

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_0499

LOG Titel: 24. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen

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

differenter Salze, die eine spezifische Wirksamkeit ausüben, welche als Änderung des Wasserpotentials gedeutet wird. Diese läuft parallel der in I. besprochenen.

VI. Auf Bestimmungen des Teilchenradius. Soweit diese auf der Beweglichkeit der Ionen beruhen, sind sie in Nr. 19 besprochen. *Einstein*²²²⁾ gibt eine Formel, die die Viskosität einer Lösung mit dem Volumen der gelösten Moleküle verknüpft, und findet bei Zucker, daß das hydratisierte Zuckermolekül das vierfache Volumen desselben Moleküls im festen Zustand einnimmt.

VII. Auf die direkte Messung der mitgeführten Wassermengen durch Überführungsbestimmungen (Nr. 18).

VIII. Auf chemische Gründe. Die *Wernersche Theorie*²²³⁾ verlangt in Analogie mit Ammoniakverbindungen eine Bindung von (meist 6) Wassermolekülen an die Metallatome, wodurch das negative Radikal in die zweite Sphäre gedrängt und „ionogen“ gebunden wird. Auch *Abegg*, *Bodländer*²²⁴⁾ und *Euler*²¹⁹⁾ führen chemische Gründe für die Hydratisierung an.

24. Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen.³²⁾ Für homogene Flüssigkeiten liegt ein sehr großes Material an Messungen vor, so gehört ein großer Teil der früher Nr. 6 zitierten Arbeiten hierher.

Wie bei den Gleichgewichten schon bemerkt wurde, zeigen auch hier die Versuche von *Berthelot* und *L. Péan de St. Gilles*⁹⁸⁾ Anschluß an die Theorie in einem Gebiet, wo man die Gültigkeit der Gesetze verdünnter Lösungen nicht mehr erwarten sollte.

Die Theorie ist noch wenig entwickelt. *Smoluchowski*²²⁵⁾ hat gezeigt, daß es in einer Lösung von der Konzentration C_1 der Teilchen 1 und C_2 der Teilchen 2 in der Sekunde

$$(90) \quad C_1 C_2 (D_1 + D_2) N^2 4\pi a$$

mal vorkommt, daß ein Teilchen 1 sich einem Teilchen 2 auf die Entfernung a nähert, wo D der Diffusionskoeffizient ist, der bei großen Teilchen, für welche die *Stokessche Formel* gilt, nach (82) und (86) gleich $\frac{kT}{6\pi\eta r}$ ist. In Übereinstimmung damit stünde, daß *Schilow* und *Pudofkin*²²⁶⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit proportional $\frac{1}{\eta}$ fanden. Meist

222) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 19 (1906), p. 289.

223) *A. Werner*, Z. f. anorg. Ch. 3 (1893), p. 294. Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, Braunschweig (2. Aufl. 1913).

224) *R. Abegg* u. *G. Bodländer*, Z. f. anorg. Ch. 20 (1899), p. 453.

225) *M. v. Smoluchowski*, Z. f. ph. Ch. 92 (1918), p. 129; s. auch *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 106 (1919), p. 149.

226) *N. Schilow* u. *A. Pudofkin*, Z. f. El. 16 (1910), p. 125; *G. Buchböck*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 123; 34 (1900), p. 229.

wird aber dies durch den anderweitigen Einfluß des Mediums verdeckt.

Nun entsteht wieder die Frage, welcher Bruchteil dieser „Zusammenstöße“ wirksam ist (vgl. Nr. 9).

Für den Reaktionsverlauf von Ionen meßbarer Konzentration untereinander hat bisher nie eine merkliche Zeitdauer festgestellt werden können²²⁷), so daß wir annehmen können, daß in diesem Fall praktisch alle Stöße zur Vereinigung führen. So hat sich die allgemeine Anschauung gebildet, daß *Ionenreaktionen stets unendlich schnell verlaufen*. Haben wir aber nur eine sehr kleine Ionenkonzentration, so kann der Umsatz doch endliche Zeit dauern. Andererseits behauptet die Ionentheorie durchaus nicht, daß dies nur für Ionenreaktionen zutrifft, es könnten auch andere Reaktionen ähnliche Geschwindigkeiten haben²²⁸), wenn die „Aktivierungswärme“ genügend klein ist. Daraus folgt, daß es nicht berechtigt wäre, aus einer solchen Tatsache mit *Kahlenberg*²²⁹) Einwände gegen die Ionentheorie zu erheben. Übrigens wird auch die Richtigkeit der experimentellen Befunde *Kahlenbergs* bestritten.²³⁰)

