

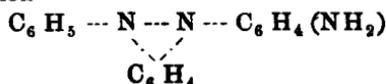
Stickstoffatome in der den Azoverbindungen zukommenden Bindung enthalten, während nach Gräbe und Caro im Rosanilin nur Amid- und Imidgruppen vorhanden sind.

Ueber eine nähere Untersuchung der obigen Farbstoffe, welche im Gange ist, hoffe ich der Gesellschaft in einiger Zeit Mittheilung machen zu können.

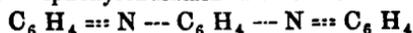
Ein sicherer Schluss auf die Constitution dieser Körper lässt sich vorläufig noch nicht ziehen.

Die Annahme, dass beispielsweise bei Bildung des Azodiphenylblaus die Phenylgruppe ein Wasseratom des vorhandenen Ammoniakrestes ersetzt, ist an sich wenig wahrscheinlich, wird aber völlig unhaltbar durch die von v. Dechend und Wichelhaus beobachtete Thatsache, dass die Verbindung beim Erhitzen Ammoniak abspaltet, und in die als Triphenylendiamin beschriebene Base übergeht.

Andererseits wäre es wahrscheinlicher, dass eine Phenylengruppe zwischen die doppelt gebundenen Stickstoffatome tritt und ein Körper von der Constitution



entstände. Dem Triphenylendiamin würde alsdann die Formel



zukommen.

Vor Allem bleibt hier auszumachen, wieviel vertretbare Wasserstoffatome in diesen Körpern vorhanden sind. Nach der obigen Constitutionsformel dürften dieses nur zwei sein.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

170. J. H. van't Hoff: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung.

(Eingegangen am 11. April.)

Da man sich in den letzteren Jahren mehrfach mit der sogenannten Geschwindigkeit einer chemischen Reaction¹⁾ beschäftigt hat, ist es vielleicht zeitgemäss hier eine Frage zu erörtern, die im nächsten Zusammenhang damit steht, und deren Lösung von mathematischer Seite her etwas überaus Elegantes hat. Es handelt sich namentlich um die ausgedehnte Arbeit von Berthelot und Péan de St. Giles²⁾

¹⁾ Siehe u. A. Berthelot. Ann. Chim. Phys. (8) LXVI. 110. Harcourt und Esson. Journ. Chem. Soc. (2) V. 460. Lemoine. Ann. Chim. Phys. (4) XXVII 289. Williamson. Roy. Soc. Proc. XVI. 72. Hurter. Chem. News. XXII. 193. Boguski. Diese Berichte IX. 1646.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (8) LXV. 385; LXVI. 5; LXVIII. 225.

wodurch unter möglichst verschiedenen Umständen bestimmt wurde, welcher Theil einer Säure beim Zusammenbringen mit einer gewissen Menge Alkohol in Ester überführbar ist. Damit ist dann gleichfalls die Frage gelöst, welcher Theil eines Alkohols unter Einwirkung einer bestimmten Säuremenge der Esterbildung fähig ist. Jedoch wurden die Versuche noch weiter ausgedehnt und sogar ermittelt in welcher Weise die gebildete Estermenge von im voraus der Mischung zugesetztem Wasser beeinflusst wird. Sodann noch wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn im letztern Fall das Wasser durch die sich in der Mischung bildende Ester zersetzt wird.

Die mathematische Betrachtung dieses Problems hat etwas Anziehendes, weil sich aus den Beobachtungen ergab, dass eine einfache Lösung für alle Fälle möglich ist. Diese Ergebnisse sind kurz im Folgenden zusammengefasst.

1) Innerhalb gewisser Grenzen ist die im Maximum gebildete Estermenge von der Temperatur unabhängig.

2) Die verschiedenen Säuren verhalten sich annähernd gleich, m. a. W. wenn man von zwei Säuren gleiche Molekülzahlen mit derselben Alkoholmenge zusammenbringt, ist von beiden derselbe Theil zur Esterbildung fähig. Ebenso verhalten sich die verschiedenen Alkohole¹⁾.

