

Eine Anzahl dieser Farbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben, sind von grossem technischen Werte und stellt dieselben die Firma Ewer & Pick in Berlin bereits seit längerer Zeit fabrikatorisch her und hat die entsprechenden Patente angemeldet.

Ganz analog der Naphtionsäure verhalten sich die Carbonsäuren und Sulfosäuren der Phenole dem Tetrazodiphenyl gegenüber. Auch bei diesen tritt die Bildung eines solchen Diazoazosulfosäureanhydrides ein, welches befähigt ist, mit einem weiteren Molekül eines Phenols oder Amins Disazofarbstoffe zu bilden.

Gleichwie aus dem Tetrazodiphenyl können aus allen aromatischen Tetrazoverbindungen, in welchen die beiden Diazogruppen in der Parastellung zu einander, resp. zur Bindestelle der beiden Benzolkerne stehen, derartige Diazoazoanhydrosulfosäuren gebildet werden.

Ich behalte mir vor, später noch ausführlicher über diesen Gegenstand zu berichten.

Grünau, den 10. Juni 1886.

354. F. Urech: Zur Grundformel der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Ergänzung einer Berichtigung.¹⁾

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

M. Berthelot's Ableitung der Formel für den zeitlichen Verlauf partieller Umsetzung von reactionsäquivalenter Mischung zweier Ingredientien (z. B. zur Esterbildung)²⁾ ist nicht allein im mathematischen Ansatz und seiner weiteren Entwicklung anders als diejenige in den später erschienenen Abhandlungen von Guldberg und Waage und van't Hoff, sondern auch in seinem Schlussergebniss. Berthelot führt den Grenzwert der Umsetzung gleich Anfangs in die nur für Esterbildung nicht auch für den entgegengesetzten Vorgang aufgestellte Differentialgleichung ein, während letztere Forscher die Partialität der Reaction durch die Differenz der Differentialgleichungen der zwei in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen ausdrücken.

In conformer Bezeichnungweise (u = restirendes Ingrediens, u_0 = anfängliches Ingrediens, G = Grenzwert, K, k', K = Geschwindig-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 346.

²⁾ Ann. d. Chim. et d. Phys. (3) T. LXVI, p. 111.

keitsconstanten, $t = \text{Zeit}$) lautet die Integralformel bei Berthelot

$$1 = \left(\frac{k t}{G} + 1\right) \left(1 - \frac{u_0 - u}{G}\right)$$

und diejenige der anderen Forscher:

$$1 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{k u_0 - (k' - k)(u_0 - u)} \log \text{nat} \left(\frac{1}{(k' - k)(G - u_0 + u)} + 1 \right) - \frac{1}{k u_0} \log \text{nat} \left(\frac{k 2 u_0}{(k' - k) G} + 1 \right) \right].$$

Es ist letztere zwar nicht die complicirte Gleichung Guldberg und Waage's selbst, welche noch eine grosse Anzahl accessorischer Vorgänge in Rechnung ziehn, sondern sie betrifft nur die van't Hoff'sche Reaction zwischen Alkohol und Säure einerseits und zwischen dem entstandenen Ester und Wasser andererseits, und es sind hierbei sogar auch nur reactionsäquivalente Mengen in Ansatz gebracht, so dass für Alkohol und Säure gleiche Bezeichnung eingeführt werden kann, ganz so wie bei der Berthelot'schen Gleichung, dennoch unterscheidet sie sich von letzterer dadurch, dass sie eine logarithmische ist. Für gegenseitige Umsetzung zweier Ingredientien hat aber auch schon Wilhelmy in seiner Abhandlung »Ueber die Gesetze, nach welchen die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet« (Jahr 1852)¹⁾ eine Formel für den zeitlichen Verlauf aufzustellen versucht, allerdings in Hinsicht auf eine Reaction, welche, wie er auch gleich bemerkte, nicht seinen Praemissen entsprach, da bei der Inversion des Rohrzuckers die Säure unverbunden und in constanter Menge vorhanden bleibt; hingegen konnte das Wasser, welches mit dem Zucker in Reaction tritt, in der andern zweiten von ihm aufgestellten und zutreffenden Geschwindigkeitsformel $\log u_0 - \log u = a t$ ausser Betracht fallen, da es seines grossen Ueberschusses wegen als Constante fungirt.