Andererseits sind Fälle bekannt, daß die Anlagerung von Ionen an neutrale Teilchen Zeit braucht.²³¹)²³²)

Das gleiche gilt für den Zerfall komplexer Ionen (vgl. Nr. 58 b, chemische Polarisation).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k läßt sich meist durch die Formel von *Arrhenius*⁴⁷) $\ln k = -\frac{q}{RT} + B$ gut darstellen; *Halban*²³³) hat hervorgehoben, daß monomolekulare Reaktionen im allgemeinen größeres q haben als polymolekulare.

Mit steigendem Druck findet sich sowohl Ab- wie Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.²³⁴)

227) Z. B. C. *Benedicks*, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 12; G. *Kornfeld*, Monatshefte 36 (1915), p. 941.

228) S. z. B. *M. Le Blanc*, Lehrb. d. Elektrochemie, 6. Aufl., p. 127; *F. Haber*^{40a}).

229) *L. Kahlenberg*, J. Phys. Chem. 6 (1902), p. 1; *J. L. Sammis*, ebenda 10 (1906), p. 593; *C. B. Gates*, ebenda 15 (1911), p. 97.

230) *H. C. Allen*, Kansas Un. Sc. Bull. 1905; *H. P. Cady* u. *H. O. Lichtenwalter*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 1434.

231) Siehe z. B. *A. Thiel*, Ber. d. D. chem. Ges. 46 (1913), p. 241, 867; *A. Thiel* u. *R. Strohecker*, ebenda 47 (1914), p. 1061.

232) *D. Vorländer* u. *W. Strube*, ebenda 46 (1913), p. 172; *D. Vorländer*, ebenda, p. 181; *L. Pusch*, Z. f. El. 22 (1916), p. 206, 293; *A. Thiel*, ebenda, p. 423.

233) *A. v. Halban*, Ber. d. D. chem. Ges. 41 (1908), p. 2417; Z. f. ph. Ch. 67 (1909), p. 129.

234) Zuerst festgestellt durch *W. Röntgen*, Wied. Ann. 45 (1892), p. 98. Weitere Literatur bei *E. Cohen* u. *W. Schut*, Piezochemie, Leipzig 1919.

Nun wird oft die Geschwindigkeit einer Reaktion durch fremde Stoffe, die sich mit den umgesetzten Stoffen nicht in stöchiometrischem Verhältnis umsetzen, stark beeinflußt. Eine solche Beeinflussung nennt man *Katalyse*. (Diese Definition stammt von *Bredig*, der Name von *Berzelius*; ein großer Teil der Klarstellung von *Ostwald*).²³⁵⁾

Eine besondere Klasse dieser Wirkung ist der *Einfluß des Lösungsmittels*, der zuerst ausführlich von *Menschutkin*, dann von zahlreichen anderen Forschern untersucht wurde, ohne geklärt worden zu sein.²³⁶⁾

Van t'Hoff hat angegeben, wie man den Gleichgewichtsverschiebenden Einfluß des Mediums von der Wirkung trennen kann, die auf Reaktion und Gegenreaktion gleich stark wirkt, indem man durch die Löslichkeit dividiert, doch hat *Halban* gezeigt, daß dies nicht eindeutig ist und nichts vereinfacht.²³⁷⁾

Zur Erklärung dieses Einflusses liegen zwei Möglichkeiten vor: Es können sich Verbindungen mit dem Medium als Zwischenprodukte bilden, oder es kann auch ein direkter Einfluß des Mediums auf *A* vorliegen in der Art, wie Wasser die Dissoziationswärme verkleinert.¹⁴⁵⁾

Von den eigentlichen Katalysen²³⁸⁾ ist eine der wichtigsten die durch H^+ -Ionen, wie sie z. B. bei der Esterbildung auftritt. Anfangs schien es, als ob die katalytische Wirkung der Konzentration der H^+ -Ionen streng proportional wäre. Genauere Untersuchungen²³⁹⁾ zeigten aber, daß dies weder bei den aus der *Ostwald*-schen Gleichung oder der Leitfähigkeit bei Änderung der Säurekonzentration zu erwartenden Werten der H^+ -Konzentration galt, noch beim Zusatz eines Neutralsalzes, welches stets die Wirkung erhöht, wenn es nicht das Säureanion enthält.

