

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0475

**LOG Titel:** 6. Allgemeines über Reaktionsgeschwindigkeit

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

volumen“  $\bar{v} = \frac{1}{(2\pi\nu)^3} \sqrt{\frac{2\pi k T^3}{m}}$ . Je nachdem, ob er mit der Temperatur zunimmt oder von ihr unabhängig ist, gibt es noch eine von der potentiellen Energie (die an der Veränderung dieses mittleren Volumens schuld ist) herrührende spezifische Wärme

$$\gamma' = R \frac{\partial}{\partial T} \left( T^3 \frac{\partial}{\partial T} \lg \bar{v} \right).$$

Gibt es nun Quanten, so bleiben bei hoher Temperatur die Verhältnisse ganz ungeändert (bis auf einen Faktor  $e^{-\frac{\sum h\nu}{2kT}}$ , der evtl. durch Nullpunktsenergie zu kompensieren ist<sup>59</sup>), d. h. bei genügend großen Summen ist die Art und Feinheit der Unterteilung gleichgültig. Bei tieferen Temperaturen ist die Trennung in die Faktoren 2 und 3 nicht mehr zulässig, das so erhaltene „mittlere Phasenvolumen“ zieht sich weniger stark als nach der klassischen Theorie zusammen, bis es bei ganz tiefen  $T$  (sobald die spezifische Wärme Null geworden ist) seine Minimalgröße  $h$  pro Freiheitsgrad angenommen hat, während es nach der klassischen Theorie 0 würde. Aus solchen Betrachtungen sind die Gleichgewichtsverhältnisse gut zu übersehen.<sup>31a)</sup>

**6. Allgemeines über Reaktionsgeschwindigkeit.**<sup>32)</sup> Der Umstand, daß die chemischen Reaktionen mit endlicher Geschwindigkeit vor sich gehen, beweist nach *van t'Hoff*<sup>33)</sup>, daß zum Eintritt der Reaktion die Moleküle Bedingungen erfüllen müssen, die nicht bei allen gleichzeitig vorhanden sind. Je nach der Zahl der Moleküle, die dieser kritischen Bedingung gleichzeitig genügen müssen, damit eine einzelne Umsetzung stattfindet, unterscheidet man mono-, bi-, tri . . . molekulare Reaktionen. Im ersten Fall ist für den Eintritt der Reaktion nur der Zustand des reagierenden Moleküls selbst maßgebend, dann lautet die Gleichung für die Konzentration des verschwindenden Stoffes

$$(33) \quad - \frac{dC}{dt} = kC.$$

Hierbei ist  $k$  eine Funktion von  $p$  und  $T$ , eventuell auch des Mediums. Daraus ergibt sich aber, daß diese Beziehung nur bei Gasen und verdünnten Lösungen (auch heterogenen Umsetzungen) strenge Gültigkeit hat, während bei konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit zwar nicht vom Zustand, wohl aber von der Anwesenheit anderer Moleküle des gleichen Stoffes beeinflusst sein wird, was eine Abhängigkeit des  $k$  von  $C$  bedeutet, die die Reaktionsordnung

31a) *K. F. Herzfeld*, Phys. Z. 22 (1921), p. 186.

32) Zusammenfassende Berichte von *M. Trautz*, Z. f. El. 18 (1912), p. 908; 19 (1913), p. 133.

33) *J. H. van t'Hoff*, Études de dyn. chim., Amsterdam 1884, p. 187.

verwischt. Einen solchen Einfluß wird man gegebenenfalls unter die „katalytischen“ rechnen.

