

Schmp. und Misch-Schmp. lagen bei $180-181^{\circ}$, auch die Analyse gab den erwarteten Wert.

1.850 mg Sbst.: 2.815 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_8H_8O_3$. Ber. CH_3O 20.40. Gef. CH_3O 20.10.

Um noch auszuschließen, daß der durch die vorangehende Oxydation bewiesene *p*-Oxy-benzyl-Rest als Komplex mit freier phenolischer Hydroxylgruppe im Bebeerin vorliege, haben wir noch den Methyläther des Bebeerins der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Aus dem hierbei erhaltenen Säuregemisch konnte durch Hochvakuum-Sublimation keine Fraktion von Anissäure erhalten werden. Damit erscheint bewiesen, daß das Sauerstoffatom des *p*-Oxy-benzyl-Restes mit einem anderen Komplex des Bebeerins äther-artig verbunden ist.

Mit einer derartigen Anordnung dieses Sauerstoffatoms steht auch im Einklang, daß das Bebeerin bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol unverändert bleibt.

263. Lennart Smith und J. Lindberg: Über die Genauigkeit und die praktische Ausführung der quantitativen kinetischen Analyse bei bimolekularen Reaktionen.

(Eingegangen am 27. Juni 1928.)

1. Einleitung.

Der Ausdruck „kinetische Analyse“ wird oft für die Zerlegung einer Gesamtreaktion in mehrere Einzelreaktionen gebraucht, aber doch besser, seinem eigentlichen Sinn gemäß¹⁾, benutzt für die Bestimmung der Zusammensetzung eines Gemisches mittels kinetischer Messungen. Schon van't Hoff hat an eine derartige Anwendung der Reaktionskinetik gedacht²⁾ und sie auch experimentell qualitativ geprüft, ohne indessen näher auf die Sache einzugehen.

Es ist allbekannt, daß solche Bestimmungen mit Erfolg vorgenommen werden können, wenn die zu messenden Reaktionsvorgänge monomolekular sind, wie z. B. bei der Analyse der radioaktiven Substanzen durch die Strahlung. Man kann sagen, daß die Möglichkeit einer erfolgreichen Durchführung hier ihre Ursache darin hat, daß die bei einer solchen Analyse auftretenden rechnerischen Probleme ohne Schwierigkeit überwunden werden können.

Die Frage, inwieweit auch bimolekulare Reaktionen dazu geeignet sind, ein vorliegendes Gemisch zu analysieren, beansprucht nicht weniger Interesse, denn es erscheint selbstverständlich, daß diejenigen Reaktionen, welche man einem Gemische irgendwelcher Art sozusagen aufzwingen kann — durch Additions- oder Zersetzungs-Reaktionen — meistens zweiter Ordnung sind. Vor einigen Jahren hat der eine von uns (Smith) die Möglichkeiten für eine kinetische Analyse bei bimolekularen Reaktionen auseinander gesetzt¹⁾. Dieser Auseinandersetzung gemäß, besteht beinahe immer die Möglichkeit, solche Analysen vorzunehmen, aber das Problem muß je

1) L. Smith, Ztschr. physikal. Chem. **95**, 66 [1920]. Über die Anwendung der kinetischen Analyse auf Isomeren-Gemische siehe dieselbe Ztschr. **92**, **93**, **94**.

2) van't Hoff, Cohen, Studien zur chem. Dynamik, 1896, S. 117.

nach den Umständen verschiedenartig angegriffen werden. (Eine solche Möglichkeit besteht natürlich nicht in solchen Fällen, wo die beiden, im Gemisch vorliegenden Substanzen dieselbe oder beinahe dieselbe bimolekulare Geschwindigkeit zeigen.)

Ohne rechnerische Operationen kann man, falls die beiden Komponenten des Gemisches rein dargestellt werden können, die Zusammensetzung ganz empirisch durch eine graphische Methode ermitteln, indem man Gemische bekannter Zusammensetzung herstellt und deren Geschwindigkeit bestimmt. Dann wird der Zusammenhang zwischen Gehalt und Geschwindigkeit (bei einem bestimmten Zersetzungsgrad, z. B. 50%) graphisch dargestellt und aus der resultierenden Kurve für ein Gemisch mit unbekannter Zusammensetzung diese herausgelesen.

