allerdings sehr häufig nicht möglich sein, diese Forderung zu erfüllen. Denn wenn die Reaktion über ein Zwischenprodukt schneller zum Ziele führen soll als die direkte Reaktion, so muß sich entweder das Zwischenprodukt besonders schnell bilden oder es muß besonders schnell wieder zerfallen, oder es kann auch beides zugleich der Fall sein. Wenn aber das Zwischenprodukt sehr schnell zerfällt, also sehr unbeständig ist, so wird es auch nicht gelingen, dasselbe zu isolieren, um messende Versuche mit ihm anzustellen. Ja, es wird sehr oft nicht gelingen, das sehr unbeständige Zwischenprodukt auch nur qualitativ zu charakterisieren und so den Nachweis seiner Existenz zu führen. Nichtsdestoweniger kann die Wahrscheinlichkeit sehr groß sein, daß es existiert und bei der fraglichen Reaktion eine wichtige

⁵¹⁹ J. TAFEL, Z. f. physik. Ch. 19, 592 (1896).

Rolle spielt. So ist es z. B. sehr wahrscheinlich gemacht⁵²⁰, daß bei der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd mit Silbersperoxyd die Silberpersäure $H_4Ag_2O_6$ entsteht, die aber so schnell in Wasser, Silbersperoxyd und Sauerstoff zerfällt, daß ihr Nachweis nicht gelingt, also auch nicht der Beweis, daß die Reaktion tatsächlich den Weg über diese Säure nimmt.

Besonders erwähnt werden mögen noch die Fälle, in welchen Lösungsmittel — oder genauer Lösungen — als Katalysatoren die Umwandlung von Stoffen beschleunigen, indem hier als Zwischenreaktion die Auflösung erfolgt. So ist es ein in der organischen Chemie oft angewandter Kunstgriff, bis zur praktischen Beständigkeit unterkühlte Schmelzen durch Zusatz von etwas Lösungsmittel zum Kristallisieren zu bringen. Die direkte Umwandlung

unterkühlte Schmelze \rightarrow Kristall

erfolgt hier offenkundig und leicht verständlich sehr viel langsamer als die Umwandlung auf dem Umwege

unterkühlte Schmelze \rightarrow Lösung \rightarrow Kristall.

Da die Lösung nach Ablauf des Vorganges unverändert vorliegt, handelt es sich um eine echte Katalyse.

Ebenso wie die Umwandlung „unterkühlte Schmelze \rightarrow Kristall“ kann auch die polymorphe Umwandlung „Kristall A \rightarrow Kristall B“ mit Vorteil durch Zusatz von Lösung beschleunigt werden. Als treibende Kraft für die Umwandlung erscheint hier die Tatsache, daß die unterkühlte Schmelze löslicher ist als der Kristall (siehe Seite 375), resp. daß sich die unbeständige Form A leichter löst als die beständige Form B (Seite 373).

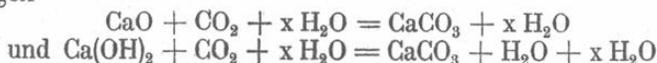
Lösungen können jedoch auch als Katalysatoren dienen, wenn es sich nicht nur um physikalische Auflösung, ohne Änderung der Molekelarten, sondern auch, wenn es sich um chemische Auflösung handelt. So kann z. B. die sonst so träge Umwandlung von weißem Zinn in graues Zinn unterhalb 20° (siehe Seite 213) außerordentlich beschleunigt werden dadurch⁵²¹, daß man etwas Lösung von Zinnchlorür zugibt. Hier treten Zinnionen als Zwischenprodukt auf, und die Umwandlung verläuft auf dem Umwege

Zinn weiß \rightarrow Sn⁺⁺ \rightarrow Zinn grau

sehr viel rascher als die direkte Umwandlung. Das weiße Zinn ist unterhalb 20° löslicher als das graue.

Ein anderes, wohl hierher gehörendes Beispiel ist die Beschleunigung der Aufnahme von Kohlendioxyd durch Calciumoxyd, resp. Calciumhydroxyd durch Wasser — ein Vorgang, der bekanntlich von größter technischer Bedeutung ist.

Weder Calciumoxyd, CaO, noch Calciumhydroxyd, Ca(OH)₂, nehmen in ganz trockenem Zustande bei Zimmertemperatur trocknes Kohlendioxydgas mit nachweisbarer Geschwindigkeit auf. Setzt man aber ein wenig Wasser zu, so erfolgt die Vereinigung schnell. Wie die Umsetzungs-gleichungen



zeigen, kommt die zugegebene Wassermenge $x \text{H}_2\text{O}$ nach Ablauf des Vor-

⁵²⁰ J. H. KASTLE u. A. S. LOEVENHART, Americ. Chem. Journ. 29, 563 (1903).

⁵²¹ E. COHEN, Z. f. physik. Ch. 30, 601 (1899); 33, 57 (1900).

ganges quantitativ wieder zum Vorschein, so daß es sich in diesem Sinne um einen typisch katalytischen Vorgang handelt. Es steht wohl nichts im Wege, hier als Zwischenreaktionen die Bildung von Lösungen von Calciumhydroxyd und Kohlensäure anzunehmen, deren Ionen Ca^{++} und CO_3^{--} unter Rückbildung des Wassers das Karbonat erzeugen.

Am günstigsten wirkt ein kleiner Wasserzusatz (etwa 1%). Die Behinderung durch eine größere Wassermenge ist wohl eine rein mechanische, indem das überschüssige Wasser die Diffusion der Kohlensäure zum Hydroxyd erschwert.

299. Weitere Theorien der katalytischen Vorgänge. Die Annahme, die katalytische Beschleunigung chemischer Vorgänge beruhe darauf, daß der Katalysator die Möglichkeit gewähre, schneller zum Ziele führende, gangbarere Wege einzuschlagen, ist sichtlich eine sehr glückliche und in vielen Fällen zulässige. Sie bietet unter anderem auch Grundlagen für bestimmte Vorstellungen über die Konzentration des Katalysators und den Grad seiner Wirksamkeit, und sie liefert gleichzeitig oft die Erklärung dafür, daß Vorgänge als Reaktionen anderer Ordnung verlaufen, als ursprünglich anzunehmen war. Hierauf ist an späterer Stelle noch zurückzukommen.

Wenn der Katalysator nach Art anderer Molekelarten mit dem zu katalysierenden Stoffe unter Bildung von Zwischenprodukten reagiert, so muß man hinsichtlich seiner Konzentrationswirkung zu denselben Gesetzmäßigkeiten gelangen, wie sie in der sonstigen Reaktionskinetik aufgefunden worden sind. Diese Forderung ist in vielen Fällen erfüllt worden. Es hat sich z. B. ergeben, daß die Wirkung verschiedener Säuren auf Zucker oder auf Ester in wässriger Lösung der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist.⁵²² Analog ist in weitestem Umfange nachgewiesen worden⁵²³, daß die Konzentration der Hydroxyionen und ihre katalysierende Wirkung streng parallel laufen. Deshalb kann umgekehrt mit bestem Erfolge aus dem katalytischen Effekt auf die Konzentration der katalysierenden Molekelart geschlossen werden⁵²⁴, oft der einzige Weg zur Lösung schwieriger analytischer Aufgaben.

