

Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.

Von

Svante Arrhenius.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen, welche von Elektrolyten (Säuren und Basen) bewirkt werden, steht in einem sehr engen Zusammenhange mit der elektrischen Leitfähigkeit derselben. Aus theoretischen Gründen wurde Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen angenommen¹⁾, und die nachher ausgeführten experimentellen Bestimmungen²⁾ zeigten, dass dies annähernd der Fall ist. Jedoch konnte diese Beziehung nicht streng aufrecht erhalten werden. Nachdem man die Möglichkeit gefunden hatte, den Dissociationsgrad zu berechnen, lag es nahe, zu versuchen, ob nicht Reaktionsgeschwindigkeit und Menge von wirksamen Ionen proportional seien, wie in erster Annäherung zu erwarten war; dies ist aber unterblieben, da die Beziehung auch in dieser Form keine streng gültige ist. Eine andere ins Auge springende Schwierigkeit, welche möglicherweise mit dem Mangel an Proportionalität zusammenhängt, ergibt sich aus der Thatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. bei Inversion von Rohrzucker etc.), welche der Theorie nach von den Ionen des anwesenden Elektrolyten bewirkt wird, unter Umständen (durch Zusatz von Neutralsalzen) zunehmen kann, obgleich die Anzahl der wirksamen Ionen abnimmt. Da die Frage nach der Art des Zusammenhanges zwischen Anzahl der wirkenden Ionen und Reaktionsgeschwindigkeit von nicht unbedeutendem theoretischen Interesse ist, so habe ich versucht, diese Frage für einen der am meisten studierten Fälle, Inversion von Rohrzucker durch Säuren, unter Zuziehung von den vielen schon gemachten Versuchen zu einigen eigens für die Diskussion von mir neu ausgeführten einheitlich zu beantworten.

1. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeiten der bisher in dieser Beziehung untersuchten Reaktionen werden sehr stark durch steigende Temperatur befördert.

¹⁾ Arrhenius: Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 14, S. 60. 1884.

²⁾ Ostwald: Journ. f. prakt. Ch. (2) 30, 95. 1884; Lehrbuch 2, 823. 1887.

Diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur untersucht sind, sind einer Relation unterworfen von der Form:

$$\rho_{t_1} = \rho_{t_0} \cdot e^{A \cdot (T_1 - T_0) : T_0 T_1}, \quad (1)$$

wo ρ_{t_1} und ρ_{t_0} die Reaktionsgeschwindigkeiten bei zwei Temperaturen t_1 und t_0 , A eine Konstante, und T_0 resp. T_1 die absoluten Temperaturen sind. Ich will zuerst an Beispielen zeigen, wie genau sich diese Formel der Wirklichkeit anpasst, um nachher eine Auslegung der wahrscheinlichen physikalischen Bedeutung der Formel zu geben.

Es sind bei niederer Temperatur nur vier Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht, wovon wir in den nächsten Tabellen Auskunft geben. In der ersten Kolumne steht die Temperatur, in der zweiten die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ρ beob., in der dritten die nach Formel (1) berechneten ρ ber. ₁, und in der vierten die nach verschiedenen von den Experimentatoren versuchten empirischen Formeln berechneten ρ ber. ₂.

1. Einwirkung von Kaliumchlorat auf Ferrosulfat bei Anwesenheit von Schwefelsäure. Hood, Phil. Mag. (5) 20, 1885. Empirische Formel $\rho_t = \rho_{10} \cdot (1.093)^{t-10}$. In Formel (1) sind die Konstanten: $t_0 = 14$; $\rho_0 = 1.46$; $A = 7695$.

| t | ρ beob. | ρ ber. ₁ | ρ ber. ₂ |
|-----|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 10 | 1.00 | 1.00 | (1.00) |
| 12 | 1.21 | 1.21 | 1.19 |
| 14 | 1.46 | (1.46) | 1.43 |
| 16 | 1.73 | 1.76 | 1.70 |
| 18 | 2.11 | 2.11 | 2.04 |
| 20 | 2.51 | 2.54 | 2.43 |
| 22 | 2.96 | 3.02 | 2.91 |
| 24 | 3.59 | 3.62 | 3.47 |
| 28 | 5.08 | (5.08) | 4.96 |
| 30 | 6.04 | 6.04 | 5.92 |
| 32 | 7.15 | 7.11 | 7.07 |

Die eingeklammerten Werte von ρ ber.₁ haben als Ausgangspunkte für die Berechnung gedient, und sind daher gleich den beobachteten Werten.

2. Einwirkung von Natronlauge auf Äthylacetat (Saponifikation). War-der, Berl. Ber., 14, 1365 (1881). Empirische Formel: $(7.5 + \rho)(62.5 - \tau) = 521.4$. Die Konstanten von der Formel (1) sind: $t_0 = 7.2$; $\rho_0 = 1.92$; $A = 5579$.

| t | ρ beob. | ρ ber. ₁ | ρ ber. ₂ |
|-----|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 3.6 | 1.42 | 1.48 | 1.35 |
| 5.5 | 1.68 | 1.70 | 1.64 |
| 7.2 | 1.92 | (1.92) | 1.93 |

| t | ρ beob. | ρ ber. ₁ | ρ ber. ₂ |
|------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 11.0 | 2.56 | 2.51 | 2.63 |
| 12.7 | 2.87 | 2.82 | 2.97 |
| 19.3 | 4.57 | 4.38 | 4.57 |
| 20.9 | 4.99 | 4.86 | 5.03 |
| 23.6 | 6.01 | 5.78 | 5.91 |
| 27.0 | 7.24 | 7.16 | 7.19 |
| 28.4 | 8.03 | 7.81 | 7.79 |
| 30.4 | 8.88 | 8.82 | 8.74 |
| 32.9 | 9.87 | 10.24 | 10.11 |
| 34.0 | 10.92 | (10.92) | 10.79 |
| 35.0 | 11.69 | 11.60 | 11.46 |
| 37.7 | 13.41 | 13.59 | 13.52 |

3. Inversion von Rohrzucker.

a) Urech, Berl. Ber. 16, 765; 17, 2175 (1884). Konstanten der Formel (1): $t_0 = 10$; $\rho_0 = 0.217$; $A = 12800$.

| t | ρ beob. | ρ ber. |
|-----|--------------|-------------|
| 1 | 0.434 | 0.491 |
| 10 | 0.217 | (0.217) |
| 20 | 1.00 | 1.01 |
| 30 | 4.3 | (4.3) |
| 40 | 14.6 | 16.5 |

b) Spohr, diese Zeitschr., 2, 195 (1888). Konstanten der Formel (1): $t_0 = 25$; $\rho_0 = 9.67$; $A = 12820$.

| t | ρ beob. | ρ ber. |
|-----|--------------|-------------|
| 25 | 9.67 | (9.67) |
| 40 | 73.4 | 75.7 |
| 45 | 139 | 144 |
| 50 | 268 | (268) |
| 55 | 491 | 491 |

Die vorzügliche Übereinstimmung der beiden aus 3a und 3b abgeleiteten Konstanten A zeigt, dass die Formel (1) für das ganze Gebiet zwischen 1° und 55° gültig ist.

4. Einwirkung von Äthylalkoholat auf Methyljodid. Hecht und Conrad, diese Zeitschrift 3, 473 (1889). Empirische Formel: $\rho_t = 0.001671 \cdot 10^{0.0524 t}$. Die Konstanten von Formel (1) sind: $t_0 = 6$; $\rho_0 = 354$, $A = 9850$.

| t | ρ beob. | ρ ber. ₁ | ρ ber. ₂ |
|-----|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 168 | 163 | 167 |
| 6 | 354 | (354) | 345 |
| 12 | 735 | 745 | 711 |

| t | ρ beob. | ρ ber. ₁ | ρ ber. ₂ |
|-----|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 18 | 1463 | 1519 | 1466 |
| 24 | 3010 | (3010) | 3024 |
| 30 | 6250 | 5807 | 6237 |

Es giebt noch drei Vorgänge, deren Beeinflussung durch die Temperatur gemessen worden ist. Die Messungen sind von Schwab in van't Hoff's Laboratorium ausgeführt, und die benutzten Temperaturen sind relativ genommen sehr hoch. Von einem dieser Vorgänge hat van't Hoff schon gezeigt, dass er durch Formel (1) repräsentiert werden kann. Es ist dies die

5. Zersetzung von Monochloressigsäure (zu Glykolsäure und Chlorwasserstoff) in wässriger Lösung. van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, p. 114. van't Hoff's Formel dafür ist: $\log_{10} \rho = -\frac{5771}{T} + 11.695$. In Formel (1) sind: $t_0 = 80$; $\rho_0 = 2.22$; $A = 13280$.

| t | ρ beob. | ρ ber. |
|-----|--------------|-------------|
| 80 | 2.22 | (2.22) |
| 90 | 6.03 | 6.27 |
| 100 | 17.3 | 16.7 |
| 110 | 43.6 | 42.4 |
| 120 | 105 | 102 |
| 130 | 237 | (237) |

Die beiden anderen von Schwab untersuchten Fälle, Umsatz von Natrium-Monochloracetat mit Natronlauge, und Zersetzung von Dibrombernsteinsäure mit Wasser, schliessen sich besser einer exponentiellen Formel an. Der Vollständigkeit halber geben wir unten die Messungen.