Wo diese Methode nicht verwendbar ist, muß man zu einem Rechenverfahren greifen. Unter diesen kann man als den einfachsten den Spezialfall unterscheiden, wo der eine Bestandteil im Gemisch eine sehr viel größere Geschwindigkeit (k_1) besitzt als der andere (k_2). Durch geeignete Vernachlässigungen von kleinen Größen bekommt man ohne Schwierigkeit Gleichungen, die je nach dem jeweiligen Verhältnisse k_1/k_2 brauchbar sind (loc. cit., S. 85).

Der allgemeine Fall — wenn das Verhältnis k_1/k_2 beliebig groß sein darf — ist rein mathematisch nicht lösbar.

Die Lösung wurde dann auf folgende Weise versucht: Wenn zwei Stoffe in einem Gemisch gleichzeitig mit einem dritten reagieren, dann hat auch in jedem Augenblick das Gemisch eine bestimmte Bruttogeschwindigkeit, definiert durch die Gleichung:

$$(1) \quad dx/dt = K(C-x)^2 \text{ }^3),$$

wo C und x sowohl die Summe der Anfangs-konzentrationen resp. der verbrauchten Mengen der beiden Stoffe im Gemisch als auch dieselbe Größen für den „dritten“ Stoff sind.

Aber die Gleichung kann nicht ohne weiteres integriert werden, weil K — bei einem Gemisch — sich mit dem Fortschreiten der Reaktion ändert, also eine Funktion von x (oder t) ist. Nun ist es ja denkbar und könnte angenommen werden, daß wenn zwischen genügend engen Grenzen (t_1 und t_2) integriert wird, der erhaltene Wert von K genügend genau dem richtigen K -Wert bei der Zeit $(t_1 + t_2)/2$ entspricht. Aber dann muß auch die Richtigkeit dieser Annahme experimentell dargetan werden, d. h. die Methode an Gemischen mit genau bekannter Zusammensetzung geprüft werden, um zu bestimmen, wie weit die Grenzen t_1 und t_2 von einander gelegen sein dürfen, ohne daß die Methode ungenau wird. In der zitierten Mitteilung wurde bereits eine Reihe von Gemischen verschiedener Zusammensetzung zur Prüfung herangezogen, und es wurde gezeigt, daß der Weg gangbar ist. Aber das experimentelle Material war nicht ganz einwandfrei. Erstens waren die Zusammensetzungen der Gemische nicht immer genügend genau bekannt, zweitens waren die kinetischen Bestimmungen, weil nicht eigens für eine solche Prüfung gemacht, im allgemeinen keine Präzisionsmessungen, drittens — und dies war am schlimmsten — konnten auch die Einzelkonstanten der zu prüfenden Stoffe k_1 und k_2 , die als Grundlagen

³⁾ Bei äquivalenten Mengen. Bei nicht-äquivalenten wird die Formel in bekannter Weise geändert.

der ganzen Berechnung ja wirkliche Konstanten sein sollten, nicht mit größerer Genauigkeit bestimmt werden, weil sie im Laufe der Reaktion eine Tendenz zur Abnahme zeigten. Mit anderen Worten: die Ordnung der Reaktion folgte dem bimolekularen Schema — wenigstens scheinbar — nicht genau. Der Einfluß der erwähnten Fehler — im besonderen des letzten — steigt, wenn das Verhältnis k_1/k_2 abnimmt. Da somit für kleinere Werte dieses Verhältnisses die Genauigkeitsgrenzen oder vielleicht sogar die Verwendbarkeit der Methode noch nicht experimentell festgestellt waren, haben wir für diesen Zweck weitere Versuche von — wie wir glauben — tadelloser Beschaffenheit ausgeführt. Was die praktische Durchführung der nötigen Berechnungen anbelangt, so haben wir diese hier — was für einen Praktiker vielleicht vonnöten ist — ebenfalls beleuchten wollen, weil wir glauben, zeigen zu können, daß die Berechnung, welche ja nur durch Gleichungen zweiten Grades geschieht, verhältnismäßig einfach wird und wenig Zeit erfordert.

