

157. F. Urech: Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer Besprechung meiner bisherigen diesbezüglichen Bestimmungen leitet R. B. Warder (Scientific proc. Ohio mechan. Inst. I, 4, p. 167) aus Gesetzen der Massenwirkung die Gleichung ab, mittelst der man aus in nicht je gleich grossen Zeitintervallen angestellten Bestimmungen die Geschwindigkeitsconstanten berechnen kann, welche dann weiter den Gleichungen für Berechnung der Temperatur- und Concentrationscoëfficienten zu Grunde gelegt werden; es ist dabei die berechtigte Voraussetzung gemacht, dass in einer Inversionsmischung für sich betrachtet die Saccharose allein die wirksame Masse ist, was sich für Concentrationen und Temperaturen, wie sie in den meisten meiner Serien angewendet werden, auch bestätigt.

Wenn u_0 die anfängliche Saccharosemenge bedeutet,

u die nach einem in Minuten angegebenen Zeitintervall noch vorhandene,

so ist nach den Gesetzen der Massenwirkung, wenn nur die Saccharose als chemisch wirksame Variable und das Wasser seines grossen Ueberschusses wegen als constant zu betrachten ist:

$$-\frac{du}{dt} = au$$

worin a die Geschwindigkeitsconstante bezeichnet, durch Integration erhält man

$$-\log \text{nat. } u = at + C = at + \log \text{nat. } u_0,$$

daraus

$$a = \frac{\log \frac{u_0}{u}}{(\log 2.7182) \cdot t}$$

und schliesslich, wenn $u_0 = 100$ gesetzt wird,

$$a = \text{numerus von } [\log (2 - \log u) - (1.63774 + \log t)].$$

Ich will hier als Beispiel eine kürzere Serie meiner vorigen Publication (diese Berichte XV, 2457) wählen, um eine Uebersicht der aus jeder Einzelbestimmung nach obiger Formel berechneten Werthe von a zu geben:

Serie 3.

Minuten	restirende Saccharose in pCt.	a	Minuten	restirende Saccharose in pCt.	a
5'	91.42	0.01794	30'	60.90	0.01653
10'	83.88	0.01758	40'	51.39	0.01644
20'	70.78	0.01728	50'	42.60	0.01707
25'	64.82	0.01730		Mittel	0.01719

In einer weiter unten folgenden Tabelle sind die mittleren Werthe der Constante a für verschiedene Temperaturen und verschiedene Säureconcentrationen enthalten, immer für polarimetrische Normalzuckerlösung geltend, 16.35 g Saccharose auf circa 90 g Wasser entsprechend, während die Salzsäuremengen meistens ganzzahligen Multiplen von $\frac{1}{6}$ Molekül Salzsäure nahezu entsprechen.

Da die Zunahme der Geschwindigkeitsconstante a weder der Temperatur noch der Säureconcentration einfach proportional ist, so habe ich zur Berechnung der Coëfficienten, nach welchen

erstens die a mit der Temperatur zunehmen für eine bestimmte Concentration der Säure,

zweitens die a zunehmen mit der Säureconcentration für eine bestimmte Temperatur,

drei Gleichungen aufgestellt von der allgemeinsten Schreibweise und Gestalt

$$\begin{aligned} a_i &= x n_i + y n_i^2 + z n_i^3 \\ a_{ii} &= x n_{ii} + y n_{ii}^2 + z n_{ii}^3 \\ a_{iii} &= x n_{iii} + y n_{iii}^2 + z n_{iii}^3. \end{aligned}$$

Für a_i , a_{ii} , a_{iii} wurden nun erstens die Geschwindigkeitsconstanten bei 10^0 , 20^0 und 40^0 C. für eine einfache Chlorwasserstoffmenge (2.87 g) eingesetzt und die Coëfficienten x , y , z berechnet, dann ebenso für eine zweifache Chlorwasserstoffmenge und noch für eine vierfache, so wurden für jede der drei bezüglichen Säureconcentrationen je drei Temperaturcoëfficienten erhalten.

Zur Berechnung von Concentrationscoëfficienten für je 3 Temperaturen wurden zweitens für a_i , a_{ii} , a_{iii} die Geschwindigkeitsconstanten bei 10^0 C. für ein-, zwei- und vierfache Säureconcentration, dann die bei 20^0 und die bei 40^0 eingesetzt und jedesmal die 3 Coëfficienten ausgerechnet.