6. Umsatz von $\text{NaCH}_2\text{ClCOO}$ mit NaOH . van't Hoff, *Etudes*, p. 113. van't Hoff's Formel dafür: $\log_{10} \rho = 0.0404t - 5.91554$. Konstanten der Formel (1): $t_0 = 80$; $\rho_0 = 19.8$; $A = 13060$.

| t | ρ beob. | ρ ber. ₁ | ρ ber. ₂ |
|-----|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 70 | 8.22 | 6.73 | 8.18 |
| 80 | 19.8 | (19.8) | 20.7 |
| 90 | 49.9 | 54.9 | 52.5 |
| 100 | 128 | 144 | 133 |
| 110 | 305 | 359 | 338 |
| 120 | 857 | (857) | 856 |
| 130 | 2170 | 1950 | 2170 |

7. Zersetzung von Dibrombernsteinsäure mit Wasser. van't Hoff, *Etudes*, p. 112. van't Hoff's Formel: $\log_{10} \rho = 0.0412t - 6.02219$. Konstanten der Formel (1): $t_0 = 50$; $\rho_0 = 108$; $A = 11110$.

| t | ρ beob. | ρ ber., | ρ ber., |
|------|--------------|--------------|--------------|
| 15.? | 4.2 | 3.6 | 3.9 |
| 40 | 37.5 | 36 | 42.2 |
| 50 | 108 | (108) | 109 |
| 60 | 284 | 309 | 287 |
| 70 | 734 | 809 | 734 |
| 80 | 2000 | 2060 | 1880 |
| 89.4 | 4540 | (4540) | 4580 |
| 101 | 13800 | 11800 | 13800 |

Zwei (Nr. 6 und 7) von den bei höheren Temperaturen gemachten Untersuchungsreihen (von Schwab) stimmen nicht besonders gut mit den Forderungen der Formel (1) überein. Es ist aber hierbei in Betracht zu ziehen, dass die Versuche bei höherer Temperatur in Bezug auf Genauigkeit in keiner Weise mit denjenigen bei niedriger Temperatur verglichen werden können. Teils sind die Thermometer bei den hohen Temperaturen meistens viel ungenauer, wie bei niederen, und ein Fehler von 1° des Thermometers, welcher sehr leicht vorkommen kann, bewirkt eine Ungenauigkeit in der Reaktionsgeschwindigkeit von zwischen 10% und 15%. Es wird übrigens angegeben, dass die Versuche teilweise in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt wurden, welche eine bestimmte Zeit hindurch bei der bestimmten Temperatur (vermutlich in einem Bade) gehalten wurden. Es ist sehr leicht einzusehen, welche ausserordentliche Schwierigkeiten mit einer ähnlichen Versuchsanordnung verbunden sind. Ausserdem wird vermutlich die Löslichkeit des Glases unter Umständen eine sehr störende Rolle bei diesen Temperaturen spielen. van't Hoff hat auch über 100° sehr starke störende Einflüsse bei dem Umsatz der Bibronbernsteinsäure gefunden (l. c., p. 112.) Es dürfte daher nicht eigentümlich erscheinen, dass zwei von den drei bei höherer Temperatur untersuchten Vorgängen sich nicht vollkommen an die Formel (1) anschliessen. Der hauptsächlichste Beweis für die Anwendbarkeit dieser Formel wird von den beiden sehr ausgedehnten Reihen von Hood und Warder gegeben, in welchen beiden Fällen die Formel (1) besser die Versuchsdaten wiedergibt, als die eigens dazu erfundenen empirischen Formeln. Auch die Versuche über Inversion des Rohrzuckers von Spohr (und Urech) stimmen damit gut überein. Die Versuche von Hecht und Conrad lassen sich wohl besser durch eine einfache Exponentialformel darstellen, sind aber nicht mit der Formel (1) unvereinbar.

In seiner berühmten Arbeit „Etudes de dynamique chimique“ giebt van't Hoff eine theoretisch begründete Formulierung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der folgenden Weise. Es

sei ein Gleichgewicht zwischen vier Körpern A , B , E und D (wo A und B aus E und D entstehen können und umgekehrt) so gilt:

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_B = k_{11} \cdot C_E \cdot C_D, \tag{2}$$

in welcher Formel C_A etc. die Konzentrationen der Körper A etc. bedeuten. Diese Formel soll auch sagen, dass die Mengen von den aus A und B pro Zeiteinheit entstehenden E und D gleich den aus E und D in derselben Zeit neugebildeten Mengen von A und B sind. Die erste Menge lässt sich nämlich darstellen unter der Form $k_1 \cdot C_A \cdot C_B$, wo k_1 die Geschwindigkeitskonstante (die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit) ist; ebenso bedeutet $k_{11} \cdot C_E \cdot C_D$ die pro Zeiteinheit neugebildete Menge von A und B . Nun gilt für das Gleichgewichtssystem nach van't Hoff:

$$\frac{d \log_{nat} k_1}{dT} - \frac{d \log_{nat} k_{11}}{dT} = \frac{q}{2T^2}, \tag{3}$$

eine Formel, welche aus der mechanischen Wärmetheorie und van't Hoff's Gesetz abgeleitet werden kann. Dabei ist T die absolute Temperatur und q die Wärmemenge (in Cal.), welche frei wird, wenn 1 Grammolekel von je A und B sich in C und D umsetzt.

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten von zwei reziproken Reaktionen sind also dieser Bedingung (3) unterworfen. „Diese Gleichung“, sagt van't Hoff, „gibt nicht die gesuchte Beziehung zwischen der Temperatur und dem Wert k (Reaktionsgeschwindigkeit), sie zeigt aber, dass diese Bedingung die folgende Form hat:

$$\frac{d \log_{nat} k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B. \tag{4}$$

In Gleichung (4) sind A und B als Konstanten behandelt. Es ist aber leicht einzusehen, dass B eine beliebige Funktion von $F(T)$, von der Temperatur, sein könnte, und man aus (4) (3) bekommen würde, wenn $F(T)$ nur für die beiden zu reziproken Reaktionen gehörigen k (k_1 und k_{11}) gleich wäre. Ich bin daher der Ansicht, dass man in dieser Weise keine bestimmte Lösung des Problems bekommt, da ja $F(T)$ ganz beliebig sein kann.

Man kann daher nicht weiter kommen, ohne eine neue Hypothese einzuführen, welche gewissermassen eine Umschreibung der gefundenen Thatsachen ist. Um zu einer solchen Hypothese, welche im Folgenden überall benutzt werden soll, zu kommen, machen wir folgende Überlegungen. Der Einfluss der Temperatur auf die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr gross, indem diese bei einer Erhöhung der Temperatur um 1° um etwa 10% bis 15% zunimmt (bei gewöhnlicher Temperatur). Man kann sich nicht gern vorstellen, dass die vergrösserte Reaktionsgeschwindigkeit von dem häufigeren Zusammenstossen der wir-