2. Die zu prüfenden Gleichungen.

Bezeichnungen:	Komponente I	II	(I + II Gemisch)
Anfangs-Konzentration	A	+ B	= C (2)
Zerstörte Menge (zur Zeit t)	ξ	+ η	= x (3)
Bimol. Geschwindigkeit	k_1	k_2	K^4 ($k_1 > k_2$)

Die Differentialgleichungen für die Einzelreaktionen⁵⁾ geben nach Dividieren und Integrieren:

$$(4) \quad k_2 \ln(1 - \xi/A) = k_1 \ln(1 - \eta/B).$$

Durch Reihen-Entwicklung und Vernachlässigung von höheren Potenzen erhält man:

$$(5) \quad k_1 \eta (2A - \xi) = k_2 \xi (2B - \eta).$$

Durch die Vernachlässigung wird die Gültigkeit der Gleichung (5) beschränkt; aber sie gilt, kann man sagen (loc. cit., S. 75), gut da, wo die Messungen sich für rechnerische Zwecke verwenden lassen, wie dies immer in dem Gebiet $x < A$ der Fall ist. Die Grenzen für die Verwendbarkeit schätzen wir nach unseren jetzigen Versuchen etwa bei Werten von x, die kleiner oder gleich $4A/5$ sind.

Der Zusammenhang zwischen K, k_1 und k_2 wird durch die leicht verständliche und genau gültige Gleichung (6) vermittelt:

$$(6) \quad K(C - x) = k_1(A - \xi) + k_2(B - \eta).$$

Aus (2), (3), (5) und (6) erhält man ohne Schwierigkeit die endgültige Gleichung, die für rechnerische Zwecke wahrscheinlich am einfachsten folgendermaßen geschrieben wird:

$$(7) \quad A^2 - A \left(\frac{x(k_1 + k_2)}{k_1 - k_2} - \frac{2k_2 C}{k_1 - k_2} \right) = f(x) \cdot \left(f(x) + x + \frac{2k_2 C}{k_1 - k_2} \right),$$

worin

$$(8) \quad f(x) = \frac{(C - x)(k - k_2)}{k_1 - k_2}.$$

Hier sind C, k_1 und k_2 bekannte (und für jede Serie konstante) Größen; x wird aus den kinetischen Bestimmungen erhalten. K ist aus der integrierten Formel (1)⁶⁾:

$$(9) \quad K = \frac{x_2 - x_1}{(t_2 - t_1)(C - x_1)(C - x_2)}$$

⁴⁾ Definiert durch Gleichung (1) oben.

⁵⁾ Ohne weiteres abzuleiten.

⁶⁾ Bzw. die entsprechende Formel für nicht-äquivalente Mengen. Bei der hiesigen Prüfung wurden nur äquivalente Mengen untersucht.

zu berechnen, in welcher x_1 und x_2 die den Zeiten t_1 und t_2 entsprechenden x -Werte bedeuten. In den Formeln (7) und (8) soll — wie oben bereits angedeutet — für x ein zwischen x_1 und x_2 liegender Wert eingesetzt werden, der auf zwei verschiedene Weisen ausgewählt werden kann.