3) Alkohol und Säure verhalten sich annähernd gleich, m. a. W. wenn man einerseits eine gewisse Zahl Säuremoleküle mit einer z. B. doppelten Alkoholmenge zusammenbringt, sodann, dieselben Verhältnisse wählend, statt der Säure Alkohol, statt des Alkohols Säure nimmt, so wird im erstern Fall von der Säure ein gleicher Theil in Ester umgebildet, wie im letztern vom Alkohol.

4) Eine von Anfang an zugesetzte Menge Ester beeinflusst die Neubildung dieses Körpers in annähernd gleicher Weise wie ein entsprechend grosser Wasserzusatz.

5) Die im Maximum gebildete Estermenge ist unabhängig von einem der Mischung zugesetzten neutralen Körper z. B. Aceton, m. a. W. sie ist unabhängig von dem durch die Mischung eingenommenen Gesamtvolumen.

Die Esterbildung lässt sich, eine einfache Annahme zu Grunde legend, durch eine Gleichung darstellen, welche nicht nur obige Ergebnissen genügt, sondern auch sämtliche Beobachtungszahlen enthält, und dieselben unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringt.

Die Annahme ist einfach die, dass die Geschwindigkeit einer Reaction proportional dem Produkt der gegenseitig einwirkenden Molekülzahlen (P,Q), umgekehrt proportional dem Gesamttraum (V)

¹⁾ Es sind hier nur einbasische Säuren und einatomige Alkohole gemeint.

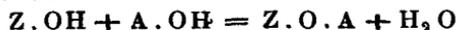
ist. Diese Annahme lässt sich durch eine einfache Gleichung wiedergeben:

$$v = \frac{d \cdot u}{d \cdot t} = c \cdot \frac{P Q}{V}$$

Die Bedeutung der Constante c ergibt sich durch die Gleichung $c = v$ für den Fall $P = Q = V = 1$; sie ist also die Geschwindigkeit der Reaction (die Zahl im Zeitelemente gebildeter Moleküle des Reactionsprodukts), wenn von den einwirkenden Molekülen die Mengeneinheit in der Raumeinheit zusammengebracht werden. Boguski nennt sie Proportionalcoefficient; ich möchte dafür den Namen Einwirkungscoefficient vorschlagen.

Bei der Esterbildung finden nun neben einander zwei Reactionen statt:

Die in der Flüssigkeit vorhandene Säure und der Alkohol sind im Begriff Ester zu bilden:



während die schon gebildete Ester- und Wassermenge eine Reaction im umgekehrten Sinne veranlassen:



Wählt man jetzt zur Anwendung der gemachten Annahmen bestimmte Mengen:

Wird z. B. die Zahl der einwirkenden Säuremoleküle als Einheit genommen, sodann eine Alkohol- und Wassermenge resp. k und q (in derselben Einheit ausgedrückt) zugesetzt und haben sich in dieser Mischung allmählig u -Estermoleküle gebildet, so enthält die Flüssigkeit in diesem Momente folgende Molekülzahlen:

Säure	$1 - u$	Alkohol	$k - u$
Ester	u	Wasser	$q + u$

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wird also bedingt durch die Gleichung:

$$\frac{d \cdot u_1}{d \cdot t} = c_1 \frac{(1-u)(k-u)}{V}$$

die Geschwindigkeit der Esterzersetzung durch:

$$\frac{d \cdot u_2}{d \cdot t} = c_2 \frac{u(q+u)}{V}$$

darin bezeichnen c_1 und c_2 die Einwirkungscoefficienten von Alkohol und Säure einerseits, Ester und Wasser andererseits.