Trotz der augenfälligen Brauchbarkeit der Theorie von den katalytischen Zwischenreaktionen ist doch sicher, daß diese Theorie nicht ausreicht, alle die Katalysen zu erklären, bei welchen Änderung des Mediums wegen der verschwindend kleinen Konzentration des Katalysators als Grund der Beschleunigung nicht wohl angenommen werden kann. In letzterer Hinsicht bedürfen jedoch die kolloïdal gelösten Katalysatoren ganz besonderer Beachtung. Denn wenn in den kolloïdalen Lösungen von Platin⁵²⁵ und anderen Metallen, welche sehr starke katalytische Wirkungen ausüben, die Gesamtkonzentration der Metalle auch minimal ist, so daß von einer Änderung des Gesamtmediums nicht wohl gesprochen werden kann, so sind diese Lösungen doch, wie früher gezeigt wurde (siehe Seite 294), inhomogen, mehrphasig, und die metallischen Phasen

⁵²² W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Ch. (2) 28, 459; 29, 385; G. BREDIG und W. FRAENKEL, Z. f. Elektroch. 11, 525 (1905).

⁵²³ K. KOELICHEN, Z. f. physik. Ch. 33, 129 (1900).

⁵²⁴ F. W. KÜSTER und E. HEBERLEIN, Z. f. anorgan. Ch. 43, 66 (1905); G. BREDIG und W. FRAENKEL, Z. f. Elektroch. 11, 525 (1905).

⁵²⁵ Z. B. G. BREDIG und MÜLLER v. BERNECK, Z. f. physik. Ch. 31, 258 (1899).

stellen unendlich zahlreiche Reaktionsräume mit einem anderen, wirk-sameren Medium dar, in welchem sich die fraglichen Vorgänge be-schleunigt abspielen können.

Aber es bleibt ein großer Bruchteil katalytisch beeinflusster Vorgänge übrig, bei welchen nach dem heutigen Stande der Kenntnisse weder Zwischenreaktionen noch Wirkung des Mediums eine Rolle zu spielen scheinen. Für viele dieser Vorgänge hat man mehr oder minder gut gestützte besondere Annahmen gemacht, von denen hier einige erwähnt werden mögen.

Sehr umfassend und deshalb besonderer Beachtung wert ist die An-nahme, daß alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen seien, daß deshalb die Geschwindigkeit aller Reaktionen in erster Linie von der Konzentration der reaktionsfähigen Ionen ab-hänge.⁵²⁶ Plausibel würde dadurch zunächst der Einfluß des Mediums, denn wir wissen (siehe Seite 136), daß das Medium, seine Dielektrizitäts-konstante, in erster Linie von Einfluß ist auf den Grad der Ionenspaltung. Aber auch die Wirkung der Katalysatoren geringer Konzentration wird verständlich, wenn sie ihrer chemischen Natur nach befähigt erscheinen, die für den Verlauf der Reaktion ausschlaggebende Ionenspaltung des ka-talysierten Stoffes zu beeinflussen. Es mag dies an dem Beispiele des Rohrzuckers näher erläutert werden.

Der Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist eine Verbindung, in deren Molekel wir eine Anzahl von Hydroxylgruppen annehmen. Es ist deshalb anzunehmen, daß diese Hydroxylverbindung in wässriger Lösung gerade so Hy-droxylionen abspaltet, wie es von den Hydroxylverbindungen der an-organischen Chemie bekannt ist. Bei dem Zucker bleibt allerdings diese Spaltung, welche durch die Gleichung



wiedergegeben wird, so geringfügig, daß die Hydroxylionen OH' infolge ihrer äußerst kleinen Konzentration sich dem Nachweis entziehen: die Zuckerlösung reagiert nicht alkalisch.

Wenn man nun annimmt, daß bei der Inversion des Rohrzuckers gerade die, wenn auch in minimaler Konzentration, vorhandenen Kationen $C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot}$ beteiligt sind, so müssen alle die Einflüsse die Inversion be-schleunigen, welche die Konzentration eben dieser Kationen vergrößern. Wie in einem späteren, über die Gleichgewichte in Lösungen von Elek-trolyten handelnden Kapitel dargelegt werden wird, muß aber die Kon-zentration der Zuckerkationen $C_{12}H_{21}O_{10}^{\cdot}$ proportional sein der Konzentra-tion der Wasserstoffionen H^+ in der Lösung: die Theorie hat also die quantitative Leistung aufzuweisen, daß sie zu dem lange bekannten Ge-setz der Proportionalität der Inversionsgeschwindigkeit und der Wasser-stoffionenkonzentration hinführt.

Es scheint, daß durch analoge Beeinflussungen der Konzentration der reaktionsfähigen Ionen auch andere Katalysen befriedigende Auf-klärung, auch nach der quantitativen Seite hin, finden werden, doch fehlt es zurzeit noch an experimentellen Grundlagen. Der Umstand, daß von Salzen gerade die des Kupfers, Eisen und Aluminiums befähigt er-scheinen, katalytisch zu wirken, hängt wohl damit zusammen, daß gerade diese Metalle vor allen befähigt sind, in Komplexe einzutreten und da-durch die Konzentration reaktionsfähiger Ionenarten zu beeinflussen.

⁵²⁶ H. EULER, Z. f. physik. Chem. 36, 641 (1902); 47, 353 (1904).

Trotz derartiger, Hoffnung erweckender Ansätze zur Theorie der Katalysen sind doch die gesicherten⁵²⁷ Erkenntnisse in diesem so interessanten Teile des Lehrgebäudes der allgemeinen Chemie noch ganz außerordentlich lückenhafte. Viele Tatsachen sind noch durch keine Theorie zu deuten, so die bereits erwähnte Beobachtung, daß die gemeinsame Wirkung zweier Katalysatoren viel größer sein kann als die Summe der Einzelwirkungen.

300. Einfluß des Baues der Molekeln auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Vergleicht man die Geschwindigkeiten miteinander, mit welchen Stoffe analogen Baues der Molekeln die gleiche chemische Reaktion unter gleichen Bedingungen eingehen, so findet man sehr große, aber gesetzmäßige Veränderlichkeit der Zahlen.

Als Beleg mögen zunächst die Zahlen angeführt werden, welche für die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Alkoholen und Essigsäureanhydrid in Benzollösung bei 100° erhalten wurden.⁵²⁸ Zum bequemeren Vergleich ist die größte Geschwindigkeitskonstante, die des Methylalkohols, gleich 100 gesetzt worden:

Gesättigte primäre Alkohole.

Methylalkohol	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}$	100
Äthylalkohol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	47,9
Propylalkohol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	45,6
Norm. Butylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	44,1
Iso-Butylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	38,1
Norm. Heptylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{OH}$	37,3
Norm. Oktylalkohol	$(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	35,8
Norm. Tetradecylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2-\text{OH}$	27,6
Norm. Hexadecylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{OH}$	25,5
Norm. Oktodecylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{OH}$	23,2
Myricylalkohol	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2-\text{OH}$	16,5

Ungesättigte primäre Alkohole.