Entweder setzt man — was am einfachsten ist — das arithmetische Mittel $\frac{x_1 + x_2}{2}$ als „ x “ in (7) und (8) ein (kurz: Symmetrie in Bezug auf die x : x -Methode), oder man wählt denjenigen x -Wert, der dem Mittel $\frac{t_1 + t_2}{2}$ entspricht (kurz: Symmetrie in Bezug auf die t : t -Methode). Im letzteren Falle nimmt man eventuell für die Auswahl von x eine graphische Darstellung (x - t -Kurve) zu Hilfe. Die Biegung dieser Kurve bringt es mit sich, daß erstere Methode für x immer niedrigere Werte gibt als diese Methode. Die Verschiedenheit ist indessen von keinem Belang, vorausgesetzt, daß die Grenzen x_2 und x_1 nicht zu weit voneinander gewählt werden, daß also die Differenz ($x_2 - x_1$) nicht zu groß ist. Da diese Grenzen andererseits — wegen der Versuchsfehler — einander nicht zu nahe liegen dürfen, gibt es somit eine optimale Zone, innerhalb welcher die x_1 - und x_2 -Werte am besten gewählt werden. Im allgemeinen erhält man bei einem Abstände zwischen den Grenzen von etwa $C/10 \pm$ einiger Prozente befriedigende Resultate, wie unten in Tabelle 9 und 10 durch Beispiele veranschaulicht wird. Bei zu weiten Grenzen fallen die nach der x -Methode berechneten A -Werte in der Regel zu niedrig aus, diejenigen nach der t -Methode zu hoch, und zwar ist im ersteren Falle der Fehler viel größer als im letzteren. Die x -Methode ist jedoch bequemer — man braucht keine Kurve zu zeichnen —, und man wird sie deshalb immer benutzen, wenn die kinetischen Messungen einigermaßen zuverlässig sind. Im Folgenden haben wir oft nach beiden Methoden gerechnet.

3. Vorbemerkungen zu den Versuchen.

Die neue experimentelle Prüfung wurde teils mit Mischungen von Glycerin-monochlorhydrinen (α - und β -), teils mit Mischungen von α -Glycerin-monochlorhydrin und dem Bariumsalz der α -Oxy- β -chlor-Isobuttersäure vorgenommen. Diese Mischungen wurden mit Baryt lauge zersetzt. Die Geschwindigkeits-Konstanten für die Komponenten der ersten Mischung betragen bei 18° für α -Glycerin-monochlorhydrin 4.78 ± 0.01 , für β -Glycerin-monochlorhydrin 0.320 ± 0.001 , somit ist das Verhältnis $k_1/k_2 = 14.9$. Um bei der Zersetzung der zweiten Mischung unter allen Mischungs-Verhältnissen vollkommen vergleichbare Verhältnisse herzustellen, haben wir mit Lösungen gearbeitet, die auch in Bezug auf die Barium-Ionen eine konstante Konzentration hatten (und zwar $[Ba] = 0.0288$). Bei dieser Barium-Ionen-Konzentration hat das α -Chlorhydrin eine etwas kleinere Zersetzungs-Geschwindigkeit, nämlich $k_1 = 4.70$ und das Salz der Chlorhydrinsäure eine Konstante $k_2 = 1.75$; Verhältnis $k_1/k_2 = 2.7$.

Für andere Werte dieses Verhältnisses, die z. B. sehr viel größer sind, haben wir eine wiederholte Prüfung nicht für nötig angesehen, teils weil die schon früher gemachte Prüfung befriedigend war, teils weil eine kinetische Analyse bei solchen Mischungen sehr gut ohne Zuhilfenahme dieser „empirischen“ Integrationsmethode vorgenommen werden kann (loc. cit., S. 83 und 85). Für noch kleinere Werte des Verhältnisses k_1/k_2 wird die Möglichkeit für kinetische Analysen sehr geschmälert, hängt aber nicht von der Rechenmethode, sondern von der Größe der experimentellen Fehler ab. Da der Einfluß dieser schon in der vorigen Mitteilung erläutert wurde, haben wir

keine Ursache, nochmals hierauf einzugehen; wir wollen nur bemerken, daß die hier beim Verhältnis 2.7 erreichte Genauigkeit darauf hindeutet, daß die Verwendbarkeit der kinetischen Analyse sich ohne Zweifel bis $k_1/k_2 = 2$ mit einem Fehler von ein paar Prozenten ausdehnen läßt, vorausgesetzt nur, daß k_1 und k_2 wirklich tadellose und gut bestimmbare (also auch ohne Gang) Konstanten zweiter Ordnung sind. Das vorliegende experimentelle Material zeigt mithin, daß die Genauigkeit besser ist als bisher angenommen wurde.