235) Für die historische Entwicklung sehe man *G. Woker*, Die Katalyse, Bd. 1, Stuttgart 1910.

236) *N. Menschutkin*, Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 611; 6 (1890), p. 41; *O. Dimroth*, Lieb. Ann. 335 (1904), p. 1; 377 (1910), p. 127; *St. Bugarszky*, Z. f. ph. Ch. 71 (1910), p. 705; *J. H. van t'Hoff*, Vorlesungen über phys. Chem., Braunschweig 1901, I, p. 214 ff.

237) *H. v. Halban*, Z. f. ph. Ch. 84 (1913), p. 129.

238) Zusammenfassend *W. Ostwald*, Z. f. El. 7 (1901), p. 995; *E. Abel*, Z. f. El. 19 (1913), p. 933 (dort sehr viel Literatur); *G. Woker*, Die Katalyse, Stuttgart 1910 u. 1915; *P. Sabatier*, Die Katalyse, Leipzig 1914 (hauptsächlich eigene Arbeiten).

239) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 236; *H. Goldschmidt* u. *O. Udby*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 728 (die in dieser Arbeit abgeleiteten Formeln scheinen mir nicht korrekt); 70 (1910), p. 627; *H. Goldschmidt* u. *A. Thuesen*, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 30, *W. S. Millar*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 129; *H. Braune*, ebenda p. 170; weitere Literatur bei *E. Abel*, Anm. 238.

Beide Resultate führten zu der Annahme, daß auch den unzersetzten Salz- und Säuremolekülen eine katalytische Wirkung zukommt, so daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der Form darstellt:

$$k = k_0 + k_H C_{H^+} + k_M C_M.$$

*Sneathlage*²⁴⁰⁾ glaubte nun beweisen zu können, daß $\frac{k_M}{k_H}$ eine für die katalysierende Säure charakteristische Zahl unabhängig von der Reaktion sei und mit der Stärke der Säure selbst wachse. Bei Salzsäure in Wasser ergibt sich die Wirkung sogar proportional der Bruttokonzentration ($k_M = k_H$) also unabhängig vom berechneten Dissoziationsgrad. Diese Umstände führten *Sneathlage* zur Leugnung der Dissoziationshypothese.

Doch scheint die neuere Auffassung der starken Elektrolyte die Schwierigkeiten zu heben, da nach ihr die bisher berechneten Dissoziationsgrade nicht die wahren sind. Überschlagsrechnungen von *Bjerrum*¹⁴³⁾ sprechen dafür, daß die Katalyse der wahren H^+ -Ionenkonzentration gut proportional ist, so daß man keine Wirkung der undissoziierten Moleküle anzunehmen braucht.

In ähnlicher Weise wie H^+ verhält sich auch OH^- .

Während aber die bisher genannten Katalysatoren auf zahlreiche Reaktionen wirken, gibt es auch Fälle, wo spezifische Wirkungen vorliegen. So hat *Fajans*²⁴¹⁾ gezeigt, daß optisch aktive Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit zweier entgegengesetzt drehender Isomeren verschieden beeinflussen.

Außer den bisher besprochenen „positiven“ Katalysatoren gibt es auch „negative“, die die Geschwindigkeit herabsetzen; ihre Wirkung wird auf Vernichtung sonst anwesender positiver zurückgeführt.²⁴²⁾

Als Erklärung für die Wirkung dieser Stoffe gewinnt die Ansicht immer mehr Boden, daß der Katalysator mit den reagierenden Stoffen Zwischenprodukte bildet und auf dem neuen Weg die Geschwindigkeit größer ist.²⁴³⁾

Der strenge Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung ist zwar nicht sehr oft erbracht (für die Esterbildung unter dem Einfluß von

240) *H. C. S. Sneathlage*, Z. f. ph. Ch. 85 (1913), p. 211; 90 (1915), p. 1, 139.

