

Nadeln, welche den von Jannasch ¹⁾ für die Durylsäure angegebenen Schmelzpunkt (149—150°) besaßen, in Alkohol und Aether leicht, in siedendem Wasser aber sehr schwer löslich waren.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
C	72.75	73.17 pCt.
H	7.61	7.32 »

Nach diesen Versuchen ist das in Rede stehende technische Cumidin zweifellos mit dem von Schaper aus Pseudocumol dargestellten Pseudocumidin identisch. Auch für die bisher angenommene Stellung der Substituenten desselben ($NH_2:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5$) ist durch die direkte Verknüpfung der Aminbase mit dem Brompseudocumol und der Durylsäure neues bestätigendes Material gewonnen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

21. F. Urech: Ueber die Bedeutung von Verdünnungsmittel und die Wirkung von Ingredienzüberschuss auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Hinblick auf die Theorie der chemischen Massenwirkung.

(Eingegangen am 15. Januar.)

I. In der von Guldberg und Waage aufgestellten statischen Gleichung für den Gleichgewichtszustand zwischen zwei entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen ist als einer der Faktoren auch die Grösse des Raumes, innerhalb welchem die Ingredientien vertheilt sind, enthalten, wodurch also ausgesagt ist, dass dieselbe neben Temperatur, Stärke der Affinität, Quantitätsverhältnissen der reagierenden Massen u. a. m. ebenfalls die Geschwindigkeit der Umsetzung mit bedinge, und wenn nicht gerade die Natur der abgeleiteten dynamischen Geschwindigkeitsgleichung, so doch den numerischen Werth von deren Geschwindigkeitsconstante ändere. Bei Anwendung von wässrigen Lösungen kann es sich betreffend des Raumes zunächst um die durch die Quantität Lösungswasser bedingte Grösse des Raumes handeln, und demgemäss wäre durch die Guldberg-Waage'sche Gleichung postulirt, dass es nicht einerlei sei für die Reaktionsgeschwindigkeit, ob man mehr oder weniger verdünnte Lösungen anwende, selbstverständ-

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1870, 449.

lich hier diejenigen Fälle gemeint, wo das Wasser keine chemische Einwirkung auf die Ingredientien ausübt und auch keine dynamische (unter letzterer z. B. solche verstanden, welche, wie bei der prädisponirenden Wirkung der Säuren auf die Inversion des Rohrzuckers oder auf die Zersetzung von Estern, die Intensität der Säurewirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit abschwächt), sondern nur die Ingredienz-moleküle weiter von einander entfernt. Diese Annahme war geboten durch die Vorstellung, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit proportional der Anzahl Umsetzung hervorbringender Zusammenstösse sei, und dass diese Zusammenstösse um so weniger oft stattfinden, je weniger aktive Moleküle in der Raumeinheit enthalten sind. Der damit in Widerspruch stehenden, auch von Guldberg und Waage selbst nachgewiesenen Thatsache, dass die in successiven Zeiteinheiten umgesetzten Mengen proportional der noch vorhandenen Ingredienzmenge sind, obschon also der Raum verhältnissmässig immer grösser wird in Bezug auf die immer abnehmende Anzahl Ingredienz-moleküle, begegnen die Forscher¹⁾ nicht, vielmehr suchen sie nur die Frage, warum sich die chemische Aktion nicht gleichzeitig in der ganzen Lösung, also auf 1 Mal, sei es gleich beim Mischen oder erst nach einiger Zeit vollziehe, sondern thatsächlich successive, mit der Hypothese von Gruppenbildung zu lösen, indem dann die Wechselwirkung der Körper A und B nicht in allen Punkten statt haben kann, sondern, da eine Gruppe von Molekülen A auf eine Gruppe von Molekülen B wirkt, immer nur eines oder einige wenige Moleküle auf 1 Mal transformirt werden. Für Ingredienzmischungen von verschiedener Concentration wirkt das Wasser der Guldberg-Waage'schen Formel gemäss auch schon durch die hervorgebrachte Raumvergrösserung allein, und diese Voraussetzung wurde allgemein angenommen, wenn auch nicht gerade mit einer solchen Ueberzeugung wie die von dem Einfluss der Temperatur ist. Es sind auch erst in neuerer Zeit Bestimmungen ausgeführt worden, die keine oder nur sehr geringe Aenderungen der Geschwindigkeitsconstante für mehrfache Wasserzusätze von gewissen Verdünnungen an auf das Bestimmteste nachweisen, nachdem eben auch erst beobachtet worden, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion erst für verdünnte Lösungen sich durch eine einfache Formel ausdrücken lässt; in letzterer Zeit hat dies Schwab²⁾ für die Einwirkung von Natronhydrat auf chloressigsäures Natron nachgewiesen und spricht sich darüber wie folgt aus: Die Versuchsergebnisse stimmen mit der Theorie, dass die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe auf einander wirken, gleich sei dem Produkt aus dieser Menge und einem bestimmten Coëfficienten nur dann überein, wenn die Gesamt-

