

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_0523

LOG Titel: 45. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen

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 there 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

Hier ist erstens $\frac{\gamma_p}{R} \lg T + \frac{S^0 - \gamma_p}{R} + \lg R$ durch $1,75 \lg T + 2,30 I_1'$ ersetzt, was wenig ausmacht. Zweitens ist aber das Integral vernachlässigt, was bei tiefen Temperaturen, für die *Nernst* ursprünglich seine Näherung angewandt wissen wollte, exakt ist. Später wurde die Formel aber besonders bei hohen T angewandt, wobei der Fehler merklich wird.

Im übrigen hat sich das Gesetz (133) bei den sehr zahlreichen Prüfungen gut bestätigt.³⁷⁹⁾

Nach dem gleichen Schema erhält man die Gleichgewichtsbedingung zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern zu

$$(135) \quad \sum \lg C = \frac{1}{RT} (-\sum \mu^0 + \sum \mu^{(s)}),$$

wo μ_0 aus (43), (44), $\mu^{(s)}$ aus (18) einzusetzen ist.

Entsprechend (Nr. 26a) kann man durch Nullsetzen der Potentialdifferenz von festen Phasen die Umwandlungstemperatur erhalten.

45. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Bei den heterogenen Reaktionen hat man die Geschwindigkeit zu unterscheiden, mit der sich a) das eigentliche Gleichgewicht an der Grenzfläche einstellt und b) die Geschwindigkeit, mit der die Grenzfläche durch Diffusion mit der übrigen Masse ins Gleichgewicht kommt. Normalerweise ist nun nach *Noyes* und *Whitney*³⁸⁰⁾ sowie *Nernst*³⁸¹⁾ die letztere Geschwindigkeit die allein in Betracht kommende, nur in Ausnahmefällen, wo entweder die Diffusion stark beschleunigt oder die Oberflächenreaktion durch Verdünnung sehr verlangsamt ist, läßt sich die andere Geschwindigkeit bestimmen.

Endlich kommen auch Fälle vor, wo der heterogenen Reaktion eine so langsame Reaktion in der einen homogenen Phase vorgeschaltet ist, daß die Diffusionsgeschwindigkeit nichts ausmacht, sondern die homogene Reaktion die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. Hierher gehören einige heterogene Gasreaktionen.³⁸²⁾

a) *Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion.* *J. Langmuir*³⁸³⁾ hat die Oxydation glühenden Wolframs bei so tiefen Drucken untersucht, daß die Sauerstoffmolekeln direkt von der Glashülle kommend

379) *O. Brill*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 721; *H. Schottky*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 415; *A. Siggel*, Z. f. El. 19 (1913), p. 340; *W. Nernst*, Berl. Ber. 1910, p. 262.

380) *A. A. Noyes* u. *W. R. Whitney*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 689.

381) *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 52.

382) *M. Bodenstein* u. *W. Karo*, Z. f. ph. Ch. 75 (1911), p. 30.

383) *J. Langmuir*, J. Am. Chem. Soc. 35 (1913), p. 105; Z. f. anorg. Ch. 85 (1914), p. 261; Phys. Rev. 8 (1916), p. 156.

ohne weiteren Zusammenstoß, also ohne Hemmung durch Diffusion, auf das Metall treffen. Dann kommt der Gastemperatur, die gegen die des Metalls sehr klein ist, kein Einfluß zu. Der Bruchteil ε der zur Verbindung führenden Stöße steigt mit der Temperatur des Drahtes nach der empirischen Gleichung an $\lg \varepsilon = \lg 0,85 + \frac{1}{2} \lg T - \frac{12820}{T_{\text{Draht}}}$; das gibt $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-4}$ für $T = 1070$, $\varepsilon = 0,15$ für 2770° .

*Strutt*³⁸⁴⁾ zeigt, daß in manchen Reaktionen jeder Stoß einer Molekel gegen die Oberfläche, in anderen nur ein kleiner Bruchteil wirksam ist.

Auch die chemische Polarisation (Nr. 58 b) hat man teilweise auf zu langsame Gleichgewichtseinstellung an der Oberfläche zurückgeführt.

b) *Diffusionsgeschwindigkeit*. Im allgemeinen ist aber der Diffusionsvorgang der langsamer verlaufende Teil.