Die Integration der obigen Gleichung („des radioaktiven Zerfalls“), nach der für ein Molekül die Wahrscheinlichkeit, sich im nächsten Moment umzusetzen, unabhängig davon ist, wie lange es schon unzerfallen vorhanden ist, ergibt

$$(34) \quad C = C_0 e^{-kt}.$$

Ist für den Eintritt der Reaktion nötig, daß die kritischen Bedingungen an zwei Molekülen der Stoffe 1 und 2 gleichzeitig erfüllt sind, so gehorcht dieselbe der bimolekularen Gleichung

$$(35) \quad -\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2 = -\frac{dC_2}{dt},$$

bzw. wenn nur ein Stoff da ist (z. B.  $J + J = J_2$ ), der Gleichung

$$(35') \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2$$

usw. Über die Methoden, praktisch die Ordnung einer Reaktion zu erkennen, vgl. *Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., Leipzig 1896 II, p. 233 ff.

Für den Gesamtverlauf einer Reaktion ist aber nicht nur die eben besprochene einseitige Geschwindigkeit maßgebend, sondern es setzt sofort auch eine Rückbildung der neu entstandenen Stoffe ein. Die wirklich gemessene Geschwindigkeit ist die Differenz der Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion. Handle es sich um die Umsetzung



dann ist die Gesamtgeschwindigkeit

$$(35) \quad -a_1 \frac{dC_1}{dt} = -a_2 \frac{dC_2}{dt} = a_3 \frac{dC_3}{dt} = a_4 \frac{dC_4}{dt} = kC_1^{a_1}C_2^{a_2} - k''C_3^{a_3}C_4^{a_4}.$$

Im Gleichgewicht sind die linken Seiten 0, man erhält so das *Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz*<sup>43)</sup> (Nr. 12):

$$(36) \quad \frac{C_1^{a_1}C_2^{a_2}}{C_3^{a_3}C_4^{a_4}} = \frac{k'}{k''} = K.$$

Hierzu sind einige Bemerkungen zu machen:

1.  $K$  ist thermodynamisch bestimmt,  $k'$  und  $k''$  einzeln nicht.
2. Wenn man vom Gleichgewicht noch weit entfernt ist, kann man die Gegenreaktion oft vernachlässigen.
3. Bei konzentrierten Lösungen gilt (36) oft nicht mehr (vgl. Nr. 12). Daraus folgt die frühere Bemerkung über die Abhängigkeit der  $k$  von  $C$ .

4. Aus der Gleichgewichtsformel kann man nicht ohne weiteres auf die Ordnung der Reaktion schließen, da die erstere auch richtig bleibt, wenn man sie zu einer beliebigen (ganzen oder gebrochenen) Potenz erhebt.

5. Weitere Komplikationen ergeben sich aus den jetzt zu besprechenden Folge- und Nebenreaktionen.

Die Reaktion verläuft häufig nicht in einem Schritt aus dem Anfangs- in den Endzustand. Dann ergeben sich ebenso viele Geschwindigkeitsgleichungen als Schritte. Die Integration dieser simultanen Differentialgleichungen ist oft in Strenge undurchführbar<sup>34)</sup>, läßt sich aber vereinfachen, wenn ein Schritt merklich langsamer verläuft als die übrigen. Dann ist er allein für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion maßgebend; die vorausgehenden schnellen Reaktionen lassen sich dann als Gleichgewichte unter Vernachlässigung der Störung, die durch den Ablauf der erwähnten langsamen Umsetzung erfolgt, berechnen; die so gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen werden in die Geschwindigkeit der maßgebenden, langsam ablaufenden Reaktion eingesetzt, während für die noch nachfolgenden schnellen Schritte ebenfalls sofortige Einstellung des Gleichgewichtes mit den Endprodukten der langsam verlaufenden Reaktion sich ergibt. Aus der Ordnung der Gesamtreaktion, ausgedrückt in den Konzentrationen der Anfangsstoffe, läßt sich dann manchmal erkennen, welches die langsame Reaktion ist. So folgerten *Bodenstein* und *Lind*<sup>35)</sup> daraus, daß die Bromwasserstoffbildung proportional  $C_{H_2}\sqrt{C_{Br_2}}$  ging: die langsame Umsetzung müsse der Reaktion  $H_2 + Br$  entsprechen, da im Gleichgewicht  $C_{Br} = K\sqrt{C_{Br_2}}$  ist.<sup>36)</sup>

Häufig stehen einer Reaktion mehrere Wege zur Verfügung.