1) Études sur les affinités chimiques. I. Th., § 9, Jahr 1867.

2) Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas 2, pag. 46, Jahrg. 1883.

menge des Systems so gross ist, dass der durch die auf einander wirkenden Substanzen eingenommene Raum vernachlässigt werden kann, also z. B. bei sehr viel Lösungswasser. Van't Hoff¹⁾ nennt diesen Verdünnungsgrad gasige Concentration, weil das Verhältniss von Ingredienz zu Raum etwa dasselbe ist, wie wenn erstere in Gasform wären. Für die Zersetzung von Ester durch die prädisponirende Verwandtschaft von Säuren zeigte Ostwald²⁾, dass Zusatz von Aceton als ein indifferentes, nur die Zwischenräume vergrösserndes Mittel keinen erheblichen Einfluss hat. In Uebereinstimmung damit stehen meine Bestimmung³⁾ über die Retrorationsgeschwindigkeit von Milchzucker- und Glucoselösungen verschiedener Concentration, sowie weiter unten mitgetheilte Bestimmungen über die Reduktion der Fehling'schen Lösung durch Traubenzucker. Van't Hoff weist für unimolekulare Reaktionen, das sind solche, wo nicht zwischen zwei oder mehreren Molekülen eine Wechselwirkung stattfindet, die Wirkungslosigkeit des Raumes theoretisch nach, während nach derselben Theorie für bi- und multimolekulare Reaktionen derselbe von Einfluss sein soll. Doch auch letzterem widersprechen schon oben citirte neuere That-sachen und folgende: Früher⁴⁾ glaubte ich aus Versuchsergebnissen der Reduktion von Fehling'scher Lösung durch Traubenzucker, die sich bis auf dreifache Verdünnung der Lösung erstreckten, entnehmen zu müssen, dass mit zunehmender Wassermenge die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnehme, und dass sich diese Abnahme mit weiterer Verdünnung fortsetze, schien mir fast selbstverständlich; wie hier nachfolgende, weiter ausgedehnte neuere Versuchsergebnisse aber zeigen, trifft dies im Ganzen nicht zu.

Es ist zwar für diese Reaction zu beachten, dass eine Vergleichung der Versuchsergebnisse verschiedener weit auseinanderliegender Concentrationen nur dann zulässig ist, wenn die chemische Umsetzung dieselbe bleibt, fänden bedeutende Veränderungen betreffend die Quantitätsverhältnisse statt, so würde sich dies leicht daran beobachten lassen, dass das eine und andere Ingredienz (Kupfersalz oder Zucker), obschon sie für Normalmischung in reaktionsäquivalentem Verhältniss genommen waren, es bei den verschiedenen Verdünnungen nicht mehr sein würden, (hierbei lässt sich ein Ueberschuss von Kupfer zwar leicht wahrnehmen und bestimmen, weniger sicher aber ein Zuckerüberschuss, weil derselbe durch Alkali allein schon allmählich zersetzt wird). Ich habe aber beobachtet, dass selbst bei sehr grosser Verdünnung nur wenig Kupfersalz unreducirt bleibt; nach meinem

1) Études de dynamique chimique, p. 25, Jahr 1884.