kenden Molekel käme. Nach der kinetischen Gastheorie ändert sich die Geschwindigkeit der Gasmoleküle nur um etwa $\frac{1}{6}\%$ des Wertes bei einer Temperatursteigerung von 1° , und in demselben Verhältnis nimmt auch die Häufigkeit der Zusammenstösse zu. Wie gross die entsprechende Änderung bei den Flüssigkeiten ist, darüber können wir nichts Sicheres sagen; es liegt aber nahe zu vermuten, dass sie derjenigen bei den Gasen einigermaßen ähnlich ist. Wenn man also auch nicht gerade annimmt, dass die Geschwindigkeit der gelösten Molekel um $\frac{1}{6}\%$ pro Grad sich ändert, so muss man sich doch sagen, dass die Verschiedenheit zwischen diesem Wert und dem gefundenen von 10% bis 15% pro Grad viel zu gross ist, als dass man die Zunahme der Zusammenstösse der reagierenden Moleküle als Grund der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur gut annehmen könnte. Ebenso kann man nicht gut annehmen, dass die mit steigender Temperatur abnehmende innere Reibung der Grund der von uns betrachteten Erscheinung ist, denu die innere Reibung nimmt nur um etwa 2% pro Grad zu. Ausserdem unterscheidet sich die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in einem sehr wichtigen Punkte von der Zunahme der meisten physikalischen Grössen mit der Temperatur. Die Änderung dieser Grössen ist nämlich ihrem absoluten Wert nach annähernd gleich gross für eine Steigerung der Temperatur um 1° , die Temperatur mag sehr verschiedene Werte annehmen (z. B. 0° und 50°). Dagegen ist die Zunahme (in absolutem Wert) der Reaktionsgeschwindigkeit pro Grad bei 6° etwa doppelt so gross wie bei 0° , bei 12° viermal so gross wie bei 0° , bei 30° etwa dreissig (2^5) mal so gross wie bei 0° etc. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht durch Änderungen der physikalischen Eigenschaften der reagierenden Körper erklärt werden kann. Es bleibt ein Ausweg offen. Eine ähnliche ausserordentlich grosse Änderung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit (k) kennt man auf einem andern Gebiet. Es ist dies die Änderung der Geschwindigkeit von Reaktionen, welche durch schwache Basen oder Säuren verursacht werden, bei Zusatz von unbedeutenden Mengen Neutralsalz,¹⁾ (z. B. bei Zusatz von NH_4Cl zu auf Äthylacetat wirkendem H_3N). In diesem Falle erklärt man die Sache so, dass, obgleich nicht die Menge der wirksamen Basis (H_3N) oder Säure durch den Zusatz von Neutralsalz (NH_4Cl) eine Änderung erleidet, durch diesen Zusatz eine sehr starke Abnahme der freien (OH)-Jonen, welche die Reaktion wirklich bedingen, entsteht. Könnte man nicht annehmen, dass auch die Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. bei

¹⁾ Arrhenius: diese Zeitschr. 2, 290. 1888.

Inversion von Rohrzucker) davon herrührte, dass die wirklich reagierenden Körper durch die Temperatur stark zunehmen? Der eine wirklich reagierende Körper ist nun das *H*-Jon der verwendeten Säure. Die Menge dieses Jons (bei konstanter Säuremenge) ändert sich nur äusserst wenig mit der Temperatur, bei starken Säuren, wie *HCl* (*HNO*₃ oder *HBr*) nimmt sie etwas (ungefähr um 0.05 % pro Grad bei 25°) ab¹⁾, wenn die Temperatur steigt. Hier kann die Erklärung also nicht liegen. Wir müssen daher, wenn wir konsequent weitergehen, annehmen, dass der andere wirklich reagierende Körper nicht Rohrzucker ist, da ja die Rohrzuckermenge nicht durch die Temperatur verändert wird, sondern ein anderer hypothetischer Körper ist, welcher aus Rohrzucker wieder entsteht, sobald er durch die Inversion beseitigt wird.

Dieser hypothetische Körper, nennen wir ihn „aktiven Rohrzucker“, muss mit zunehmender Temperatur sehr schnell zunehmen (um etwa 12 Prozent pro Grad) auf Kosten des gewöhnlichen „inaktiven“ Rohrzuckers. Er muss also unter Wärmeverbrauch (von *q* Calorien) aus Rohrzucker sich bilden. Weiter wissen wir, dass Rohrzucker in Lösung bei höherer Temperatur nicht wesentlich andere Eigenschaften bekommt als bei niederer, was wahrscheinlich der Fall sein würde, wenn die absolute Menge des hypothetischen aktiven Rohrzuckers sich beträchtlich vermehren würde, also nehmen wir an, dass die absolute Menge (obgleich sie um etwa 12 Prozent pro Grad zunimmt) doch immer (bei den höchsten benutzten Temperaturen) verschwindend klein ist gegen die Menge des „inaktiven Rohrzuckers“. Die letzte kann daher als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Weiter ist bei konstanter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd der Rohrzuckermenge proportional. Es muss also unter diesen Umständen (konstante Temperatur) die Menge des „aktiven Rohrzuckers“ M_a der Menge des inaktiven Rohrzuckers M_i proportional sein (annähernd). Es ist also die Gleichgewichtsbedingung:

$$M_a = k \cdot M_i. \quad (6)$$

Die Form dieser Gleichung zeigt uns, dass aus einer Molekel inaktiven Rohrzuckers eine Molekel „aktiven Rohrzuckers“ entsteht, entweder durch Umlagerung der Atome oder durch Eintritt von Wasser. Es kommt nämlich in den Gleichgewichtsgleichungen immer auf jeder Seite das Produkt der Mengen (Konzentrationen) der bei dem Umsatz wirkenden Körper vor. Da aber die Wassermenge konstant ist (die Rohrzuckermenge wird variiert), so kann auch das Wasser bei der Reaktion wirksam sein,

¹⁾ Arrhenius: diese Zeitschr. 4, 99. 1889.

ohne dass dies in der Gleichung zum Vorschein kommt. Nun gilt weiter für die Konstante k oder was dasselbe ist M_a/M_i die Gleichung

$$\frac{d \log_{\text{nat.}} k}{dT} = \frac{q}{2 T^2} \quad (7)$$

oder integriert:

$$k_{t_1} = k_{t_0} e^{q(T_1 - T_0) : 2 T_0 T_1}$$

Nehmen wir weiter an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur proportional den Mengen von wirksamen Körpern ist, so wird für konstante Menge von wirksamer Säure auch die Reaktionsgeschwindigkeit (ρ) einer ähnlichen Gleichung unterworfen sein:

$$\rho_{t_1} = \rho_{t_0} e^{q(T_1 - T_0) : 2 T_0 T_1}$$

welche Gleichung wir oben als Gleichung (1) gegeben und mit der Wirklichkeit übereinstimmend gefunden haben. (Die Konstante A in (1) ist gleich $q/2$).

In ähnlicher Weise kann man sich den Vorgang bei den anderen Reaktionen zwischen einem Elektrolyt und einem Nichtleiter vorstellen. Wirken zwei Nichtleiter auf einander wie in den Versuchen von Hecht und Conrad, so bekommt man anstatt q in dem Exponenten offenbar $q + r$, wo q sich auf den einen, r sich auf den anderen Nichtleiter bezieht. Kleinere Abweichungen von der Formel (1) können dadurch erklärt werden, dass A , die halbe Umsetzungswärme von der aktiven Modifikation in die inaktive, im Allgemeinen als eine Funktion von der Temperatur anzusehen ist, welche nur in erster Annäherung als konstant, wie in der obigen Ableitung, zu setzen ist.

2. Einwirkung von Nichtleitern auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers.

Ich gehe jetzt zu den von mir ausgeführten Bestimmungen über. Dieselben wurden in ganz derselben Weise angeordnet, wie diejenigen von Ostwald und Spohr über denselben Gegenstand¹⁾, so dass ich auf eine nähere Beschreibung derselben verzichten kann. Der einzige Unterschied bestand darin, dass die von mir benutzte Veruchstemperatur höher war, nämlich etwa 52.5° und 39.5° . Nachdem die betreffende Lösung, enthaltend Säure, Rohrzucker etc., eine bestimmte Zeit bei der gegebenen Temperatur gestanden hatte, wurden 10 ccm davon herausgenommen und schnell auf Zimmertemperatur (18°) abgekühlt. Durch diese Abkühlung

¹⁾ Ostwald: Journ. f. pr. Ch. (2) **29**, 385. 1884; **31**, 307. 1885. Spohr: ebenda **32**, 31. 1885; **33**, 265. 1886; diese Zeitschr. **2**, 194. 1888.

wurde die Reaktion so gut wie gehemmt, indem ihre Geschwindigkeit auf etwa $\frac{1}{100}$ resp. $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Wertes erniedrigt wurde. Man konnte daher in aller Ruhe mehrere Bestimmungen des sich praktisch als konstant erweisenden Drehungswinkels nach einander ausführen und das Mittel als den richtigen Wert im Moment des Abkühlens betrachten.