Ist die Geschwindigkeit der verschiedenen Wege merkbar verschieden, so kommt praktisch nur der Weg mit der größten Geschwindigkeit in Betracht. Welcher das ist, hängt von der Temperatur ab, aber auch von den Konzentrationen. Es können so in verschiedenen Konzentrationsgebieten ganz verschiedene Reaktionsordnungen überwiegen. Geht man von Bedingungen aus, die weit ab vom

34) Siehe z. B. *F. Jüttner*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 735; *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 593; 35 (1900), p. 513.

35) *M. Bodenstein* u. *S. C. Lind*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 168.

36) Beispiele für diese und die folgenden Erörterungen siehe: *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 104 (1918), p. 164; *K. F. Herzfeld*, Ann. Phys. 59 (1919), p. 635; *J. Christiansen*, Kgl. Danske Vid. selskab. Math. fys. Medd. I (1919), Nr. 14; *J. H. van t'Hoff*, Studien z. chem. Dynamik, 2. Aufl. Leipzig 1896, p. 109; *L. T. Reicher*, Rec. trav. chim. 4 (1885), p. 347.

Gleichgewicht liegen, und nähert sich diesem allmählich, so können neben der ursprünglich überwiegenden Teilreaktion andere merkbar werden. Auf jedem einzelnen Wege entspricht nun der Reaktion eine Gegenreaktion, die im Gleichgewicht ihr gleich wird. Jede Reaktion muß im Gleichgewicht mit ihrer Gegenreaktion, ganz ohne Berücksichtigung der auf anderen Wegen laufenden Vorgänge, die gleiche thermodynamische Gleichgewichtsbedingung liefern.<sup>37)</sup> Geht man nach der anderen Seite über das Gleichgewicht hinaus, so ist die Sachlage ganz entsprechend. Es muß aber die dann überwiegende Reaktion nicht gerade die Gegenreaktion der auf der anderen Seite überwiegenden Reaktion sein (wenigstens ist dies bisher nicht bewiesen), so daß die weitab vom Gleichgewicht experimentell gefundenen Reaktionen und Gegenreaktionen nicht durch das Massenwirkungsgesetz nach (35), (36) verknüpft zu sein brauchen.

Es ist frühzeitig aufgefallen, wie selten Reaktionen höherer Ordnung auftreten<sup>38)</sup>; oft zeigen sich niedrigere Ordnungen als erwartet. Das rührt wohl daher, daß das gleichzeitige Eintreten der kritischen Bedingungen an mehreren Molekülen sehr selten ist, seltener als das Eintreten an und für sich weniger häufiger Bedingungen an wenig Molekülen, d. h., es ist die Geschwindigkeit von Reaktionen niederer Ordnung meist größer als die der von vornherein erwarteten höherer Ordnung, so daß nur die ersteren experimentell gefunden werden.<sup>39)</sup> Wahrscheinlichkeitsüberlegungen dieser Art haben *Trautz* zu seinem Stoßdauersatz geführt, nach welchem das Zusammentreffen von drei oder mehr Gasmolekülen so unwahrscheinlich ist, daß in Gasen nur mono- oder bimolekulare Umsetzungen auftreten und daß solche von scheinbar höherer Ordnung durch überlagerte Gleichgewichte, wie vorher besprochen, zu erklären wären.

Den den Gleichungen (33), (34) zugrunde liegenden Gedanken hatte schon *C. F. Wenzel* und *C. L. Berthollet*<sup>40)</sup> ausgesprochen. Für homogene monomolekulare Vorgänge in Lösung stellte *Wilhelmy*<sup>41)</sup> die Gleichung vollständig auf. Die bimolekulare Formel wurde zuerst

37) S. jedoch *R. Wegscheider*, *Z. f. ph. Ch.* 39 (1902), p. 257.