Allylalkohol	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	27,2
α -Methylallylalkohol	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$	25,3
Benzylalkohol	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	26,6

Sekundäre Alkohole.

Dimethylkarbinol	$(\text{CH}_3)_2 = \text{CH}-\text{OH}$	14,1
Methyläthylkarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) = \text{CH}-\text{OH}$	11,6
Methylhexylkarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{13}) = \text{CH}-\text{OH}$	8,7
Methylallylkarbinol	$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5) = \text{CH}-\text{OH}$	6,1.

Tertiärer Alkohol.

Trimethylkarbinol	$(\text{CH}_3)_3 = \text{C}-\text{OH}$	0,8.
-------------------	--	------

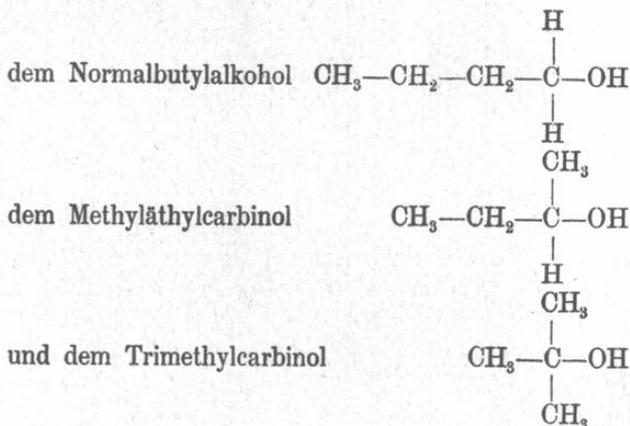
Durchmustert man diese Reihe, so fällt bei den primären gesättigten Alkoholen sofort auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ganz regelmäßig

⁵²⁷ Vgl. R. WEGSCHEIDER, Z. f. physik. Ch. 41, 62 (1902).

⁵²⁸ N. MENSCHUTKIN, Z. f. physik. Ch. 1, 622 (1887).

mit dem Steigen des Molekulargewichtes abnimmt, so regelmäßig, daß sich die Geschwindigkeitszahlen mit ziemlicher Annäherung aus dem Mole berechnen lassen⁵²⁹, wobei allerdings der Methylalkohol und der Isobutylalkohol (mit verzweigter Kohlenstoffkette) außer Betracht bleiben müssen.

Die Annahme, daß die Molekulargröße allein oder auch nur in erster Linie bestimmend sei für die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit, stellt sich aber sofort als unzulässig heraus, wenn man alle oben stehenden Zahlen berücksichtigt. Schon in der ersten Reihe zeigen der Normal- und der Isobutylalkohol recht verschiedene Geschwindigkeiten, bei den drei Alkoholen $C_4H_{10}O$ aber



verhalten sich die Geschwindigkeiten trotz der identischen Molekulargewichte wie 44,1:11,6:0,8. Ganz analog zeigen auch die anderen sekundären Alkohole sehr viel kleinere Esterifizierungsgeschwindigkeiten als die dazu gehörenden primären Alkohole. Aus diesem und noch sehr umfangreichem weiteren Material, das hier nicht aufgeführt werden kann⁵³⁰, ergibt sich nun die ganz allgemeine Gesetzmäßigkeit, daß die Geschwindigkeit, mit welcher ein Atom oder eine Atomgruppe (hier, bei der Esterifizierung, die Hydroxylgruppe) analoger Verbindungen reagiert, um so kleiner wird, je größer die das Atom oder die Atomgruppe tragende Molekel ist, oder je mehr sich andere Atome oder Atomgruppen in nächster Nähe des reagierenden Teiles der Molekel anhäufen.

Es liegt nahe, nach einer plausibeln Vorstellung über den Grund der ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit zu suchen. Eine Kombination der kinetischen Vorstellungen mit den Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome im Raume liefert sofort eine Hypothese, die nicht nur das Bekannte verständlich erscheinen läßt, die sich vielmehr auch als treffliche Arbeitshypothese bewährt hat, indem sie zahlreiche Untersuchungen anregte, welche die Forderungen der aus der Hypothese hervorgegangenen Theorie bestätigten.

⁵²⁹ J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen III, 124 (1900).

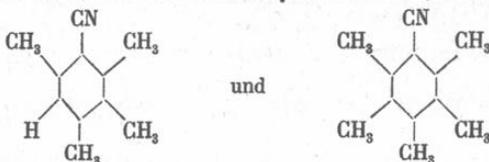
⁵³⁰ Eine sehr schöne und (bis 1899) vollständige Zusammenstellung des Materials gibt M. SCHOLTZ, „Der Einfluß der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen“ (Stuttgart, Ferdinand Enke, 1899).

Nach den kinetischen Vorstellungen (siehe Seite 458) kann eine Reaktion zwischen Molekeln zustande kommen, wenn diese Molekeln in ihren Zickzackbahnen nicht nur zusammentreffen, sondern wenn sie in geeigneter Stellung zusammentreffen, wenn sie sich an geeigneten Stellen miteinander berühren. In unserem Falle wäre also Voraussetzung, daß das Hydroxyl des Alkohols von der Anhydridmolekel getroffen werde.

Berücksichtigt man zunächst nur die normalen primären Alkohole, so erscheint das Hydroxyl im allgemeinen gegen Stöße von außen her um so mehr geschützt, je massiger das Alkyl ist, an welchem es haftet. Obige Zahlen sind mit diesem Schluß in Übereinstimmung.

Betrachtet man dann weiter die räumlich zu denkenden, oben wiedergegebenen Formeln des primären, des sekundären und des tertiären Butylalkohols, so erscheint das Hydroxyl gegen Stöße von außen her um so mehr geschützt, je mehr Wasserstoffatome an dem das Hydroxyl tragenden Kohlenstoff durch Alkylgruppen ersetzt sind. Und der Schutz wird noch verstärkt werden, je größer, je massiger und ausgedehnter diese Alkylgruppen werden. Die vorliegenden, zum Teil oben mitgeteilten Messungsergebnisse bestätigen diesen Schluß durchaus.

Die Wahrscheinlichkeit des für die Reaktion günstigen Stoßes erscheint nach dieser Vorstellung behindert durch den räumlichen Aufbau der reagierenden Molekel, die Reaktion erscheint „sterisch behindert“. Besonders bei Benzolderivaten sind zahlreiche Fälle bekannt, in welchen sonst schnell verlaufende Reaktionen sehr langsam oder praktisch gar nicht verlaufen, wenn Atomgruppen (oder Atome) in die Nachbarschaft der sonst reaktionsfähigen Gruppen treten. Während die Cyangruppe des Benzonnitrils C_6H_5-CN schnell verseifbar ist, konnten aus Tetramethylbenzonnitril und aus Pentamethylbenzonnitril,



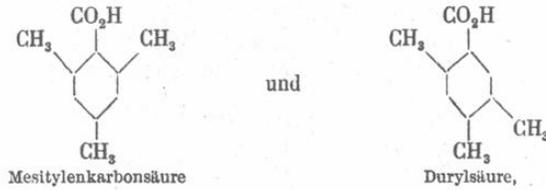
auch durch anhaltendes Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° die Säureamide nicht erhalten werden.⁵³¹

Wenn dies wohl auch die ersten Beobachtungen über ein derartiges Ausbleiben sonst glatt verlaufender Reaktionen waren, so wurden sie doch noch nicht in dem gedachten Sinne gedeutet. Dies geschah erst, nachdem sich noch bei drei anderen diorthoalkylierten Benzonnitrilen die Unverseifbarkeit herausgestellt hatte.⁵³² In der Folgezeit wurde dann noch eine sehr große Zahl von Tatsachen bekannt, welche der Auffassung von der räumlichen Behinderung von Reaktionen neue Stützen gewährten. Einige besonders charakteristische und lehrreiche Fälle mögen hier noch angeführt werden.