Da ich in vielen Fällen sehr geringfügige Einwirkungen, z. B. von geringen Mengen Neutralsalz, bestimmen wollte, so habe ich, um alle Versuchsfehler durch Schwankung der Temperatur des Thermostaten (einer Änderung von 0.1 Grad entspricht eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit um 1.2 bis 1.4 Proz.) zu vermeiden, immer Parallelversuche angesetzt, bei welchen alles gleich war, ausgenommen, dass im einen Fall der zu untersuchende Neutralkörper zugesetzt war, im anderen Falle nicht¹⁾. Da in den beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr nahe dieselbe war, so verliefen die beiden Versuche gleichzeitig und bei gleicher Temperatur. Alle Versuchsflüssigkeiten enthielten in 100 ccm. 10 Gramm Rohrzucker. In den unten angeführten Versuchen ist die Anzahl von Grammmolekeln der wirksamen Stoffe (Säure und Neutralkörper) pro Liter angegeben. Bei jeder Versuchsreihe wurden im allgemeinen vier Bestimmungen der invertierten Zuckermenge gemacht. Aus den drei daraus berechneten Werten der Reaktionsgeschwindigkeit wurde das Mittel genommen. Ich habe der Kürze halber nur diese Mittelwerte angeführt; wie genau die verschiedenen Werte, woraus das Mittel genommen wird, unter einander bei ähnlichen Versuchen übereinstimmen, darüber findet man in Ostwalds und Spohrs angeführten Arbeiten zahlreiche Beispiele. Im allgemeinen dürfte der dem Mittel anhaftende Versuchsfehler etwa ein Prozent betragen.

Meine ersten Versuche betrafen den Einfluss von Nichtleitern auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In dieser Beziehung ist vorher bekannt, dass Aceton in geringer Menge (bis 5 Proz.) auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysierung von Methylacetat durch Säuren einen äusserst kleinen Einfluss ausübt²⁾. Ebenso bewirkt ein Zusatz von Methylalkohol bei der Saponifikation von Äthylacetat durch Basen keinen merklichen Einfluss³⁾. Dagegen wirken Zusätze von Alkoholen in sehr hohem Grade auf die Katalyse von Methylacetat, was aber auf ganz andere Umstände (Änderung der Gleichgewichtsbedingungen) als die von uns untersuchten zurückzuführen ist⁴⁾.

¹⁾ d. h. durch das gleiche Volum von Wasser ersetzt.

²⁾ Ostwald: Journ. f. pr. Ch. (2) 28, 460. 1883.

³⁾ Arrhenius: diese Zeitschr. 1, 126. 1887.

⁴⁾ Ostwald: l. c. S. 463.

Die von mir angeführten Untersuchungen ergaben folgende Resultate (Temperatur 53.8).

| $\frac{1}{1000}$ -mol. <i>HCl</i> | | Erhöhung in Proz. | pr. Äq. |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------|
| | 17.7 ¹⁾ | — | — |
| „ | + 0.6-mol. Methylalkohol | + 0.6 | 1.0 |
| „ | + 0.45-mol. Äthylalkohol | + 0.0 | 0.0 |
| „ | + 0.35-mol. Aceton | + 3.4 | 10.0 |
| „ | + 0.18-mol. Quecksilberchlorid | + 1.7 | 5.0 |

Wie man sieht, ist die Einwirkung dieser Neutralkörper im allgemeinen äusserst klein. Für die Alkohole fällt dieselbe gänzlich innerhalb der Versuchsfehler; bei Aceton ist sie wohl ein klein wenig grösser (3.4 Prozent für 0.35 Molekel, also pro Molekel etwa 10 Prozent).²⁾ Denselben Wert hat die Einwirkung von Quecksilberchlorid. Diese letztere Tatsache ist insofern von Bedeutung, als sie zeigt, dass *HgCl₂* sich ganz anders verhält, wie andere Salze, deren Einwirkung unvergleichlich viel grösser ist (etwa zehnmal, vgl. unten).

Von besonderem Interesse war es nachzusehen, wie viel die nicht-dissociierten Teile der schwachen Säuren einwirkten. Es konnte dies leicht in der Weise untersucht werden, dass zu einer nicht all zu schwachen Lösung von einer starken Säure (0.05-normale *HCl* oder *HNO₃*) die betreffende schwache Säure zugesetzt wurde. Unter diesen Umständen geht die Dissociation der schwachen Säure beinahe gänzlich zurück.³⁾ Die Wirkung des dissociierten Teiles lässt sich als ein sehr unbedeutendes Korrektionsglied sehr leicht mit mehr als genügender Schärfe unter Annahme von Proportionalität zwischen der Quantität dissociierten Wasserstoffes und der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Wenn wir ein Beispiel nehmen, wird der Gang der Rechnung deutlicher. Es ist die Reaktionsgeschwindigkeit von $\frac{1}{100}$ -normaler *HCl* bei 39.3° gleich 29.8; durch Zusatz von 0.4-normale Ameisensäure wird dieselbe auf 32.5 erhöht. Die Wirkung des dissociierten Teiles der Ameisensäure berechnet sich³⁾ zu 1.1, also würde die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sie von den nicht-dissociierten *HCOOH*-Molekeln unabhängig wäre, gleich 30.9 sein. Die Differenz 32.5—30.9 wird daher als durch die Einwirkung von nicht-dissociierter *HCOOH* hervorgerufen angesehen. In dieser Weise wurden folgende Ziffern erhalten:

¹⁾ Die Ziffern sind mit 10^{-4} zu multiplizieren, wenn man die Zeit (wie gewöhnlich) in Minuten ausdrückt, mit $1.67 \cdot 10^{-4}$ wenn in Sekunden gerechnet wird.

²⁾ Dies unter Voraussetzung von Proportionalität zwischen der Menge des Neutralkörpers und der Einwirkung (vgl. unten S. 237).

³⁾ Arrhenius: diese Zeitschr. 2, 286. 1888.

| | Temp. | ρ | Korr. | Erhöhung | |
|----------------------------|-------|--------|-------|----------|---------|
| | | | | in Proz. | pr. Äq. |
| 0.05-n. HNO_3 | 39.3 | 29.8 | — | — | — |
| „ + 0.4-n. Ameisensäure | „ | 32.5 | 1.1 | 5.3 | 13.2 |
| „ + 0.77-n. Bernsteinsäure | „ | 32.5 | 0.4 | 7.7 | 9.9 |
| „ + 0.4-n. Essigsäure | „ | 31.3 | 0.1 | 4.7 | 11.7 |
| „ + 0.4-n. Propionsäure | „ | 31.0 | 0.1 | 3.7 | 9.2 |
| „ + 0.3-n. Buttersäure | „ | 30.5 | 0.1 | 2.0 | 6.7 |
| „ | 39.5 | 29.9 | — | — | — |
| „ + 0.88-n. Essigsäure | „ | 32.6 | 0.2 | 8.3 | 9.5 |
| „ + 1.76-n. „ | „ | 36.4 | 0.4 | 20.3 | 11.4 |
| 0.05-n. HCl | 39.6 | 31.6 | — | — | — |
| „ + 1.2-n. Methylalkohol | „ | 32.1 | — | 1.7 | 1.4 |
| „ + 2.4-n. „ | „ | 31.6 | — | 0 | ± 0 |

Unter ρ steht wie vordem die Reaktionsgeschwindigkeit, unter Korr. die Wirkung der dissociierten Teile der zugesetzten Säuren, unter Erhöhung in Proz. die prozentuelle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge des Zusatzes von nichtleitenden Teilen. In der letzten Kolumne endlich steht diese Zunahme berechnet für den Fall, dass von dem Nichtleiter gerade ein Äquivalent zugesetzt ist. Bei dieser Berechnung wird die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Einwirkung der Menge von anwesendem Nichtleiter proportional ist. Diese Annahme scheint innerhalb der Versuchsfehler sehr gut erfüllt zu sein, wie die bei verschiedenen Konzentrationen von Essigsäure und Methylalkohol ausgeführten Bestimmungen zeigen. Ausserdem trifft diese Annahme nach Spohr¹⁾ sehr nahe für das Verhalten der Salze zu, es ist daher vermutlich dieselbe auch für die Nichtleiter gültig.

Als allgemeines Resultat dieser Versuche kann angesehen werden, dass die Einwirkung der nichtleitenden Körper äusserst klein ist und pro Äquivalent in einem Liter selten 10 Prozent der Wirkung ohne Zusatz überschreitet. In einigen Fällen (bei Alkoholen) ist die Einwirkung so gut wie Null.

3. Einwirkung von Neutralsalzen.

Der Zusatz von Neutralsalzen zu einer säurehaltigen Lösung erniedrigt den Dissociationsgrad der gelösten Säure in einer Weise, welche leicht zu berechnen ist.²⁾ Da nun das Salz allein auf Rohrzucker nicht inver-

¹⁾ Spohr: Journ. f. prak. Ch. (2) 33, 272. 1886; vgl. unten S. 240.