2) Journ. für prakt. Chem. Bd. 28, S. 461.

3) Diese Berichte XVII, 1544.

4) Diese Berichte XVI, 2827.

Dafürhalten sind daher quantitative Unterschiede im Reaktionsäquivalent für verschiedene Concentrationen bei gewöhnlicher Temperatur nicht so beträchtlich, dass sie eine direkte Vergleichung der Reduktionsgeschwindigkeit unmöglich machten. Für die Zusammenstellung nachfolgender Serien wurde auf die sich ausscheidende Gesamtkupferoxydulmenge berechnet, die in allen Fällen nahezu gleich gross war. Die in der Fehling'schen Lösung enthaltene Wassermenge ist als »einfach« bezeichnet und darauf sind die weiteren Verdünnungen bezogen.

Reduktion mittelst Dextrose (Temp. 12.5°).

Stunden	Einfach (normal)	Dreifach	Vierfach	Fünffach	Sechsfach
13	11.24	11.18	11.29	9.67	8.63
28	28.65	27.93	23.50	21.83	20.70
51	48.37	50.68	45.11	40.67	37.94
79	68.73	70.09	63.90	62.39	57.30
123	79.88	82.56	79.28	80.13	78.84
171	89.42	91.77	90.27	89.39	88.94
291	96.39	98.20	97.11	97.77	99.42
411	100	100	99.97	99.18	100

Reduktion mittelst Dextrose
(Temp. 17°).

Mittelst Invert-
zucker (Temp. 17°).

Stunden	Reduktion mittelst Dextrose (Temp. 17°)				Mittelst Invert- zucker (Temp. 17°)		
	Einfach	Dreifach	Fünffach	Fünffach	Einfach	Dreifach	Fünffach
6	11.12	8.24	6.08	2.88	24.61	13.59	9.47
13	23.38	19.77	19.40	14.19	47.27	32.13	22.76
23	37.90	34.72	35.05	27.83	64.37	53.45	40.68
45	57.47	57.88	59.69	43.30	78.55	78.17	67.13
79	73.15	75.08	76.40	62.68	87.32	89.62	82.13
129	85.55	85.96	87.32	75.05	94.67	95.37	88.64

II. Nach der Guldberg-Waage'schen Massentheorie ist für die Reaktionsgeschwindigkeit die Quantität der Masse auch ein Faktor, eine Vermehrung der Masse des einen Ingredienztes über das reaktionsäquivalente Verhältniss vermehrt die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne also an der chemischen Reaktion theilzunehmen, sondern die Wirkung ist nach der Vorstellung der beiden Forscher entsprechend der von ihnen als allgemein gültig angenommenen Wirkung der Raumvermin-