Mittelst der Temperaturcoëfficienten liessen sich nun weiter durch Einsetzen in die allgemeine Gleichung

$$a = xT + yT^2 + zT^3$$

die Geschwindigkeitsconstanten a für jede beliebige benachbarte Temperatur für die drei angegebenen Concentrationen berechnen. Mit Benutzung der Säureconcentrationscoëfficienten hingegen liessen sich durch Einsetzen in die allgemeine Gleichung

$$a = Xm + Ym^2 + Zm^3$$

die Geschwindigkeitsconstanten für jede benachbarte Säureconcentration für die 3 angegebenen Temperaturen berechnen. Um nun weiter zur Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten für jede beliebige Temperatur und Säureconcentration innerhalb und benachbart der in der Tabelle enthaltenen Grenzfälle die erforderlichen Coëfficienten zu erhalten, lassen sich sowohl obige Temperatur- als auch die Säure-

concentrationscoëfficienten benutzen. Das hierfür angewandte algebraische Verfahren war analog dem soeben beschriebenen, so dass ich mich hier der Kürze wegen auf die Angabe beschränken kann, dass man bei Benutzung der Temperaturcoëfficienten Coëfficienten α , β , γ erhält, mittelst deren man diejenigen Coëfficienten berechnet, welche zur Berechnung von Coëfficienten x_m , y_m , z_m für die beliebigen Säureconcentrationen dienen, mit diesen Coëfficienten erhält man dann schliesslich die Geschwindigkeitsconstante a_{T_m} für die beliebige Temperatur mittelst der Gleichung:

$$a_{T_m} = \begin{cases} (\alpha_1 m + \beta_1 m^2 + \gamma_1 m^3) T \\ + (\alpha_2 m + \beta_2 m^2 + \gamma_2 m^3) T^2 \\ + (\alpha_3 m + \beta_3 m^2 + \gamma_3 m^3) T^3 \end{cases} = x_m T + y_m T^2 + z_m T^3.$$

Von den Säureconcentrationscoëfficienten ausgehend, statt wie soeben von den Temperaturcoëfficienten, erhält man Coëfficienten A , B , C , mittelst deren man diejenigen Coëfficienten berechnet, welche zur Berechnung von Coëfficienten X_T , Y_T , Z_T für die beliebigen Temperaturen dienen, mit diesen Coëfficienten erhält man dann a_{T_m} für die beliebige Concentration m durch Substitution in die Gleichung

$$a_{T_m} = \begin{cases} (A_1 T + B_1 T^2 + C_1 T^3) m \\ + (A_2 T + B_2 T^2 + C_2 T^3) m^2 \\ + (A_3 T + B_3 T^2 + C_3 T^3) m^3 \end{cases} = X_T m + Y_T m^2 + Z_T m^3.$$

Nach Einsetzung der Coëfficienten sind mit einer dieser beiden Gleichungen die in der folgenden Tabelle unter »berechnet« stehenden Werthe a_{T_m} berechnet worden, während unter »gefunden« die aus polarimetrischen Bestimmungen direkt abgeleiteten Geschwindigkeitsconstanten enthalten sind, für diejenigen der letzteren, welche zur Berechnung der Coëfficienten dienten, sind unter »berechnet« keine Werthe eingesetzt, da sie identisch sind.

Siehe nachstehende Tabelle S. 765.

Die Unterschiede zwischen berechneten und gefundenen Werthen sind nicht unerheblich und die Fehler haben hauptsächlich in den thermostatischen Vorrichtungen ihre Ursache. Bei Neubestimmungen mit vollkommeneren Versuchsanordnungen werden sich besonders von den Werthen a für höhere Temperatur und stärkere Concentration einige etwas anders ergeben. Für solche Neubestimmungen können aber vorliegende Werthe zur Orientirung dienen.