²⁾ Arrhenius: diese Zeitschr. 2, 286. 1888.

tierend wirkt, sondern nur das aus den Säuren stammende Wasserstoffion, so wäre es natürlich anzunehmen, dass, da durch den Zusatz von Neutralsalz die Menge des wirksamen Ions (H) vermindert wird, auch die Inversionsgeschwindigkeit in demselben Verhältnis abnehmen würde. Anstatt dessen beobachtet man aber eine Steigerung dieser Geschwindigkeit. Um die Steigerung zu berechnen, bin ich in einer Weise verfahren, welche am besten durch folgendes Beispiel beleuchtet werden dürfte. Man findet durch einen direkten Versuch, dass die Inversionsgeschwindigkeit bei 39.5⁰ durch $\frac{1}{10}$ -normale Salpetersäure gleich 29.9¹⁾ ist. Durch Zusatz von 0.4-normalem Kaliumnitrat steigt diese Zahl auf den Wert 33.9. Aus dem beobachteten Leitungsvermögen findet man, dass durch diesen Zusatz der Dissoziationsgrad (die Leitfähigkeit) der Säure um 8.9 Prozent abnimmt. Man müsste demnach eine Inversionsgeschwindigkeit der salpeterhaltigen Lösung gleich $29.9 \times 0.911 = 27.2$ erwarten. Die wirklich beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist nun $33.9 = 1.25 \times 27.2$. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz von 0.4-normalem Kaliumnitrat beträgt also 25 Prozent des berechneten Wertes (27.2). Die so gewonnene Erhöhung wird unten in Prozenten tabelliert. Da es bisweilen vorkommt, dass nicht gerade 0.4-normale Lösungen verwendet sind (sondern z. B. x -normale), so ist auch eine Kolumne aufgenommen, welche diese Erhöhung in Prozenten multipliziert mit $0.4 : x$ (also die unter Annahme von Proportionalität durch 0.4-normales Salz hervorgerufene Erhöhung) wiedergibt.

Wir untersuchen zuerst den Einfluss eines Salzes (Bromkalium) bei verschiedenen Konzentrationen der einwirkenden Säure (Bromwasserstoff). Diese Versuche sind teilweise mit sehr verdünnten Säuren (bis zu 0.0005-normal) ausgeführt. Wegen der langen zu diesen Versuchen erforderlichen Zeit und des geringen Säuregehaltes wirkte bei denselben anfangs der Alkaligehalt der zum Aufbewahren der Zuckerlösung verwendeten Glasflaschen sehr nachteilig, indem Alkali aus dem Glase langsam aufgelöst wurde und so die Säure neutralisierte. Bei den für gewöhnlich angewandten Konzentrationen (0.05-normale Säure) trat dieser Einfluss gänzlich zurück. Nachdem Versuche während ein paar Monaten mit konzentrierten Säuren angestellt waren, gaben auch die Versuche mit sehr verdünnten Säuren regelmässige Resultate. Dies beruhte ohne Zweifel auf dem Umstande, dass durch die lange Berührung der Glaswände mit

¹⁾ Alle Werte der Reaktionsgeschwindigkeit müssen, wie oben gesagt, mit 10^{-4} resp. $1.67 \cdot 10^{-6}$ multipliziert werden, je nachdem man die Zeit in Minuten oder Sekunden rechnet.

den konzentrierteren Säuren das Alkali an der Oberfläche des Glases ausgelaugt worden war, so dass der Säuregehalt nachher durch Lösung von Alkali nicht vermindert wurde. Aus diesem Grunde habe ich alle während der ersten drei Wochen (mit verdünnten Säuren) ausgeführten Versuche als unsicher weggelassen. Nach diesen Bemerkungen gehe ich zu den Versuchsdaten über. Die Tabellen sind wie die vorigen angeordnet.

| | ρ | Proz. Erhöh. E. für 0.4-n. | |
|----------------------|--------|----------------------------|-----|
| 0.0005 <i>HBr</i> | 1.34 | — | — |
| „ + 0.005 <i>KBr</i> | 1.37 | 3 | 240 |
| „ + 0.01 <i>KBr</i> | 1.39 | 5 | 200 |
| 0.002 <i>HBr</i> | 6.12 | — | — |
| „ + 0.005 <i>KBr</i> | 6.10 | 0.2 | 16 |
| „ + 0.05 <i>KBr</i> | 6.20 | 5 | 40 |
| „ + 0.15 <i>KBr</i> | 6.41 | 13 | 35 |
| 0.01 <i>HBr</i> | 31.9 | — | — |
| „ + 0.025 <i>KBr</i> | 32.2 | 3 | 48 |
| „ + 0.1 <i>KBr</i> | 33.9 | 11 | 44 |
| „ + 0.4 <i>KBr</i> | 38.5 | 33 | 33 |

Bei diesen Versuchen war die Temperatur 52.5°. Zur Vergleichung seien ein paar Versuche bei höherer Konzentration (0.05- resp. 0.01-normaler *HBr*) und niederen Temperaturen (39.4° resp. 25°) angeführt.

| | ρ | Proz. Erhöh. E. für 0.4-n. | |
|---------------------------------------|--------|----------------------------|----|
| 0.05 <i>HBr</i> | 30.6 | — | — |
| „ + 0.4 <i>KBr</i> | 38.2 | 36 | 36 |
| 0.1 <i>HBr</i> (Spohr ¹⁾) | 3.73 | — | — |
| „ + 0.5 <i>KBr</i> | 4.79 | 39 | 32 |

Aus diesen Ziffern kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Kleine Mengen von Neutralsalzen wirken viel stärker bei grossen Verdünnungen der Säure, als bei geringen. So z. B. ist die Einwirkung von 0.01 *KBr* auf 0.0005 *HBr* ebenso gross, wie die Einwirkung von der fünffachen Menge, 0.05 *KBr* auf 0.002 *HBr*.

2. Wenn die Neutralsalzmenge nicht sehr unbedeutend ist, so vermindert sich diese Verschiedenheit; die Wirkung wird ausserdem sehr nahe der Salzmenge proportional (wie Spohr auch in ähnlichen Fällen gefunden hat). So ist die Wirkung von 0.4-normalem *KBr* auf 0.01-, 0.05- und 0.1-normale *HBr* innerhalb der Versuchsfehler gleich, und denselben Wert giebt die Berechnung aus den Versuchen mit 0.15 *KBr*

¹⁾ Spohr: Journ. f. pr. Ch. (2) 33, 270. 1886. Diese Versuche sind unter etwas anderen Bedingungen ausgeführt, wodurch sich etwa ein Prozent niedrigere Einwirkung des Salzes ergibt.

und 0.002 *HBr*. Dass übrigens bei höheren Konzentrationen die Wirkung sehr nahe der Menge des Neutralsalzes proportional ist, ersieht man aus folgendem Beispiel (Temperatur = 39.5°):

| | ρ | Proz. Erhö. E. für 0.4-n. | |
|---|--------|---------------------------|----|
| 0.05 <i>HNO</i> ₃ | 30.1 | — | — |
| „ + 0.2 <i>NH</i> ₄ <i>NO</i> ₃ | 31.8 | 13.1 | 26 |
| „ + 0.7 <i>NH</i> ₄ <i>NO</i> ₃ | 36.8 | 42.6 | 24 |

Aus einer anderen Versuchsreihe wurde direkt gefunden für 0.4-normales *NH*₄*NO*₃ 26% Erhöhung.