In dieser meiner »Ergänzung« will ich aber mehr in theoretischer Hinsicht auf die von Wilhelmy versuchsweise abgeleitete erstere Formel, statt betreffend die Anwendung derselben auf einen praktischen Specialfall aufmerksam machen. Das logarithmische Verfahren des Autors in der Entwicklung der Formel ist ein zwiefältiges und könnte einige Bedenken erregen; er integrirt eine nicht nach den Regeln der Differentialrechnung, sondern eine nach dem Bildungsgesetz für fallende geometrische Progression erhaltene Gleichung. Es lässt sich aber doch die durch weitere vereinfachende Vornahmen aus der Integrationsformel erhaltene Endgleichung mit der von Hood aufgestellten und von Warder an der Esterverseifung zutreffend befundenen Gleichung

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. 81, pag. 413.

$l = \frac{u_0}{u(1 + u_0 k t)}$ sowie auch mit der Berthelot'schen für Esterbildung

$l = \frac{G}{u(1 + k t)}$ mutatis mutandis in Uebereinstimmung bringen, angenommen was bei Wilhelmy's Formel den Wegfall des Ausdruckes für die Zeitdauer betrifft, es ist dieser Wegfall jedenfalls unrichtig und möglicherweise durch ein zufälliges Versehen entstanden, da die Formel ohne einen Ausdruck für die Zeit, deren Beziehung zum successiven Umsetzungsbetrage sie darstellen soll, sinnlos wäre.¹⁾ Die

Endgleichung Wilhelmy's ist $R = \frac{Z}{1 + \frac{M}{N} S}$; da $R = u$, $Z = u_0$ und

$\frac{M}{N}$ entsprechend k ist und für $\frac{S}{Z} = 1$ bei reactionsäquivalenter Mischung gesetzt werden kann, so lautet die Gleichung mit Ergänzung für die Zeit $u = \frac{u_0}{1 + k t}$ oder $l = \frac{u_0 - u}{u k t} = \frac{u_0}{u(1 - k t)}$ ganz übereinstimmend mit derjenigen Berthelot's, wenn u_0 mit $G =$ Grenzwert zusammenfällt.

Aus dieser Darlegung geht hervor, dass die für eine Geschichtsschreibung über die neuere chemische Affinitätstheorie zu entscheidende Frage, wer der erste Autor der Reaktionsgeschwindigkeitsformel für Umsatz von reactionsäquivalenter Mischung zweier Ingredientien sei und ob ihre erste Publication um ein ganzes Decennium früher oder später stattfand, ohne Einblick in ächte Manuscripte nicht gründlich entschieden werden kann. Festgestellt ist hingegen, dass Berthelot mit P. d. S. Gilles am frühesten eine Abhandlung publicirt hat, in welcher seine Formel durch Versuchswerthe einer zutreffenden Reaction gestützt ist.

Was nun den Unterschied zwischen Berthelot's nicht logarithmischer und den logarithmischen Formeln der anderen Forscher (Guldberg, Waage, van't Hoff) betrifft, so halte ich die logarithmischen

¹⁾ Man kann zwar mit Ausschluss der Zeit, als keiner Kraft, das Verhältniss zwischen Umsetzungsbetrag und je vorhandener chemisch wirksamer Ingredienzmasse als einem durch eine einfache mathematische Formel ausdrückbaren Gesetz unterworfen darstellen, allein dann fällt die Vergleichung verschiedener Reactionen in Bezug auf ihre Geschwindigkeit und damit Zusammenhängendem weg, wenn man nicht an Stelle der Zeiträume Raummasse einführt, d. h. statt eines künstlichen Uhrwerks sich zu bedienen, gleichgrosse Strecken oder Flächen, welche von nach beharrenden Gesetzen sich bewegendem natürlichen Körpern durchlaufen oder beschrieben werden, für den Reactionsverlauf als Marken benutzt, was nur bei der Intention, Causalzusammenhänge zwischen beiden Vorgängen aufzufinden, einen Vorzug haben könnte.