⁵³¹ A. W. v. HOFMANN, Ber. 17, 1905 (1884) und 18, 1825 ((1885)).

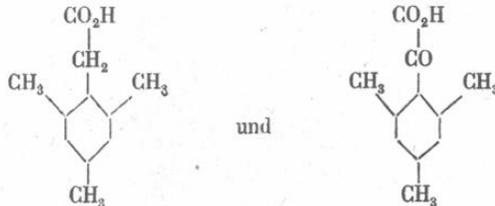
⁵³² F. W. KÜSTER und A. STALLBERG, Ann. d. Chem. 278, 207; Dissertation von A. STALLBERG, Marburg a. L. 1893. In den Lehrbüchern der Chemie findet sich meist die Angabe, daß VICTOR MEYER zuerst die behandelte Reaktionsbehinderung als eine räumliche erklärt habe. Dies ist unzutreffend, da VICTOR MEYER erst ein Jahr nach den genannten Autoren dieselbe Ansicht aussprach (Ber. 27, 1586 [1894]). Auch hat er dem einen derselben (F. W. K.) gegenüber ausdrücklich ausgesprochen, daß er erst durch dessen Deutung der Sachlage zu derselben Auffassung gelangt sei (vgl. auch V. MEYER, Ber. 27, 512 [1894]).

Von den Trimethylbenzoësäuren⁵³³ ist die Mesitylenkarbonsäure unter gewissen Bedingungen nicht esterifizierbar (genauer gesagt: nur äußerst langsam), wohl aber die Durylsäure. Betrachtet man die Formeln



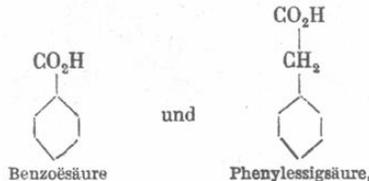
so erkennt man, daß im Sinne der räumlichen Behinderung die anzugreifende Carboxylgruppe bei der Mesitylenkarbonsäure zwischen den beiden Alkylen weit mehr geschützt ist als bei der Durylsäure, bei welcher die eine Orthostellung zum Carboxyl nicht besetzt ist.

Wie zu erwarten ist, hört nun aber die Schutzwirkung der beiden orthoständigen Alkyle auf das Carboxyl sofort auf, wenn sich dieses durch Zwischenlagerung einer Atomgruppe weiter von dem Benzolkern entfernt. Und so finden wir denn z. B. die Mesitylessigsäure und die Mesitylgyoxylsäure



wieder leicht esterifizierbar.

Schon bei den analogen nicht substituierten Säuren, der Benzoësäure und der Phenyllessigsäure

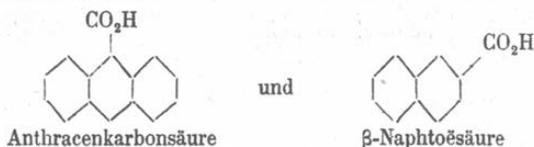


zeigt sich, daß das räumliche Fortrücken der zu esterifizierenden Carboxylgruppe von dem massigen aromatischen Komplex die Esterifizierungsgeschwindigkeit ganz außerordentlich steigert; denn wenn beide Säuren in methylalkoholischer Lösung, versetzt mit 3 % Chlorwasserstoff, fünf Minuten lang bei 0° stehen, so ist die Benzoësäure nur spurenweise verestert, die Phenyllessigsäure aber schon zu 50 %.

Weiterhin ist es verständlich, daß die Anthracenkarbonsäure gerade-sowenig — oder richtiger gesagt: nur unmerklich langsam — esterifizierbar ist wie die oben schon besprochene Mesitylenkarbonsäure, während die β -Naphthoësäure sich etwa ebenso esterifiziert wie die Benzoësäure.

⁵³³ V. MEYER, Ber. 27, 510, 1580, 3146 (1894); 28, 182, 1254 2773, 3197 (1895); 29, 1397 (1896).

Aus den Strukturformeln



lassen sich diese Verhältnisse ohne weiteres herleiten.

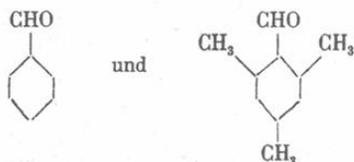
Die Ester der nur langsam esterifizierbaren Säuren zeigen sich auch nur langsam verseifbar. Die Theorie der räumlichen Behinderung der Reaktionen ließ diese Verhältnisse vorhersehen; denn die Gruppen, welche die Karboxylgruppe vor der Esterifizierung schützten, müssen dann auch die Estergruppe vor der Verseifung schützen. Wären aber die betreffenden Säuren nur deshalb so schwierig esterifizierbar, weil aus anderen Gründen ihre Ester sehr unbeständig wären, so wäre auch ein schneller Zerfall der Ester bei der Verseifung zu erwarten, was jedoch nicht der Fall ist. —

Die vorstehend mitgeteilten Tatsachen, die durch eine einfache und naheliegende Vorstellung über räumliche Verhältnisse ebenso elegant und befriedigend erklärt werden wie zahlreiche andere Beziehungen in der Chemie des Kohlenstoffes, könnten noch durch sehr zahlreiche andere Beispiele ergänzt werden. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß die Theorie dieser Erscheinungen geradesowenig abgeschlossen ist wie andere, daß es vor allen Dingen noch nicht gelingt, den Einfluß der Raumerfüllung auf den Verlauf der Reaktionen von zahlreichen anderen Einflüssen genügend zu trennen, wodurch mancherlei hierher gehörende Beobachtungen noch nicht befriedigend deutbar erscheinen.

So ist die Geschwindigkeit, mit welcher sich Benzaldehyd und Methylalkohol zu Benzdimethylacetal verbinden,

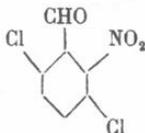


etwa doppelt so groß⁵³⁴ als die Geschwindigkeit, mit welcher der symmetrische Trimethylbenzaldehyd die analoge Reaktion eingeht. Im Sinne der räumlichen Behinderung ist diese Tatsache verständlich, wie sich ohne weiteres aus dem Anblick der Formeln



ergibt.