38) Die erste trimolekulare *A. A. Noyes*, *Z. f. ph. Ch.* 16 (1895), p. 546; s. auch *A. A. Noyes* u. *R. S. Wason*, *Z. f. ph. Ch.* 22 (1897), p. 210.

39) *M. Trautz*, *Z. f. El.* 22 (1916), p. 104; *J. H. van t'Hoff*, *Studien zur chem. Dyn.* 1898, p. 197.

40) *C. F. Wenzel*, *Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper*, Dresden 1777, p. 28f.; *C. L. Berthollet*, *Essai de statique chimique I*, p. 409, Paris 1808.

41) *L. Wilhelmy*, *Pogg. Ann.* 81 (1850), p. 413, 499; *Ostwalds Klassiker* 29, Leipzig 1891.

von *Berthelot* in einem nicht geeigneten Fall, dann richtig von *Harcourt* und *Esson*<sup>42)</sup> angewandt. Schließlich haben *Guldberg* und *Waage*<sup>43)</sup> die abschließenden Formeln gebracht und vor allem den Zusammenhang mit den Gleichgewichten hervorgehoben.

Die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen nimmt mit steigender Temperatur stark zu<sup>44)</sup>, und zwar steigt sie oft bei Temperaturerhöhung um 10° auf das Doppelte bis Dreifache. Die Thermodynamik gibt keine Angaben über die Geschwindigkeitskonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit, sie lehrt nur

$$(37) \lg k'' - \lg k' = \lg K, \quad \frac{d}{dT} \lg k'' - \frac{d}{dT} \lg k' = \frac{d}{dT} \lg K = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Man kann daher für  $k^{(i)} = k', k''$  den Ansatz versuchen<sup>45)</sup>

$$(38) \quad \lg k^{(i)} = - \frac{q_i}{RT} + BT + C,$$

unter welche Form sich eine Reihe von Formeln unterbringen lassen.<sup>46)</sup>

*Arrhenius*<sup>47)</sup> hat die vorliegenden Verhältnisse durch die Annahme gedeutet, daß nur ein Teil der Molekeln, die „aktiven“, reaktionsfähig seien. Deren Zahl soll mit  $T$  zunehmen, und zwar geschieht dies nach einer Formel der Form (38), in der dann  $q_i$  die Wärmetönung bei der Verwandlung der inaktiven in aktive Molekeln, die „Aktivierungswärme“<sup>48)</sup>, bedeutet. Eine Reaktion geht unter sonst gleichen Umständen desto langsamer, je höher die letztere Größe ist. *M. Trautz*<sup>48)</sup> hat anfangs gemeint, daß die Aktivierungswärme für alle Reaktionen, an denen eine Substanz teilnehmen kann, die gleiche ist (die aktiven Bestandteile sollten Atome sein), doch steht jetzt wohl fest, daß es auch von der Reaktion, d. h. vom Endprodukt, abhängt, unter welchen Bedingungen ein Molekül aktiv ist. Jedenfalls kann die aktive Substanz ein eigenes chemisches Zwischenprodukt oder auch der ursprüngliche Stoff unter bestimmten Bedingungen sein.

42) *D. Berthelot*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 110; *Harcourt* u. *Esson*, Phil. Trans. p. 193 (1866), p. 117 (1867).

43) *C. M. Guldberg* u. *P. Waage*, Études sur les affinités chimiques, Christiania 1867; *J. f. prakt. Ch.* (2) 19 (1879), p. 69.

44) Ausnahmen: *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. A. 86 (1912), p. 262; *A. Skrabal*, Z. f. El. 21 (1915), p. 461; *M. Bodenstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 876; 24 (1918), p. 133; *F. Foerster* u. *J. Blich*, Z. f. angew. Ch. 23 (1910), p. 2017.