Die Temperatur scheint nur sehr wenig Einfluss auf die Wirkung der Neutralsalze auszuüben. Die drei Versuche mit 0.4-normalem *KBr* geben sehr nahe dieselben Resultate, nämlich 33%, 36% und 32% Erhöhung, obgleich die Temperatur sehr verschieden war (52.5°, 39.4° und 25°). Spohr hat aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass die Wirkung bei zunehmender Temperatur ein wenig abnähme. Bei der grossen Schwierigkeit der Beobachtung bei hoher Temperatur und grossen Konzentrationen kann diese kleine Abnahme sehr gut als von Versuchsfehlern herrührend angesehen werden.¹⁾

Da bei den konzentrierteren Lösungen regelmässigeren Verhältnisse eintreten als bei den verdünnteren, so habe ich die prozentische Erhöhung durch Zusatz von verschiedenen Salzen nur für den Fall bestimmt, dass die Konzentration des Salzes gross (0.4-normal) war, und die schwierigen Versuche mit grösseren Verdünnungen nicht für andere Salze als *KBr* wiederholt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

| | t | ρ | Proz. Erh. |
|---|------|--------|------------|
| 0.05 <i>HCl</i> | 39.5 | 31.9 | — |
| „ + 0.4 <i>NaCl</i> | „ | 36.8 | 25.3 |
| „ + 0.4 <i>LiCl</i> | „ | 36.9 | 26.4 |
| „ + 0.4 <i>NH</i> ₄ <i>Cl</i> | „ | 37.0 | 26.4 |
| „ + 0.4 <i>KCl</i> | „ | 36.4 | 24.4 |
| „ + 0.2 <i>CaCl</i> ₂ | „ | 37.5 | 26.9 |
| 0.05 <i>HCl</i> | 39.6 | 32.0 | — |
| „ + 0.2 <i>SrCl</i> ₂ | „ | 36.2 | 20.1 |
| „ + 0.2 <i>BaCl</i> ₂ | „ | 36.6 | 22.2 |
| „ + 0.2 <i>MgCl</i> ₂ | „ | 37.5 | 26.5 |
| 0.05 <i>HNO</i> ₃ | 39.5 | 29.9 | — |
| „ + 0.4 <i>KNO</i> ₃ | „ | 33.9 | 24.6 |
| „ + 0.4 <i>NaNO</i> ₃ | „ | 34.0 | 25.0 |
| „ + 0.4 <i>NH</i> ₄ <i>NO</i> ₃ | „ | 34.3 | 26.1 |

¹⁾ Spohr: Journ. f. pr. Ch. (2) 32, 51 und 55. 1885. Beobachtungen von *HBr* bei Zusatz von *KBr*.

| | <i>t</i> | <i>ρ</i> | Proz. Erh. |
|--------------------|----------|----------|------------|
| 0.05 <i>HBr</i> | 39.4 | 30.6 | — |
| „ + 0.4 <i>KBr</i> | „ | 38.2 | 35.5 |
| 0.034 <i>HJ</i> | „ | 20.6 | — |
| „ + 0.4 <i>KJ</i> | „ | 25.3 | 35 |

Was bei der Betrachtung dieser Ziffern am meisten in die Augen springt, ist die ausserordentlich viel grössere Wirkung der Elektrolyte als der Nichtelektrolyte. Während für diese im günstigsten Falle die Wirkung von 0.4-normaler Lösung (bei Ameisensäure) 5% beträgt, ist die kleinste Einwirkung von einem 0.4-äquivalenten Elektrolyten (*SrCl₂*) 20%. Dieser Umstand zeigt, dass die Jonen eine ausserordentlich viel kräftigere Einwirkung ausüben, als die nicht dissociierten Teile. Unter solchen Umständen ist es zu erwarten, dass jedes Jon von dem andern unabhängig wirkt, d. h. dass diese Salzwirkung, wie so viele andere, additiv ist. Die vorhin angeführten Ziffern geben kein besonders grosses Material, um diesen Satz zu prüfen, jedoch finden wir, dass die Reihenfolge und die Differenzen zwischen den Werten von *KNO₃*, *NaNO₃* und *NH₄NO₃* ganz dieselben sind, wie diejenige zwischen *KCl*, *NaCl* und *NH₄Cl*. Übrigens fällt es auf, dass die Wirkung der verschiedenen Elektrolyte wenn auch nicht gleich, so doch von derselben Grössenordnung ist. Dies trifft noch strenger zu, wenn man in Betracht zieht, dass es nur die dissociierten Teile sind, welche wirken. Da nun die Salze vom Typus *SrCl₂* in 0.4-normaler Lösung um etwa 20% weniger dissociiert sind, als *KBr*, so müsste man, um recht vergleichbare Ziffern zu haben, den niedrigsten Wert (für *SrCl₂*) im Verhältnis 1.2:1 vergrössern. In dieser Weise würden die äussersten Grenzen sich wie 24:36 verhalten, oder wie 2:3. Da diese Umrechnung doch keine einfachere Ziffern liefert, habe ich dieselbe unterlassen.

Spohr hat schon bei niederer Temperatur einige von den von mir geprüften Salzen (in 0.25-normaler Lösung) untersucht.¹⁾ Er hat dabei zu einer bestimmten Lösung von Säure und Zucker das Salz in Pulverform zugesetzt; dadurch wurde das Totalvolumen ein wenig geändert (1% bis 2%). Da bei meinen Versuchen das Totalvolumen konstant erhalten worden ist, so sind die Versuche eigentlich nicht ohne weiteres mit denjenigen von Spohr vergleichbar. Ich habe daher die Spohrschen Ziffern umgerechnet, unter Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Volumen der Lösung umgekehrt proportional ist, was sehr nahe richtig ist, und die so umgerechneten Reaktionsgeschwindigkeiten wie die von

¹⁾ Spohr: diese Zeitschr. 2, 198. 1888.

mir beobachteten behandelt. Neben den in dieser Weise aus Spohrs Ziffern berechneten Erhöhungen in Prozenten habe ich die aus meinen Ziffern (für 39.4°) durch Proportionierung berechneten in folgende kleine Tabelle geschrieben:

| | Erh. in Proz. nach Spohr | ber. aus den vor. Ziffern |
|---|-----------------------------|------------------------------|
| 0.25 <i>LiCl</i> | 13 | 16 |
| 0.25 <i>NaCl</i> | 16 | 16 |
| 0.25 <i>KCl</i> | 12 | 15 |
| 0.125 <i>CaCl₂</i> | 14 | 17 |
| 0.125 <i>SrCl₂</i> | 12 | 13 |
| 0.125 <i>BaCl₂</i> ¹⁾ | 10 | 14 |
| 0.125 <i>MgCl₂</i> | 14 | 16 |

Die Übereinstimmung ist in anbetracht der grossen Versuchsfehler recht gut. Die etwas niederen Werte bei Spohr dürften davon herrühren, dass die Säure bei seinen Versuchen fünfmal so konzentriert war, wie bei den meinigen.

Wie die Neutralkörper, und besonders die Salze, einwirken, davon kann man sich folgende Vorstellung machen. Der bei der Inversion wirksame (aktive) Rohrzucker steht in einem bestimmten Verhältnis zu der nicht wirksamen Menge, welche beinahe die ganze Rohrzuckermasse ausmacht. Dieses Verhältnis ist natürlich abhängig von dem Lösungsmittel, in welchem der Zucker sich befindet. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge von aktivem Rohrzucker und von anwesenden *H*-Jonen proportional ist, so wird sie, wenn auch die Anzahl der *H*-Jonen unverändert bleibt, mit der Natur des Lösungsmittels im Allgemeinen veränderlich sein. Wenn nun das Lösungsmittel durch Zusatz von einer kleinen Menge (bis 5 Vol. Proz.) eines Nichtleiters geändert wird, so erleidet dadurch der Dissociationszustand der gelösten Säure, soweit unsere Erfahrungen reichen, keine merkbare Änderung, die Reaktionsgeschwindigkeit wächst aber, also die aktive Menge des Rohrzuckers nimmt zu, und zwar in dem Verhältnis, welches oben unter der Rubrik „Erhöhung in Prozenten“ verzeichnet steht. Ebenso wird, wenn man 0.4-normales Chlornatrium zusetzt, die aktive Menge des Rohrzuckers um etwa 25% zunehmen. Da nun die Ionen wirksam sind, so wird natürlich auch die aktive Menge des Rohrzuckers von der Menge invertierender Säure beeinflusst werden. Wenn wir aber eine gegen die zugesetzte Chlornatriummenge unbedeutende Säuremenge verwenden, so wird die Menge des

¹⁾ Für *BaCl₂* giebt Spohr an einer andern Stelle (Journ. f. pr. Ch. (2) 33, 277. 1886) eine Ziffer an, welche derjenigen für *KCl* gleich ist.

aktiven Rohrzuckers sich als beinahe unabhängig von der Säuremenge und nur als von der Salzmenge abhängig erweisen. So wird es erklärlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in nahezu demselben Verhältnis zunimmt, wenn man gleichviel Neutralsalz zusetzt; die Menge der Säure mag beliebig sein, wenn sie nur nicht von der Grössenordnung der Salzmenge ist. Dies haben wir oben für *KBr*-Zusätze gefunden, und es steht auch in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Spohrs Untersuchungen.¹⁾ Wenn dagegen die Salzmenge nicht grösser ist, als die Säuremenge, so tritt eine kleine Änderung in der Wirkung des Salzes ein, wie die letztangeführten Ziffern (S. 242) von Spohr zeigen, indem dieselbe vermindert wird.