Im stationären Zustand diffundiert ein Stoff mit der Diffusionskonstante D durch eine Schicht der Dicke δ , an deren einen Grenze die Konzentration C , an der anderen die Konzentration C_0 herrscht mit der Geschwindigkeit (Nr. 22)

$$(136) \quad \frac{D}{\delta} (C - C_0).$$

Hierbei kann es sich entweder um die Wegführung des Endproduktes handeln, wobei die Anfangsstoffe in konstanter Menge vorhanden sind, z. B. um die Auflösung eines Kristalls (s. auch Nr. 37), wobei C_0 die Sättigungskonzentration am Kristall, C die (bestimmte) Konzentration in der Lösung ist, oder um das Herandiffundieren der Ausgangsstoffe, z. B. des H^+ -Ions bei der Auflösung von Metallen, wobei dann C wieder den Wert in der Lösung, C_0 die diesmal praktisch verschwindende Gleichgewichtskonzentration des H^+ am Metall ist.

Die äußeren Verhältnisse bei der Diffusion können verschieden sein. Bei heterogenen Gasreaktionen müssen die Ausgangsstoffe manchmal durch eine allmählich dicker werdende Schicht der Endprodukte diffundieren.

Die beim Rühren einer Lösung eintretende Bewegung stellt man durch das vereinfachte Schema dar, daß an der Grenzfläche eine Schicht, deren Dicke mit steigender Stärke des Rührens abnimmt („ungerührte Schicht“), nicht mit bewegt wird und allein den Diffusionsprozeß bestimmt, während außerhalb derselben die Konzentration C_0 herrscht. Die Rührung ist also notwendig, um definierte Verhältnisse zu haben.

384) *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. 87 A (1912), p. 302.

Aus diesen Annahmen folgt (K ist eine Konstante)

$$(137) \quad \frac{dC}{dt} = K O(C_0 - C),$$

wo O die Oberfläche, C_0 die Gleichgewichtskonzentration bedeutet. Diese Gleichung war für monomolekulare Reaktionen schon von *Guldberg* und *Waage*⁴⁸) aufgestellt, dann von *Hurter*, *Boguski* und *Spring*³⁸⁵) verwendet, endlich durch *Noyes* und *Whitney*³⁸⁶) nach ausführlicher Prüfung im obigen Sinne gedeutet. *Nernst*³⁸¹) hat dann die Deutung auf alle heterogenen Reaktionen ausgedehnt. Die Gleichung hat sich bei zahlreichen Fällen gut bewährt.³⁸⁶) Wenn die Größe der Oberfläche sich während der Reaktion ändert, kann die Integration von (137) Schwierigkeiten machen.³⁸⁷)

Bei neuentstehenden Niederschlägen kann auch die Übersättigung eine Rolle spielen.³⁸⁸)

Wenn eine homogene Reaktion an einer Phasengrenze durch die Anwesenheit derselben beschleunigt wird, so spricht man von heterogener Katalyse. Diese Katalyse spielt eine große Rolle in zahlreichen Gasreaktionen, die praktisch nur an der Gefäßwand vor sich gehen, was sich darin äußert, daß die Umsatzgeschwindigkeit von dem Verhältnis Volumen zu Oberfläche abhängt.

Die Wirksamkeit des Katalysators läßt sich in verschiedener Weise deuten.

Erstens bewirkt schon die erhöhte Dichte der reagierenden Substanzen in der Adsorptionsschicht eine Vergrößerung der Geschwindigkeit.

Zweitens ist auch, wie bei den homogenen Katalysen (Nr. 24), Bildung von Zwischenverbindungen möglich.³⁸⁹)

Drittens kann der Katalysator als Medium mit erhöhter Reak-

385) *F. Hurter*, Chem. News 22 (1870), p. 193; *J. G. Boguski*, Ber. d. D. chem. Ges. 9 (1876), p. 1646; *W. Spring*, Z. f. ph. Ch. 2 (1888), p. 13.