für die richtigeren, indem ich der Ansicht bin, dass alle chemischen Vorgänge, mögen sie als uni- oder multimolekulare bezeichnet werden, ihrem dynamischen Wesen nach in einer Wechselwirkung zwischen immer je nur zwei Bestandtheilen auf 1 Mal bestehen. Die beiden Bestandtheile brauchen nicht immer nur zwei gleichartige oder verschiedene Moleküle, sondern können auch zwei Radicale in einem Molekül sein; und weiters halte ich dafür, dass die Integralformel für den zeitlichen Verlauf des Umsatzes nur in exponentiellen (logarithmischen) Grössen ihren richtigen Ausdruck findet. Sogenannte multimolekulare Reactionen bestehen aus Aufeinanderfolgen der bloss dualistischen Vorgänge und lassen sich in Superpositionsgleichungen zusammenfassen. Es giebt nun die Differentialgleichung $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u^2$, die für reactionsäquivalente Mischung zweier Ingredientien aufgestellt wurde, bei der Integration eine nicht logarithmische Gleichung, nämlich die auch weiter oben angeführte $kt = \frac{u_0 - u}{u_0 u}$, und die bezüglichen Versuchswerthe lassen sich wie z. B. Warder an der Esterverseifung gezeigt hat, mit ihr in Uebereinstimmung bringen, vom theoretischen Gesichtspunkte aus ist aber diese Differentialgleichung nicht genau, denn selbst reactionsäquivalente Mengen stellen doch zwei dynamisch verschiedene Werthe dar, statt u^2 ist $u \cdot v$ zu setzen, was denn auch bei der Integration eine logarithmische Gleichung $kt(v_0 - u_0) = \log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{v}{v_0} \right)$ ergibt. (Selbstverständlich habe ich das hierbei von den Autoren angewandte Integrationsverfahren für unanfechtbar betrachtet.) Die Gleichung $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u^2$ besagt im Grunde, dass zwei qualitativ und quantitativ gleiche Stoffe, z. B. Schwefelsäure mit gleich concentrirter Schwefelsäure, zusammengebracht sind, hierbei entsteht aber nichts Neues, und dem entsprechend ergibt auch diese oder die weiter unten aufgestellte allgemeinere logarithmische Integralgleichung Null als Durchgangspunkt, wenn man u_0 und u statt v_0 und v einführt.

Von verschiedenen Forschern für totale einfache Reactionen zweier Ingredientien aufgestellte Grundgleichungen beziehen sich auf 3 Fälle: 1) reactionsäquivalente Mischung, 2) geringer Ueberschuss des einen Ingredientes, 3) grosser Ueberschuss desselben; folgendes sind die zusammengehörenden Differential- und Integralgleichungen:

$$\begin{array}{ll}
 1) \quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k u^2 & k t = \frac{u_0 - u}{u_0 \cdot u} = \frac{\bar{u}}{u_0 \cdot u} \\
 2) \quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot v & K t = \log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{v}{v_0} \right) \\
 3) \quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k u & k t = \log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \right)
 \end{array}$$

Wie ersichtlich, stehen sie ohne Vermittelung zu einander, ob-
 schon doch von einem grossen Ueberschuss des einen Ingredienzes
 eine continuirliche Abnahme bis zu reactionsäquivalenter Mischung,
 und hierauf mit weiterer Abnahme relative stetige Zunahme des an-
 deren Ingredienzes stattfindet, aus letzterem Grunde erscheinen daher
 Integralformeln von so total verschiedener Beschaffenheit, wie die erste
 gegenüber den beiden andern, als nicht naturgemäss. Dass Differential-
 gleichung (1) ungenau ist, habe ich bereits oben dargelegt, und dass
 auch Differentialformel (3) nur eine verkrüppelte Gleichung ist, liegt
 auf der Hand, da sie nur 1 Ingredienz enthält, obschon sie doch für
 Umsatz zweier aufgestellt worden ist, es muss deshalb auch die In-
 tegralformel nur eine Halbheit sein, und es wäre somit eine Ver-
 gleichung der Geschwindigkeitsconstante k aller 3 Fälle ganz unbe-
 rechtigt, nur die Gleichung (2) ist genau, und es sind daher die bei-
 den andern in ihr entsprechende Formen zu bringen; ich habe dies in
 folgender Weise gethan:

$$\begin{array}{ll}
 \text{I.} & \frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot (u^1 + \mathcal{A} u^1) \quad K t = \log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{u^1 + \mathcal{A} u^1}{u_0^1 + \mathcal{A} u_0^1} \right), \\
 \text{II.} & \frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot v \quad K t = \log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{v}{v_0} \right), \\
 \text{III.} & \frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot \infty u^1 \quad K t = \log \text{nat} \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{u + \infty u^1}{u_0 + \infty u^1} \right).
 \end{array}$$

Es bezeichnet ∞ einen enormen, \mathcal{A} einen minimalen Ueberschuss,
 v bezeichnet ein Ingredienz sowohl von anderer Art als u , als auch
 in nicht reactionsäquivalentem Verhältniss damit angewendet. u^1 be-
 zeichnet eine mit u reactionsäquivalente Menge Ingredienz wenn nicht
 ungleicher Art, so doch von etwas abweichendem dynamischen Cha-
 rakter, es kann in letzterem Sinne schon ein minimier überreactions-
 äquivalenter Betrag wirken, weshalb ich in Gleichung (1) dem u^1 noch
 den Differenzwerth $\mathcal{A} u^1$ beigefügt habe. Man wird in praxi über-
 haupt fast nie die Bedingungen so herstellen können, dass während
 des ganzen Verlaufs der Reaction vollkommen reactionsäquivalentes
 Verhältniss vorhanden bleibt. Also auch für reactionsäquivalente
 Mischungen kann man immer einen minimalen Ueberschuss des einen
 Ingredienzes in praxi voraussetzen, und daher Gleichung I statt Gleichung (1) anwenden. Ich habe auch, indem ich die Versuchswerthe
 Warder's ¹⁾ für Esterverseifung statt nach Gleichung (1), wie er,
 nach Gleichung I. berechnete, eine ebenso gute, sogar noch bessere
 Uebereinstimmung der k unter sich gefunden ²⁾, indem ich das eine In-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1361.

²⁾	Zeit:	5'	15'	25'	35'	55'	120'
Nach (1)	. . .	5.625	5.37	5.405	5.27	5.385	5.645
» I	. . .	2.41	2.29	2.296	2.20	2.253	2.277

gredienz um $\frac{1}{100}$ des Aequivalentes im Ueberschusse in die Gleichung einsetzte.

Was die Abänderung der Gleichung (3) in Gleichung III betrifft, so ist leicht ersichtlich, dass weil der zweite Quotient $\frac{u + \sum_0^{\infty} u^1}{u_0 + \sum_0^{\infty} u^1}$ sich um so mehr dem Werthe von Eins nähert, je grösser $\sum_0^{\infty} u^1$ gegenüber u und u_0 ist, das numerische Resultat mit dem nach Gleichung (1) zusammenstimmen wird, in praxi wird Gleichung (1) statt Gleichung III stets Verwendung haben.

Die 3 Formeln I, II und III lassen sich in einen gemeinsamen Ausdruck zusammenfassen, etwa

$$\text{IV. } \frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot \int_0^{\infty} d u^1 \quad K t = \log \text{nat} \left[\frac{u_0}{u} \left(\frac{u' + \sum_0^{\infty} \Delta u'}{u_0' + \sum_0^{\infty} \Delta u'} \right) \right]$$

Dies stellt die einzige und Grundformel für alle nicht inversiblen Reactionen dar. Für inverse (partielle) Reactionen ist oben eine Gleichung für einfache Verhältnisse (reactionsäquivalente Mischung zweier Ingredienzen ohne vorangehenden Zusatz von Reactionsproducten) angeführt, man findet sie in Lehrbüchern in folgender durch Vernachlässigung eines kleinen Werthes ermöglichten Zusammenfassung

$$k t = \frac{1}{2 u_0} \log \text{nat} \left\{ \frac{g}{g - (u_0 - u)} \cdot \frac{[g + (u_0 - u)](k^1 - k) + 2k u_0}{g(k^1 - k) + 2k u_0} \right\}$$

Als logarithmische Gleichung und auch ihrer Gliederung und ihrem Inhalt nach zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit den eben unter sich in Uebereinstimmung gebrachten Formeln für totale Reaction (Gl. IV).