Dass die Salzwirkung bei verschiedenen Temperaturen gleich bleibt, hängt davon ab, dass die Umsetzungswärme des inaktiven Rohrzuckers in aktiven nicht durch die kleinen Mengen von Neutralsalz beeinflusst wird, was ja an und für sich äusserst wahrscheinlich erscheint. Es sei nämlich bei 25° die Menge des aktiven Rohrzuckers μ_{25} und des inaktiven M_{25} , so gilt für die Lösung ohne Zusatz von Salz

$$\mu_{25} = k_{25} M_{25},$$

wobei k_{25} eine Konstante ist. Es mögen μ'_{25} , k'_{25} und M'_{25} die Mengen für die Lösung bei Anwesenheit von 0.4-normalem Salz sein, so ist

$$\mu'_{25} = k'_{25} M'_{25}.$$

Ebenso gelten bei 50° die Gleichungen

$$\mu_{50} = k_{50} M_{50} \quad \text{und} \quad \mu'_{50} = k'_{50} M'_{50}.$$

Nun ist nach den vorigen Betrachtungen die aktive Menge des Rohrzuckers verschwindend klein, also die inaktive Menge als konstant anzusehen. Mit anderen Worten $M_{25} = M'_{25} = M_{50} = M'_{50}$. Weiter ist $\mu'_{25} = \alpha \mu_{25}$, wo z. B. α für *KBr* gleich 1.36 ist. Ebenso ist $\mu'_{50} = \alpha \mu_{50}$, wobei α denselben Wert wie vorher hat. Es wird

$$\frac{k'_{50}}{k_{50}} = \frac{k'_{25}}{k_{25}} = \alpha$$

und folglich ist

$$d \log. k : d T = d \log. k' : d T,$$

woraus folgt, dass die Umsetzungswärme von aktivem Rohrzucker in inaktiven von der Anwesenheit des Salzes unabhängig ist. (Vgl. oben S. 234).

Bei äusserst grossen Verdünnungen der Säure bekommt man eine merkbare Einwirkung von sehr kleinen Mengen Neutralsalz. Die Konstante k der Gleichgewichtsgleichung ändert sich also merkbar unter die-

¹⁾ Spohr: Journ. f. pr. Ch. (2) 33, 274. 1886. Diese Zeitschr. 2, 201. 1888.

sen Umständen; bei höheren Konzentrationen der Säure, wo die Säure selbst schon den Wert von k beeinflusst, wirken die ersten Spuren von Salz nicht merkbar. Wir werden später bei den Säuren, wo die Verhältnisse einfacher sind, ein ähnliches Verhalten besprechen.

4. Inversionsgeschwindigkeit der Säuren.

Nach den in dem Vorigen gewonnenen Ansichten wirkt eine Säure in doppelter Weise auf den Rohrzucker bei der Inversion. Teils beeinflussen die Ionen derselben die Menge von aktivem Rohrzucker, teils ist die direkt invertierende Wirkung der Menge von H -Ionen proportional. Wenn also von derselben Säure einmal 0.1 Gramm H -Ionen pro Liter, das andere Mal 0.2 Gramm anwesend sind, so würde, wenn die Menge von aktivem Rohrzucker gleich bliebe, die Inversion im zweiten Fall doppelt so schnell wie im ersten Fall vor sich gehen. Da nun aber durch die vergrößerte Anzahl anwesender Ionen auch der aktive Rohrzucker vom ersten zum zweiten Fall an Menge zunimmt, so wird die Umsetzung im zweiten Fall mehr als doppelt so schnell wie im ersten Fall geschehen. Dass die Umsetzungsgeschwindigkeit thatsächlich schneller als der H -Ionenmenge proportional zunimmt, geht sehr deutlich aus Ostwalds eingehenden Untersuchung über diesen Gegenstand hervor¹⁾. So z. B. verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten (bei 25°) von 0.5- und 0.1-normaler Salpetersäure wie 6.07:1, während die Mengen von dissoziiertem H sich nur wie 4.64:1 verhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit dividiert durch die Menge von dissoziiertem Wasserstoff ist also durch den Zusatz von 0.4-normaler HNO_3 im Verhältnis 6.07:4.64 d. h. um 30.8 Prozent gestiegen.

In ähnlicher Weise findet man für Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff die prozentischen Erhöhungen aus folgenden Daten:

| | Reaktionsgeschw. | Erh. in Proz. |
|-----------|------------------|---------------|
| 0.1 HCl | 3.34 | — |
| 0.5 HCl | 20.5 | 32.0 |
| 0.1 HBr | 3.36 | — |
| 0.5 HBr | 22.34 | 45 |

Hieraus ersieht man, dass es wirklich zutrifft, dass die prozentische Erhöhung eine additive Eigenschaft ist. Die Differenzen der Einwirkung von 0.4-normaler Säure und 0.4-normalem K -Salz ist:

| | | |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| $HNO_3 - KNO_3$ | $HCl - KCl$ | $HBr - KBr$ |
| 30.8 — 24.6 = 6.2 | 32 — 24.4 = 7.6 | 45 — 35.5 = 9.5 |

¹⁾ Ostwald: Journ. f. pr. Ch. (2) 31, 307. 1885.

Innerhalb der Versuchsfehler sind diese Differenzen als gleich anzusehen.

Betrachten wir nun das Verhalten einer einzelnen Säure, z. B. Salpetersäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit (ρ) kann für 0.1-normale HNO_3 gleich $\rho = k \cdot x$ gesetzt werden, wo k eine Konstante ist und x die Menge (in Gramm) von dissociiertem Wasserstoff pro Liter. Für eine andere Konzentration (anderen Wert von x) gilt nicht mehr diese, sondern folgende verallgemeinerte Formel

$$\rho = k f(x) x,$$

wo $f(x)$ eine Funktion von der Anzahl der Ionen (d. h. von x) ist, welche die von dieser Anzahl abhängige Menge des aktiven Rohrzuckers darstellt, wobei diese Menge für $x = 0.1$ (0.108 normale HNO_3) gleich 1 gesetzt wird. k ist eine Funktion der Temperatur von der im Abschnitt 1 abgehandelten Form; von $f(x)$ wollen wir aber annehmen, dass es von der Temperatur unabhängig ist, genau wie die prozentische Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Neutralsalzen von der Temperatur unabhängig ist. Wir können nun für jede Säure diese veränderliche Grösse $f(x)$ experimentell bestimmen, indem wir verschiedene Säuremengen invertierend wirken lassen, und werden im Allgemeinen etwas verschiedene Formen von $f(x)$ für verschiedene Säuren zu Folge der verschiedenen Wirkung der verschiedenen negativen Ionen bekommen. So z. B. wird für $x = 0.424$ ($\frac{1}{10}$ -normaler HNO_3 -, HCl - oder HBr -Lösung) für HNO_3 und HCl $f(x) = 1.30$, für HBr dagegen $f(x) = 1.45$, wie wir oben gesehen haben.

Eine Vereinfachung dieser vielfachen Möglichkeiten tritt für $x \leq 0.1$ ein. In kleinen Mengen (x) scheint das Wasserstoffion viel kräftiger die Bildung von aktivem Rohrzucker zu beeinflussen, als irgend ein anderes bekanntes Ion. Unter diesen Umständen können wir mit genügender Annäherung die Wirkung des negativen Ions vernachlässigen und $f(x)$ wird daher für alle Säuren gleich sein. Um nun $f(x)$ für verschiedene x zu bestimmen, legen wir die mit verschieden konzentrierten starken Säuren ausgeführten Versuche zu Grunde. Nach Ostwald¹⁾ ist für Salpetersäure bei 25°

| | | | | |
|---------------------------------|-------|---------|--------|---------|
| Konzentration | 0.5 | (0.108) | 0.1 | 0.01 |
| x (nach Kohlrausch) | 0.424 | (0.01) | 0.0917 | 0.00966 |
| Reaktionsgeschwindigkeit ρ | 20.09 | (3.64) | 3.31 | 0.317 |
| $f(x) = \rho/x \cdot 36.4$ | 1.298 | (1.00) | 0.992 | 0.902 |

¹⁾ Die Ziffern von Ostwald sind mit $2.30 \cdot 10^{-4}$ resp. $3.83 \cdot 10^{-8}$ zu multiplizieren, wenn man die Zeit in Minuten resp. Sekunden rechnet.