45) *J. H. van 't Hoff*, Studien zur chem. Dyn., Amsterdam 1896, p. 127.

46) *D. Berthelot*, Ann. Chim. Phys. (3) 66 (1862), p. 110; *D. M. Kooy*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 156; dagegen *A. V. Harcourt*, Chem. News 105 (1912), p. 246.

47) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 226; siehe auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 641; *C. Kullgren*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 701.

48) *M. Trautz*, Z. f. El. 15 (1909), p. 692, Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 496; siehe auch *E. Briner*, Paris C. R. 157 (1913), p. 281.

Für die Druckabhängigkeit läßt sich eine ähnliche Beziehung aufstellen.

Es sind von mehreren Forschern Ansätze gemacht worden, um allgemeine Formeln zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten anzugeben.

*Van der Waals*<sup>49)</sup> und nach ihm andere zeigen durch Ausrechnung bestimmter Fälle, daß die Geschwindigkeit zahlreicher Einzelvorgänge mit dem Potential  $\mu$  durch die Formel zusammenhängt:

$$(39) \quad k = f(T) e^{-\frac{\mu}{RT}}$$

*Marcellin* hat darauf hingewiesen, daß für Reaktion und Gegenreaktion dieselbe Funktion  $f$  gelten müsse, da die Gleichgewichtsbedingung  $\mu_1 = \mu_2$  das Gleichwerden der Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedingt. Er setzt als Geschwindigkeit des Gesamtvorganges an:

$$(40) \quad f_1(T) e^{-\frac{\mu_1}{RT}} - f_2(T) e^{-\frac{\mu_2}{RT}}, \quad f_1(T) = f_2(T).$$

In einer weiteren Arbeit<sup>50)</sup> deutet er diese Formel statistisch. Es ist die Wahrscheinlichkeit beispielsweise des Zustandes 1, der durch eine Grenzfläche  $G$  im Phasenraum von einem zweiten Zustand getrennt wird, nach (31), (32)  $e^{-\frac{\mu_1}{RT}}$ . Die Zahl der Systemteilchen, die nach der klassischen statistischen Mechanik in der Zeiteinheit die Fläche  $G$  durchschreiten, daher

$$(41) \quad f(T) e^{-\frac{\mu_1}{RT}} = e^{-\frac{\mu_1}{RT}} \int_G e^{-\frac{E}{RT}} (\sum_i \dot{q}_i dq_1 \dots dq_n),$$

wo  $q$  die Koordinaten und Impulse bedeutet. Ähnliche Betrachtungen unter Beschränkung auf Gase hat *A. March*<sup>51)</sup> entwickelt.

*Perrin*<sup>52)</sup> hat eine allgemeine Theorie aufgestellt, nach der Umwandlungen nur unter Absorption oder Emission von Licht stattfinden.

49) *J. D. van der Waals*, Versl. Kon. Ac. v. Wet. Amst. III (1895), p. 205; *Z. J. de Langen*, Diss. Groningen 1907; *Ph. Kohnstamm*, ebd. XIX (1911), p. 864; *Ph. Kohnstamm* u. *F. E. C. Scheffer*, ebd. XIX (1911), p. 878; *van der Waals-Kohnstamm*, Lehrb. der Thermodynamik, Leipzig 1908, 1. Bd. p. 155; 1912, 2. Bd. p. 103; *R. Marcellin*, Paris C. R. 151 (1910), p. 1052; 158 (1914), p. 116; *J. chim. phys.* 9 (1911), p. 399.

50) *R. Marcellin*, Paris C. R. 158 (1914), p. 407; *Ann. chim. phys.* (9) 3 (1915), p. 120, 185.

51) *A. March*, *Phys. Z.* 18 (1917), p. 53.

52) *J. Perrin*, *Ann. de phys.* (9) 11 (1919), p. 1.