Die für sogenannte multimolekulare Reactionen aufgestellten Differential-Gleichungen, deren Integration keine logarithmischen Formeln giebt:

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = k u^2 \text{ integrirt } k t = \frac{1}{u} - \text{const.}$$

$$\text{und } \frac{d\bar{u}}{dt} = k u^n \text{ integrirt } k t = \frac{1}{u^{n-1}} - \text{const.,}$$

halte ich nicht für zutreffend, und es sind auch die Versuchswerthe vorausgesetzter multimolekularer Reactionen nicht übereinstimmend damit gefunden worden, sondern nur mit der logarithmischen Formel IV. Sollte es wirklich multimolekulare Reactionen in der Bedeutung, dass auf 1 Mal mehr als 2 Bestandtheile auf einander reagiren, geben, so werden auch für diese logarithmische Integralgleichungen gültig sein, die sich aus Differentialgleichungen wie z. B. $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot v \cdot w \dots$ aber nicht $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u \cdot u \cdot u = k u^3$ selbst nicht für Reactionen gleichartiger Moleküle erhalten lassen, denn letztere Differentialformel liefert keine

logarithmische Integralgleichung, und nur solche sind in vorliegendem Falle erfahrungsgemäss, die Differenzirung derselben kann zur Kenntniss von Differentialgesetzen einer den Hauptentscheid gebenden Kraft oder Ursachegesetzes führen. (Bei Differenzirung complicirterer Integralgleichungen wird es indessen meist problematisch bleiben oder willkürlich sein, wie viel Constanten auszuschneiden sind.)

Nach einer Schablone apriori aufgestellte Differentialformeln wie z. B. $\frac{d\bar{u}}{dt} = ku^3$ eine solche ist, werden keine mit den Versuchswerten stimmende Integralformeln geben, denn jedes der 3 bzw. n der nach chemischen Begriffen qualitativ und quantitativ gleichen Moleküle u der n-molekularen Reaction einer einzigen chemischen Verbindung wird mit verschiedenem dynamischen Betrag in Reaction treten, den man analog den dualistischen Reactionen als erste Potenz verschiedener Bases in der Differentialformel ausdrückt, nämlich $\frac{d\bar{u}}{dt} = ku \cdot u' \cdot u''$. Dafür, dass der dynamische Charakter durch von Eins verschiedene Exponenten ein und derselben Basis seinen Ausdruck in der Differentialformel also in $\frac{d\bar{u}}{dt} = ku^x u'^y u''^z = k(u_0 - \bar{u})^{x+y+z}$ fände, liegen bis jetzt keine Anhaltspunkte vor. Diese Differential- bzw. ihre Integralformel betrifft nicht solche Vorgänge, für welche Hr. Prof. Landolt eine Exponentialintegralformel aus seinen Versuchswerten abgeleitet und im vorhergehenden Heft dieser Berichte mitgetheilt hat, doch scheinen sie mir nicht ohne alle Analogie zu einander zu sein.

Tübingen, im Juni 1886.

355. Victor Meyer und F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Lactone.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die leichte Bildung der Acetoxime und Aldoxime ist bekanntlich von dem Einen von uns verwerthet worden, um das Hydroxylamin als Reagens zur Nachweisung der Acetone und Aldehyde einzuführen. Eine grössere Reihe von Untersuchungen, die zu diesem Zwecke angestellt wurde, lehrte einerseits, dass allgemein die Acetone und Aldehyde sich mit Hydroxylamin verbinden, dass aber dem gegenüber die Substanzen, welche den Sauerstoff in anderer Bindungsform enthalten, so namentlich die Körper vom Typus des Aethylen-