Die Totalgeschwindigkeit der Esterbildung wird somit:

$$\frac{d \cdot u}{d \cdot t} = \frac{d \cdot u_1}{d \cdot t} - \frac{d \cdot u_2}{d \cdot t} = c_1 \frac{(1-u)(k-u)}{V} - c_2 \frac{u(q+u)}{V}.$$

Da die Geschwindigkeit der Esterbildung allmählig kleiner wird, die entgegengesetzte Reaction aber fortwährend wächst, so tritt eine

Maximalbildung, eine Reactionsgrenze ein. Die dabei entstandene Estermenge wird gegeben durch den Werth von u in obiger Gleichung

für den Fall $\frac{d \cdot u}{d \cdot t} = 0$, also durch:

$$c_1 \frac{(1-u)(k-u)}{V} - c_2 \frac{u(q+u)}{V} = 0$$

oder einfacher:

$$c_1 (1-u)(k-u) = c_2 u(q+u). \quad (1)$$

Dies ist die Gleichung, durch die, C_1 und C_2 , als bekannt vorausgesetzt, die Grenzwerte in den möglichst verschiedenen Fällen ermittelbar sind. Ich gebe ihr daher den Namen Grenzgleichung.

Zur Feststellung der Coefficienten werde ich diejenige Versuchsreihe benutzen, welche durch die grosse Beobachtungszahl am meisten Zutrauen verdient. Wiederholte Bestimmungen machten namentlich Berthelot und Péon de St. Giles beim Zusammenbringen von Alkohol und Säure an und für sich im Molekularverhältniss und fanden, dass sich dabei im Mittel ohne erhebliche Schwankungen 66,6 pCt., d. i. $\frac{2}{3}$ von beiden in Ester verwandeln.¹⁾ Daraus ergibt sich, dass der Werth von u in der Grenzgleichung falls $k = 1$ und $q = 0$, gerade $\frac{2}{3}$ ist, also:

$$c_1 \left(1 - \frac{2}{3}\right) \left(1 - \frac{2}{3}\right) = c_2 \left(0 + \frac{2}{3}\right) \frac{2}{3} \text{ oder } c_1 = 4c_2, \quad (2)$$

Die Grenzgleichung gestaltet sich durch Einführung dieser Werthe in äusserst einfacher Form um:

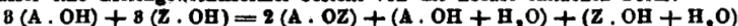
$$4(1-u)(k-u) = u(q+u) \quad (3)$$

Dem speciellen Zahlvergleich werde ich einige allgemeine Betrachtungen dieser Gleichung vorausschicken.

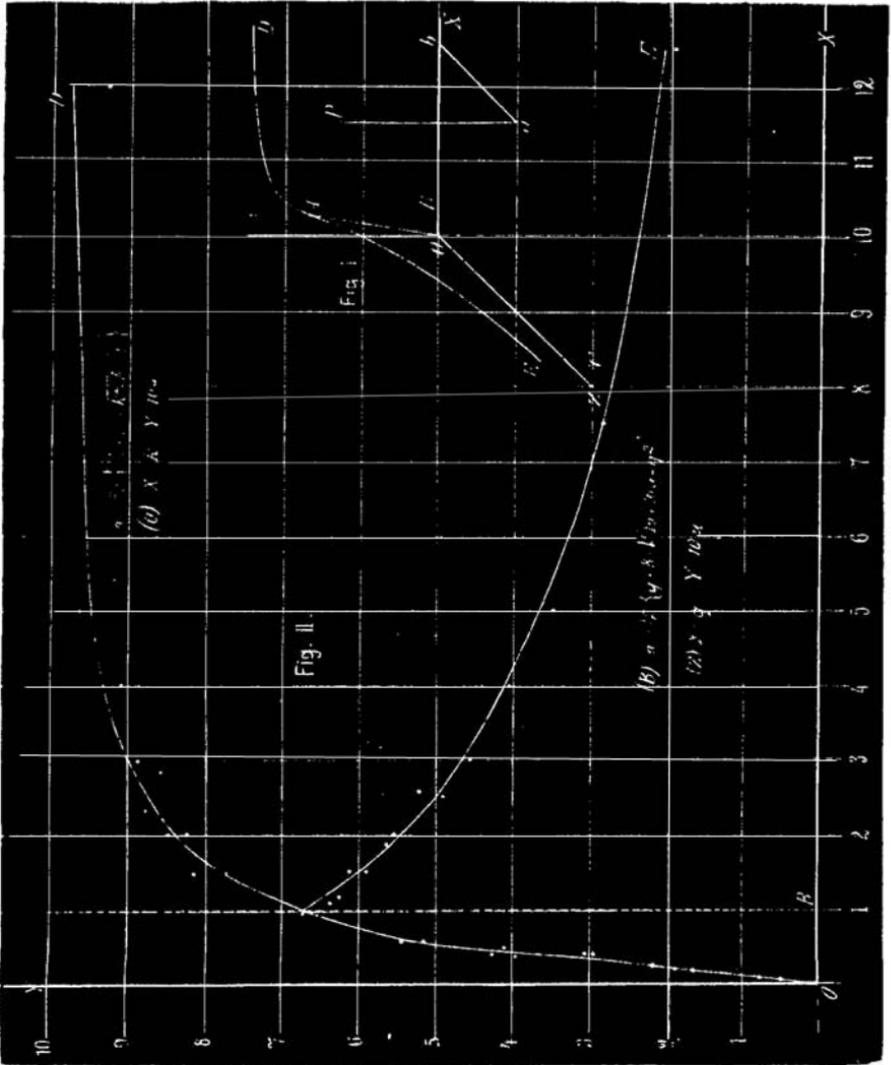
1) Der Werth k bezieht sich auf den Alkohol, u auf die in Ester verwandelte Säuremenge; da sich aber (siehe oben) Säure ganz wie Alkohol verhält, ist obige Gleichung in der nämlichen Form anwendbar, wenn u sich auf den in Ester verwandelten Alkoholtheil, k sich auf die Säure bezieht.