Aus Bestimmungen mit anderem als dem polarimetrisch normalen Mischungsverhältniss von Saccharose und Wasser zog ich in früheren Abhandlungen (diese Berichte XV, 2130) Schlussfolgerungen, die sich auf die bei den Dimensionen des Apparates, wie ich erst später er-

Menge HCl mg	Verhältniss	Temperatur	^a Gefunden	^a Berechnet	Menge HCl mg	Verhältniss	Temperatur	^a Gefunden	^a Berechnet
0.1435	1/2	10°	0.000031	0.000028	6.88	24	24.8°	0.037	0.034
—	—	40°	0.002	0.0022	7.61	30	10°	0.007	0.0071
0.287	1	10°	0.000063	—	—	—	30°	0.09	0.102
—	—	20°	0.0002	—	11.48	40	1°	0.00269	0.0021
—	—	30°	0.0010	0.0014	—	—	10°	0.014	—
—	—	40°	0.005	—	—	—	16°	0.0282	0.0316
2.87	10	1°	0.000195	0.000188	—	—	20°	0.075	—
—	—	10°	0.0009	—	—	—	30°	0.280	0.248
—	—	12°	0.00108	—	—	—	40°	0.630	—
—	—	20°	0.0045	—	14.925	52	16°	0.070	—
—	—	30°	0.019	0.0202	17.22	60	1°	0.0075	0.0065
—	—	40°	0.060	—	—	—	10°	0.0355	—
3.731	13	40°	0.0708	—	22.967	80	1°	0.018	0.0143
5.74	20	1°	0.0006	0.000599	—	—	10°	0.08	0.0874
—	—	10°	0.0030	—	—	—	—	—	—
—	—	12°	0.00355	0.00348	—	—	—	—	—
—	—	20°	0.0125	—	—	—	—	—	—
—	—	30°	0.04	0.039	—	—	—	—	—
—	—	40°	0.143	—	—	—	—	—	—

kannte, nicht scharf genug zu fixirenden Werthe für die Grenzdauer, d. i. die nöthige Zeit für die Inversion, stützten. Bei Anwendung gleich grosser Volumina gleich concentrirter Salzsäure auf ein-, zwei-, dreifache polarimetrisch normale Gewichtsmenge Saccharose glaubte ich sehr grosse Unterschiede in der Grenzdauer beobachtet zu haben. Die für jene Bestimmungen und für neuere gefundenen mittleren Geschwindigkeitsconstanten zeigten aber geringe Unterschiede in ihren numerischen Werthen.

Auch wenn eine polarimetrisch normale Gewichtsmenge Saccharose in schon invertirter, saurer, polarimetrisch normaler Zuckerlösung schnell gelöst wurde, ergab sich die mittlere Geschwindigkeitsconstante α nahezu gleich gross wie bei Anwendung reiner Säurelösung und sogar für eine dritte darin aufgelöste normalprocentige Gewichtsmenge Saccharose. Es ist fast auffällig, dass gleich grosse Saccharosemengen von unter sich mehrfach verschieden grossen Mengen Salzsäure ein und derselben Concentration sozusagen gleich schnell invertirt sind bei gleicher Temperatur. Es wäre zu untersuchen, ob auch das elektrische Leitungsvermögen solcher Inversionsmischungen gleich ist. Bei der Inversion wirkt die Quantität wasserhaltiger Salzsäure nicht so wie bei chemischen Reaktionen, sondern es wirkt ihre Qualität oder Acidität, die je nach dem Wassergehalt sich ändert und so mit verschiedenen Säuren verglichen werden kann. Aus Bestimmungen über die Unterschiede der Wirkung verschieden stark concentrirter Salzsäure auf α glaube ich schliessen zu können, dass sich die Aenderung von α in gesetzmässigen Zusammenhang mit der Verdünnungswärme betreffender concentrirter Säure beziehungsweise mit der durch die Wärmetönung messbaren noch disponiblen Energie bringen lasse. Diese Wärmeentwicklung ist zwar für stark concentrirte Salzsäure nur einfach umgekehrt proportional der Anzahl Wassermoleküle, in welchen Salzsäure vor dem Verdünnen mit Wasser schon gelöst ist, während ich aus vorläufigen Bestimmungen auf ein stärkeres Wachsen von α als nur einfach umgekehrt proportional dem Wassergehalt schliessen müsste.

Stuttgart. Chem. Laborat. d. techn. Hochsch., 25. März 1883.