Früher wurde auch vorgeschlagen, die experimentellen Fehler nach einer speziellen graphischen Methode auszugleichen, bevor die gefundenen experimentellen Werte für die Berechnungen benutzt wurden. Derartige Fehler-Ausgleichungen haben wir hier nicht als zweckmäßig befunden. Durch dieselben wird zwar eine viel schönere Übereinstimmung zwischen den berechneten A-Werten untereinander in einer Serie erreicht, aber das Mittel dieser A-Werte wird bei richtiger Rechnung (siehe unten in den Tabellen, spez. Tab. 8) kaum beeinflusst. Doch ist es natürlich immer wichtig und notwendig, so erhaltene x-Werte, die durch große zufällige Fehler entsteht sind, im voraus auszuschalten. Diese Ausschaltung wird am besten graphisch bewerkstelligt, und zwar besser durch eine sog. c-x-Kurve (loc. cit., S. 80) als durch eine x-t-Kurve.

Um bei einer alkalischen Zersetzung tadellose Konstanten zu erhalten, muß die Kohlensäure der Luft peinlich genau ferngehalten werden. Es ist z. B. in dieser Hinsicht nicht genügend, die Reaktionskolben mit kohlenensäure-freier Luft zu füllen, man muß daneben auch eine Reihe anderer Vorsichtsmaßregeln treffen. Wir haben Einpipettierungen, Titrierungen, Öffnen der Kolben usw. stets unter Einleiten, bzw. unter Überdruck, von kohlenensäure-freier Luft vorgenommen; dadurch ist es uns auch gelungen, die alkalischen barythaltigen Lösungen bis zum Ende der Reaktion vollkommen klar zu erhalten und die schließliche Titration mit Phenol-phthalein ohne jegliche durch Anwesenheit von Kohlensäure verursachte Gleitung auszuführen. Die Konzentrationen sind aus der eingewogenen Substanzmenge berechnet. Der Umstand, daß dessen ungeachtet die Konstanten ohne Gang sind, zeigt gleichzeitig die Reinheit der Substanzen⁷⁾.

Folgende Konstanten mögen als Beispiele für die erreichte Versuchs-Genauigkeit dienen. Für die α - und β -Monochlorhydrine wurden folgende Konstanten (k_1 und k_2) in verschiedenen Serien (I und II) bestimmt:

									Mittel
k_1	I	4.79	4.75	4.78	4.77	4.79	4.77	4.80	4.78 ± 0.01
	II	4.79	4.80	4.78	4.79	4.73	4.78		4.78 ± 0.01
k_2	I	0.317	0.319	0.321	0.318	0.319	0.321		0.319 ± 0.001
	II	0.322	0.322	0.322	0.319	0.319	0.320	0.319	0.320 ± 0.001

Die Konstanten sind aus Zersetzungen zwischen 20% und etwa 70% der totalen Umsetzung berechnet. Die Konzentrationen von Alkali und Chlorhydrin waren gleich groß, und zwar = 0.01444-äquiv.-molar, wie in allen hier publizierten Tabellen.

4. Experimentelle Prüfung bei $k_1/k_2 = 14.9$.

Zuerst wird eine Übersicht der gewonnenen Resultate gegeben. In Tabelle I bedeutet C die Gesamtkonzentration des Chlorhydrin-Gemisches,

⁷⁾ Wir haben nunmehr auch — in später zu beschreibender Weise — das β -Glycerinmonochlorhydrin vollkommen rein dargestellt.

A die aus der Einwage berechnete Konzentration des α -Glycerin-monochlorhydrins, A_{II} den nach Formel (7) berechneten A-Wert (Mittel) und A_I dasselbe A-Mittel, berechnet nach der einfacheren Formel⁸⁾:

$$(10) A^2 - A \left(f(x) + \frac{k_1 x - k_2 C}{k_1 - k_2} \right) = \frac{f(x) k_2 C}{k_1 - k_2}$$

F_I und F_{II} schließlich bedeuten den prozentischen Fehler in A_I und A_{II} („x-Methode“, Grenzenabstand nicht über $C/10$).

Tabelle 1.

