

Berichtigung zu meiner Arbeit: »Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure«

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

In meiner Abhandlung »Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure«¹ ist bei Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen wasserfreiem Alkohol und Schwefelsäure ein Rechenfehler unterlaufen. In der damals benützten Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{x^2 - m(A + S) + mAS} = (k_b - k_z) dt \quad (1)$$

worin

$$m = \frac{k_b}{k_b - k_z} = \frac{1}{1 - \frac{k_z}{k_b}}$$

ist, war irrtümlich $\frac{k_z}{k_b} = \frac{1}{1.7}$ gesetzt worden statt $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$.

m nimmt statt des damals mitgeteilten Wertes $m = 2.427$ den Wert $m = -1.429$ an. Unter Zugrundelegung des richtigen Wertes von $m = -1.429$ ändern sich die Werte der Wurzeln ξ_1 und ξ_2 für den Nenner der Gleichung (1): es wird nunmehr ξ_1 negativ, ξ_2 positiv. Daraus resultiert, daß der Wert

$$k_b - k_z = \frac{2 \cdot 3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x) \xi_2}{(\xi_2 - x) \xi_1}$$

¹ Diese Sitzungsber., 17. Februar 1910.

Nr. der Tabelle	Wert von		Temperatur 40°			Nr. der Tabelle	Wert von		Temperatur 50°			Kon- zentration der H ₂ SO ₄
	ξ_1	ξ_2	$k_z - kb$	k_z	kb		ξ_1	ξ_2	$k_z - kb$	k_z	kb	
19	547.8	72.9	0.016	0.0389	0.0229	21	544.0	71.4	0.047	0.114	0.0671	0.46
18	536.2	63.2	0.0025	0.00607	0.00357		—	—	—	—	—	0.32
17	802.2	82.8	0.00098	0.00238	0.00140		—	—	—	—	—	0.24
16	777.7	55.5	—	—	—	23	491.1	53.3	0.0046	0.01117	0.00657	0.266
15	1268	62.4	0.00064	0.001554	0.000914	22	772.6	54.4	0.0026	0.00631	0.00371	0.13
14	2487	71.2	0.00062	0.001506	0.000886		—	—	—	—	—	0.084
			0.00077	0.00184	0.00110	20	248.2	68.7	0.0033	0.00801	0.00471	0.046

wie sich durch Integration der Gleichung (1) ergibt, negativ wird, d. h. wir erhalten für $k_z - k_b$ einen positiven Wert, was besagt, daß die Zerfallgeschwindigkeit k_z größer als die Bildungsgeschwindigkeit ist. Nachfolgende Tabelle gibt die neu-berechneten Werte von ξ_2 und ξ_1 , die Mittelwerte von $k_z - k_b$, sowie die aus der Beziehung $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$ berechneten Einzelwerte in Abhängigkeit von der H_2SO_4 -Konzentration des Reaktionsgemisches unter Hinweis auf die Tabellenummer der zitierten Arbeit wieder:

Es soll bemerkt werden, daß die Konstanz in den einzelnen Versuchsreihen meist eine bessere als früher ist. Betont soll auch werden, daß das relative Bild der seinerzeit mitgeteilten Daten dasselbe bleibt, demgemäß die damals gezogenen Schlüsse vollinhaltlich zu Recht bestehen bleiben. Nur die absoluten Werte von k_b , vornehmlich aber von k_z erfahren eine Änderung.

Durch Zugrundelegung des Wertes $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$, statt

$\frac{k_z}{k_b} = \frac{1}{1.7}$ ändern sich in gleichem Verhältnis auch die Werte von $k_b + k_z$ der Tabelle 24 der zitierten Arbeit, die sich für die Geschwindigkeit der Esterbildung, beziehungsweise des Esterzerfalles in äquimolekularen Mischungen von Alkohol und Wasser ergaben. Statt des damals mitgeteilten Mittelwertes $k_b + k_z = 0.00083$ erhält man den Wert 0.00016 im Mittel. Hieraus und aus der Beziehung $\frac{k_z}{k_b} = 1.7$ berechnet sich k_b zu 0.000059, k_z zu 0.000101 für Esterbildung, beziehungsweise Esterzerfall in äquimolekularen Mischungen von Wasser und Alkohol.