

18. A. Skrabal und S. R. Weberitsch:
Über einen Fall der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit
mit der Temperatur.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

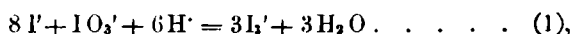
(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Auf der Naturforscher-Versammlung in Wien 1913¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß der Temperatur-Koeffizient $k_{t+10}:k_t$ einer Reaktion notwendig eine Veränderung erfahren muß, wenn die an der Zeitgleichung beteiligten Stoffe in komplexe Formen übergeführt werden. Die Beziehung zwischen dem Temperatur-Koeffizienten τ der ursprünglichen Reaktion und dem Koeffizienten τ' des zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Vorganges ist durch die Formel geregelt

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)}(nQ_1 + pQ_2 + rQ_3 + \dots)},$$

wo die indizierten Q die Wärmetönungen der Komplexbildungsreaktionen und die Summe $(n + p + r + \dots)$ die Reaktionsordnung bedeuten.

Aus dieser Formel geht die Möglichkeit echt gebrochener Koeffizienten (Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur), gleichzeitig aber auch deren relative Seltenheit hervor. Um zu echt gebrochenen Koeffizienten zu gelangen, muß von einer Reaktion hoher Ordnung mit kleinen Koeffizienten ausgegangen und mindestens einer der am Zeitgesetz beteiligten Stoffe nach einer unter Wärmeabsorption verlaufenden Reaktion in eine Komplexform übergeführt werden. Als ein geeigneter Fall erwies sich die zuerst von S. Dushman²⁾ gemessene Reaktion zwischen Jodat und Jodid



die, in mineralaurer Lösung dem Zeitgesetze

$$-\frac{d[IO_3']}{dz} = k [H^{\cdot}]^2 [I']^2 [IO_3']$$

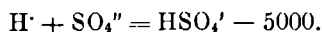
gehört und einen für Dunkelreaktionen relativ kleinen Temperatur-Koeffizienten von 1.3³⁾ besitzt. Durch Hinzufügung einer reichlichen Menge Natriumsulfat gelingt es, das Wasserstoffion so gut wie voll-

¹⁾ Vergl. z. B. A. Skrabal, Ch. Z. **37**, 1169 [1913].

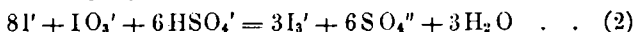
²⁾ Ph. Ch. **8**, 453 [1904].

³⁾ Nach unsern noch nicht veröffentlichten Versuchen.

ständig in das in Bezug auf H' komplexe Ion HSO_4' überzuführen, ein Vorgang, der unter Absorption von etwa 5000 cal. verläuft¹⁾:



Der Bruttovorgang lautet alsdann



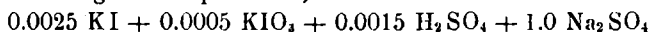
und folgt dem Zeitgesetze

$$-\frac{d[\text{IO}_3']}{dz} = k' \frac{[\text{HSO}_4']^2}{[\text{SO}_4'']^2} [\text{I}]^2 [\text{IO}_3'],$$

wobei die Beziehung zwischen k und k' durch die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der Schwefelsäure gegeben ist.

Aus dem Temperatur-Koeffizienten $\tau = 1.3$ der Reaktion (1) und der Komplexbildungswärme -5000 berechnet sich nach der eingangs gegebenen Formel des Koeffizienten τ' der Reaktion (2) für 25° zu etwa 0.73. Es war also zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (2) mit der Temperatur abnimmt. Der Versuch hat dies voll auf bestätigt.

Um dies unzweifelhaft darzutun, wurde das Reaktionsgemisch (Grammformelgewichte pro Liter):



bei 50° hergestellt, die Reaktionslösung geteilt, die eine Hälfte rasch auf 17.5° abgekühlt, die andre rasch auf 80° erwärmt und die Geschwindigkeit der Reaktion nach Einsenkung der beiden Reaktionsgefäße in zwei bereitgehaltene Thermostaten weiter verfolgt. Das Ergebnis war folgendes:

z	c bei 17.5°	c bei 80.0°
0	30.00	30.00
25	25.02	—
30	—	26.16
55	21.91	—
70	—	24.61
116	19.00	—
211	—	20.28

In der ersten Kolonne findet man die Zeit, gerechnet vom Augenblick der Herstellung des reagierenden Gemisches, in der zweiten und dritten die laufende Jodat-Konzentration in äquivalenten cem $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat-Lösung pro 100 cem des Reaktionsgemisches. Es zeigt sich sehr deutlich, daß die bei 80° verlaufende Reaktion gegenüber der bei 17.5° vor sich gehenden zurückbleibt.

¹⁾ Vergl. u. a. H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, Sammlung chem. Vorträge, Bd. 14, 1 [1909].

Genauere Messungen, welche später an anderer Stelle und in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen, haben für die Reaktion (2) den Temperatur-Koeffizienten 0.83 ergeben. Es ist dies unseres Wissens der erste mit Sicherheit festgestellte Fall einer Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur bei einer einfachen chemischen Reaktion. Aus der eingangs gegebenen Formel geht hervor, daß die Seltenheit echt gebrochener Temperatur-Koeffizienten mit der Häufigkeit des Zutreffens des Berthelotschen Prinzips bei tieferen Temperaturen, also mit der Seltenheit vollständig verlaufender, stark endothermer Reaktionen im Zusammenhang steht.

Sind die Komplexbildungswärmen nicht bekannt, so gestattet unsere Formel, sie aus kinetischen Temperatur-Koeffizienten zu berechnen. Wir haben vor, das Verfahren zur Ermittlung der Dissoziationswärmen schwacher Säuren und Basen und der Bildungswärme komplexer Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide u. dgl. heranzuziehen.

19. Siegfried Ruhemann: Über die Naphtho-flavone und Naphtho-thioflavone.

(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

Wie die Phenole und Thiophenole¹⁾, so vereinigen sich auch die Naphthole und Thionaphthole (in der Form ihrer Natrium-Verbindungen) mit Phenyl-propionsäureester unter Bildung der Ester der β -(Naphthoxy)- und β -(Naphthylthio)-zimtsäuren. Allein infolge der Schwierigkeit, die Natrium-naphtholate und thionaphtholate (besonders die ersteren) rein zu erhalten, ist die Gewinnung dieser Ester nicht so einfach, außerdem ist die Ausbeute weniger befriedigend, als dies bei der Darstellung der entsprechenden, aus den Phenolen und Thiophenolen der Benzolreihe entstehenden Additionsprodukte der Fall ist. Ziemlich glatt verläuft jedoch auch hier die Umwandlung der substituierten Zimtsäureester in die entsprechenden Flavone und Thioflavone. Von diesen ist das α -Naphtho-flavon bereits von Kostanecki²⁾ erhalten worden. Das β -Naphtho-flavon ist seinem Isomeren darin ähnlich, daß seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure stark fluoresciert; es unterscheidet sich von ihm durch seinen um 9° höheren Schmelzpunkt. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Naphtho-thioflavonen: das α -Naphtho-thioflavon schmilzt bei einer höheren Temperatur als die β -Verbindung, und zwar beträgt der Unter-

¹⁾ B. 46, 2188 u. 3384 [1913].

²⁾ B. 31, 707. [1898].