Mischung Nr.	A ⁹⁾	$\frac{100A}{C}$	A_I	A_{II}	$F_I\%$	$F_{II}\%$
I	0.01398	96.8	0.01399	0.01401	+ 0.1	+ 0.2
II	0.01358	94.1	0.01361	0.01360	+ 0.2	+ 0.1
III	0.01303	90.2	0.01295	0.01292	- 0.6	- 0.8
IV	0.01195	82.7	0.01192	0.01190	- 0.2	- 0.4
V	0.01087	75.3	0.01091	0.01086	+ 0.4	- 0.1
VI	0.00979	67.8	0.00984	0.00978	+ 0.5	- 0.1
VII	0.00723	50.1	0.00738	0.00724	+ 2.1	+ 0.1
VIII	0.00584	40.4	0.00591	0.00588	+ 1.2	+ 0.7

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Mitteln und berechneten Werten ist als sehr gut zu bezeichnen. Die A_{II} -Größen stimmen am besten und liegen etwas niedriger als die für A_I ¹⁰⁾. Wir haben keine mittleren Fehler berechnet. Die angeführten Mittel geben vielleicht darum eine unrichtige Vorstellung von der „inneren“ Übereinstimmung. Die einzelnen A-Werte in einer Serie weichen bei den nicht graphisch ausgeglichenen, experimentellen Werten ziemlich stark von einander ab, und zwar fast immer so, daß, wenn ein Wert zu hoch ist, der nächstfolgende zu niedrig wird; deshalb kann bei etwa gleichgroßen Abständen zwischen den Grenzen das Mittel doch sehr gut werden, und wird es, wie ersichtlich, auch. Doch halten wir es für nötig, einige Tabellen in extenso wiederzugeben (A_{IIx} bedeutet A_{II} nach der x-Methode, $A_{II t}$ nach der t-Methode).

Tabelle 2. (Mischung I 96.8 % A)

t	x	%	$x_2 - x_1$	A_{IIx}	$A_{II t}$	
4	0.00305	21.1	0.00305	(0.01403	0.01414)	
6	0.00412	28.5	0.00107	0.01387	0.01387	
10	0.00579	40.1	0.00167	0.01424	0.01422	
15	0.00718	49.7	0.00139	0.01376	0.01377	
20	0.00822	56.9	0.00104	0.01416	0.01416	
				Mittel ¹¹⁾	0.01401	0.01401

⁸⁾ Aus den Formeln (7c) und (8b), vergl. Ztschr. physikal. Chem. **95**, 73 [1920].

⁹⁾ Gesamtkonzentration C (= A + B) überall = 0.01444.

¹⁰⁾ Das A_{II} -Mittel ist in der Regel aus mehr Einzelwerten berechnet als A_I . Daher kann ein größerer A_{II} -Wert auch vorkommen.

¹¹⁾ Bei Berechnung des Mittels ist der erste Wert (zwischen 0 und 4) nicht mitaufgenommen. Der Grenzenabstand ist nämlich zu groß. Daher fällt der A_t -Wert zu groß aus; der A_x -Wert ist zwar ziemlich gut, aber doch wenig zuverlässig.

Tabelle 3. (Mischung VII 50.1% A)

t	x	%	$x_2 - x_1$	$A_{II} x$	$A_{II} t$
8	0.00301	20.8	0.00301	(0.00709	0.00723)
12.9	0.00415	28.7	0.00114	0.00735	0.00739
19	0.00513	35.5	0.00098	0.00723	0.00728
30	0.00627	43.4	0.00114	0.00722	0.00728
40	0.00690	47.8	0.00063	0.00717	0.00719
50	0.00743	51.5	0.00053	(0.00763	0.00752)
94	0.00853	59.1	0.00110	(0.00762	0.00806)
				Mittel	0.00724
					0.00727

Betreffs der Werte von $t = 0$ bis 8 gilt, was bei Tab. 2 gesagt wurde; für die beiden letzten x -Werte ist die Formel ungültig. Sie gilt nur bis etwa $x = 4A/5$ oder etwas mehr.