2) Der Werth q , die von Anfang her zugesetzte Wassermenge, kann ohne Aenderung der Grenzgleichung auf Esterzusatz bezogen werden, da letzterer sich (siehe oben) der Neubildung von Ester gegenüber ganz wie Wasser verhält.

¹⁾ Ich möchte hier bemerken, dass also zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser eine Gleichgewichtsformel besteht von der höchst einfachen Form:



²⁾ Es ist merkwürdig die chemische Bezeichnung dieser Gleichung zu erforschen; wörtlich ergibt sie: Wenn man in der Raumeinheit eine gewisse Zahl Säuremoleküle und eine entsprechende Alkoholmenge zusammenbringt, andererseits in demselben Raum gleiche Quantitäten Ester und Wasser, so ist im ersteren Falle die Reactions- geschwindigkeit gerade das vierfache von derjenigen im letzteren.



3) Es ist wichtig in obiger Gleichung einige Werthe von u zu bestimmen, bei Maximal- und Minimalgrößen von k und q .

a. Giebt man der Gleichung eine abgeänderte Form:

$$4(1-u)\left(1-\frac{u}{k}\right) = \frac{u(q+u)}{k}$$

so erhält man für $k = \infty$ $4(1-u) = 0$ somit $u = 1$ m. a. W. bringt man eine gewisse Säuremenge mit einer unbegrenzten Alkoholquantität zusammen, so wird alle Säure in Ester umgebildet. Dasselbe gilt selbstverständlich jetzt auch für Alkohol, unbegrenzten Säuremengen gegenüber.

b. Die ursprüngliche Form der Grenzgleichung:

$$4(1-u)(k-u) = u(q+u)$$

ergiebt für $k = 0$ $4u(1-u) = u(q+u)$ also $u = 0$ m. a. W. ohne Alkoholzusatz wird aus Säure, ohne Säurezusatz aus Alkohol kein Ester gebildet.

c. Giebt man der Gleichung folgende Form:

$$u = \frac{4(1-u)(k-u)}{q+u}$$

so erhält man für $q = \infty$ $u = 0$ m. a. W. ein unbegrenzter Wasserzusatz macht alle Esterbildung unmöglich. Dasselbe gilt auch (siehe oben) für einen unbegrenzten Esterzusatz.

Auch Berthelot und Péon de St. Giles kommen durch direkte Beobachtungen zu diesen Schlüssen.

Zum speciellen Zahlvergleich verfuhr ich in folgender Weise.