derung, in Folge deren die Zusammenstöße häufiger sind und deshalb auch mehr Zusammenstöße mit darauffolgender Umsetzung in der Zeiteinheit stattfinden. Von van 't Hoff ist diese Anschauung und Folgerung für unimolekulare Reaktionen algebraisch als theoretisch ausgeschlossen¹⁾ und durch seine und Anderer Versuche auch experimentell als nicht statthabend nachgewiesen worden, anders ist es aber für bi- und multimolekulare Reaktionen, wie bereits oben dargelegt wurde. In van 't Hoff's *Études de dynamique chimique* sind ausser der Gleichung für das reagirende Zusammentreffen zweier gleicher oder verschiedener Moleküle, nämlich $\log_n \left(\frac{1}{c} \right) = kt + \text{const.}$, auch noch die für das reagirende Zusammentreffen von 3 und n gleichen oder verschiedenen Molekülen gegeben, $\frac{1}{c} = kt + \text{const.}$ und $\frac{1}{c^{n-1}} = kt + \text{const.}$, nicht aber Gleichungen für Ueberschüsse des einen oder anderen Ingredienzes, wohl deshalb nicht, weil der Autor diesen Fall, wo nur die Menge des einen Ingredienzes über das reaktionsäquivalente Verhältniss vermehrt wird, dem Fall für reaktionsäquivalente Verhältnisse unterordnet, d. h. derselben Formel unterworfen betrachtet, und nur eine Aenderung bzw. Vermehrung des numerischen Betrages der Constante voraussetzt, was conform der Guldberg-Waage'schen Auffassung und Formulirung ist. Es ist dies übereinstimmend mit dem Fall einer Wirkung durch Vermehrung der prädisponirenden Substanz, z. B. von Säure zur Inversion von Zucker oder zur Zersetzung von Ester, Säureamiden u. s. w. Nun aber sind nach den Entwicklungen der Differentialgeschwindigkeitsformeln für reaktionsäquivalente Ueberschüsse bimolekularer Reaktionen durch Hood die theoretischen Gleichungen schon nicht mehr einander conform, d. h. sie sind nicht nur durch den Werth des Parameters (Geschwindigkeitsconstante) verschieden, sondern die Gleichungen selbst sind auch anderer Art, und auch die experimentellen Versuchswerthe erfordern modificirte Gleichungen. Solche modificirte Formeln befolgende Abweichungen von der einfachen Normalformel fasst van 't Hoff als Folgen von Perturbationen des normalen Verlaufes auf, so wäre z. B. für die Reduktion von Fehling'scher Lösung durch reducirende Zuckerarten die Bedeckung der Wände durch das sich ausscheidende Reduktionsprodukt Kupferoxydul die störende Wirkung eines normalen Geschwindigkeitsverlaufes. Ich habe nun aber durch den Calcul nachgewiesen, dass z. B. bei reaktionsäquivalenter Mischung von Kupferlösung und Zucker der Verlauf ein normaler ist, nämlich gleich dem arithmetischen Mittel von nach mono- und bimolekularer Geschwindigkeitsgleichung berechneten Werthen; die monomolekulare Formel ist hier mitbetheiligt in

¹⁾ *Études de dynamique chimique* pag. 18.

Folge der Einwirkung von Alkaliüberschuss auf Zucker und zwar einem enorm grossen Alkaliüberschuss, was eben eine Uebereinstimmung mit monomolekularer Reaktion verursacht. Meine Versuche¹⁾ mit Ueberschüssen des einen oder andern Ingredienzes bzw. Ingredienzcomplexes, besonders des Zuckers, zeigen nicht nur eine starke Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch überhaupt eine Aenderung der Geschwindigkeitsgleichung. Die Curve bei graphischer Darstellung des Zeit- und Umsatzverhältnisses wird nahezu zu einer geraden statt der hyperbolischen Curve bei reduktionsäquivalenter Mischung, und hier bleibt sich doch die Bildung des Niederschlages, der meistens nur den Boden des Gefässes bedeckt, ganz gleich wie bei reaktionsäquivalenter Mischung. Ein Ueberschuss des andern Ingredienzcomplexes exclusive Wasser vermehrt ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit, doch nicht in dem Maasse wie Zucker. (Entsprechende Unterschiede habe ich auch schon früher bei der Bromirung des Acetyl-bromids²⁾ gefunden, wo ein Ueberschuss des letztern auf die Substitutionsgeschwindigkeit anders influencirt als ein nach Aequivalenten gleicher von Brom.) Bei gleichzeitiger Vermehrung des Lösungswassers hat eine Vermehrung des alkalischen Kupfer- und Seignettesalzes hingegen nur sehr geringen, die Geschwindigkeitsconstante vergrössernden Einfluss, während andererseits eine Vermehrung des Zuckers auch bei gleichzeitiger Vermehrung des Lösungswassers die Geschwindigkeit beschleunigt. Wir haben also hier mit der Theorie, betreffend die gleichartige Massenwirkung, in Widerspruch stehende Erscheinungen, nämlich die ungleich stark beschleunigende Wirkung eines Zuckerüberschusses und des andern Ingredienzcomplexüberschusses, welche Ungleichheit auch bei Wasserzusätzen abgeschwächt noch auftritt. Dies betreffend führe ich hier aus Serien, die später in anderer Beziehung ausführlicher mitgetheilt und besprochen werden sollen, Folgendes an:

Von drei mit siebenfacher Wassermenge verdünnten Fehling'schen Lösungen enthielt Serie I reduktionsäquivalente Menge Dextrose und alkalisches Kupfersulfat-Seignettesalz. Serie II enthielt die dreifache Dextrosemenge von I und Serie III enthielt die dreifache alkalische Kupfersulfat-Seignettesalzmenge von I. Die bei 11^o ausgeschiedenen Kupferoxydulmengen betragen:

Stunden	I.	II.	III.
12	3.55	11.25	5.65
30	11.97	36.58	16.47
54	23.52	78.45	30.66

1) Diese Berichte XV, 2685 und XVI, 2867.

2) Diese Berichte XIII, 1689.

Es differiren hier die Reaktionsgeschwindigkeiten für äquivalente Ueberschüsse der einen oder andern entgegengesetzten Ingredientien ganz enorm unter sich.

Die Ungleichheit ist nicht etwa eine Folge von Unterschieden in der Grösse der Zerstreuung im Raum. Wie durchschnittlich gering die Wirkung der letztern, ebenfalls im Widerspruch mit besagter Theorie, ist, geht aus vorstehenden Versuchen mit 6fach verdünnter Fehling'scher Lösung hervor. Zwei Parallelversuche über die Inversion von Saccharose mit wässriger Schwefelsäurelösung von ein und derselben Concentration, aber in einem Fall in 100mal grösserer Menge als im andern, ergaben in einwandloserer Weise wie die Quantität des einen Ingredienz, hier gesäuertes Wasser, ohne alle Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein kann, denn trotz dieses enormen Ueberschusses in den Quantitäten — auf 500 g Wasser und 250 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 0.112 wurde in einem Fall 163.5 g Zucker, im andern 1.635 g Zucker angewendet — waren die Geschwindigkeitsconstanten für beide Fälle gleich gross.

Um auch noch grössere Gewissheit darüber zu erlangen, ob Bedeckung der Wände mit Kupferoxydul einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit habe, wurde bei einem von zwei Parallelversuchen ein Gefäss angewendet, dessen Wände dicht mit Kupferoxydul belegt waren (unter besondern Umständen entstehen manchmal solche anhaftende Ausscheidungen), es ergab sich aber kein erheblicher Unterschied gegenüber dem Versuche mit dem Gefäss, dessen Wandung blank war und blieb. Es sei hier beiläufig auch noch ein Ergebniss eines andern Versuches darüber, ob die geringe Menge von Terpentinöl, die sich mit Fehling'scher Lösung mischen lässt, auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirke (bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Terpentinöl nicht reducirend), erwähnt, es zeigte sich aber keine erhebliche Beeinflussung.

Unbestreitbar kann die chemische Masse, genauer gesagt, ein Ueberschuss des einen oder andern Ingredienz einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, die Wirkung ist aber nur ausnahmsweise und zufällig eine so einfache, wie sie in der Gleichung von Guldberg-Waage und späterer Forscher zum Ausdruck kommt, es ist desshalb auch nur in Ausnahmefällen einerlei betreffend des Effectes, welches der beiden in Wechselwirkung stehenden Ingredienzen vermehrt wird. Die Gleichheit der Wirkung wurde in der That nur für einen oder wenige Fälle und zwar nicht einmal aus der Geschwindigkeit, sondern aus dem Grenzwert der Umsetzung abgeleitet, so für die Esterbildung aus Essigsäure und Aethylalkohol. Die Gewichtsquantität bezw. Anzahl Aequivalente ist nicht das specifisch Wirksame, vielmehr ist es das eigenthümliche Verhalten und die innere Beschaffenheit der Materie, man muss also bis auf die Molekular-