Man könnte nun erwarten, daß bei dem 2-Nitro-3,6-Dichlor-Benzaldehyd



die Acetalbildung ebenfalls langsamer von statten gehen würde als bei dem Benzaldehyd selbst. Aber hier spielen noch andere Einflüsse eine

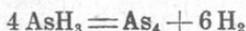
⁵³⁴ E. FISCHER und G. GIEBE, Ber. 31, 548 (1898).

Rolle und es ist zu bedenken, daß viele Reaktionen, durch Einführung „negativer“ Atome oder Gruppen, wie Chlor und die Nitrogruppe, ganz außerordentlich begünstigt, beschleunigt werden, wobei nur an die Jonspaltung der schwachen Säuren und ihrer Halogensubstitutionsprodukte erinnert zu werden braucht. Deshalb wird sich im vorliegenden Falle der verzögernden Wirkung der räumlichen Behinderung die beschleunigende Wirkung der negativen Substituenten superponieren, und es ist dann nur eine Frage des jedesmaligen Betrages der entgegenstehenden Einflüsse, ob als Resultat eine Verzögerung oder eine Beschleunigung in Erscheinung tritt. Derartige Schwierigkeiten⁵³⁵, die an Zahl weit zurücktreten gegen die große Zahl der die entwickelte Auffassung stützenden Tatsachen, treten zunächst der Durchführung jeder noch jungen Hypothese entgegen — glücklicherweise, denn sie geben nur willkommenen Anlaß zu weiterem Ausbau. Es wäre deshalb ungerechtfertigt, ohne weiteres wegen einiger derartiger Schwierigkeiten die ganze Vorstellung aufzugeben, nachdem dieselbe ihr Bürgerrecht erworben hat durch die nicht zu bestreitende Tatsache, daß sie gestattete, eine große Anzahl von weit auseinanderliegenden Erscheinungen unter einheitlichem Gesichtspunkte zusammenzufassen und daß sie zu zahlreichen, die vorausgesehenen Resultate ergebenden Experimentaluntersuchungen den Anstoß gab.

301. Die Ordnung der Reaktionen und die Reaktionsgleichungen.

Wir haben weiter oben die verschiedenen Reaktionen nach den Gesetzen ihres zeitlichen Verlaufes in Ordnungen eingeteilt mit dem Hinweise, daß für die Ordnung einer Reaktion die Anzahl von Molekeln veränderlicher Konzentration ausschlaggebend sei, welche zum Zustandekommen der fraglichen Reaktion in einem Punkte zusammentreffen müssen.

Aber schon die erste, von uns eingehend besprochene Reaktion, der Zerfall des Arsenwasserstoffes, bereitet uns hier gewisse Schwierigkeiten; denn einerseits ist die Reaktion ohne Zweifel als eine solche erster Ordnung erkannt worden (siehe Seite 452), und andererseits müssen wir dieselbe, da als ihre Produkte Arsendampf (As_4) und Wasserstoffgas (H_2) auftreten, durch die Gleichung



wiedergeben.

Nach dieser Gleichung erscheint aber das Zusammentreffen von vier Arsenwasserstoffmolekeln zum Zustandekommen der Reaktion erforderlich, so daß letztere eine solche vierter Ordnung sein müßte — eine Forderung, die mit den allein ausschlaggebenden Messungen schlechterdings unvereinbar ist.

Für diesen Widerspruch gibt es nur zwei Lösungen: entweder ist die kinetische Vorstellung unzulässig, da sie zu einer mit den Tatsachen widersprechenden Forderung führt, oder die obige Reaktionsgleichung, auf welche die kinetische Hypothese angewandt wurde, ist nicht richtig, das heißt, sie entspricht nicht dem wirklich gemessenen Vorgange.

Wir können uns ja den Reaktionsverlauf noch ganz anders vorstellen. Wir können z. B. annehmen, daß jede Molekel Arsenwasserstoff

⁵³⁵ H. GOLDSCHMIDT, Z. f. Elektroch. 10, 581 (1904).

für sich in die sie zusammensetzenden Atome zerfällt:



Eine solche Vorstellung ist keineswegs absurd, denn wie wir in einem späteren Kapitel sehen werden, sind sehr viele Tatsachen bekannt, die nur so gedeutet werden können, daß bei hohen Temperaturen elementare wie zusammengesetzte Molekeln in Atome zerfallen, und von den Dämpfen der Metalle mußten wir ebenfalls annehmen (siehe Seite 254), daß sie aus einzelnen Atomen bestehen.

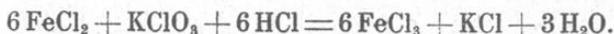
Die durch den Zerfall des Arsenwasserstoffes entstandenen Atome von Arsen und Wasserstoff können sich dann ganz unabhängig von der ersten Reaktion zu den Molekeln As_4 und H_2 vereinigen. Es ist als ganz sicher anzunehmen, daß diese Vereinigung der freien Atome As und H zu den Molekeln As_4 und H_2 ganz außerordentlich schnell erfolgen wird, unvergleichlich viel schneller als der Zerfall der Molekeln AsH_3 . Dann kann aber auch nur dieser selbständige Zerfall der Molekeln des Arsenwasserstoffes für den zeitlichen Verlauf der Reaktion maßgebend sein; es wird somit verständlich, daß der ganze Vorgang als Reaktion erster Ordnung erscheint.

So ungezwungen diese Erklärung den Tatsachen gerecht wird, so könnte es doch auffällig erscheinen, daß in der großen Mehrzahl der Fälle, in welchen Messungen ausgeführt wurden, die Reaktionen sich von niedriger Ordnung erwiesen, als es die üblichen Reaktionsgleichungen erwarten ließen. Man könnte deshalb überhaupt an einem wirklichen Zusammenhange zwischen der in der Formelgleichung auftretenden Molekelzahl und der Ordnung der Reaktion zweifeln.

Zunächst ist nun aber hierbei im Auge zu behalten, daß die Widersprüche stets in derselben Richtung liegen; denn wenn ein Widerspruch zwischen der Molekelzahl und der Ordnung der Reaktion vorhanden ist, so findet man stets letztere niedriger, oft sehr viel niedriger, als zu erwarten war. Die Reaktion scheint stets vereinfacht, oft in ganz außerordentlichem Grade. Als Beispiel hierfür kann die gut untersuchte Oxydation von Eisenchlorür durch Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung angeführt werden.⁵³⁶ In Hinblick auf die Reaktionsprodukte muß die Umsetzungsgleichung folgendermaßen formuliert werden:



woraus eine Reaktion dreizehnter Ordnung abzulesen ist. Auch die Formulierung mit Hilfe der nichtionisierten Stoffe ergibt das gleiche Resultat



Tatsächlich aber erwies sich die Reaktion nur als eine solche dritter Ordnung.