Den Wert von $f(x)$ für $x = 0.00966$ benutzen wir als Ausgangspunkt für die Berechnungen des $f(x)$ bei niederen Konzentrationen aus einigen von mir ausgeführten Bestimmungen bei 52.5° (*HBr*).

| Konzentration | 0.01 | 0.002 | 0.0005 |
|----------------|---------|---------|----------|
| x (0.00966) | 0.00956 | 0.00194 | 0.000485 |
| ρ | 32.2 | 31.9 | 1.34 |
| $f(x)$ (0.902) | 0.902 | 0.853 | 0.747 |

Aus diesen Ziffern interpolieren wir eine kleine Tabelle über die Funktion $f(x)$, es wird dann

| | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| x | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.05 | 0.01 | 0.005 | 0.002 | 0.001 | 0.0005 |
| $f(x)$ | 1.29 | 1.10 | 1.00 | 0.95 | 0.90 | 0.88 | 0.85 | 0.80 | 0.75 |

Mit Hilfe dieser Tabelle können wir die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren in verschiedenen Konzentrationen berechnen. Wenn nämlich die Menge von dissociiertem Wasserstoff pro Liter (x) bekannt ist (aus Ostwalds Versuchen¹⁾, so ist bei 25° und für Zuckerlösungen, welche 10 g Zucker in 100 ccm Lösung enthalten:

$$\rho = 36.4 \cdot x \cdot f(x).$$

Die von Ostwald im Jahre 1885 beschriebenen Versuche sind alle unter diesen äusseren Umständen ausgeführt. Wir wollen also an denselben die gegebene Formel prüfen. Aus dem in derselben Arbeit angegebenen Leitungsvermögen der untersuchten Lösungen kann man die Menge von dissociiertem Wasserstoff (x) berechnen. Die gefundenen und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| | Konz. | ρ beob. | ρ ber. | | Konz. | ρ beob. | ρ ber. |
|------------------------------------|-------|--------------|-------------|---|---------------------------------------|--------------|-------------|
| <i>HCl</i> | 0.5 | 20.5 | 20.1 | <i>CH₃COOH</i> | 0.5 | 0.1005 | 0.1005 |
| | 0.1 | 3.34 | 3.41 | | 0.1 | 0.0430 | 0.0409 |
| | 0.01 | 0.317 | 0.318 | | <i>C₂H₅COOH</i> | 0.5 | 0.0771 |
| <i>HBr</i> | 0.5 | 22.3 | 22.2 | 0.1 | | 0.0341 | 0.0325 |
| | 0.1 | 3.41 | 3.50 | 0.01 | | 0.0097 | 0.0095 |
| | 0.01 | 0.318 | 0.324 | <i>C₃H₇COOH</i> | 0.5 | 0.0791 | 0.0749 |
| <i>H₂SO₄</i> | 0.25 | 10.7 | 11.1 | | 0.1 | 0.0362 | 0.0355 |
| | 0.05 | 2.08 | 2.09 | | 0.01 | 0.0100 | 0.0095 |
| | 0.005 | 0.265 | 0.256 | <i>C₃H₄(COOH)₂</i> | 0.25 | 0.121 | 0.128 |
| <i>HCOOH</i> | 0.5 | 0.332 | 0.345 | | 0.05 | 0.0536 | 0.0531 |
| | 0.1 | 0.135 | 0.134 | | 0.005 | 0.0202 | 0.0190 |
| | 0.01 | 0.0372 | 0.0360 | | | | |

¹⁾ l. c. Die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen ist neben der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben.

Dass die sechs Beobachtungen über die Wirkung der Salpetersäure und des verdünnten Bromwasserstoffs mit der Formel übereinstimmen, ist selbstverständlich, da $f(x)$ mit Zuhilfenahme dieser Beobachtungen ermittelt worden ist. Bei den Berechnungen der Inversionsgeschwindigkeit von den halbnormalen Lösungen sind Korrekturen folgendermassen angebracht. Die Formel gilt bei höheren Konzentrationen eigentlich nur für HNO_3 (und da das Jon Cl nach dem Vorigen ebenso stark wie NO_3 wirkt, auch für HCl). 0.5-normale HBr wird eine grössere Wirkung haben, als die Formel angiebt, wegen der grösseren Aktivierung des Rohrzuckers durch das Jon Br als durch das Jon NO_3 . Nach den Angaben auf S. 240 ist die Wirkung von 0.4-normalem KBr — 0.4-normalem KNO_3 gleich 10.9 Prozent, also wird die Wirkung von 0.5-normalem Br -Jon — 0.5-normalem NO_3 -Jon gleich 0.136 sein. $f(x)$ für $x=0.424$ muss also in diesem Fall gleich $1.298 + 0.136 = 1.434$ gesetzt werden. Ebenso müssen für die 0.5-normalen Lösungen der schwachen Säuren Korrekturen angebracht werden wegen der Wirkung der nichtdissociierten Teile. Diese Wirkung beläuft sich nach S. 237 für 0.5-normale Lösungen auf folgende Werte:

| | | | | |
|---------|------------|--------------|--------------|--------------------------------|
| $HCOOH$ | CH_3COOH | C_2H_5COOH | C_3H_7COOH | $C_3H_7(COOH)_2$ ¹⁾ |
| 0.066 | 0.059 | 0.046 | 0.034 | 0.05 |

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen in der obigen Tabelle ist als ganz befriedigend zu bezeichnen. Sie zeigt die Richtigkeit der Voraussetzung, dass für alle Säuren (unter 0.1-normale Lösung) die Funktion $f(x)$ mit genügender Annäherung als eine Funktion von x allein, d. h. der Menge von dissociiertem Wasserstoff, wirklich behandelt werden kann.

Aus den Werten der Funktion $f(x)$, welche die Menge von aktivem Rohrzucker als von der dissociierten Wasserstoffmenge (x) abhängig darstellt, ersieht man, dass für kleine x , die Zunahme des aktiven Rohrzuckers bei kleinem Wachstum von x sehr erheblich ist. Dagegen ist für x grösser als 0.01 die Zunahme geringer und der Änderung von x nahezu proportional. Dies entspricht den Verhältnissen bei den Salzen, indem bei geringer Säuremenge ein kleiner Zusatz von Salz einen viel grösseren Einfluss hat, als bei grösserer Säuremenge; bei höheren Konzentrationen der Säure (über 0.01) ist die Wirkung des Salzes der Salzmenge proportional. Nur ist bei kleinen Konzentrationen der Säure, wie es scheint, die

¹⁾ Für die 0.1-normalen Lösungen sind in derselben Weise Korrekturen angebracht, die ein Fünftel von dem Wert der oben angeführten Korrekturen betragen.

Wirkung des *H*-Jons derjenigen der Salzjone (*K* und *Br*) sehr überlegen. Im allgemeinen stimmt also die Annahme, dass das *H*-Jon wie die anderen Jone wirkt, sehr gut mit der Erfahrung.

Wir haben also gesehen, dass die Annahme eines aktiven Rohrzuckers, zu welcher wir durch das Studium des Temperatureinflusses geführt werden, auch zur Erklärung der anderen auf die Rohrzuckerinversion bezüglichen Thatsachen sich als nützlich erweist. Die Einwirkung der Neutralkörper auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dahin gedeutet, dass durch Änderung des Lösungsmittels (Zusatz von Neutralkörpern) die Menge des aktiven Rohrzuckers zunimmt. Diese Zunahme erweist sich als unmerklich oder relativ gering für die nichtdissociierten Stoffe; die Jone der dissociierten Stoffe wirken viel kräftiger. Unter diesen Umständen ist es zu vermuten, dass die Jone der invertierenden Säure selbst auf die Menge des aktiven Rohrzuckers Einfluss ausüben. Die von diesem Gesichtspunkte aus berechneten Werte der Inversionsgeschwindigkeit stimmen sehr gut mit den von Ostwald beobachteten überein. In dieser Weise erklärt sich der Mangel an Proportionalität zwischen der Menge von dissociiertem Wasserstoff und der Inversionsgeschwindigkeit. Die Forderung, dass, da ja die Wirkung der stark-dissociierten Körper eine Wirkung ihrer Jone ist, der Einfluss dieser Körper eine in Bezug auf die Jone additive Eigenschaft sei, findet sich auch durch den Vergleich der Nitrate von *K*, *Na* und NH_4 mit den Chloriden derselben Metalle und der *H*-Verbindungen von *Cl*, *Br* und NO_3 mit den *K*-Verbindungen derselben negativen Jone bestätigt. Ebenso zeigt es sich, dass bei den Säuren sowohl wie bei den Salzen die Wirkung der Jone von der Temperatur ziemlich unabhängig ist, indem die Funktion $f(x)$, welche aus bei 52.5° angestellten Versuchen mit *HBr* berechnet ist, auch für die Versuche bei 25° sich als verwendbar erweist.

Leipzig, zweites (physikalisch-)chemisches Laboratorium. Juli 1889.