Durch Lösung der Grenzgleichung ergibt sich für u der Wert:

$$u = \frac{1}{2} [4(k+1) + q - \sqrt{16(k^2 - k + 1) + 8q(k+1) + q^2}] \quad (4)$$

Sämmtliche darin ausgedrückten Werthe von u lassen sich geometrisch darstellen. Wählt man sich namentlich ein Coordinatensystem im Raum (Fig. I) OX, OY und OZ, und bezeichnet man durch Punkte die zusammengehörigen Werthe von u , k und q , z. B. für P: $aP = y = u$, Ob $= u = h$ und ab $= y = q$, so bilden sämmtliche Punkte eine Ebene, welches sich in einem Octand erstreckt, und ein treues Bild der Grenzgleichung giebt, weshalb ich dieselbe Grenzebene genannt habe.

Zum Vergleich von Theorie und Thatsache wär es jetzt wohl am schönsten eine Zeichnung dieser Ebene zu geben, und die Beobachtungen ebenfalls durch in gleicher Weise construirte Punkte zu veranschaulichen. Dagegen erheben sich Schwierigkeiten technischer Art.

Deshalb habe ich mich mit zwei Schnitten der Grenzebene begnügt (Fig. II), grade aber diejenigen gewählt, in denen die grösste Zahl von Beobachtungen zusammentreffen:

Die Linie OAD ist, wie auch Figur 1 angiebt, der Durchschnitt mit einer Ebene YOX; sie enthält also sämtliche Werthe von u für $q = 0$, somit für die Gleichung:

$$u = \frac{2}{3} [k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}] \quad (5)$$

in Worten: sie enthält den Theil der in Ester überführbaren Säure, wenn dieselbe mit wechselnden Alkoholmengen ohne Wasser zusammengebracht wird. Die Linie fängt in O an, d. i. $k = 0$ für $u = 0$, und geht asymptotisch zu einer Graden $Y = 1$, d. i. hat den Grenzwert $u = 1$ für $k = \infty$. Durch Punkte sind die Beobachtungen in der Zeichnung gegeben; hier folgen dieselben in Zahlen:

k	I	II	III	IV	V	Rechnung	VI	VII	VIII	IX	X
0.05					0.05	0.049					
0.08					0.078	0.078					
0.18					0.171	0.171					
0.2						0.189	0.193				
0.28					0.226	0.232					
0.33					0.293	0.311					
0.45						0.389	0.39				
0.5					0.414	0.423	0.429				
0.67					0.519	0.528	0.548				
1	0.6	0.682	0.675	0.072	0.665	0.667	0.665	0.665	0.675	0.648	0.667
1.5			0.792	0.838	0.819	0.785	0.779		0.759		
2		0.87	0.86	0.872	0.858	0.845	0.828	0.831	0.84		0.869
2.24					0.876	0.864					
2.8	0.892					0.895	0.856				
3		0.9				0.902	0.882	0.87		0.874	0.894
4						0.929	0.902	0.893			
8					0.966	0.945					
8.4						0.949	0.92				
12						0.978	0.932				
19						0.986	0.95				
500						1	1				

In den Beobachtungsreihen I-V bezieht sich k auf den Alkohol, in VI-X auf die Säure.

Die zweite Linie AE (Fig. 1) ist der Durchschnitt der Grenzebene mit einer durch AB senkrecht zu YOX geführten Ebene; sie ist in Fig. 1 90° um AB als Axe gedreht, damit sie sich in wahrer Form zeichnen liess. Da A den Werth von u ergibt falls $k = 1$, so stellt dieser Durchschnitt sämtliche Werthe vor von u für $k = 1$, also für die Gleichung:

$$u = \frac{1}{3} (q + 8 - \sqrt{16 + 16q + q^2}) \quad (6)$$

in Worten: sie enthält den Theil der in Ester überführbaren Säure, wenn dieselbe im Molekularverhältnisse mit Alkohol zusammengebracht wird unter Zusatz von wechselnden Wasser- oder Estermengen. Die Zahlen, in der Zeichnung durch Punkte dargestellt, sind der Grösse nach folgende:

q	I	Rechnung	II	III
0	0.665	0.667	0.665	0.665
0.05	0.639	0.658		
0.13	0.626	0.646		
0.43	0.589	0.604		
0.5		0.596		0.614
0.55		0.59		0.614
0.05	0.563	0.557		
1		0.542	0.559	0.547
1.5		0.5		0.486
1.6	0.521	0.492		
2		0.465	0.452	0.458
3		0.41	0.407	
4		0.368		0.341
6.5		0.288		0.284
11.5		0.212		0.198
23		0.13	0.116	
49		0.07	0.08	

In der erster Beobachtungsreihe bezieht q sich auf Esterzusatz; in II und III auf Wasser.

Hieraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass in den beiden Hauptdurchschnitten (in denen die meisten Versuche zusammenfallen) zwischen Theorie und Thatsache genügende Uebereinstimmung herrscht.

Hier folgen die übrigen Zahlenvergleiche, bei denen die Rechnung immer in zweiter Linie steht.

$$k = 1.3 \quad u = \frac{1}{8}(q, 2 + q - \sqrt{22.24 + 18.4q + q^2})$$

q = 0	0.76	0.747
q = 7.6	0.277	0.329
q = 49	0.101	0.214

$$k = 1.3 \quad u = \frac{1}{8}(10 + q - \sqrt{28 + 20q + q^2})$$

q = 0	0.819	0.705	(q = 1.4)	q = 0.85	0.676	0.661
q = 0.65	0.692	0.702		q = 2.55	0.498	0.55
			q = 49	0.121	0.102	

$$k = 2 \quad u = \frac{1}{8}(12 + q - \sqrt{48 + 24q + q^2})$$

q = 0	0.831	0.828	0.845	0.858
0.8			0.76	0.75
1	0.746		0.743	0.75
2	0.632		0.667	
7.6			0.437	0.378
4.6		0.117	0.14	
98		0.073	0.073	

$$k = 3 \quad u = \frac{1}{8}(16 + q - \sqrt{112 + 32q + q^2})$$

q	I	II	Rechnung	III	IV	V
0	0.9 0.772		0.902	0.882	0.87	0.525
0.8			0.863		0.832	
1			0.826	0.809	0.808	
1.5			0.795		0.761	
2			0.765	0.739	0.727	
2.5			0.736	0.684	0.698	
6.5			0.577			
8			0.535	0.468		
11.5			0.46		0.418	
49			0.242	0.186		
147			0.075	0.074		
k = 4	$u = \frac{1}{8}(20 + q - \sqrt{208 + 40q + q^2})$					
	q = 0		0.902	0.926		
	q = 2		0.75	0.818		
	q = 196		0.075	0.075		
k = 5.5	$u = \frac{1}{8}(26 + q - \sqrt{412 + 52q + q^2})$					
q = 0	0.92	0.95	q = 42	0.24	0.455	
q = 14	0.496	0.575	q = 126	0.127	0.15	
k = 15	$u = \frac{1}{8}(64 + q - \sqrt{3376 + 128q + q^2})$					
q = 0	0.94	0.979	q = 4.5	0.852	0.912	
		q = 400	0.12	0.13		
q = 0.55	$u = \frac{1}{8}[2k + 4.55 - \sqrt{k(16k - 11.6) + 20.7025}]$					
k = 0.6	0.408	0.422	k = 1	0.614	0.592	
q = 0.85	$u = \frac{1}{8}[2k + 4.85 - \sqrt{k(16k - 9.2) + 23.5225}]$					
k = 0.13	0.097	0.102	k = 0.71	0.427	0.447	
k = 0.38	0.226	0.242	k = 1.4	0.6706	0.661	
		k = 2	0.754	0.756		
q = 1	$u = \frac{1}{8}[4k + 5 - \sqrt{k(16k - 8) + 35}]$					
k = 0.5	0.327	0.333	k = 2	0.746	0.743	
k = 1	0.547	0.542	k = 3	0.808	0.826	
q = 2	$u = \frac{1}{8}(4k + 6 - \sqrt{16k^2 + 36})$					
	k = 1	0.458		0.464		
	k = 2	0.654 und 0.632		0.667		
	k = 2.2	0.659		0.691		
	k = 2.6	0.692		0.733		
	k = 3	0.772 und 0.731		0.764		
	k = 4	0.75		0.818		
q = 2.55	$u = \frac{1}{8}[4k + 6.55 - \sqrt{k(16k + 4.4) + 42.9025}]$					
k = 0.1	0.053	0.059	k = 0.31	0.145	0.17	
k = 0.18	0.089	0.103	k = 0.83	0.338	0.38	
		k = 1.65	0.498	0.578		
q = 7.65	$u = \frac{1}{8}[4k + 11.65 - \sqrt{k(16k + 45.2) + 138.7225}]$					
k = 0.175	0.042	0.057	k = 0.76	0.273	0.333	
k = 0.38	0.091	0.118	k = 2	0.382	0.436	