Wenn nun die zahlreichen derartigen Widersprüche der sonst so vielseitig und gut bewährten kinetischen Hypothese ernste Schwierigkeiten zu bereiten scheinen, so zeigt doch gerade wieder diese Hypothese selbst den Weg zum Verständnis der Tatsachen. Die schon weiter oben angeestellten kinetischen Betrachtungen zeigen ja ohne weiteres, daß ein günstiges Zusammentreffen einer größeren Zahl von verschiedenen Molekeln, wie es für Reaktionen hoher Ordnung erforderlich erscheint, nur

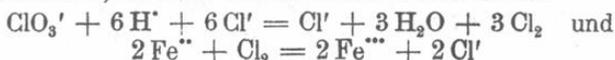
⁵³⁶ J. J. Hood, Phil. Mag. (5) 6, 371; 8, 121 (1878); 20, 323 (1885); A. A. Noyes und R. S. Wason, Z. f. physik. Ch. 22, 210 (1897).

ganz außerordentlich selten zu erwarten wäre. Müßten in der Tat bei der Oxydation des Ferrosalzes durch Chlorat inmitten einer sehr großen Überzahl von Wassermolekeln sechs Ferroionen Fe^{2+} und sechs Wasserstoffionen H^+ mit einem Chloration ClO_3' zusammentreffen, und noch dazu in einer ganz bestimmten, günstigen Weise, so würde der ganze Vorgang wohl keine nachweisbare Geschwindigkeit besitzen, also praktisch nicht stattfinden.

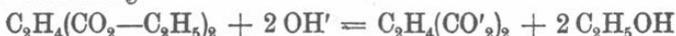
Nun sind aber zwischen den fraglichen Stoffen noch zahlreiche andere Reaktionen denkbar, wenn deren Produkte auch nicht beständige und deshalb unbekannt, sich sofort weiter umsetzende Stoffe sind. Die Reaktionen, welche zu diesen Zwischenprodukten führen, und welche sie wieder vernichten, können aber von niedriger Ordnung, und schon deshalb schneller verlaufend, sein als die Reaktionen, welche unsere nur die Anfangs- und Endprodukte berücksichtigenden Gleichungen annehmen. Deshalb werden sich die Vorgänge im allgemeinen meist von niederer Ordnung zeigen, als man zunächst anzunehmen geneigt ist. Die Natur wird, wenn man sich so ausdrücken darf, gewissermaßen jeden möglichen Ausweg benutzen, um die so außerordentlich komplizierte hochmolekulare Reaktion zu umgehen.

Treten bei der Umwandlung der Ausgangsstoffe zu den Endprodukten mehrere Zwischenreaktionen auf, von welchen eine im Vergleich zu den anderen langsam verläuft, so wird diese die Ordnung der Reaktion bestimmen. Verlaufen aber mehrere dieser Folgereaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit, so kann der ganze zeitliche Verlauf dadurch so kompliziert werden, daß überhaupt nicht eine bestimmte Ordnung der Gesamtreaktion klar zutage tritt.

Es wird selten möglich sein, Gesamtreaktionen so zu zerlegen, daß die Einzelreaktionen gemessen werden können, und daß dadurch die niedere Ordnung der Gesamtreaktion ihre Erklärung fände. Bestimmte Annahmen über Zwischenreaktionen können Anregung geben, Versuche in bestimmter Richtung auszuführen. Um zu verstehen, daß die Reaktion zwischen Ferrosalz, Chlorat und Salzsäure als solche dritter Ordnung erscheint, könnte z. B. angenommen werden, daß Chlorat und Salzsäure verhältnismäßig sehr schnell Chlor bilden, dieses oxydiere dann meßbar langsam die Ferroionen, so daß von den beiden Reaktionen



nur die letztere gemessen wird; diese ist aber eine Reaktion dritter Ordnung. Derartige Annahmen erhalten jedoch erst dadurch einen gewissen Wert, daß ihre Zulässigkeit durch Messungen erwiesen ist. In einigen Fällen ist das bereits gelungen. So z. B. bei der Verseifung mehrbasischer Säuren.⁵³⁷ Die Verseifung des Bernsteinsäureäthylesters könnte nach der Gleichung



als Reaktion dritter Ordnung verlaufen, oder aber auch stufenweise, indem zunächst der saure Ester auftritt, der dann seinerseits durch eine zweite, unabhängige Reaktion weiter verseift wird:

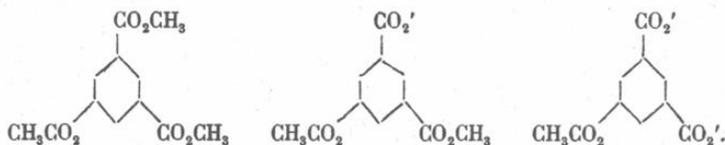
1. $C_2H_4(CO_2-C_2H_5)_2 + OH' = C_2H_4(CO_2-C_2H_5)(CO_2') + C_2H_5OH;$
2. $C_2H_4(CO_2-C_2H_5)(CO_2') + OH' = C_2H_4(CO_2')_2 + C_2H_5OH.$

⁵³⁷ O. KNOBLAUCH, Z. f. physik. Ch. 26, 96 (1898).

Die Untersuchung hat ergeben, daß nur die letzte Auffassung mit den Messungen in Übereinstimmung ist. Deshalb geben auch nur die beiden letzten Gleichungen den wirklichen Vorgang wieder. Man darf annehmen, daß alle Ester mehrbasischer Säuren derartig in Stufen verseift werden, gradeseo wie sich auch die Ester bei dem Esterifizieren der mehrbasischen Säuren stufenweise bilden.

Im allgemeinen werden die Einzelreaktionen eines in der angenommenen Weise stufenförmig verlaufenden Vorganges verschiedene Geschwindigkeitskonstanten besitzen, wodurch sein zeitlicher Verlauf ein ziemlich verwickelter wird. Verhalten sich aber, was oft vorzukommen scheint, bei der zweistufigen Reaktion die beiden Konstanten der aufeinanderfolgenden Reaktionen zueinander wie 2:1, so erscheint die ganze Reaktion, wie sich leicht zeigen läßt⁵⁸⁸, als eine solche zweiter Ordnung, und dasselbe ist der Fall, wenn sich bei der dreistufigen Reaktion die Konstanten verhalten wie 3:2:1.

Im Sinne der sterisch-kinetischen Auffassung, wie sie weiter oben (Seite 510) bei der Besprechung der sogenannten sterischen Reaktionsbehinderungen benutzt worden ist, läßt sich nun leicht verstehen, daß sich in bestimmten Fällen die Konstanten der zweistufigen Reaktionen verhalten wie 2:1, die der dreistufigen aber wie 3:2:1, während in anderen Fällen diese einfachen Verhältniszahlen nicht zum Vorschein kommen. Um dies einzusehen, gehen wir z. B. vom Trimesinsäuretrimethyläther und seinen beiden stufenweisen Verseifungsprodukten, dem Dimethyläther und dem Monomethyläther, aus:



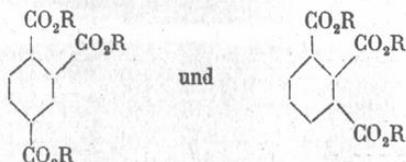
In dem Trimethyläther erscheinen alle CO_2CH_3 -Gruppen unter sich gleichwertig, ebenso gleichwertig mit denselben Gruppen des Di- und des Monoesters.