Es fragt sich nun: Gilt die Formel (7) für noch niedrigere Prozentgehalte von A (also der Komponente mit der größeren Geschwindigkeit) als z. B. 40% (Gemisch VIII)? Die Antwort lautet: Auch in solchen Fällen ist Formel (7) brauchbar, man muß sich selbstverständlich nur bei der Berechnung auf sehr niedrige x -Werte beschränken (höchstens $x = 4A/5$). Wie verhält es sich aber in der Praxis? Als Antwort geben wir einige Tabellen, zu denen bemerkt sei, daß sie nicht für diese Art kinetischer Analysen, sondern für die graphische Methode gemacht sind. Die experimentellen x -Werte sind somit nicht, wie dies zweckmäßig wäre, auf den Beginn der Reaktion verteilt. In Anbetracht dieser Verhältnisse muß das Resultat als um so viel besser betrachtet werden. Einige x -Werte mußten nämlich einer x - t -Kurve entnommen werden.

Tabelle 4. (A = 0.00442: 30.6%)

t	x	%	$x_2 - x_1$	$A_{II} t$
3	0.00097 ¹²⁾	6.7	0.00097	0.00463
7	0.00193 ¹²⁾	13.4	0.00096	0.00448
12	0.00284	19.7	0.00091	0.00417
20	0.00384	26.6	0.00100	0.00454
32	0.00479	33.2	0.00095	0.00458
usw.				Mittel 0.00445

Die Serie enthält eine Reihe (hier nicht angeführter) höherer x -Werte, so daß die Richtung der x - t -Kurve gut definiert ist. Die etwas verblüffende Zuverlässigkeit solcher aus einer Kurve entnommenen (graphischen) Werte

Tabelle 5. (A = 0.00229: 15.9%)

t	x	%	$x_2 - x_1$	$A_{II} t$
5 ¹³⁾	0.00088.	6.1	0.00157	0.00221
10 ¹³⁾	0.00157	10.9	0.00126	0.00234
15 ¹³⁾	0.00214	14.8	0.00101	0.00239
20 ¹³⁾	0.00258	17.9		
23	0.00283	19.6		
40	0.00385	26.7	0.00102	(0.00271)
usw.				Mittel 0.00231

¹²⁾ Einer x - t -Kurve entnommen.

¹³⁾ Einer Kurve entnommen. In Tabelle 6 liegt der erste experimentelle Wert bei $t = 30$.

geht auch aus den den Tabellen 5 und 6 hervor. Experimentelle Bestimmungen wären vorzuziehen, aber solche sind im Anfang einer Serie, wie jeder Kinetiker weiß, mit großen Fehlern behaftet und somit nicht viel besser als die graphischen. Tab. 6 wird, da der Gehalt an A sehr niedrig ist (5.4%), ohne jeden Anspruch publiziert.

Tabelle 6. ($A = 0.00078$: 5.4%)

t	x	%	$x_2 - x_1$	$A_{II} t$
5 ¹³⁾	0.00047	3.2	0.00089	0.00059
10 ¹³⁾	0.00089	6.2	0.00081	0.00070
15 ¹³⁾	0.00128	8.9	0.00074	(0.00081)
20 ¹³⁾	0.00163	11.3	0.00069	(0.00097)
25 ¹³⁾	0.00197	13.6	0.00065	(0.00117)
30	0.00228	15.8		
usw.				

Wollte man bei Tab. 6 ein Mittel nehmen, so resultierte 0.00065, also der Größenordnung nach noch gut. Die genaue Analyse ist in diesem Falle wahrscheinlich eine Unmöglichkeit.

5. Experimentelle Prüfung bei $k_1/k_2 = 2.7$.

Es wurden nur zwei Mischungen analysiert, die erste mit 74.4% A, die zweite mit 39.7%.