241) *K. Fajans*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 25.

242) *S. L. Bigelow*, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 493; *A. Titoff*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 641; *H. Lachs*, Z. f. ph. Ch. 73 (1910), p. 291.

243) Zuerst *Clément* u. *Désormes*, Ann. chim. phys. 59 (1806), p. 329. Sie wird auch von *Abel* und besonders *Sabatier*, Ann. 238, vertreten.

H^+ hat *Goldschmidt* die Bildung von $H^+C_2H_5OH$ angenommen), sie gilt heute aber als sehr wahrscheinlich.²⁴⁴⁾

Es kann auch vorkommen, daß der Katalysator einer der Ausgangsstoffe selbst ist oder im Verlauf der Reaktion entsteht (Autokatalyse).²⁴⁵⁾ Im ersten Fall nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schneller mit der Zeit ab als gewöhnlich, im zweiten Fall ist sie anfangs, wo der katalytische Stoff nicht in merklicher Menge vorhanden ist, sehr klein, um dann sehr schnell, oft scheinbar plötzlich, zuzunehmen. Dieses Verhalten ist schon lange bekannt, es tritt z. B. beim Auflösen der Metalle in HNO_3 ein, wobei HNO_2 katalysiert.

IV. Heterogene Gleichgewichte.²⁴⁶⁾

a) Systeme mit einer Komponente.

25. Allgemeines Verhalten. a) *Eine Phase.* Bei einer einzigen Phase haben wir *zwei Freiheitsgrade*, können also zwei Bestimmungsstücke, z. B. p und T oder p und V oder V und T frei wählen, das dritte dieser Stücke ist dann durch die Zustandsgleichung bestimmt, ebenso sind alle Bildungen von Doppelmolekülen usw. nach den Gesetzen der Nr. 12 zu berechnen.

b) *Zwei Phasen.* Hier ist *ein Freiheitsgrad* vorhanden (univariantes System), wir können p oder T oder V vorgeben, alles andere ist dann bestimmt. Man pflegt das graphisch durch Kurven (p, T -Kurve, p, V -Kurve, V, T -Kurve, häufig die erste, z. B. Fig. 1) darzustellen.

Nimmt man beliebige p, T -Werte, so werden sie im allgemeinen nicht auf der Umwandlungskurve liegen, es ist also nur eine be-

244) Siehe die in Anm. 239 erwähnten Arbeiten von *Goldschmidt*, dann zahlreiche Untersuchungen von *J. Stieglitz* und seinen Schülern einerseits, *S. Acree* und seinen Schülern andererseits im J. Am. Chem. Soc., etwa 1908—1914, ferner von *A. Kailan*, Monatsh. f. Chem., von 1908 an.

245) Formeln bei *W. Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. Leipzig 1896, II., p. 263 f.; *E. Millon*, Ann. Chim. Phys. (3) 6 (1842), p. 73; *P. Henry*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 96; *U. Collan*, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 130; *N. Schilow*, Z. f. ph. Ch. 42 (1903), p. 641; 46 (1903), p. 777; *F. Meinecke*, Diss. Leipzig 1905; *H. v. Halban* u. *A. Kirsch*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 325; *H. v. Halban* u. *W. Hecht*, Z. f. El. 24 (1918), p. 65.

246) Die Ableitung der Phasenregel Encykl. V 3, Nr. 26, s. auch V 10, Nr. 1, Neuere Fragen *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 89, 93, 376; 45 (1903), p. 496, 697; 47 (1904), p. 740; 49 (1904), p. 229; 50 (1904), p. 357; 52 (1905), p. 171; *A. Byk*, Z. f. ph. Ch. 45 (1903), p. 465; 47 (1904), p. 223; 49 (1904), p. 233; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 113; 49 (1904), p. 232; *J. J. van Laar*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 741; 47 (1904), p. 228; *J. D. van der Waals*, Lehrbuch, II. Bd. 1912, p. 27 ff., 44 ff.