Damit nun eine dieser Gruppen verseift werde, genügt es nach der früher entwickelten sterischen Auffassung nicht, daß die Molekel mit einem Hydroxylion überhaupt zusammentreffe, es ist vielmehr erforderlich, daß die Molekel von dem Hydroxylion gerade an der Stelle getroffen werde, welche die abzuspaltende Methylgruppe trägt. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß die Wahrscheinlichkeit des Treffens einer Methylgruppe bei dem Trimethyläther dreimal, bei dem Dimethyläther zweimal so groß ist als bei dem Monomethyläther, daß sich also die Verseifungsgeschwindigkeiten, wenn sonst alles gleich ist, verhalten müssen wie 3:2:1, so daß die vollständige Verseifung des Trimethyläthers als Reaktion zweiter Ordnung erscheint.

Sind aber die zu verseifenden Estergruppen von vornherein ungleichwertig, z. B. durch den sterischen Schutz benachbarter Gruppen, so ist nicht zu erwarten, daß die Konstanten der Stufenreaktionen in so einfachem Verhältnis zueinander stehen. Bei den Äthern der Stellungs-

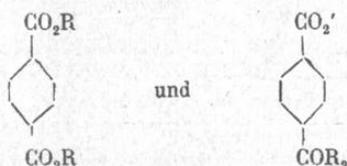
⁵⁸⁸ E. ABEL, Z. f. Elektroch. 12, 681 (1906); Z. f. physik. Ch. 56, 558 (1906); R. KREMANN, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, 115, IIb, 349 (1906).

isomeren der Trimesinsäure, nämlich der Trimellithsäure und der Hemimellithsäure,

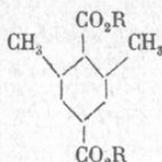


dürfte die allein stehende Gruppe CO_2R des Trimellithsäureesters schneller verseift werden als die beiden anderen, unter sich gleichen Gruppen, und bei dem Ester der Hemimellithsäure wird die mittelständige Gruppe durch die sie einschließenden Gruppen geschützt.

Analog läßt sich annehmen, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung der beiden Terephtalsäureester



verhalten werden wie 2:1, während sich bei dem Dimethylterephthalsäureester



die freistehende Estergruppe unvergleichlich viel schneller verseifen dürfte als die durch die beiden Alkyle geschützte Gruppe.

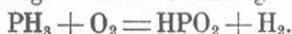
Aus diesen kurzen Andeutungen ist zu ersehen, daß die benutzte Betrachtungsweise geeignet ist, noch zu einer sehr großen Zahl von Experimentaluntersuchungen Anregung zu geben. —

Es sind noch einige Reaktionen bekannt, welche einen Verlauf niedriger Ordnung nehmen, als es die üblichen Umsetzungsgleichungen erwarten lassen, und bei welchen der diesen Umstand erklärende stufenweise Verlauf direkt nachgewiesen werden konnte.

So erscheint die Verbrennung von Phosphorwasserstoff⁵³⁹ nach der Summenformel



als hexamolekular, während sie tatsächlich als Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Läßt man die Gase langsam ineinanderdiffundieren, so zeigt sich, daß zunächst metaphosphorige Säure und Wasserstoff entstehen nach der Gleichung zweiter Ordnung



Ist nun aber genügend Sauerstoff zugegen, so verbrennen diese beiden Produkte mit größerer Geschwindigkeit sofort im Moment des Auftretens weiter, so daß die genügend langsam verlaufende und deshalb gemessene

⁵³⁹ H. J. VAN DE STADT, Z. f. physik. Chem. 12, 322 (1893).

Reaktion zweiter Ordnung dem ganzen Vorgang die Geschwindigkeit vorschreibt.

Ähnliche Verhältnisse sind bei der Verbrennung des Cyans⁵⁴⁰ und des Acetylens⁵⁴¹ nachgewiesen worden.

Man erkennt aus allem diesem, daß unsere üblichen Reaktionsgleichungen zwar die Ausgangsstoffe und die Endprodukte der chemischen Umsetzungen richtig angeben, nicht aber die Wege mit den häufig vorhandenen Stationen richtig beschreiben, auf welchen die Vorgänge tatsächlich verlaufen.

302. Feststellung der Ordnung von Reaktionen. Wenn ohne Störungen und Unregelmäßigkeiten verlaufende Reaktionen messend verfolgt worden sind, so wird es im allgemeinen keine Schwierigkeiten machen, die Ordnung der Reaktionen aus den Messungsergebnissen zu berechnen.⁵⁴² Es genügt, in die Gleichungen für die Geschwindigkeitskoeffizienten (vergl. Seite 469) die zusammengehörenden Werte von a , x und t einzusetzen und zu probieren, welcher der Ausdrücke bei veränderlichem t konstante Werte für k ergibt.

Es ist aber gar nicht erforderlich, eine ganze Messungsreihe auszuführen und zu berechnen. Wie sich weiter oben (Seite 470) ergab, ändern sich die Zeiten, welche bei äquimolekularem Mischungsverhältnis der reagierenden Stoffe zur Erreichung des halben Umsatzes notwendig sind, in ganz verschiedener, von der Ordnung der Reaktion abhängiger Weise. Bei der Reaktion n ter Ordnung sind die zum halben Umsatz erforderlichen Zeiten der $(n-1)$ ten Potenz der Konzentration umgekehrt proportional. Will man also die Ordnung einer Reaktion ermitteln, so genügt es, z. B. eine äquimolekulare Lösung der reagierenden Stoffe von der Konzentration c herzustellen, einen Teil der Lösung auf das doppelte Volum, also zur Konzentration $\frac{c}{2}$, zu verdünnen, und die beiden Zeiten t_c und $t_{\frac{c}{2}}$ zu ermitteln, welche zum halben Umsatz erforderlich sind. Ist $t_c = t_{\frac{c}{2}}$, so ist die Reaktion erster Ordnung, die Geschwindigkeit ist von der Verdünnung unabhängig; denn aus $t_c : t_{\frac{c}{2}} = \left(\frac{c}{2}\right)^{n-1} : c^{n-1}$ und $t_c = t_{\frac{c}{2}}$ folgt $n = 1$. Ist aber $2 t_c = t_{\frac{c}{2}}$, so folgt aus $t_c : t_{\frac{c}{2}} = \left(\frac{c}{2}\right)^{n-1} : c^{n-1}$, daß $2 \left(\frac{c}{2}\right)^{n-1} = c^{n-1}$ oder $n = 2$ ist; die Reaktion ist von zweiter Ordnung. Ist schließlich $4 t_c = t_{\frac{c}{2}}$, so ist $\left(\frac{c}{2}\right)^{n-1} : c^{n-1} = 4$, woraus $n = 3$ folgt. Die Reaktion ist von dritter Ordnung.

303. Feststellung der Ordnung von Reaktionen bei gestörten Vorgängen. Wie sich aus dem früher Mitgeteilten ergibt, ist es nur in verhältnismäßig seltenen Fällen möglich, die Ordnung einer Reaktion aus der empirischen Umsetzungsgleichung abzuleiten. Aber es gelingt sehr

⁵⁴⁰ A. SMITHELLS und DENT, Journ. chem. Soc. Trans. 1894, 603.