Tabelle 7. ($A = 0.01074$: 74.4%)

t	x	%	$x_2 - x_1$	$A_{II} t$
5	0.003205	22.2		
7	0.00409	28.3	0.00088	0.01065
10	0.00520	36.0	0.00111	0.01118
14	0.00632	43.8	0.00112	0.01088
12	0.00578	40.0		
18	0.00716	49.6	0.00138	0.01078
28.5	0.00871	60.3	0.00155	0.01085
<hr/>				Mittel 0.01087

Tabelle 8. ($A = 0.00573$: 39.7%)

t	x	%	$x_2 - x_1$	$A_{II} t$
8	0.00355	24.6		
11	0.00442	30.6	0.00087	0.00559
9	0.00385	26.7		
15	0.00535	37.0	0.00150	0.00605
10	0.00414	28.7		
18	0.00592	41.0	0.00178	0.00541
<hr/>				Mittel 0.00568

Für A_{IIx} resultiert im Mittel: 0.01085 (Tab. 7) und 0.0566 (Tab. 8), also gut übereinstimmend. In Tab. 8 könnte natürlich auch mit engeren Grenzen, also zwischen $t = 8-9$, $9-10$ usw., eine größere Anzahl von A-Werten berechnet werden. Der Einfluß der experimentellen Fehler wäre indessen hierbei viel zu groß geworden, das Mittel also etwas niedriger: $A_{IIx} = 0.00561$.

¹⁴⁾ Beim Entnehmen der graphischen Werte für die Tabellen 4, 5 und 6 wurden nicht etwa mehrere Versuche gemacht, „bessere“ Kurven zu ziehen. Für jede Tabelle wurde nur die erstgezogene Kurve benutzt.

6. Der Einfluß des Grenzenabstandes ($x_2 - x_1$).

Tab. 9 enthält das Resultat einer solchen Prüfung bei Mischung VII (Tab. 3) ($k_1/k_2 = 14.9$), Tab. 10 bei den Mischungen der Tab. 7 und 8 ($k_1/k_2 = 2.7$).

Tabelle 9. ($A = 0.00723$)

	$x_2 - x_1$	0.00117	0.00240	0.00525
$t = 10$	$A_{II t}$	0.00722	0.00727	0.00731
	$A_{II x}$	0.00723	0.00714	0.00688

Tabelle 10a. ($A = 0.01074$)

	$x_2 - x_1$	0.00088	0.00178	0.00363	0.00578
$t = 6$	$A_{II t}$	0.01065	0.01071	0.01073	0.01091
	$A_{II x}$	0.01065	0.01070	0.01070	0.01078

Tabelle 10b. ($A = 0.00573$)

	$x_2 - x_1$	0.00111	0.00225	0.00476
$t = 10$	$A_{II t}$	0.00538	0.00542	0.00550
	$A_{II x}$	0.00532	0.00537	0.00529

Aus diesen Tabellen geht hervor: Beide Methoden geben bei einem Grenzenabstand von etwa 10% der totalen Umsetzung identische A-Werte. Bei größerem Abstände bleibt bis zu etwa 20% $A_{II x}$ praktisch unverändert, $A_{II t}$ steigt ein wenig.

Lund, Chem. Laborat. d. Universität (organ. Abteil.), Juni 1928.

264. Walter Hieber und Georg Bader: Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyls, II.: Neuartige Kohlen- oxyd-Verbindungen von Eisenhalogeniden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1928.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Untersuchung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß bei der Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit organischen Aminen, z. B. mit Äthylendiamin, Derivate des Eisencarbonyls entstehen, in denen das CO — in den untersuchten Fällen teilweise — durch das Amin, und zwar Äthylendiamin, ersetzt ist. Während wir uns einerseits mit der Frage der Existenz solcher reiner „Koordinationsverbindungen“, ihrer Zugänglichkeit und insbesondere ihren recht auffallenden Eigenschaften näher befassen²⁾, haben wir gleichzeitig die Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit Halogenen untersucht, mit dem Ergebnis, daß hierbei Substanzen entstehen, die (wenigstens formal) als „Derivate des Eisenpentacarbonyls“, in denen 1 Mol. CO durch 1 Mol. Halogen vertreten ist, d. h. als Tetracarbonyl-Eisen(II)-halogenide, betrachtet werden können: $Fe(CO)_4X_2$, $X = Cl, Br, J$.

¹⁾ B. 61, 558 [1928].

²⁾ Weitere Mitteilungen hierüber sollen demnächst folgen.