eigenschaften zurückgehen, auf die Geschwindigkeit und Weglänge der Moleküle, womit die Häufigkeit der Zusammenstöße somit auch der Umsetzung in engem Zusammenhange steht. Die Untersuchungen über Reibung der Dämpfe, welche durch Dichte, Weglänge und Geschwindigkeit der Moleküle, sowie durch Temperatur hauptsächlich bedingt ist, haben ergeben, wie leicht die Reibungsconstante durch äussere Umstände z. B. Form der Gefässe, Beschaffenheit der Wände beeinflusst wird, und die bisher von van't Hoff (l. c. pag. 46—53) beobachtete Unmöglichkeit sogar für einfache Reaktionen von Gasen und Dämpfen z. B. der Wasserbildung, der Polymerisation von Oxy-methylen, Cyansäure aus den Versuchswerthen eine Reaktionsgeschwindigkeitsconstante nach einfacher Formel zu erhalten, während es für flüssige Reaktionssysteme leicht gelingt, scheint mir auch eine Bestätigung dessen zu sein, worauf die Theorie weist, nämlich auf eine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung¹⁾; stehen mit letzterer auch Wärmeleitung und electricisches Leitungsvermögen in einem Zusammenhang, so ist derjenige mit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit um so mehr zu vermuthen; derjenige mit dem electricischen Leitungsvermögen ist auch wirklich in neuester Zeit bestimmt worden (Ostwald) und betreffend Wärmeleitung hat schon Berthollet²⁾ einen Zusammenhang angedeutet und es ist vielleicht nicht reiner Zufall, dass Wärmeleitungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten derselben logarithmischen Formel gehorcht, wie der zeitliche Verlauf unimolekularer Reaktionen.

In einem Reaktionssystem, dessen Zusammensetzung sich im Verlaufe der Reaction ändert, somit auch die meisten Factoren der inneren Reibung, muss ein Ueberschuss des einen oder andern Ingredienzes einen viel complicirteren und ungleicheren Einfluss haben, als wie er in der Guldberg-Waage'schen Gleichung seinen Ausdruck findet. Da die Reibungsgrösse besonders auch von den molekularen Dimensionen³⁾ abhängig ist, so kann es nur dann für eine bestimmte Geschwindigkeitsvermehrung einerlei sein, welches der beiden Ingredienzen vermehrt wird, wenn beide in besagten Eigenschaften nahe übereinstimmen, dies ist eher annähernd möglich für Alkohol und Essigsäure also bei der Esterbildung als z. B. für Brom einerseits und organische Säuren⁴⁾ andererseits, oder für alkalische Kupferlösung gegen reducirende Zuckerarten.

¹⁾ Hierüber hat im vorigen Decennium schon Kajan der eingehende Untersuchungen mitgetheilt.

²⁾ Essai de statique chimique I., sect. V, chap. IV, Jahr 1803.

³⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, pg. 190, Jahr 1884.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 536.

Vorstehende anlässlich meiner experimentellen Bestimmungen gemachten theoretischen Bemerkungen mögen erforderliche genauere Unterscheidungen besagter Punkte der chemischen Massentheorie andeuten, um so einseitigen Auffassungen vorbeugend einer richtigen Weiterentwicklung ihrer Grundgleichungen zu dienen.

Tübingen, im Januar 1885.

Berichtigung:

Jahrg. XVII, No. 18, S. 2811, Z. 9 v. u. lies: »Erwartungen übertroffen hat, zur Verwendung.« statt »Erwartungen übertroffen hat«.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Januar 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr, im Grossen Hörsale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.