386) *E. Brunner*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 56; weitere Literatur bei *H. Heymann*, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 204; *M. Bodenstein* u. *C. G. Fink*, Z. f. ph. Ch. 60 (1907), p. 1, 46; *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 111 (1920), p. 78; Gött. Nachr. 1919, p. 225; *R. G. v. Name* u. *R. S. Bosworth*, Z. f. anorg. Ch. 74 (1912), p. 1.

387) S. auch *F. Jüttner*, Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 595; *J. Boselli*, Paris C. R. 152 (1911), p. 256, 374, 602.

388) S. jedoch *A. Findlay*, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 423; 82 (1913), p. 743; *K. Jablczynski*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 115.

389) Hierfür würde die Beobachtung von *G. v. Elissaffoff*, Z. f. El. 21 (1915), p. 352 sprechen, daß die Katalyse an Glas durch Zusatz von Schwermetallsalzen, die auch als homogene Katalysatoren der betreffenden Reaktion (H_2O_2 Zersetzung) wirken, verstärkt wird, und zwar ungefähr proportional der adsorbierten Salzmenge.

tionsgeschwindigkeit wirken. Dies könnte z. B. so zustande kommen, daß die „aktive“ Form in größerer Menge oder überhaupt eine andere aktive Form gebildet wird. Bei dem so stark katalytisch wirkenden Pt ist es wahrscheinlich, daß die Gase in ihm als Atome gelöst sind (im Gegensatz zu Lösungen in Quarz z. B.³⁹⁰); man könnte dies auf die hohe Dielektrizitätskonstante von Pt zurückführen. Doch haben *Willstätter*^{390a}) und *Hofmann* nachgewiesen, daß zur Hydrierung organischer Substanzen das Pt Sauerstoff enthalten muß. Sie schließen daher auf eine Wasserstoffverbindung eines Platinoxyds als Zwischenverbindung.

Bei diesen Betrachtungen ist es gleichgültig, ob die Vorgänge im Metall oder an seiner Oberfläche vor sich gehen; einer verdünnten Lösung im ersten Fall entspricht es im zweiten Falle, wenn nur ein Bruchteil der Metalloberfläche bedeckt ist.³⁹¹)

Hier sei die merkwürdige Tatsache erwähnt, daß manche Körper als „Gift“ wirken, indem kleine Mengen den Katalysator unwirksam machen. Man kann die Deutung versuchen, daß sie die Oberfläche besetzen.

Auch bei katalysierten Reaktionen kann die Diffusions-(Okklusions)geschwindigkeit oder die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion maßgebend sein.³⁹²)

V. Elektrochemie.

46. Die Bewegungsgleichungen der Ionen. Diffusionspotentiale.

Bei den elektrolytischen Lösungen ist die Bewegung der Materie mit Verschiebungen der Elektrizität (vgl. Nr. 18 ff.) unlösbar verknüpft. Infolgedessen treten bei den Umsetzungen, an denen sich Ionen beteiligen, häufig elektrische Kräfte auf.

Wir müssen diesmal mit der Betrachtung von Nichtgleichgewichtszuständen beginnen, um die von der Diffusion herrührenden Potentialdifferenzen, die bei fast allen Ketten auftreten, berechnen zu können. Die folgende Theorie behandelt also den Mechanismus von Diffusionspotentialen.

390) *A. Jaquero* d. *St. Przemyski*, Arch. sc. phys. nat. (4) 34 (1912), p. 255.

390a) *R. Willstätter* u. *D. Jacquet*, Ber. d. D. chem. Ges. 51 (1918), p. 767; *R. Willstätter* u. *E. Waldschmidt-Leitz*, ebenda 54 (1921), p. 113; *K. A. Hofmann* u. *L. Zipfel*, ebenda 53 (1920), p. 298; s. auch *K. A. Hofmann* u. *R. Ebert*, ebenda 49 (1916), p. 2369.

391) *J. Langmuir*, J. Am. Chem. 38 (1916), p. 1145; Z. f. El. 26 (1920), p. 197.

392) Siehe z. B. *J. Eggert*, Z. f. El. 20 (1914), p. 370; 21 (1915), p. 349