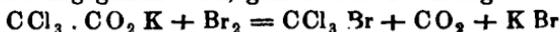
$q = 22$	$u = \frac{1}{8} [4k + 27 - \sqrt{k(16k + 168) + 729}]$
$k = 0.03$	0.0042 0.0043 $k = 0.38$ 0.047 0.053
$k = 0.06$	0.0072 0.0088 $k = 0.45$ 0.053 0.062
$k = 0.2$	0.025 0.029 $k = 0.8$ 0.088 0.007
	$k = 1$ 0.116 0.13
$q = 47.5$	$u = \frac{1}{8} [4k + 12.5 - \sqrt{k(16k + 372) - 2756.25}]$
$k = 0.25$	0.019 0.019 $k = 1.27$ 0.107 0.089
$k = 0.5$	0.036 0.036 $k = 1.5$ 0.121 0.103
$k = 1$	0.08 0.072 $k = 3$ 0.246 0.189.

Hieraus ergibt sich, dass die Grenzebene ein Bild der Reaction giebt in den möglichst verschiedenen Umständen. Besonderen Werth lege ich auf die erstbesprochenen Durchschnitte, da gerade in diesem Falle die grosse Versuchsanzahl die Schwankungen in den Resultaten ersichtlich macht, und dabei die berechneten Werthe grade zwischen den gefundenen Zahlen liegen. Dabei sei aber auch bemerkt, dass man die Reaction in einfachster Form gedeutet hat, und auf etwaige Beachtung der jedenfalls stattfindenden Hydratbildung von Alkohol und Säure verzichten musste, weil diese an und für sich noch ganz im Dunkeln liegt. Wäre letzterer Vorgang nur der Qualität nach bekannt, so liesse sich auch dessen Folgen in die Grenzgleichung aufnehmen.

Utrecht, Thierarzneischule.

171. J. H. van't Hoff: Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure. (Eingegangen am 11. April.)

Bei einigen Versuchen über Zersetzung der Carboxylgruppe durch Halogene fand, ich, dass trichloressigsäures Kali durch Brom in einfacher Weise angegriffen wird, gemäss der Gleichung:



Die Zersetzung vollzieht sich in sechs Stunden bei 110—120° in verschlossenen Röhren. Die Ausbeute überstieg 70 pCt. der theoretischen Menge, und gab sofort ein fast reines Produkt, nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Kalilauge. Bei der Verbrennung gaben 0.2408 Gr. 0,086 Kohlensäure, entsprechend 6.164 pCt. Kohlenstoff, 6.04 pCt. verlangt werden. Der kleine Mehrgehalt rührt wohl von etwaigen Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 her, welcher sich bekanntlich aus Paterno's Körpern allmählig bildet.

Eine entsprechende Umwandlung durch Chlor oder Chlorjod erfuhr das Kaliumsalz nur äusserst schwierig; selbst nach langanhaltender Einwirkung wurde nur wenig schweres Oel erhalten, das wohl Chlorkohlenstoff CCl_4 sein mag. Vermittelst Jod wurde, zwar in