⁵⁴¹ W. A. BONE und J. C. CAIN, Journ. chem. Soc. Trans. 71, 26 (1897).

⁵⁴² Vgl. J. H. VAN'T HOFF, „Etudes de Dynamique Chimique“ (1884) und J. H. VAN'T HOFF-E. COHEN, „Studien zur chemischen Dynamik“ (1896).

häufig auch nicht, in der vorstehend geschilderten Weise aus direkten Messungen der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes die Ordnung der Reaktion zu berechnen, weil die erhaltenen Zahlen zu keiner Konstanten führen.

Den Grund hiertür kann man in verschiedener Richtung suchen. Es kann z. B. sein, daß die Reaktion sich tatsächlich gar nicht auf nur einem Wege abwickelt; es können verschiedene Vorgänge gleichzeitig verlaufen, die mit verschiedenen Zwischenstufen zu denselben Endprodukten führen. Die verschiedenen Zwischenreaktionen können zudem von verschiedener Ordnung sein, so daß eine nicht zu übersehende Mannigfaltigkeit von Wirkungen entsteht. Es kann aber auch vorkommen, daß durch die Hauptreaktion oder durch etwaige Nebenreaktion entstehende oder verschwindende Stoffe die verschiedenen Vorgänge katalytisch beeinflussen, so daß wiederum eine nicht entwirrbare Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten auftritt.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände ist es nicht überraschend, daß die Mehrzahl der messend verfolgten Reaktionen nicht einfach hinsichtlich der Ordnung ihres Verlaufes zu deuten ist. Es gibt jedoch verschiedene Mittel, welche sehr häufig gestatten, auch über die Reaktionsordnung gestörter Vorgänge Aufschluß zu erhalten.

Für den häufigen Fall, daß die Reaktion zu Anfang glatt verläuft und erst nach einiger Zeit durch hinzukommende Produkte gestört wird, ermittelt man die Anfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen Verdünnungen, aus welchen Messungen sich dann der Grad der Reaktion mit genügender Annäherung berechnen läßt.

Wie sich weiter oben (Seite 466) ergeben hat, ist nämlich bei äquimolekularer Konzentration a der reagierenden Stoffe die Anfangsgeschwindigkeit, die hier der Kürze halber mit v bezeichnet werden mag, bei einer Reaktion n ter Ordnung gegeben durch die Gleichung

$$v = k a^n,$$

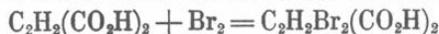
wenn k die betreffende Geschwindigkeitskonstante ist. Arbeitet man nun unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen a_1 und a_2 und beobachtet die dazu gehörenden Anfangsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 , so hat man

$$\begin{aligned} v_1 &= k a_1^n && \text{und} \\ v_2 &= k a_2^n, && \text{woraus} \\ \frac{v_1}{v_2} &= \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^n && \text{oder} \\ n &= \log \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{a_2}{a_1}. \end{aligned}$$

n ist ja immer nur eine kleine ganze Zahl, 2 oder 3, selten größer, indem Reaktionen höherer Ordnung, wie wir sahen, sehr selten und unwahrscheinlich sind. Man wird also trotz der Störungen und Messungsfehler, welche das Resultat etwas verschieben, doch kaum jemals im Zweifel sein, um Reaktionen welcher Ordnung es sich handelt, so daß diese Methode der Ordnungsbestimmung besonders wichtig und wertvoll ist.⁵⁴³

⁵⁴³ Vgl. J. H. VAN'T HOFF-COHEN, Chem. Dynamik, S. 105; W. NERNST und C. HOHMANN, Z. f. physik. Ch. 11, 352 (1893); A. A. NOYES, Z. f. physik. Ch. 18, 118; 19, 599 (1895).

Als Beispiel für die Anwendung der Methode mag die Addition von Brom an Fumarsäure unter Bildung von Dibrombernsteinsäure⁵⁴⁴ angegeben werden. Es gelingt nicht, die Reaktion durch Durchführung einer ganzen Messungsreihe als eine solche zweiter Ordnung nach dem Schema



zu erweisen, weil sich kurze Zeit nach Beginn starke Störungen bemerkbar machen, indem nämlich die entstandene Dibrombernsteinsäure teils durch Bromwasserstoffabspaltung in Brommaleinsäure übergeht, teils zu Weinsäure verseift wird.

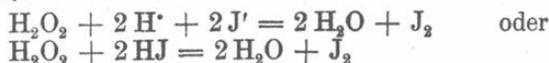
Bei einer mittleren Konzentration von $a_1 = 8,38$ ergab sich nun die Anfangsgeschwindigkeit $v_1 = 0,0106$, bei der Konzentration $a_2 = 3,66$ war $v_2 = 0,00227$, woraus

$$n = \log \frac{0,0106}{0,00227} \cdot \frac{3,66}{8,38} = 1,87.$$

Hierdurch ist erwiesen, daß $n = 2$, die Reaktion demnach in der Tat von zweiter Ordnung ist. Analog ergab sich, daß die äußerst stark gestörte Polymerisation der Cyansäure zu Cyamelid eine Reaktion dritter Ordnung ist:



Zur Ermittlung der Ordnung einer gestörten Reaktion läßt sich auch mit Vorteil⁵⁴⁵ von dem Umstände Gebrauch machen, daß die Zeiten, welche zur Abwicklung der Reaktion bis zu einem gewissen Punkte erforderlich sind, in einfacher Beziehung stehen zur Konzentration und zur Ordnung der Reaktion (siehe oben Seite 470). Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd, welche man nach den Umsetzungsbeziehungen



als fünfter oder dritter Ordnung erwarten sollte, wurde tatsächlich als zweiter Ordnung erkannt; denn die Zeiten, nach welchen bei wechselnder Konzentration die Umsetzungen zum vierten Teil vollendet waren, verhielten sich umgekehrt wie die Konzentrationen.⁵⁴⁶

Ein weiteres, sehr brauchbares Mittel zur Bestimmung der Ordnung einer Reaktion ist die „Methode der Isolierung“.⁵⁴⁷ Wie wir früher sahen (Seite 461), wird eine Reaktion dadurch von niedriger Ordnung, daß man einen der reagierenden Stoffe in sehr großem Überschuß oder unter sonstigen Bedingungen von solcher Art anwendet, daß seine Konzentration und damit sein Einfluß auf die Reaktion während des Verlaufes der letzteren praktisch konstant bleibt. Man kann nun, während man Mischungsverhältnis und Konzentration der beteiligten Stoffe sonst konstant hält, der Reihe nach jede einzelne Komponente in ihrer Konzentration variieren und erfährt daraus, welche Potenz bei den einzelnen Komponenten für den ganzen Verlauf maßgebend ist.

⁵⁴⁴ J. H. VAN'T HOFF, Chemische Dynamik, Seite 109.

⁵⁴⁵ A. A. NOYES, Z. f. physik. Ch. 18, 120 (1895).

⁵⁴⁶ Siehe W. OSTWALD, Lehrbuch II², 237.

⁵⁴⁷ Siehe W. OSTWALD, Lehrbuch II², 238.